



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MELICIA CINTIA GALDEANO

**FILMES E LAMINADOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE
AVEIA COM DIFERENTES PLASTIFICANTES,
PRODUZIDOS POR CASTING E EXTRUSÃO**

MELICIA CINTIA GALDEANO

**FILMES E LAMINADOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE
AVEIA COM DIFERENTES PLASTIFICANTES,
PRODUZIDOS POR CASTING E EXTRUSÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual
de Londrina, como requisito parcial à obtenção do
título de Doutor em Ciência de Alimentos.

Orientadora: Dra. Maria Victória Eiras Grossmann
Co-orientadora: Dra. Suzana Mali

Londrina
2007

Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

G149f Galdeano, Melicia Cintia.
Filmes e laminados biodegradáveis de amido de aveia com diferentes plastificantes, produzidos por *casting* e extrusão / Melicia Cintia Galdeano. – Londrina, 2007.
168f. : il.

Orientador: Maria Victória Eiras Grossmann.
Co-orientador: Suzana Mali.

Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2007.
Bibliografia: f.149-168.

1. Alimentos – Embalagens – Teses. 2. Filmes biodegradáveis – Teses. 3. Biofilme – Teses. 4. Plásticos – Moldagem – Teses. 5. Plásticos – Extrusão – Teses. I. Grossmann, Maria Victória Eiras. II. Mali, Suzana. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. IV. Título.

CDU 664.004.3

MELICIA CINTIA GALDEANO

**FILMES E LAMINADOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE
AVEIA COM DIFERENTES PLASTIFICANTES,
PRODUZIDOS POR CASTING E EXTRUSÃO**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Maria Victória Eiras Grossmann
(Universidade Estadual de Londrina)

Prof. Dr. Fábio Yamashita
(Universidade Estadual de Londrina)

Prof. Dr. Dionísio Borsato
(Universidade Estadual de Londrina)

Prof. Dra. Maria Célia Landi Franco
(Universidade Estadual Paulista)

Prof. Dr. Valdir Soldi
(Universidade Federal de Santa Catarina)

Londrina, 30 de abril de 2007.

*Aos meus pais,
Dermeval e Terezinha, pelo amor incondicional e pelo
exemplo de honestidade e caráter que conduziram
a minha formação pessoal e intelectual.*

AGRADECIMENTOS

De modo especial, a Profa. Dra. Maria Victória Eiras Grossmann pela excelente maneira como me conduziu durante a realização deste trabalho, compartilhando seus conhecimentos, mas antes de tudo pela amizade, confiança e exemplo.

À co-orientadora Dra. Suzana Mali pela inestimável ajuda e, sobretudo pela parceria nesta jornada.

À empresa SL Cereais e Alimentos Ltda, pelo fornecimento da matéria-prima e incentivos para a realização deste trabalho.

Ao *Centro de Desarrollo de Productos Bióticos* (Instituto Politécnico Nacional - México), na pessoa do Dr. Luiz Arturo Bello Perez, pela oportunidade para realização de parte do trabalho experimental neste local.

A todos os professores do Instituto Politécnico Nacional (CEPROBI), em especial ao Dr. Javier Solorza Feria, Dra. Carmem e Professor Francisco pelo carinho e paciência na transmissão dos conhecimentos durante minha estada nessa Universidade.

Ao *Centro de Investigación y Desarrollo em Criotecnología de Alimentos* (Universidade Nacional de La Plata – Argentina), na pessoa da Dra. Maria Alejandra García pela realização das análises térmicas e das microeletrografias.

À Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Campus de Pirassununga, na pessoa do Dr. Paulo José do Amaral Sobral pela utilização do laboratório de análises térmicas.

Ao Dr. Paulo Hiroshi Sakanaka do Instituto de Física da Universidade de Campinas (UNICAMP) pela preciosa ajuda na análise dos resultados de cristalinidade.

Aos amigos do departamento com quem tive a felicidade de dividir momentos importantes da minha vida: Denis, Éder, Leia, Marly, Vanessa, Suellen, Elvis e Cleusa e aos demais colegas pelos bons momentos de convivência.

Ao Nelson, Juliana e Fabrício pelo apoio técnico e principalmente amizade.

Ao Thomaz Setti pela confiança e estímulos recebidos para trilhar este caminho, mas, sobretudo pelo imenso carinho e amizade demonstrados em todo tempo que estamos juntos.

À “Equipe número 1”, Alex, Pablito e Pólo e, em especial, a Paul Baruk, que com sua inestimável ajuda foi possível a conclusão deste trabalho.

Ao Bruno de Toledo Azzolini pelo amor e estímulo adicional na reta final do doutorado.

A todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada

*Há homens que lutam um dia e são bons.
Há outros que lutam um ano e são melhores.
Há os que lutam muitos anos e são muito bons.
Porém, há os que lutam toda a vida.
Esses são os imprescindíveis.*

BERTOLT BRECHT

GALDEANO, Melicia Cintia. **Filmes e laminados biodegradáveis de aveia com diferentes plastificantes, produzidos por *casting* e extrusão.** 2007. 168f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

RESUMO

O interesse no emprego de matérias-primas provenientes de recursos renováveis para a produção de embalagens biodegradáveis vem crescendo nos últimos tempos. Entretanto, há grandes desafios, como a produção de filmes menos hidrofílicos que possam ser mais estáveis frente às diversas condições ambientais. O amido de aveia apresenta uma particularidade que o torna diferenciado; contém maior teor de lipídios (1,36 %) que os de outras fontes, o que pode ser útil na formação de filmes mais hidrofóbicos. O objetivo do trabalho foi estudar o comportamento de filmes (produzidos por *casting*) e laminados (produzidos por extrusão) de amido de aveia, com diferentes plastificantes (glicerol, sorbitol, uréia, sacarose e glicerol:sorbitol), e armazenados nas umidades relativas (UR) de 11, 57, 76 e 90 %. Os filmes foram avaliados quanto às propriedades mecânicas, ópticas, térmicas e de barreira. A partir das análises mecânicas, foram escolhidos três plastificantes (glicerol, uréia, sorbitol) para produção dos laminados. Em geral, com o aumento da UR, houve diminuição da força necessária para romper e perfurar os materiais e aumento da elongação e deformação, independente do tipo de plastificante utilizado, o que é devido ao aumento da mobilidade polimérica e ao decréscimo das interações intermoleculares. Entretanto, filmes sem plastificante não alteraram sua capacidade de elongação e deformação entre as URs estudadas, apresentando os menores valores. Filmes plastificados com sacarose mostraram maior instabilidade diante das diferentes condições ambientais e, também, baixo valor de monocamada (m_0), o que foi atribuído ao processo de cristalização do açúcar. Filmes contendo uréia apresentaram o menor valor de m_0 , enquanto que os com glicerol tiveram o valor mais alto. Estes últimos apresentaram maior capacidade de sorção de água que os plastificados com sorbitol ou com a mistura de ambos, enquanto que filmes com sacarose adsorveram menos água, em condições de baixa UR. Filmes sem plastificante apresentaram maior permeabilidade ao vapor de água (PVA) devido à presença de poros e/ou rachaduras, enquanto que os filmes com sacarose apresentaram os menores valores, o que também foi atribuído à presença dos cristais. Entre os laminados, os materiais com uréia apresentaram os maiores valores de PVA, seguidos pelos filmes com glicerol e com sorbitol. A adição de plastificante resultou em redução da T_g dos filmes, entretanto, não foi constatado diferença na T_g quando se adicionou glicerol, sorbitol ou a mistura de ambos. Filmes e laminados mostraram cristalinidade tipo V_H , sendo que não houve diferença entre os processos de *casting* e de extrusão, exceto para os filmes plastificados com uréia. A presença do plastificante influenciou a microestrutura dos filmes, já que se observou poros e rachaduras nos filmes sem plastificante, fundamentando a natureza quebradiça e a alta PVA destes materiais. O teor de lipídio da aveia não foi suficiente para produzir materiais sem a necessidade de adição de plastificante, como também de evitar as alterações nas propriedades mecânicas frente às diferentes condições ambientais. Entretanto, filmes e laminados de amido de aveia mostraram menor hidrofílicidade que outros biofilmes. A comparação entre os processos de produção indicou que, em geral, apesar das diferenças numéricas nos resultados, a tendência de resposta foi similar.

Palavras-Chave: Sacarose. Glicerol. Sorbitol. Uréia. Propriedades mecânicas. permeabilidade.

GALDEANO, Melicia Cintia. **Biodegradable films of oat starch with different plasticizers, produced by casting and extrusion process.** 2007. 168f. Thesis (Doctor of Food Science and Technology) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

ABSTRACT

The interest in the use of renewable raw materials for production of biodegradable packaging it's increasing in the last years. However, there are challenges to be solved, as the production of lesser hydrophilic films that could be more stable in environmental conditions. The oat starch present one particular property, this starch has high lipid content (1.36%) comparing with others starch source, this particularity could be important in the development of more hydrophobic films. The objective of this work was to investigate the behavior of oat starch films (produced by *Casting*) and sheets (produced by extrusion process) with addition of different plasticizers (glycerol, sorbitol, urea, sucrose and glycerol-sorbitol mixture) and was stored in different relative humidity (RH) of 11, 57, 76 and 90%. The films were characterized by mechanical, optical, thermal and barrier properties. The mechanical analyses results were used to choose three plasticizers (glycerol, urea and sorbitol) for sheets production. In general, the increase of RH results in decrease of the force necessary to break and to rupture of the materials and also results in increase of elongation and puncture deformation, independent of the kind of plasticizer used, this is due to increase of polymeric mobility and decreasing of the intermolecular interactions. However, films without plasticizers did not change the capacity of elongation and puncture deformation at the relatives humidities utilized, those films presented the lesser values. Films plasticized with sucrose showed higher stability at the different environmental condition utilized and also showed lesser value for monolayer (m_0), which could be attributed to the crystallization process of sucrose. This last film presented more capacity of water sorption than films plasticized with sorbitol or films made by a mixture of glycerol and sorbitol, while the films with sucrose adsorbed lesser water in reduced humidity conditions. Films without plasticizers showed more water vapor permeability (WVP) due to the presence of pores and fractures, while the films with sucrose presented the lesser number for this property, what could also be attributed to presence of crystals. In extruded films, the materials produced with urea presented the higher values of WVP, followed by films with glycerol and sorbitol. The addition of plasticizers resulted in decrease of the T_g of films, however, did not observe difference in T_g when the glycerol, sorbitol or mix of both were added. Films showed crystallinity type V_H , as did not show difference between the *Casting* and extrusion process, except for films plasticized with urea. The presence of plasticizers influenced the microstructure of films, observing pores and ruptures in films without plasticizers, as result, a brittle structure and higher WVP was observed for these materials. The lipid content of oat starch was not enough to produce materials without use of plasticizer and also not sufficient to avoid mechanical properties alteration at different relatives humidity. However, films of oat starch showed lesser hydrophilicity than other starch-based films. Comparing the two process of films formation (*casting* and extrusion) indicated, in general, even the numeric difference in the results, its trends similar response.

Keywords: Sucrose. Glycerol. Sorbitol. Urea. Mechanical properties. Permeability.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Filmes biodegradáveis disponíveis no mercado mundial	29
Quadro 2 – Características e concentração dos plastificantes	54
Quadro 3 – Temperaturas das zonas do extrusor para processamento dos laminados	55
Quadro 4 – Dimensão das amostras, distância inicial entre as garras e velocidade de tração	59
Quadro 5 – Parâmetros dos modelos de GAB para filmes e de BET para laminados de amido de aveia com diferentes plastificantes	85
Quadro 6 – Constantes (k_1 e k_2) e coeficiente de determinação (R^2) para as equações de sorção (modelo Peleg) dos filmes de amido de aveia em diferentes Urs	90
Quadro 7 – Constantes (k_1 e k_2) e coeficiente de determinação (R^2) para as equações de sorção (modelo Peleg) dos laminados de amido de aveia em diferentes Rs	93
Quadro 8 – Alongamento na ruptura dos filmes de amido de aveia comparado a outros biofilmes e filmes sintéticos	109
Quadro 9 – Parâmetros da regressão linear ajustada para a força de perfuração (N) dos biofilmes de amido de aveia	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Perfil típico da temperatura modulada.....	41
Figura 2 – Perda de massa (%) do gel de amido de aveia.....	67
Figura 3 – Curva de fluxo de pastas de amido de aveia (5 % p/v) a 40 °C, no resfriamento	69
Figura 4 – Varredura de deformação de pastas de amido de aveia (5 % p/v).....	70
Figura 5 – Valores de G' (◆) e G'' (■) para varredura de frequência nas pastas de amido de aveia	71
Figura 6 – Termograma do amido de aveia	72
Figura 7 – Espectro de infravermelho do amido de aveia.....	74
Figura 8 – Aspecto visual dos laminados de amido de aveia	75
Figura 9 – Opacidade aparente dos biofilmes de amido de aveia em diferentes espessuras	78
Figura 10 – Solubilidade em água dos biofilmes de amido de aveia em diferentes espessuras	80
Figura 11 – Efeito do tipo de plastificante nas isotermas de sorção dos filmes e dos laminados de amido de aveia, ajustados pelos modelos de GAB e de BET, respectivamente	83
Figura 12 – Curvas de sorção de umidade dos filmes de amido de aveia em diferentes Urs	88
Figura 13 – Curvas de sorção de umidade dos laminados de amido de aveia em diferentes Urs.....	92
Figura 14 – Efeito d espessura sobre a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de aveia.....	98
Figura 15 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante na resistência à tração na ruptura de filmes de amido de aveia.....	101
Figura 16 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante na resistência à tração na ruptura dos laminados de amido de aveia.....	105
Figura 17 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante no alongamento na ruptura dos filmes de amido de aveia.....	106
Figura 18 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante no alongamento na ruptura dos laminados de amido de aveia	111

Figura 19 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante no Módulo de Young dos filmes de amido de aveia	113
Figura 20 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante no Módulo de Young dos laminados de amido de aveia.....	114
Figura 21 – Efeito da espessura sobre a resistência à tração na ruptura de filmes de amido de aveia em diferentes Urs.....	116
Figura 22 – Efeito da espessura sobre o alongamento na ruptura de filmes de amido de aveia em diferentes Rs.....	117
Figura 23 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante na força de perfuração de filmes de amido de aveia	120
Figura 24 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante na força de perfuração dos laminados de amido de aveia.....	121
Figura 25 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante no deslocamento na perfuração dos filmes de amido de aveia.....	123
Figura 26 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante no deslocamento na perfuração dos laminados de amido de aveia	124
Figura 27 – Efeito da espessura sobre a força na perfuração de filmes de amido de Aveia armazenados em diferentes condições de umidade relativa	125
Figura 28 – Efeito da espessura sobre deslocamento na perfuração de filmes de amido de aveia armazenados em diferentes condições de umidades relativas.....	128
Figura 29 – Termogramas dos biofilmes de amido de aveia	130
Figura 30 – Difratoformas dos filmes e dos laminados de amido de aveia.....	134
Figura 31 – Espectro de infravermelho dos filmes de amido de aveia	140
Figura 32 – Espectro de infravermelho dos laminados de amido de aveia.....	143
Figura 33 – Micrografias eletrônicas transversais dos filmes de amido de aveia.....	146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do amido de aveia	63
Tabela 2 – Propriedade de pasta do amido de aveia.....	65
Tabela 3 – Resultados viscosimétricos de pastas de amido de aveia (5 % p/v), a 40 °C, no resfriamento	69
Tabela 4 – Solubilidade em água dos laminados de amido de aveia.....	81
Tabela 5 – Permeabilidade ao vapor de água dos biofilmes de amido de aveia	94
Tabela 6 – Permeabilidade ao vapor de água dos laminados de amido de aveia.....	98
Tabela 7 – Temperatura de transição vítrea (T_g) dos biofilmes de aveia armazenados a 64 % de UR	131
Tabela 8 – Cristalinidade relativa dos filmes de amido de aveia	137
Tabela 9 – Cristalinidade relativa dos laminados de amido de aveia.....	139
Tabela 10 – Principais bandas de absorção dos espectros de infravermelho dos filmes de amido de aveia	141

ABREVIACÕES E SIGLAS

a_w – atividade de água

DSC – calorimetria diferencial de varredura

FTIR – infravermelho com transformada de Fourier

G' – módulo de armazenamento ou elástico

G'' – módulo de perda ou viscoso

MEV – microscopia eletrônica de varredura

m_0 – monocamada

η - viscosidade

PVA – permeabilidade ao vapor de água

$\tan \delta$ – tangente do ângulo de defasagem

τ – tensão de cisalhamento

T_g – temperatura de transição vítrea

TMDSC – calorimetria diferencial de varredura com temperatura modulada

UR – umidade relativa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 FILMES SINTÉTICOS	19
2.2. FILMES BIODEGRADÁVEIS	19
2.2.1 Formulação e Tipos de Filmes.....	21
2.2.1.1 Plastificantes.....	22
2.2.1.2 Adição de Lipídio	23
2.2.2 Métodos de Produção	24
2.2.3 Situação Mundial.....	27
2.3 A AVEIA.....	29
2.4 O AMIDO.....	30
2.4.1 Propriedades do Amido	31
2.4.1.1 Gelatinização	31
2.4.1.2 Retrogradação.....	32
2.4.1.3 Propriedades Reológicas.....	33
2.4.2 O Amido de Aveia.....	35
2.5 PROPRIEDADES DOS FILMES	37
2.5.1 Permeabilidade ao Vapor de Água	37
2.5.2 Propriedades Térmicas (Transição vítrea).....	39
2.5.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura com Temperatura Modulada	40
2.5.3 Propriedades Mecânicas	42
2.5.4 Propriedades de Sorção (Isotermas)	43
2.5.5 Microestrutura	45
2.5.6 Cristalinidade.....	46
2.6 VANTAGENS POTENCIAIS DOS FILMES DE AMIDO.....	47
3 OBJETIVOS	48
3.1 OBJETIVO GERAL	48
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	48
4 MATERIAL E MÉTODOS	49
4.1 MATERIAL	49
4.2 MÉTODOS	49

4.2.1 Extração do Amido	49
4.2.2 Caracterização do Amido	50
4.2.2.1 Composição Química	50
4.2.2.2 Propriedade de Pasta.....	50
4.2.2.3 Retrogradação do Gel	51
4.2.2.4 Propriedades Reológicas.....	51
4.2.2.4.1 Curvas de Fluxo.....	51
4.2.2.4.2 Viscoelasticidade	51
4.2.2.5 Propriedades Térmicas (DSC).....	52
4.2.2.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	53
4.2.3 Produção dos Filmes e Laminados	53
4.2.3.1 Escala Laboratorial.....	53
4.2.3.2 Escala Piloto	54
4.2.4 Caracterização dos Filmes e Laminados	55
4.2.4.1 Espessura	56
4.2.4.2 Opacidade Aparente	56
4.2.4.3 Solubilidade	56
4.2.4.4 Isotermas de Sorção.....	57
4.2.4.5 Cinética de Sorção	57
4.2.4.6 Permeabilidade ao Vapor de Água	58
4.2.4.7 Propriedades Mecânicas	59
4.2.4.7.1 Testes de Tração	59
4.2.4.7.2 Testes de Perfuração.....	60
4.2.4.8 Propriedades Térmicas (TMDSC).....	60
4.2.4.9 Difração de Raios X	61
4.2.4.10 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	61
4.2.4.11 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	61
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	62
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE AVEIA	63
5.1.1 Composição Química	63
5.1.2 Teor de Amilose	64
5.1.3 Propriedade de Pasta.....	64

5.1.4 Retrogradação	66
5.1.5 Propriedades Reológicas	68
5.1.5.1 Curvas de Fluxo.....	68
5.1.5.2 Viscoelasticidade.....	69
5.1.6 Propriedades Térmicas	71
5.1.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	73
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E LAMINADOS	74
5.2.1 Aspecto Visual.....	74
5.2.2 Opacidade Aparente	76
5.2.3. Solubilidade em Água	78
5.2.4 Isotermas de Sorção de Água	82
5.2.5 Cinética de Sorção de Água	87
5.2.6 Permeabilidade ao Vapor de Água	93
5.2.7 Testes Mecânicos.....	98
5.2.7.1 Testes de Tração	98
5.2.7.1.1 Resistência à Tração na Ruptura	98
5.2.7.1.2 Alongamento na Ruptura.....	105
5.2.7.1.3 Módulo Elástico ou de Young.....	111
5.2.7.1.4 Efeito da Espessura dos Filmes nas Propriedades de Tração	115
5.2.7.2 Testes de Perfuração	118
5.2.7.2.1 Força na perfuração	118
5.2.7.2.2 Deslocamento na Perfuração	121
5.2.7.2.3 Efeito da Espessura dos Filmes nas Propriedades de Perfuração.....	124
5.2.8 Propriedades Térmicas	128
5.2.9 Cristalinidade.....	133
5.2.10 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	139
5.2.11 Microestrutura	145
6 CONCLUSÃO.....	147
REFERÊNCIAS	149

1 INTRODUÇÃO

Os materiais plásticos tiveram um papel fundamental e marcante no desenvolvimento humano na segunda metade do século XX. Sua utilização se propagou de forma exponencial, em curto período de tempo, e hoje em dia constituem parte importante do total dos materiais utilizados pelo homem. Pode-se dizer seguramente que esses materiais representam um dos alicerces para o atual nível de desenvolvimento, nos critérios de saúde e sobrevivência das pessoas. A demanda no século XXI ainda deverá sofrer um aumento de duas a três vezes, sendo que a maior parte deste crescimento será resultado do aumento no consumo em países em desenvolvimento (INNOCENTINI & MARIANI, 2005).

Com este crescimento, o impacto ambiental causado pela expansão da utilização destes materiais também está tomando proporções significativas, devido à dificuldade no direcionamento do destino final dado a esses produtos (AVELLA *et al.*, 2005). Essa realidade vem estimulando um grande número de pesquisas para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de fontes renováveis. Além disso, modificações recentes nas legislações ambientais de diversos países, tais como Austrália, Bélgica entre outros, têm incentivado a indústria a desenvolver produtos e processos compatíveis com o ambiente (FLETCHER, 2004).

Entre os polímeros naturais, o amido tem se tornado um dos candidatos mais promissores devido à combinação de preço atrativo, disponibilidade e renovabilidade (AVÉROUS *et al.*, 2001; PETERSSON & STADING, 2005).

Amidos de diferentes fontes botânicas, como milho (STEIN & GREENE, 1997), trigo (AVÉROUS *et al.*, 2001), mandioca (MALI *et al.*, 2005b), inhame (MALI *et al.*, 2005a), batata (PETERSON & STADING, 2005), entre outros, vem sendo investigados quanto suas propriedades filmogênicas.

O amido apresenta comportamento termoplástico, no entanto, ao ser utilizado puro, forma filmes quebradiços e com flexibilidade limitada quando comparados aos plásticos convencionais. Este problema pode ser parcialmente resolvido através do emprego de plastificantes, os quais interferem na associação entre as cadeias poliméricas, resultando em um aumento da flexibilidade (GARCIA *et al.*, 2000a; POMMET *et al.*, 2003; STEIN & GREENE, 1997).

Vários plastificantes foram testados para produção de filmes flexíveis como polióis (FORSSSEL *et al.*, 1999; MALI *et al.*, 2005a,b), açúcares (ARVANITTOYANNIS *et al.*, 1998c), aminoácidos (STEIN & GREENE, 1997) e ácidos graxos (LAWTON, 2004).

Apesar das vantagens na utilização do amido para a produção de biofilmes, sua natureza hidrofílica associada a dos plastificantes torna as propriedades destes materiais sensíveis às mudanças de umidade ambiental (AVELLA *et al.*, 2005; FORSELL *et al.*, 1999), limitando sua aplicação.

O amido de aveia apresenta uma característica particular que o torna diferenciado. Contem cerca de 1 a 3 % de lipídios, valor superior quando comparado ao de outros cereais (SHAMEKH *et al.*, 1994; WANG & WHITE, 1994a; ZHOU *et al.*, 1998). A presença deste material hidrofóbico pode servir como barreira ao vapor de água, dificultando a absorção de umidade e refletindo em menor variação das propriedades dos filmes diante às diferentes condições ambientais.

Diversos estudos avaliaram a incorporação de lipídios em filmes de amido e de proteína (BERTAN, 2003; FLORES, 2005; PETERSSON & STADING, 2005) com o objetivo de reduzir a hidrofiliidade desses materiais. Entretanto, esta incorporação é difícil uma vez que ocorre a incompatibilidade entre os compostos e, portanto, a separação de fases, tornando-se necessária a adição de outros aditivos como, por exemplo, agentes emulsificantes. Como na aveia os lipídios estão naturalmente presentes e complexados com a amilose, esta separação de fases pode não ocorrer.

Os maiores desafios para produção de filmes totalmente biodegradáveis a base de amido são reduzir seu caráter hidrofílico para melhorar suas características mecânicas e de permeabilidade e, principalmente, concretizar a produção em escala industrial. O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de materiais a base de amido de aveia produzidos nas escalas laboratorial (*casting*) e piloto (extrusão) com diferentes plastificantes e armazenados sob diferentes umidades relativas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FILMES SINTÉTICOS

Materiais plásticos derivados do petróleo são amplamente utilizados por apresentar boas propriedades (resistência e barreira ao vapor de água), baixo custo e fácil processabilidade. Tradicionalmente, são muito estáveis e não se degradam facilmente, ocasionando sérios problemas ambientais (AVELLA *et al.*, 2005).

A demanda por estes materiais é alta. Em 1981, os plásticos sintéticos representavam 13,2 % dos materiais utilizados como embalagens em alimentos (KIM & POMETTO, 1994). Em 2003, estes valores alcançaram 42 %, sendo que o consumo anual per capita nos EUA e Europa é de, aproximadamente, 150 e 20 Kg, respectivamente (DAVIS & SONG, 2006).

Estima-se que existam hoje 121 produtores de polietileno no mundo, com uma capacidade instalada de 70 milhões de toneladas/ano; em 2010 esta capacidade deve chegar a 88 milhões de toneladas. O crescimento médio anual desta produção, no período de 1999 a 2005, foi de 3,5 % nos países desenvolvidos e 9 % nos países em desenvolvimento (ABIEF, 2007).

Entretanto, na década de 70, ficou evidente que as mesmas características técnicas que fizeram dos polímeros sintéticos materiais versáteis e amplamente utilizados, fazem com que o seu descarte se torne um problema, devido aos efeitos nocivos causados ao ambiente (ARVANITTOYANNIS *et al.*, 1998a,b; NARAYAN *et al.*, 1999). Plásticos como o polietileno, que são utilizados como materiais de embalagens para inúmeras aplicações demoram 200-450 anos para se decompor (GRIPPI, 2001). Por tudo isso, os materiais biodegradáveis têm encontrado crescente importância comercial.

2.2 FILMES BIODEGRADÁVEIS

Embora o uso de filmes comestíveis e/ou biodegradáveis em produtos alimentícios pareça recente, têm-se relatos de sua utilização há muito tempo. Nos séculos 12

e 13, as ceras foram usadas para retardar o ressecamento de frutas (DONHOWE & FENNEMA, 1994). Ao longo do século 19 foram desenvolvidos alguns tipos de revestimentos a base de gelatina para preservação de carnes (KESTER & FENNEMA, 1986). Em meados de 1930 já estava disponível comercialmente um revestimento de parafina para frutos cítricos. No início dos anos 50, uma emulsão de cera de carnaúba era empregada para revestir frutas (KAPLAN, 1986).

Em 1908, o celofane (mistura de acetato de celulose e viscoso) tornou-se um dos primeiros plásticos biodegradáveis utilizados como embalagem. Apresentava transparência e flexibilidade, porém era sensível à umidade. Com a introdução dos polímeros sintéticos, em 1950, a venda do celofane caiu 90 % (JENKINS & HARRINGTON, 1991).

Nos anos 70 surgiram os plásticos biofragmentáveis, que correspondiam misturas de 5 a 20 % de amido a polímeros sintéticos. Entretanto, neste caso, o amido é o componente susceptível à degradação. Como os componentes olefinicos não degradam, o plástico somente desintegra em pequenos fragmentos que são acumulados no ambiente, minimizando apenas a poluição visual (ARVANITOYANNIS *et al.*, 1998a,b; NARAYAN *et al.*, 1999).

Recentemente, os materiais biodegradáveis foram divididos em quatro categorias: (1) polímeros agrícolas usados sozinhos ou em mistura com polímeros sintéticos biodegradáveis; (2) polímeros microbianos formados a partir da fermentação de produtos agrícolas; (3) mono ou oligômeros polimerizados por processos químicos convencionais e obtidos a partir do produto de fermentação de matérias-primas agrícolas e (4) derivados por síntese, obtidos da indústria petroquímica por via sintética clássica (VILPOUX & AVEROUS, 2003).

Os plásticos biodegradáveis sofrem alterações químicas sob a influência de fatores ambientais. Essas alterações devem ser acompanhadas de uma completa assimilação microbiana dos produtos da degradação, resultando em dióxido de carbono e água. Segundo o *Federal Toxic Substances Control Act (EUA)*, a ação microbiana deve promover a quebra de compostos orgânicos para produzir CO₂, água, óxidos ou sais minerais. Se outros produtos são formados, estes devem ser associados aos processos metabólicos normais dos microrganismos (INNOCENTINI & MARIANI, 2005).

Além das vantagens de biodegradabilidade, esses filmes também têm despertado interesse em função de suas possibilidades em controlar a migração de gases (oxigênio e dióxido de carbono). A habilidade dos biofilmes em reduzir os níveis de oxigênio

e aumentar o de gás carbônico (permeabilidade seletiva) na atmosfera interna reduz a taxa de respiração dos vegetais, estendendo a vida de prateleira destes produtos (BERTAN, 2003).

2.2.1 Formulação e Tipos de Filmes

Qualquer que seja o procedimento de produção, a transformação da mistura filmogênica em filme é consequência de interações moleculares. Segundo GUILBERT & GONTARD (1995), a formulação deve incluir no mínimo um componente que possa formar uma matriz contínua e coesiva. A força coesiva de um filme é relacionada à estrutura química do polímero, natureza do solvente, presença de aditivos, como agentes de ligações cruzadas, e condições do meio durante a produção dos filmes. O grau de coesão influencia a resistência, a flexibilidade e a permeabilidade dos filmes (GONTARD & GUILBERT, 1996; KESTER & FENNEMA, 1986).

Os biofilmes podem ser divididos em três categorias: hidrocolóides, lipídicos e compostos. Hidrocolóides incluem amido, proteínas, celulose, alginatos, pectinas e outros polissacarídeos. Lipídios incluem ceras, acilgliceróis e ácidos graxos. Os compostos contêm ambos componentes como bicamada ou aglomerados. Cada grupo destes materiais utilizados na formulação dos filmes apresenta propriedades diferenciadas. Desta forma, muitos trabalhos atualmente utilizam a combinação dos mesmos (BERTAN, 2003; PETERSSON & STADING, 2005) para promoção de filmes com melhores propriedades. Por exemplo, filmes compostos por lipídios e hidrocolóides possuem boa coesão estrutural pelo efeito do hidrocolóide e hidropelência pela ação do lipídio (KESTER & FENNEMA, 1986).

As proteínas formam estruturas tridimensionais estabilizadas, principalmente, por associações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e limitadas ligações dissulfídicas intercadeias, sendo que os tipos de interações variam quanto ao tipo de proteína e condições de processamento. Dentre as proteínas mais estudadas na formulação de biofilmes estão o glúten de trigo, a zeína, isolados protéicos de soja, proteínas do soro de leite e caseínas (FANG *et al.*, 2002; GONTARD *et al.*, 1992; SANTOSA & PADUA, 2000).

Filmes de lipídio puro agem como barreira à umidade; entretanto, frequentemente, requerem solvente orgânico ou alta temperatura e exibem propriedades mecânicas pobres. Seu uso na forma pura é limitado, uma vez que lhes falta integridade estrutural (McHUGH & KROCHTA, 1994b).

Uma das principais classes de matérias-primas utilizadas na obtenção de filmes biodegradáveis são os polissacarídeos. Os mais estudados são amido, pectina, gomas e celulose (KESTER & FENNEMA, 1986). No entanto, apesar de possuírem, em geral, boa barreira ao oxigênio e ao gás carbônico, possuem resistência à umidade e barreira ao vapor d'água inferiores às apresentadas por filmes sintéticos. Alguns apresentam propriedades mecânicas aceitáveis, mas não são adequados para aplicações onde o objetivo é controlar a migração do vapor de água, uma vez que apresentam natureza hidrofílica (CRUZ, 2000).

Entre os primeiros filmes biodegradáveis estão os elaborados a partir do amido. Tais filmes adquirem propriedades termoplásticas quando plastificantes, como a água, são adicionados. No entanto, podem apresentar-se quebradiços. A utilização de amido na produção de biofilmes é geralmente associada à interação com outros materiais, tanto sintéticos, quanto orgânicos, com e sem a adição de plastificantes e materiais lipídicos na tentativa de melhorar suas características mecânicas e de permeabilidade à água (CRUZ, 2000).

Aditivos, como agentes antimicrobianos e antioxidantes também podem ser adicionados à formulação para melhorar as propriedades funcionais dos filmes (GUILBERT & GONTARD, 1995).

2.2.1.1 Plastificantes

Filmes de polímeros naturais são muito quebradiços sendo muitas vezes necessária a adição de plastificantes na formulação para permitir manuseabilidade e aumentar a flexibilidade. Estes aditivos reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias poliméricas. Também atuam diminuindo possíveis descontinuidades e zonas quebradiças (GONTARD *et al.*, 1993). Garcia *et al.* (2000b) relataram que filmes plastificados mostram superfícies homogêneas, sem poros ou fissuras, o que não aconteceu nos não plastificados.

Plastificantes são moléculas geralmente pequenas (baixa massa molar), pouco voláteis, que competem com as ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas polímero-polímero (CRUZ, 2000; MANGAVEL *et al.*, 2003).

Existem três hipóteses importantes para explicar o fenômeno da plastificação. A primeira relata que o plastificante atua como um lubrificante interno, que

reduz o atrito intermolecular existente entre as cadeias, permitindo maior mobilidade das mesmas. Uma segunda hipótese baseia-se no efeito de solvatação dos sítios polares das cadeias poliméricas, reduzindo a atração intermolecular. E a terceira hipótese considera que o movimento das moléculas plastificantes, com baixa massa molar, aumenta o volume livre do polímero, permitindo maior espaço para o movimento das cadeias (STEVENS, 1993).

Em polímeros sintéticos, os plastificantes hidrofóbicos são extensivamente usados. Em contraste, os plastificantes usados com amido devem ser mais polares permitindo melhor compatibilidade com o polissacarídeo hidrofílico. Plastificantes mais comuns empregados em filmes amiláceos incluem glicerol, sorbitol, sacarose, uréia e polietilenoglicol (GENNADIOS, 2002; LOURDIN *et al.*, 1998). Aminoácidos e ácidos graxos também já foram testados como plastificantes na produção de biofilmes (SANTOSA & PADUA, 2000; STEIN & GREENE, 1997).

Tem sido demonstrado que os plastificantes diminuem a temperatura de transição vítrea (T_g) do amido, por facilitar a mobilidade, através da redução das forças intermoleculares de coesão na estrutura do sistema (GONTARD *et al.*, 1993; MALI *et al.*, 2002; MARZINOS *et al.*, 2002). Este efeito sobre a T_g pode, em alguns casos, permitir um processamento mais fácil do material (MANGAVEL *et al.*, 2003).

Entretanto, devido ao caráter higroscópico dos plastificantes hidrofílicos, as propriedades de barreira dos filmes são prejudicadas e tornam-se dependentes das condições ambientais (DOLE *et al.*, 2004; LAWTON, 1996).

2.2.1.2 Adição de Lipídio

Um dos maiores desafios para produção de biofilmes a base de amido é melhorar sua estabilidade frente às diferentes condições ambientais. Para isto, diversos estudos vêm investigando o efeito da adição de material hidrofóbico à matriz hidrofílica dos filmes (BERTAN, 2003; FLORES, 2005; YANG & PAULSON, 2000).

García *et al.* (2000a) estudaram a adição de óleo de girassol em filmes de amido de milho. Bertan (2003) produziu filmes compostos de gelatina, triacetina, ácidos graxos e breu branco. Nestes estudos, esperava-se que o componente lipídico agisse como uma barreira à umidade e o componente hidrofílico fornecesse estrutura coesiva e barreira seletiva ao oxigênio e ao gás carbônico. Entretanto, prejuízo nas propriedades ópticas e

mecânicas e aumento na permeabilidade aos gases também pôde ser observado com a adição de lipídios (BERTAN, 2003). Petersson & Stading (2005) observaram menor resistência à ruptura em filmes de amido de batata adicionados com monoglicerídio, comparados com filmes sem o aditivo.

Várias técnicas são usadas para introduzir lipídios nos filmes. Os lipídios podem ser constituintes dos filmes ou então formar uma camada sobre a matriz polimérica ou, ainda, podem formar uma emulsão com o polímero (CALLEGARIN *et al.*, 1997).

Segundo Callegarin *et al.* (1997), filme bicamada é melhor barreira que filme emulsionado. Entretanto, a principal desvantagem do filme bicamada é seu modo de preparo, o qual requer quatro estágios de processamento: dois estágios de revestimento e dois estágios de secagem. Além disso, a formação de filmes bicamada, frequentemente requer o uso de solvente orgânico ou alta temperatura, tornando o processo mais caro que produção de filmes por emulsão (McHUGH & KROCHTA, 1994b), sendo as principais razões pelas quais as indústrias estão buscando a produção de filmes emulsionados (DEBEAUFORT & VOILLEY, 1995).

Palmu (2003) também relatou a dificuldade em preparar filmes de glúten de trigo, cera, ácidos esteárico e palmítico em bicamada devido à dificuldade em formar uma camada contínua.

Outro cuidado deve ser tomado a respeito da utilização legal destes aditivos. Muitas das ceras previamente estudadas não são aprovadas para utilização em alimentos ou tem seu uso restrito por limitação legal. Por exemplo, cera de parafina não é reconhecida com segura nos produtos alimentares e cera de abelha apresenta uma porcentagem permitida de utilização de 0,0065 a 0,1 % dependendo do tipo de produto (*Code of Federal Regulations* (CFR) 21.184) (SHELLHAMMER & KROCHTA, 1997).

2.2.2 Métodos de Produção

Diversos trabalhos têm mostrado que materiais biodegradáveis podem ser produzidos a partir de diferentes fontes de amido utilizando tecnologias como “*casting*” (GENNADIOS, 2002), extrusão (SOUZA & ANDRADE, 2000), termo-moldagem (AVÉROUS *et al.*, 2001), moldagem por injeção (AVÉROUS & FRINGANTI, 2001), calandragem (SOUZA & ANDRADE, 2000) e sopro (RATTO *et al.*, 1999).

“*Casting*” é o processo onde os biofilmes são formados pela evaporação de solvente. O polímero é dissolvido no solvente e aquecido (solução filmogênica). Esta solução é levada para secar, sobre um suporte, até a evaporação de todo o solvente (GENNADIOS, 2002). Entretanto, este processo não pode ser usado em escala industrial, devido ao alto custo de preparo das soluções (vanSOEST & ESSERS, 1997; ZHAI *et al.*, 2003).

Atualmente, a maior parte da produção de filmes sintéticos é feita por extrusão. Esta tecnologia oferece todas as vantagens associadas ao sistema contínuo de produção, incluindo versatilidade, baixo custo operacional e necessidade de menos espaço por unidade de operação (SOTHORNVIT *et al.*, 2007). Para facilitar a viabilização da produção de plástico a partir de biopolímeros, o ideal seria utilizar a mesma tecnologia disponível atualmente para os materiais sintéticos.

O extrusor é um equipamento constituído basicamente de um alimentador, uma rosca sem fim, um cilindro encamisado e uma matriz de saída de material. O alimentador deve ser equipado com agitador ou rosca, a fim de manter um fluxo contínuo de alimentação e permitir um bom funcionamento do equipamento. O corpo do extrusor é a parte principal, compreendida pela rosca ou roscas e pelo cilindro. A rosca é a parte mais importante do extrusor, e sua geometria influencia grandemente o processo. Existem diversos desenhos, dependendo da finalidade pretendida (RODOLFO-JR *et al.*, 2002).

O cilindro pode ser dividido em três partes: zona de alimentação, de compressão e de alta pressão. Na zona de alimentação ou de transporte de sólidos, o material é introduzido no cilindro de extrusão. Na zona de compressão, o composto sofre todo o processo de plastificação e homogeneização. Na zona de alta pressão ou cisalhamento é produzida a máxima compactação, e sob as condições desenvolvidas de temperatura e pressão, o material é expulso através da matriz (RODOLFO-JR *et al.*, 2002).

Os extrusores podem ser classificados com relação à rosca, que pode ser única ou dupla. Extrusores mono-rosca são mais simples que os de rosca dupla, tanto do ponto de vista construtivo quanto em relação à sua operação (WOMER & YANG, 1999).

A capacidade de transferência de energia mecânica da rosca para o material plástico depende da geometria e do comprimento da rosca, normalmente expressa pela razão L/D (comprimento/diâmetro). Extrusor mono-rosca para plásticos possui razão L/D normalmente na faixa de 16:1 até 36:1, tipicamente entre 22:1 e 26:1. Já extrusor de rosca dupla apresenta normalmente razão L/D menor, em função da melhor capacidade de transferência de energia (RODOLFO-JR *et al.*, 2002).

Para produzir plásticos de amido via extrusão, este deve ser primeiramente gelatinizado pela combinação de pressão, cisalhamento e temperatura, e transformado em um material termoplástico fundido (*thermoplastic starch* (TPS)). Sozinho, o amido não é um material termoplástico, mas nestas condições, os grânulos se fundem e fluem originando um material amorfo (CARVALHO *et al.*, 2003; MARZINOS *et al.*, 2002). Há a abertura das estruturas dos biopolímeros, resultando na ruptura e rearranjo das ligações de hidrogênio intermoleculares e despolimerização parcial. A ocorrência ou não de despolimerização vai depender das condições de processamento (AVÉROUS & FRINGANTI, 2001). Esta transformação do amido nativo em TPS pode ser conduzida em extrusores simples ou de dupla rosca.

A extrusão de amido e água resulta em formação de materiais rígidos, devido à estrutura semi-cristalina formada pelos cristais de amilose de hélices simples. TPS menos rígidos podem ser obtidos pela introdução de outros plastificantes, como os polióis, desde que a concentração de plastificante seja alta o suficiente para manter a temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente (MARZINOS *et al.*, 2002).

O controle do processo de extrusão é bastante complexo devido ao grande número de variáveis que o afetam. Estas se relacionam com a engenharia do equipamento (desenho da rosca e da matriz), com a matéria-prima (umidade e composição química) e com as condições operacionais (temperatura, fluxo de alimentação, velocidade e geometria da rosca) (CARVALHO *et al.*, 2003; RIAZ, 1999).

A produção de biofilme por extrusão é um processo multiestágio. Após a homogeneização do amido com plastificante, essa mistura é extrusada para a formação dos peletes (TPS). Estes são novamente processados via extrusão, injeção, termo-moldagem ou compressão para a formação dos biofilmes (AVÉROUS & FRINGANTI, 2001).

Outra forma bem conhecida de produção comercial de filmes sintéticos é o processo de calandragem. Este processo é utilizado para a confecção de filmes planos, chapas ou laminados, passando o material fundido entre dois ou mais cilindros aquecidos, que formam a calandra (RODOLFO-JR *et al.*, 2002).

Normalmente a calandra tem quatro rolos de tamanhos distintos, que giram a velocidades ligeiramente diferentes para formar os materiais. O processo de calandragem possibilita a obtenção de materiais planos com espessura constante. A espessura do filme é controlada pela abertura dos rolos finais da calandra, e seu acabamento superficial é determinado pelo acabamento da superfície do último cilindro de passagem (RODOLFO-JR *et al.*, 2002).

As vantagens de produção de materiais por calandragem são: oferecer uma grande variedade de texturas; poder ser utilizado para fabricação de laminados ou outros materiais; excelente controle de espessura e acabamento; processo contínuo com alta produtividade e versatilidade. As desvantagens são: equipamentos grandes e caros; suporte técnico caro; produtos com limitação de largura e espessura; necessidade de correção da deflexão dos rolos e alta perda de materiais (bordas) (PAOLI, 2007; RODOLFO-JR *et al.*, 2002).

Embora o processo de *casting* apresente a vantagem de produzir filmes que podem ser sujeitos a diversos testes, apresenta desvantagem no que se refere ao *scale-up* industrial. Portanto, a extrusão e a calandragem tornam-se processos atrativos para produção de biofilmes devido ao seu tempo de processamento, versatilidade e necessidade de menor espaço físico (SOTHORNVIT *et al.*, 2007).

2.2.3 Situação Mundial

A partir do final da década de 80, é que conseguiram efetivamente desenvolver polímeros sintéticos biodegradáveis, com a introdução do BIONOLLE[®] pela empresa japonesa Showa Highpolymer Co. Ltda. Atualmente os polímeros biodegradáveis comercializados são: MaterBi[™], Enpol[®], Ecoflex[™], Bionolle[®], Bioplast[™], entre outros. Alguns destes polímeros já contêm amido na sua composição, outros são polímeros sintéticos, mas já existem pesquisas incorporando amido de modo a baratear o custo de produção e torná-los mais rapidamente biodegradáveis, uma vez que a massa molar do amido é menor que a dos polímeros sintéticos (SAKANAKA, 2007).

O mercado global dos biofilmes cresceu de 30 mil para 360 mil toneladas anuais, entre 1995 e 2005. Aproximadamente 60 % do uso dos plásticos biodegradáveis estão relacionados ao segmento de embalagens (ZAPAROLLI, 2006). As possibilidades de aplicação vão desde embalagens para produtos perecíveis, como alimentos e medicamentos, até embalagem de eletro-eletrônicos que teriam problemas com eletricidade estática. Sacos de lixo, vasos de plantas, *mulching* são outras opções de utilização (vanSOEST & VLIEGENTHART, 1997).

Entretanto, a aplicação comercial de biofilmes ainda é inexpressiva, por depender de fatores como preço, processo de produção e propriedades dos materiais (ZAPAROLLI, 2006).

O custo deste tipo de embalagem ainda é maior que o das embalagens tradicionais, no entanto, o consumidor consciente ecologicamente, aceita muitas vezes preços mais elevados em favor de maior qualidade de vida. O preço destes materiais biodegradáveis varia de 1,3 a 4 Euro/Kg, com possibilidade de competir com os materiais tradicionais em nichos específicos de mercado (AVELLA *et al.*, 2005).

Alguns fatores contribuem para reverter o atual quadro, como a escalada dos preços do petróleo e o avanço na legislação ambiental (ZAPAROLLI, 2006). Iniciativas governamentais, como a introdução de taxas para embalagens convencionais em alguns países da Europa, mostram real vantagem para o aumento de produção de biofilmes, animando o mercado (BERKESCH, 2005; LÖRCKS, 1998).

Alguns produtos biodegradáveis atualmente disponíveis comercialmente podem ser vistos no Quadro 1.

PRODUTO	Empresa	Constituinte
1. Baseado em Produtos Naturais		
AMIPOL®	Japan CornStarch	Amido
BIOFIL®	Samyang Genex Co.	Amido, poliestireno
DEGRA-NOVON®	Novon	Amido modificado
GREENPOL®	Yukong Ltda	Amido, policaprolactona
BIOPLAST®	Biotec	Amido
MATER-BI®	Novamont	Amido, PVA
2. Produzido por microrganismos		
BIOPOL®	Monsanto Co.	PHBV
NATUREWORKS®	Cargil Dow	Amido, PLA
PARAGON®	Avebe	Amido, PLA ou PHBV
3. De natureza sintética		
BAK®	Bayer	ϵ -caprolactana, butanodiol
ECOFLEX®	Basf	Amido, copoliéster alifático
EcoPLA	Cargill	PLA
ELVANOL®	DuPont	PVA

PVA = álcool polivinílico; PLA = ácido polilático; PHBV = polihidroxitirato co-valerato

Quadro 1 – Filmes biodegradáveis disponíveis no mercado mundial.

2.3 A AVEIA

A aveia responde por 5-7 % da produção mundial de grãos, ocupando o sexto lugar no ranking, após o trigo, milho, arroz, cevada e sorgo. Os maiores produtores são Rússia, Canadá e Estados Unidos (USDA, 2006).

No Brasil, apresenta-se como uma importante alternativa de cultivo de inverno-primavera da região centro-sul. Entre 1976 e 2000, houve um crescimento de 736 % na produção de grãos, sendo o Paraná o maior produtor, seguido de Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e São Paulo (CONAB, 2006). Na safra 04/05, o Brasil colheu 500 mil toneladas de aveia (SEAB, 2006).

Este aumento da oferta interna eliminou a necessidade de importação deste cereal. Também houve melhoria na qualidade industrial em termos de aumento de peso e tamanho dos grãos e menor porcentagem de cascas (FLOSS, 2002).

O grão de aveia é composto de 25 % de casca, 9 % de pericarpo, testa e aleurona, 63 % de endosperma amiláceo e 3 % de germe (ZHOU *et al.*, 1998) e, ainda, apresenta uma composição média de 15 % de proteínas, 7 % de lipídios, 13 % de fibras e 41 % de amido (WEBER *et al.*, 2002).

O amido da aveia encontra-se principalmente no endosperma. Tradicionalmente, tem sido de pouco interesse comercial, devido à dificuldade de separação dos demais componentes do grão, uma vez que se encontra fortemente associado às proteínas e à betaglucana (LIM *et al.*, 1992; ZHOU *et al.*, 1998). Também apresenta custo elevado se comparado com amidos de outras fontes botânicas como milho, batata ou mandioca. Entretanto, com propriedades funcionais diferenciadas apresenta grande potencial de utilização (WEBER *et al.*, 2002).

2.4 O AMIDO

Quimicamente, o amido é constituído por dois tipos de polímeros, a amilose e a amilopectina. A amilose é um polímero linear com unidades de D-glicopiranosose ligadas por ligações α (1-4). A amilopectina é altamente ramificada, com unidades de D-glicopiranosose ligadas em α (1-4) e α (1-6) (PARKER & RING, 2001).

Fisicamente, o amido está armazenado sob a forma de grânulos, onde as frações (amilose e amilopectina) estão arrançadas na direção radial. A parte linear das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio, dando origem às regiões cristalinas dos grânulos. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelos pontos de ramificações da amilopectina (HERNÁNDEZ-URIBE, 2003; MEADOWS, 1998). Essa organização confere aos grânulos um caráter parcialmente cristalino, com graus de cristalinidade que variam de 20 a 45 % (YOUNG, 1984). É a orientação regular das regiões amorfas e cristalinas que dão ao grânulo sua característica de birrefringência, conhecida como Cruz de Malta (HERNÁNDEZ-URIBE, 2003).

Os diferentes tipos de estrutura cristalina nos grânulos de amido são dos tipos A, B, C, V e E (THOMAZ & ATWELL, 1999; vanSOEST & VLIAGENTHART, 1997). As cadeias curtas A da amilopectina estão associadas com cristalinidade tipo A (*monoclinic lattice*), cadeias longas A, com cristalinidade tipo B (*hexagonal lattice*), enquanto comprimento intermediário da cadeia A, com cristalinidade tipo C (TANG *et al.*, 2002).

Amidos de cereais apresentam estruturas cristalinas tipo A, com duplas hélices densamente empacotadas na unidade celular. Os tubérculos e cereais com alto teor de amilose produzem padrão tipo B, enquanto que amido de legumes forma um padrão intermediário (tipo C) que, provavelmente, resulta das mistura dos tipos A e B. Se o amido recristaliza na presença de ácidos graxos ou álcool de cadeia longa, um perfil tipo V é obtido (THIRÉ *et al.*, 2003). A estrutura tipo V é atribuída ao complexo onde se forma uma hélice com um exterior hidrofílico e um interior hidrofóbico contendo moléculas não polares (THOMAZ & ATWELL, 1999).

Os tipos de cristais diferem na densidade de empacotamento e na quantidade de água (THOMAZ & ATWELL, 1999). As estruturas tipo A são densamente empacotadas, com somente 4 moléculas de água na unidade celular, enquanto que a estrutura tipo B é mais aberta, com 36-42 moléculas de água por unidade celular (VANDEPUTTE & DELCOUR, 2004).

Um dos fatores mais importantes para que um amido seja tipo A, B ou C é o seu comprimento médio de cadeia. Amilopectina de amidos do tipo B tem maiores proporções de cadeias mais longas que amidos tipo A (VANDEPUTTE & DELCOUR, 2004).

2.4.1 Propriedades do Amido

2.4.1.1 Gelatinização

Quando uma dispersão de amido é aquecida, os grânulos gradualmente absorvem água, intumescem, perdem sua cristalinidade e produzem pastas viscosas que, ao se resfriarem, formam géis. Além da temperatura de gelatinização, os grânulos altamente intumescidos desintegram, liberando amilose e amilopectina na solução (SANDERSON, 1981; THIRÉ *et al.*, 2003). Se o aquecimento continua, a solubilização dos polímeros

aumenta até que o grânulo perca sua integridade estrutural, podendo sofrer redução na viscosidade (THOMAZ & ATWELL, 1999).

Uma série de eventos ocorre durante a gelatinização, muitos dos quais são considerados sinônimos deste processo. Estes incluem intumescimento dos grânulos, perda irreversível da birrefringência, solubilização de α -glucanas e desenvolvimento de viscosidade (ATWELL *et al.*, 1988; CRUZ, 2000).

Inicialmente, a gelatinização ocorre nas regiões mais acessíveis, que são as amorfas. Conforme a temperatura aumenta, as ligações de hidrogênio intermoleculares que mantêm as regiões cristalinas também se rompem. As moléculas de água solvatam grupamentos hidroxilas liberados e o grânulo continua inchando. Como consequência de uma severa ruptura de ligações de hidrogênio, o grânulo se hidrata completamente e, finalmente, a malha micelar se separa e se difunde para o meio aquoso (HERNÁNDEZ-URIBE, 2003).

A gelatinização não ocorre somente com tratamento térmico na presença de água. Pressão, cisalhamento, solvente (amônia líquida, álcali) e moagem também podem gelatinizar o amido (SOPADE *et al.*, 2004b).

2.4.1.2 Retrogradação

As moléculas de amilose, em solução, devido à sua linearidade, apresentam a tendência a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes. Este fenômeno de associação intermolecular das cadeias é chamado de retrogradação, que geralmente vem acompanhada de exsudação de umidade, fenômeno denominado de sinérese. Em sua fase inicial, duas ou mais cadeias podem formar uma junção simples, o qual pode desenvolver outras regiões ordenadas e, sob condições favoráveis, uma organização cristalina (SANDERSON, 1981; WURZBURG, 1986; THOMAZ & ATWELL, 1999).

A amilopectina, devido ao tamanho da sua cadeia e à natureza ramificada, não tem grande tendência a se orientar e formar um número significativo de ligações de hidrogênio. Como resultado, forma pastas claras e estáveis e não forma filme resistente como o da amilose (WURZBURG, 1986).

Pode ser dito, portanto, que a retrogradação é o inverso da gelatinização onde o amido é convertido de um estado hidratado e não cristalino a um estado organizado (MEADOWS, 1998).

A retrogradação é governada por três etapas: nucleação, propagação e maturação. A nucleação e propagação são eventos em estado líquido uma vez que requerem mobilidade orientacional das cadeias poliméricas. O processo de recristalização somente pode ocorrer no intervalo de temperatura compreendido entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) (HÉRNADEZ-URIBE, 2003).

A cinética de retrogradação exhibe uma estreita dependência com a temperatura, sendo que a temperatura ótima para a ocorrência do fenômeno encontra-se próximo a 4 °C (ELIASSON, 2004). Outros fatores que influenciam a velocidade de retrogradação são fonte de amilose, sua concentração e sua massa molar, pH e composição do solvente (DUCKWORTH, 1975).

A retrogradação do amido ocorre em dois processos cineticamente distintos: (1) rápida reassociação da amilose e (2) lenta recristalização das ramificações da amilopectina (BILIADERIS, 1992; PERDON *et al.*, 1999).

2.4.1.3 Propriedades Reológicas

Reologia é o estudo do comportamento da matéria em função das deformações e das tensões atuantes sobre a mesma. O conhecimento das propriedades reológicas proporciona informação tecnológica, econômica e comercial, ajudando a prever a textura, as propriedades de fluxo durante o processamento e os atributos de qualidade do produto (STEFFE, 1996).

As características de deformação e escoamento de um material são determinadas por fatores de ordem intrínseca e circunstancial. No caso de compostos de natureza polimérica, as propriedades reológicas vão depender da massa molar, da possibilidade de formação de ligações intermoleculares, da forma que a molécula adota em solução, da concentração, da temperatura em que são efetuadas as medições, da intensidade da força aplicada, entre outros fatores (LIRA, 2001).

Existem dois tipos diferentes de comportamentos reológicos: fluidos newtonianos e fluidos não-newtonianos. Nos primeiros, a viscosidade é constante,

independente da tensão de cisalhamento à qual o material é submetido e, nos segundos, a viscosidade depende do esforço aplicado. Entre os fluidos não newtonianos encontram-se os independentes do tempo (reofluidizante, reoespessante e plástico de Bingham) e os dependentes do tempo (tixotrópico e reopético) (DELLA-VALLE, 2005).

A correlação entre tensão de cisalhamento e velocidade de cisalhamento define o comportamento de fluxo de um sistema (LIRA, 2001).

Os fluidos podem ser caracterizados seguindo a equação conhecida com a Lei da Potência de Ostwald de Waale: $\tau = k \dot{\gamma}^n$, onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), $\dot{\gamma}$ é a velocidade de deformação (s^{-1}), k é o coeficiente de consistência (Pa.s) e n o índice de comportamento de fluxo (adimensional). Este último constitui uma medida do grau de desvio do comportamento newtoniano. Se $n = 1$, o produto é newtoniano; se $n > 1$, se produz um espessamento e o produto é reoespessante; se $n < 1$, o material é reofluidizante (DELLA-VALLE, 2005; HERNÁNDEZ-URIBE, 2003).

Outro conceito de grande importância na reologia é a viscoelasticidade. Sólidos ideais deformam elasticamente e a energia requerida para a deformação é recuperada quando a força é removida. Fluidos ideais deformam irreversivelmente, i.e., escoam e a energia requerida para a deformação é dissipada dentro do fluido na forma de calor e não pode ser recuperada por simples remoção da força aplicada (LIRA, 2001).

Entretanto, a maioria dos materiais mostra um comportamento viscoelástico, isto é, parte da energia é armazenada e outra parte é dissipada como calor. Os materiais que apresentam esta propriedade caracterizam-se pela presença de uma estrutura tridimensional incompleta que se destrói com a aplicação de uma força e somente se recupera quando a força é removida. Quanto mais completa e resistente a estrutura, mais pronunciada é sua elasticidade e quanto mais fácil sua estrutura se romper, maior seu comportamento viscoso (STEFFE, 1996).

Os métodos para determinar as funções viscoelásticas se dividem em duas categorias. (1) *métodos estáticos* e (2) *métodos oscilatórios ou dinâmicos*. Dos dois métodos, o dinâmico provê mais informação da elasticidade da amostra.

Nas provas dinâmicas, as amostras são submetidas a um movimento que varia harmonicamente com o tempo (oscilatório), utilizando-se geometrias específicas. Estas provas consistem em obter uma varredura de deformação (ou de esforço, segundo o caso), para determinar os limites do comportamento viscoelástico linear (RVL) da amostra, uma vez que nesta região, as propriedades reológicas não são dependentes da deformação nem do esforço. Em seguida faz-se a varredura de frequência na RVL, à temperatura e deformação

constante, onde se verifica as mudanças no comportamento elástico e viscoso, com o tempo de aplicação da deformação ou do esforço (HERNÁNDEZ-URIBE, 2003). Os resultados são representados pelos parâmetros G' , G'' e $\tan \delta$.

O módulo de armazenamento ou elástico (G') indica que a energia aplicada é temporariamente estocada durante o teste, mas que é recuperada depois, e está relacionado ao caráter sólido do material. O módulo de perda (G'') indica que a energia a qual tem sido usada para iniciar o fluxo é irreversivelmente perdida, tendo sido transformada na forma de calor e está relacionada ao caráter líquido do material. A tangente do ângulo de defasagem ($\tan \delta$) indica a relação entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento (G''/G') e é um indicativo da relação entre a quantidade de energia dissipada e a energia armazenada do material (HERNÁNDEZ-URIBE, 2003; STEFFE, 1996).

Baseando no valor da $\tan \delta$, os materiais podem ser classificados em quatro categorias: (1) soluções diluídas apresentam a $\tan \delta$ alta (maior que 3), porque tanto o dissolvente como o soluto contribuem para o componente viscoso (G''); (2) todos os polímeros amorfos com ou sem ligações cruzadas, tem valores de $\tan \delta$ próximos a 1, ainda que estes podem flutuar no intervalo de 0,2 a 3; (3) polímeros vítreos e cristalinos apresentam valores de $\tan \delta$ próximos a 0,1; (4) polímeros com poucas ligações cruzadas mostram valores de $\tan \delta$ na ordem de 0,01 (DELLA-VALLE, 2005; HERNÁNDEZ-URIBE, 2003).

2.4.2 O Amido de Aveia

O amido de aveia consiste de grânulos poligonais pequenos (3-10 μm), irregulares, fracamente birrefringentes e que formam aglomerados. Pode apresentar alta razão amilose-amilopectina e alto teor de lipídios (1 a 3 %) (WANG & WHITE, 1994a,b,c; ZHOU *et al.*, 1998).

Os lipídios do amido são classificados como amiláceos, de superfície e não-amiláceos. Lipídios internos ou amiláceos residem dentro do grânulo em complexo de inclusão com a amilose ou nos espaços entre a amilose e a amilopectina e são considerados como lipídios “verdadeiros”. São compostos exclusivamente de ácidos graxos livres e lisofosfolipídios. Os lipídios de superfície (monoacilipídios) são artefatos derivados da matriz proteica adjacente ao endosperma e formam complexo de inclusão com a amilose na

superfície do grânulo. Os lipídios não-amiláceos, remanescentes do endosperma, aleurona ou germe, são fosfolipídios, di e triacilgliceróis e podem residir, tanto no estado livre, como associado às proteínas na superfície do grânulo (GIBINSKI *et al.*, 1993; SHAMEKH *et al.*, 1994; ZHOU *et al.*, 1998).

As variedades com o mais alto e o mais baixo teor de lipídios no grão originam o amido com o mais alto e mais baixo teor de lipídios, respectivamente (WANG & WHITE, 1994b).

O amido de aveia apresenta entre 18 e 34 % de amilose (HOOVER & SENANAYAKE, 1996; WANG & WHITE, 1994a). Wang & White (1994a) verificaram que a massa molar da amilose da aveia é menor que a de outros cereais e que a amilopectina apresenta ramificações mais curtas. Também, 60 % desta amilose está complexada com lipídios (MUA & JACKSON, 1995).

Muito provavelmente, pela presença do alto teor de lipídios no amido e também devido ao seu alto grau de complexação com a amilose, o amido de aveia apresenta comportamento diferenciado em relação ao de outros cereais (MUA & JACKSON, 1995).

Doublier *et al.* (1987) e Zhou *et al.* (1998) verificaram que as pastas de amido de aveia, quando são esfriadas de 95 °C para 70-80 °C, desenvolvem quase toda a consistência que mostrarão à temperatura de 30 °C.

Também, este amido apresenta menor intumescimento granular e solubilidade a 85 °C que amidos de outros cereais. Neste caso, os lipídios agem restringindo o intumescimento nesta temperatura, por reter parte das moléculas de amilose dentro do grânulo. Com o aumento da temperatura para 95 °C, intumescimento e solubilidade tornam-se maiores que as de outros amidos, devido à fusão do complexo amilose-lipídio. Por causa do maior intumescimento, menos solvente encontra-se disponível na porção solúvel do amido, elevando a viscosidade da dispersão. Em adição, ocorre co-lixiviação da amilose e da amilopectina e isto se deve ao retardo na lixiviação da amilose, devido à complexação com o material lipídico (MUA & JACKSON, 1995; SHAMEKH *et al.*, 1994; WANG & WHITE, 1994b).

O amido de aveia também exhibe menor retrogradação (WANG & WHITE, 1994c; ZHOU *et al.*, 1998), o quê, igualmente, pode estar relacionado à presença do material hidrofóbico. Com o resfriamento da pasta, inicia a reassociação dos polímeros e, por impedimento estérico, ocasionado pela presença dos lipídios, esta reaproximação é dificultada.

2.5 PROPRIEDADES DOS FILMES

2.5.1 Permeabilidade ao Vapor de Água

A embalagem tem inúmeras funções, dentre as quais, a de proteger o alimento contra danos físicos e mecânicos durante o transporte e distribuição e, também, contra a ação de fatores ambientais como gases, luz, vapor de água e odores. As propriedades de barreira necessárias a uma embalagem devem ser definidas para cada produto, considerando-se a composição do mesmo, a forma de apresentação, o sistema de acondicionamento e a durabilidade desejada (SARANTOPÓULOS *et al.*, 2002).

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) é uma propriedade importante para aplicação dos filmes em embalagens, porém não é uma propriedade restritiva. Um material muito permeável ao vapor de água poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto que um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados. Entretanto, a alta permeabilidade ao vapor de água da maioria dos filmes biodegradáveis impõe limitações de aplicação destes materiais (ARVANITTOYANNIS *et al.*, 1998a).

A permeabilidade é definida como uma propriedade do par filme/permeado, em condições bem definidas de temperatura, umidade relativa, espessura e diferença de pressão parcial (LAI & PADUA, 1998).

O mecanismo pelo qual a permeação ocorre envolve três etapas: (1) movimento do permeante para a superfície da estrutura do filme e sua adsorção na matriz polimérica; (2) difusão de espécies do permeante pelo polímero, através do gradiente de concentração; (3) desorção e evaporação do permeante na outra face do material (KESTER & FENNEMA, 1986; McHUGH & KROCHTA, 1994a).

Fatores relacionados à composição química e estrutura do polímero, tal como grau de saturação, presença de cadeias laterais e ligações cruzadas; e fatores que envolvem heterogeneidades nos polímeros tais como orientação, cristalinidade e a presença de plastificante determinam as propriedades de transporte (LAI & PADUA, 1998).

Na ausência de poros e rachaduras, a transferência de água em materiais poliméricos ocorre por difusão molecular, de acordo com o mecanismo mencionado

anteriormente (KESTER & FENNEMA, 1986). Na presença de rachaduras ou orifícios, o transporte ocorre pelos poros e é denominado de difusão passiva (KROCHTA *et al.*, 1994).

A primeira e a terceira etapas do processo de permeação dependem da solubilização do permeante no polímero, ou seja, as interações (van der Waals ou ligações de hidrogênio) entre o permeante e as moléculas determinam a quantidade do permeante que irá dissolver. Na segunda etapa do processo, a difusão envolve o transporte do permeante através das regiões não cristalinas do polímero, ou através dos espaços vazios formados pela movimentação da cadeia polimérica (VICENTINI, 2003).

Em filmes hidrofílicos, a umidade relativa e a temperatura a que são submetidos têm grande influência nas propriedades de barreira. Ao se aumentar a umidade relativa, se produz um inchamento excessivo da matriz polimérica, promovendo a formação de mais ligações de hidrogênio, o que leva a um incremento na difusão das moléculas de água e da permeabilidade (BIQUET & LABUZA, 1988; KAMPER & FENNEMA, 1984). Com o aumento da temperatura, a permeabilidade ao vapor de água também aumenta, e estas variações são dependentes do conteúdo de umidade (DONHOWE & FENNEMA, 1993). A permeabilidade ao vapor de água também tende a aumentar com a adição de plastificantes hidrofílicos (ARVANITOYANNIS *et al.*, 1998a; GARCIA *et al.*, 2000b).

Pesquisas têm tentado melhorar as propriedades de barreira ao vapor de água dos filmes hidrofílicos pela incorporação de lipídios (PALMU, 2003; YANG & PAULSON, 2000). Em função da baixa polaridade de suas moléculas, biofilmes lipídicos apresentam baixa permeabilidade ao vapor de água e sua principal função é bloquear o transporte de umidade nos alimentos (KESTER & FENNEMA, 1986).

Técnicas gravimétricas são usadas para medir a PVA. Existem duas versões: método dessecante e método da água. Os métodos envolvem a vedação do filme a ser testado em uma cápsula parcialmente coberta com solução saturada de sal (método da água) ou dessecante (método do dessecante), deixando um espaço de ar entre o filme e a solução de sal saturado ou dessecante. Em seguida, a cápsula é colocada em um ambiente com temperatura e umidade relativa controladas e a mudança de peso com o tempo, deve ser acompanhada para determinar o fluxo de água para o filme. O fluxo é dividido pela diferença de pressão parcial sobre o filme durante o teste e multiplicado pela sua espessura para calcular os valores de PVA do filme (McHUGH *et al.*, 1993).

2.5.2 Propriedades Térmicas (Transição vítrea)

A transição vítrea é uma transição de fase, que ocorre em materiais amorfos, ao serem submetidos a uma determinada temperatura, denominada de temperatura de transição vítrea (T_g) (GAUDIN *et al.*, 1999). Quando submetidos a temperaturas acima da T_g , os materiais estão no estado elastomérico e, abaixo da T_g , os mesmos se encontram no estado vítreo. No estado elastomérico as cadeias têm mobilidade aumentada e, neste ponto, as propriedades físicas e mecânicas sofrem forte mudança de comportamento (LOURDIN *et al.*, 1998).

Esta transição se reflete macroscopicamente, através de mudanças em propriedades termodinâmicas como capacidade calorífica, coeficiente de expansividade térmica, coeficiente de compressibilidade e várias das propriedades mecânicas, dielétricas e viscoelásticas. É também consensual que estas modificações não ocorrem em uma temperatura específica, mas em uma faixa de temperatura. Outro aspecto muito típico da transição vítrea é que a temperatura (ou faixa de temperatura) na qual a mesma ocorre depende do método de medida, e, para um mesmo método, depende das condições em que a medida está sendo realizada (YAMAKI *et al.*, 2002).

As mudanças no estado físico dos materiais podem ser medidas por técnicas calorimétricas. Do ponto de vista experimental, dentre as mais utilizadas na determinação da T_g pode-se citar: calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termo-mecânica (TMA) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) (YAMAKI *et al.*, 2002).

A DSC é uma das técnicas mais utilizadas na análise térmica dos materiais. As medidas fornecem informações quantitativas e qualitativas sobre processos endotérmicos e exotérmicos associados a variações químicas e físicas, ou a variações na capacidade calorífica. O princípio é detectar mudanças de fluxo de calor associadas com transições de primeira ordem (fusão) e de segunda ordem (transição vítrea) de materiais poliméricos (ROSS, 1995). O equipamento mede a diferença de energia entre a substância a ser analisada e um material de referência (inerte) quando ambos estão sujeitos a um programa controlado de temperatura. O sinal resultante é convertido em taxa de calor usando a equação (1),

$$\Delta Q = (T_s - T_r) / R_T \quad (1)$$

onde Q (J) é o calor, R_T (KJ^{-1}) é a resistência térmica, T_s e T_r (K), as temperaturas da amostra e da referência, respectivamente. A curva de DSC fornece a variação de entalpia em função do tempo ou temperatura (VIVANCO, 2003).

A técnica de DMTA envolve a aplicação de uma pequena tensão (ou deformação) oscilatória em um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a tensão (deformação) sofrida por este, sob uma variação de frequência ou de temperatura. Obtém-se, através desta técnica, nos seus módulos de medidas da tensão (ou da deformação), o chamado comportamento dinâmico-mecânico de um material. Esta técnica é, na maioria dos casos, mais sensível para o estudo de transições vítreas do que o DSC, e pode, também, ser usada para medir transições termodinâmicas de primeira ordem (fusão, cristalização). Finalmente, a técnica de TMA mede o coeficiente de expansividade térmica e a variação de volume de uma amostra, em função da temperatura (YAMAKI *et al.*, 2002).

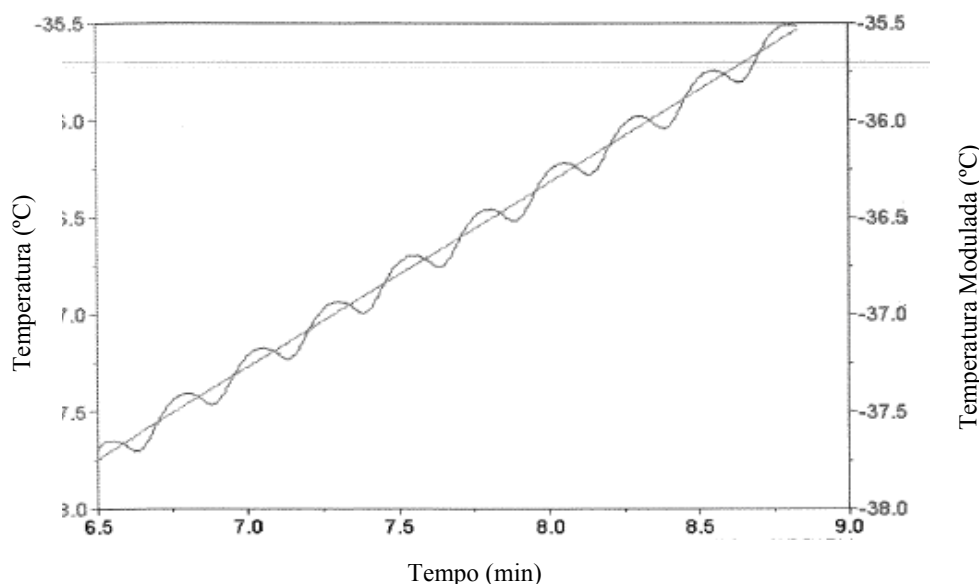
Como já mencionado, a adição de água e/ou outro plastificante apresenta marcado efeito depressivo sobre a T_g , por facilitar a mobilidade através da redução das forças intermoleculares de coesão na estrutura do sistema e também aumentar o volume livre entre as cadeias (GARCIA *et al.*, 2000a; GONTARD *et al.*, 1993; LOURDIN *et al.*, 1998).

O conhecimento da T_g dos filmes ajuda na escolha das melhores condições de armazenamento dos mesmos, uma vez que as propriedades mecânicas e de barreira dos polímeros sofrem grande influência. A permeação a gases e ao vapor de água é maior acima da T_g , onde as cadeias de polímeros estão em maior movimento, como também os filmes apresentam maior flexibilidade (BERTAN, 2003; ROSS, 1995).

2.5.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura com Temperatura Modulada

Uma extensão da técnica convencional de DSC foi introduzida em 1993 por Reading em conjunto com TA Instruments: a calorimetria diferencial de varredura com temperatura modulada (TMDSC). O equipamento desenvolvido permite a decomposição do sinal de fluxo de calor total em contribuições reversíveis e não reversíveis, dando lugar a um estudo mais detalhado de sistemas complexos como, por exemplo, os alimentos em geral, enquanto que em um DSC convencional o sinal da taxa de calor representa a soma dos dois tipos de processos (READING *et al.*, 1994; SIMON, 2001).

Na TMDSC, ao invés de se trabalhar com taxas de aquecimento e resfriamento constantes, uma perturbação do tipo senoidal é aplicada à taxa de aquecimento, como no exemplo mostrado na Figura 1, o que possibilita a obtenção de informação complementar. Neste caso, a modulação na temperatura é a combinação de uma rampa de aquecimento linear com uma oscilação senoidal, com amplitude e frequência definidas. Como resultado desta combinação, tem-se uma taxa de aquecimento modulada, onde é possível distinguir porções nos ciclos relativos a resfriamento e aquecimento, embora a resultante seja sempre o aquecimento (JONES *et al.*, 1997; SIMON, 2001).



Fonte: Simon (2001).

Figura 1 – Perfil típico da temperatura modulada. A linha indica a taxa de aquecimento linear.

A TMDSC separa o fluxo de calor em dois sinais; o primeiro representa a componente de fluxo de calor em fase com a temperatura modulada, sendo designada como componente da capacidade calorífica ou fluxo de calor reversível. O segundo, fora de fase com a temperatura modulada, é dependente somente da temperatura e do tempo e está associado ao fator cinético de fluxo de calor, sendo designado, portanto, como fluxo de calor irreversível (SIMON, 2001; VIVANCO, 2003).

No TMDSC, o fluxo de calor do DSC é chamado de Fluxo de Calor Total, o componente de capacidade térmica é o Fluxo de Calor Reversível, e o componente cinético é

o Fluxo de Calor Não-reversível. O sinal do Fluxo de Calor Total contém a soma de todas as transições térmicas. O sinal Reversível contém transição vítrea e transições de fusão, enquanto o Fluxo de Calor Não-reversível contém eventos cinéticos como volatilização, fusão e decomposição (SIMON, 2001).

O TMDSC provê informações únicas, superando a maioria das limitações do DSC. Entre as vantagens da técnica estão: (1) interpretação mais clara por definir um evento térmico reversível (transição vítrea) ou não-reversível (perda de materiais voláteis); (2) revelação de transições escondidas por sobreposição de processos; (3) melhora na resolução para transições de segunda ordem por tornar mudanças na capacidade térmica fáceis de detectar em baixas taxas de aquecimento; (4) melhora no limite de detecção para mudanças na capacidade térmica e (5) detecção de comportamento metaestável (CANEVAROLO-JR, 2004; READING *et al.*, 1994).

2.5.3 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos biofilmes são características importantes para sua utilização como embalagem, devido ao manuseio a que estão sujeitos os produtos durante a distribuição e comercialização. Biofilmes devem ser resistentes à ruptura e abrasão, para que possam reforçar a estrutura do produto e facilitar o seu manejo e devem ser flexíveis, para que possam se adaptar às possíveis deformações sem se romper (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

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. Em baixas umidades relativas, os biofilmes tornam-se quebradiços, enquanto que em umidades relativas elevadas os mesmos são flexíveis, porém frágeis (LAWTON, 1996). Neste caso, a água atua como plastificante, aumentando a mobilidade polimérica, o que leva ao decréscimo das interações intermoleculares, ocasionando, portanto, a redução na força necessária para romper o filme e também, o aumento da elongação (FORSSELL *et al.*, 1999).

A adição de outros plastificantes na formulação também mostra marcada influência nas propriedades mecânicas. Este fenômeno está relacionado tanto ao efeito de diminuição das interações entre as cadeias, o qual leva ao aumento da mobilidade, produzindo

materiais flexíveis, como também pela capacidade do plastificante em reduzir a T_g do sistema (vanSOEST & VLIEGENTHART, 1997).

Acima da T_g (estado elastomérico) as cadeias têm maior mobilidade originando filmes com flexibilidade aumentada (LOURDIN *et al.*, 1998). No estado vítreo, onde a mobilidade polimérica é limitada, os materiais se tornam rígidos e quebradiços. Neste estado, os filmes apresentam resistência e elasticidade elevadas e baixa extensibilidade (vanSOEST & VLIEGENTHART, 1997).

Essas propriedades são avaliadas por testes de perfuração e tração. Os testes de perfuração medem a força e a deformação na perfuração dos filmes. Entretanto, os testes de tração são os mais frequentemente relatados na literatura. As propriedades de tração expressam a resistência do material ao alongamento, ou mesmo ao rompimento, quando submetido à tração (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

2.5.4 Propriedades de Sorção (Isotermas)

Quando um material biológico é exposto a certa umidade, ele perde ou ganha água para ajustar sua umidade a uma condição de equilíbrio com o ambiente. Isto ocorre quando a pressão de vapor d'água na superfície do material se iguala à pressão de vapor d'água do ar que o envolve (CRUZ, 2000).

As isotermas de sorção representam uma relação de equilíbrio entre o conteúdo de umidade e a atividade de água (a_w) à temperatura e pressão constantes.

Vários modelos matemáticos têm sido propostos para descrever as isotermas dos materiais alimentícios. O modelo BET (Brunauer, Emmett and Teller) fornece o valor da monocamada (m_0), o qual é importante por sua relação com a deterioração física e química dos alimentos desidratados. Este modelo é efetivo para estimar a quantidade de água interagida aos sítios polares específicos de alimentos desidratados, uma vez que cobre a faixa de a_w entre 0,05 e 0,45 (GENNADIOS, 2002; TIMMERMANN *et al.*, 2001).

Recentemente, o modelo mais utilizado tem sido o de GAB (Guggenheim-Anderson-deBôer), que fornece não somente o valor da monocamada, mas também informação adicional relacionada ao calor de sorção de monocamada e multicamada. Este modelo apresenta três parâmetros, C , m_0 e k . A constante C está relacionada ao calor total de sorção da primeira camada. As constantes C e m_0 são similares em significado ao do modelo

de BET. O parâmetro k é um fator relacionado ao calor total de sorção da multicamada e melhora o ajuste do modelo de GAB (GENNADIOS, 2002). Esta equação tem sido mais utilizada, principalmente, por cobrir a isoterma em uma maior faixa de a_w (entre 0,05 a 0,9) (TIMMERMANN *et al.*, 2001; TIMMERMANN, 2003).

Outros modelos já bastante estudados são Chen, Day-Nelson, Haelsey, Hendersen, Iglesias-Chirife, Kuhn, Oewin e Smith (GENNADIOS, 2002).

As isotermas se dividem arbitrariamente em três zonas. A região I (a_w de 0 – 0,35) descreve a monocamada que se refere a uma capa uniforme de moléculas de água na superfície do substrato; nestas condições, a água não contribui para mobilidade do sistema e está fortemente ‘ligada’, com uma entalpia de vaporização consideravelmente maior que a da água pura. Seu caráter como solvente é nulo. Na região II (a_w entre 0,35 – 0,60), que representa a adsorção nas demais camadas após a monocamada, a água se encontra formando multicamadas, sua contribuição na mobilidade dos solutos é maior e apresenta capacidade como solvente. A entalpia de vaporização nesta faixa é um pouco maior que a entalpia de vaporização da água pura. Uma troca pequena no conteúdo de umidade do sistema ocasiona mudança importante na a_w . Na região III (a_w superior a 0,60), a água tem propriedade de solvente e se encontra praticamente livre. Nestas condições, o movimento de solutos é facilitado e as propriedades físicas se modificam de forma importante (CRUZ, 2000; ROCKLAND & STEWART, 1981).

Em plásticos obtidos a base de polímeros naturais, a importância na construção das isotermas está na predição de alterações que o material possa sofrer se condicionado em determinada umidade relativa. O conteúdo de água presente nos biofilmes sofre grande influência da umidade relativa do ambiente em que se encontra, em função do caráter hidrofílico dos componentes. Consequentemente, esta alteração acaba afetando as propriedades funcionais dos biofilmes, uma vez que maior conteúdo de água possibilita maior movimentação molecular e, portanto, diminuição da temperatura de transição vítrea, o que afeta a rigidez da estrutura dos filmes (MALI *et al.*, 2005b; MARTELLI, 2005).

2.5.5 Microestrutura

A análise morfológica é uma ferramenta importante para entender as propriedades dos filmes. Por exemplo, a presença de falhas pode afetar as propriedades mecânicas e de barreira do material.

Os métodos microscópicos podem ser divididos em duas categorias baseadas no meio usado para a formação da imagem. Na microscopia de luz (microscópios de luz polarizada, fluorescência, óptico de varredura, microscopia de força atômica e infravermelho de transformada de Fourier) as imagens são formadas a partir de comprimentos de ondas específicos de radiação eletromagnética. Nos métodos microscópicos “feixe de partícula”, as imagens são formadas por elétrons, raios-X ou ondas de som (DZIEZAK, 1988).

Várias são as vantagens em se utilizar um microscópio eletrônico em relação a um óptico. A principal delas é a resolução, definida como a menor distância entre dois pontos da amostra que podem ser visualizados como dois pontos distintos na imagem (DZIEZAK, 1988).

As diferentes técnicas de microscopia eletrônica estão baseadas nos diferentes sinais produzidos pela interação dos elétrons com a amostra. Em todos os tipos de microscópios, os elétrons primários, emitidos pela fonte, ao atingirem a amostra, produzem várias interações que podem ser analisados por detectores instalados na coluna do equipamento (CANEVAROLO-JR, 2004).

Entre os métodos eletrônicos, encontra-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). No caso particular da MEV, o princípio de operação baseia-se, fundamentalmente, na quantificação dos elétrons secundários emitidos por uma amostra, como resposta a uma excitação eletrônica incidente. Quando os elétrons primários alcançam a amostra, a interação destes com os átomos do material, dá origem a elétrons secundários. O número de elétrons secundários emitidos varia de acordo com a geometria e outras propriedades da amostra. Os elétrons secundários são coletados por um detector, produzindo a imagem (BARBAROTO, 2006).

O microscópio eletrônico de varredura é, sem dúvida, o microscópio eletrônico mais versátil. As imagens têm alta profundidade de foco, são tridimensionais e, portanto, mais fáceis de interpretar. A preparação de amostras e a obtenção de imagens são

relativamente simples, justificando ser hoje um dos equipamentos mais utilizados na pesquisa de materiais (CANEVAROLO-JR, 2004; DZIEZAK, 1998; ROSS, 1995).

2.5.6 Cristalinidade

Quando um cristal é irradiado com raios X, estes raios interagirão com os elétrons da rede cristalina e serão difratados formando distintos padrões característicos de estruturas cristalinas (THOMAZ & ATWELL, 1999).

Dependendo do tipo de amido, do plastificante, das condições de processamento, de armazenamento e do tempo, os filmes de amido podem sofrer recristalização (vanSOEST *et al.*, 1996a).

Esta cristalinidade dos biofilmes pode ser dividida em: (1) *cristalinidade residual*, que é a cristalinidade nativa tipo A, B ou C, encontrada nos biofilmes devido à fusão incompleta do amido durante o processamento e (2) *cristalinidade induzida pelo processamento* que é a cristalinidade tipo E_H ou V_H , que surge imediatamente após o processamento, sendo formada pela cristalização da amilose e, a cristalinidade tipo B, observada durante armazenagem, sendo atribuída à cristalização lenta da amilopectina (MEADOWS, 1998; vanSOEST *et al.*, 1996b).

A velocidade de secagem da solução filmogênica também é importante para o grau de cristalinidade dos filmes. Quando a secagem é lenta, o amido é plastificado pela água por tempo maior. Esse tempo aumentado prolonga também a mobilidade das cadeias, aumentando a cristalinidade (RINDLAV-WESTLING *et al.*, 2002).

A cristalização dos filmes vai refletir nas propriedades funcionais dos mesmos. Mudanças na cristalinidade influenciam o comportamento mecânico dos materiais; a formação de cristais reforça a rede polimérica, proporcionando um aumento no módulo de elasticidade e na resistência e uma diminuição na elongação dos filmes (vanSOEST *et al.*, 1996a). As propriedades de barreira também são afetadas pela cristalinidade. Em materiais cristalinos ou altamente empacotados, a sorção do permeante e sua dissolução na matriz polimérica é dificultada, uma vez que a permeação ocorre pelas zonas amorfas dos materiais (LAI & PADUA, 1998).

Em geral, filmes sem plastificante mostram maior cristalinidade que filmes contendo plastificantes, pois estes interferem, por impedimento estérico, com o alinhamento das cadeias poliméricas (GARCIA *et al.*, 2000b). Entretanto, altas quantidades de

plastificantes causam aumento na mobilidade das cadeias, permitindo um melhor alinhamento e podendo também resultar em aumento da cristalinidade. Ainda, devido à higroscopicidade do plastificante, o conteúdo de água geralmente aumenta, podendo levar ao aumento da velocidade de cristalização (GARCIA *et al.*, 2000b; RINDLAV-WESTLING *et al.*, 1998; vanSOEST & VLIEGENTHART, 1997).

2.6 VANTAGENS POTENCIAIS DOS FILMES DE AMIDO

O amido cresceu em interesse como um plástico biodegradável, principalmente por ser uma matéria-prima abundante na natureza, renovável e de baixo custo, além de apresentar muitas possibilidades de modificação química, física ou genética e originar filmes e revestimentos com boas propriedades mecânicas (CHANG *et al.*, 2000; LOURDIN *et al.*, 1995).

Não se tem a pretensão em substituir totalmente os materiais sintéticos por biofilmes de amido, entretanto estes podem apresentar vantagens em algumas aplicações específicas (MARZINOS *et al.*, 2002).

Dentre as possíveis aplicações, pode-se ressaltar o seu emprego como embalagem de frutos e hortaliças minimamente processados, principalmente por apresentarem permeabilidade seletiva aos gases CO₂ e O₂ (redução do O₂ e aumento do CO₂ na atmosfera interna), o que, pode ser promissor no controle da respiração de vegetais, aumentando a vida de prateleira dos produtos de uma maneira análoga as embalagens com atmosferas modificadas (CUQ *et al.*, 1998; KROCHTA *et al.*, 1994).

Existe evidência suficiente para estabelecer os efeitos benéficos de biofilmes de amido na produção agrícola: (1) melhora da retenção de sabor e cor; (2) aumento da estabilidade durante o transporte e armazenamento diminuindo a velocidade de respiração, (3) melhora da aparência e (4) redução da contaminação.

Também, a produção de biofilmes de amido tem despertado interesse pela sua habilidade em funcionar como suporte de substâncias ativas como antioxidantes e agentes antimicrobianos (CHERIAN *et al.*, 1995).

Estudos ainda são necessários para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água destes filmes. Entretanto, eles são sem dúvida uma alternativa para diminuir o impacto ambiental causado pela utilização de plásticos e também, uma forma de utilização de matérias-primas sustentáveis.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Produzir e caracterizar filmes e laminados plásticos biodegradáveis, a base de amido de aveia, com diferentes plastificantes.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o amido de aveia quanto às suas características químicas, reológicas, funcionais, térmicas e estruturais;
- Analisar o efeito da umidade de armazenagem nas propriedades mecânicas e de sorção de água dos filmes e laminados produzidos por *casting* e por extrusão, respectivamente;
- Avaliar o efeito da espessura dos filmes sobre as propriedades mecânicas, ópticas, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água;
- Caracterizar os filmes quanto à microestrutura e propriedades térmicas;
- Comparar os métodos laboratorial (*casting*) e piloto (extrusão) em relação aos efeitos nas características dos materiais plásticos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

A farinha de aveia foi fornecida pela Indústria SL Cereais e Alimentos Ltda. (Mauá da Serra - PR). Os plastificantes utilizados foram glicerol (VETEC P.A.), sorbitol (Nuclear P.A.), uréia (Synth P.A.) e sacarose (Synth P.A.). Todos os demais reagentes eram grau analítico.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Extração do Amido

O amido de aveia foi extraído a partir da farinha de aveia, de acordo com Lim *et al.* (1992), através da técnica de baixo cisalhamento a pH alcalino. Uma dispersão com aproximadamente 100 g de farinha de aveia e 300 mL de solução aquosa de NaOH 0,08M foi deixada em repouso, por 1 hora. Em seguida, foi centrifugada (HERAEUS modelo CRYOFUGE 6000i, Alemanha) (3500 rpm/ 10 min), descartando o sobrenadante e removendo, por raspagem, as camadas superiores (lipídios e proteínas) do precipitado. O amido precipitado foi ressuspendido em água destilada, repetindo-se a centrifugação e raspagem das camadas superiores, até que a dispersão apresentasse coloração branca. A dispersão foi passada em peneira de 325 mesh (0,044 mm) e o material retido foi descartado. Centrifugou-se novamente (3500 rpm / 10 min) a dispersão de amido, levando o precipitado para secar em estufa com circulação de ar (40 °C). Esse material seco foi moído e armazenado em sacos de polietileno.

4.2.2 Caracterização do Amido

4.2.2.1 Composição Química

A caracterização química do amido (umidade, proteínas e cinzas) foi realizada de acordo com os métodos oficiais da AACC (1990). Os lipídios foram determinados através de hidrólise ácida com ácido clorídrico, de acordo com metodologia descrita por Vasanthan & Hoover (1992).

O teor de amilose foi determinado de acordo com Jarvis & Walker (1993) e Landers *et al.* (1991). Foi realizado um desgorduramento prévio da amostra (metanol a frio), uma vez que a amilose complexada ao lipídio não apresenta afinidade pelo iodo. A extração se repetiu por três vezes e o precipitado foi levado para secar a 40 °C. Cem miligramas de amido (base seca) foram misturados com 1 mL de etanol a 95 % e 9 mL de NaOH 1N e deixados solubilizar, por 24 h, sob temperatura ambiente com agitação ocasional. Após solubilização, as amostras foram colocadas em um balão volumétrico (100 mL) e completado o volume com água destilada. Transferiu-se uma alíquota de 5 mL para outro balão de 100 mL, neutralizou-se com 1 mL de solução de ácido acético 1N, adicionou-se 2 mL de reagente de cor (0,2 g de iodo e 2 g de iodeto de potássio), completando o volume para 100 mL com água destilada. Foram feitas leituras das absorvâncias nos comprimentos de onda 504, 548, 560, 580, 620, 630, 700 e 720 nm.

4.2.2.2 Propriedades de Pasta

A propriedade de pasta do amido de aveia foi determinado em viscógrafo Brabender Pt 100 (Duisburg-Alemanha). Uma dispersão de 6 % de sólidos totais (bs) foi levada ao equipamento para aquecer de 30 a 95 °C a uma velocidade de 1,5 °C/min. A amostra foi mantida por 20 minutos a 95 °C e, em seguida, iniciou-se a etapa de resfriamento até 50 °C (1,5 °C / min). A velocidade de agitação foi mantida fixa (75 rpm) ao longo da análise.

4.2.2.3 Retrogradação do Gel

A capacidade de retrogradação do gel de amido de aveia foi determinada segundo metodologia descrita por Biliaderis (1982). Suspensões de amido de aveia, na concentração de 6 % de sólidos totais (base seca), foram aquecidas em viscógrafo Brabender Pt 100 (Duisburg-Alemanha) com um controle de aquecimento de 3 °C/min. Ao atingir a temperatura de 95 °C, as pastas foram pesadas em recipientes com tampas (3 cm de diâmetro x 5 cm de altura) previamente tarados e levados ao refrigerador. Foram registrados o peso dos potes nos tempos 1, 2, 4, 8, 11, 18, 20, 26, 28 e 30 dias e a perda de massa após a retirada de água por exsudação, foi registrada como porcentagem de retrogradação.

4.2.2.4 Propriedades Reológicas

4.2.2.4.1 Curvas de Fluxo

O comportamento viscosimétrico de suspensões de amido foi determinado como segue: preparou-se dispersões a 5 % (p/v) em base seca de sólidos totais e analisou-se em Reômetro TA Instruments, modelo AR 1000 (New Castle, EUA), por meio de um sistema de cone e placa, ângulo de 1°, diâmetro de 6 cm e um tamanho de amostra de 1 mL. A borda da placa foi selada com óleo mineral para evitar a evaporação da água durante o aquecimento. Realizou-se varreduras nas temperaturas de 25, 95 e 40 °C, com uma velocidade de aquecimento-resfriamento de 2,5 °C/min, sendo que as leituras foram realizadas somente no resfriamento a 40 °C.

4.2.2.4.2 Viscoelasticidade

O comportamento viscoelástico da suspensão de amido de aveia foi medido realizando provas oscilatórias em reômetro TA Instruments, modelo AR 1000 (New Castle,

EUA), empregando um sistema de cone e placa, ângulo de 4°, diâmetro de 6 cm, e um tamanho de amostra de 4 mL. Foi feita uma dispersão a 5 % (p/v) de sólidos totais (base seca) e realizadas varreduras de amplitude da deformação em um intervalo de 0,1 a 10 %, a uma frequência constante de 10 Hz, e uma velocidade de aquecimento-resfriamento de 2,5 °C/min, em um ciclo por etapas, a etapa 1 de aquecimento (25 a 90 °C), etapa 2 de cozimento (90 °C) e etapa 3 de resfriamento (90 a 25 °C), para determinar a região viscoelástica linear (RVL). As provas foram realizadas depois de se ter alcançado a temperatura correspondente a cada etapa. As varreduras de frequência foram realizadas em um intervalo de 0,1 a 10 Hz a uma deformação constante de 0,3 %, nas mesmas temperaturas mencionadas previamente. A borda da placa foi selada com óleo mineral para prevenir a evaporação da água durante o aquecimento. Determinaram-se os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') e a tangente do ângulo de defasagem ($\tan \delta$) por meio do programa Data Analysis (TA Instruments).

4.2.2.5 Propriedades Térmicas (DSC)

As propriedades térmicas do amido de aveia foram estudadas utilizando um Calorímetro Diferencial de Varredura (TA Instrument, modelo 2010, New Castle, USA) de acordo com o método proposto por Paredes-López *et al.* (1994). Pesou-se 2 mg de amostra (bs) dentro de uma cápsula de alumínio. Posteriormente, foram adicionados 7 μ L de água deionizada. A cápsula, selada hermeticamente, foi deixada em repouso por 30 minutos antes da análise. Como referência, foi utilizada uma cápsula de alumínio vazia. Transcorrido o tempo de repouso, a amostra foi submetida a um programa de aquecimento de 10 e 180 °C a uma velocidade de 10 °C/min. As temperaturas de início, de pico e final de gelatinização e as temperaturas de fusão do complexo amilose-lipídio e suas respectivas entalpias foram obtidas diretamente da análise do software TA Instruments OS/2 versão 2.1.

4.2.2.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros do amido foram registrados usando um espectrofotômetro Termo Nicolet NEXUS 470 – FTIR (USA). O amido, após ser seco em dessecador com cloreto de cálcio anidro por 2 semanas, foi misturado com KBr e comprimido a uma pressão elevada (~ 20 toneladas por polegada quadrada) para a formação das pastilhas. Estas foram levadas à câmara de leitura, onde se fez uma varredura na faixa média do infravermelho (4000 a 500 cm^{-1}) que corresponde a leitura dos materiais orgânicos, com resolução espectral de 4 cm^{-1} . Foram feitas 30 varreduras para cada espectro coletado e realizada a correção da linha de base.

4.2.3 Produção dos Filmes e Laminados

4.2.3.1 Escala Laboratorial

Os filmes foram produzidos com diferentes espessuras (80, 100 e 120 μm) e plastificantes (glicerol, sorbitol, uréia, sacarose e mistura equimolar de glicerol:sorbitol) segundo a técnica de *casting*, que consiste na desidratação de uma solução filmogênica aplicada a um suporte. As dispersões (2,7 % sólidos), contendo amido e plastificante, foram aquecidas até 80 °C (3 °C/min) e mantidas por 10 minutos, com agitação (75 rpm), utilizando um viscógrafo Brabender Pt 100 (Duisburg-Alemanha). As soluções filmogênicas foram espalhadas sobre uma placa de acrílico. O controle da espessura foi realizado através da relação entre a massa de solução e a área da placa. O material foi seco em estufa com circulação e renovação de ar a 60 °C e umidade relativa ambiente.

Todos os plastificantes escolhidos para produção dos filmes foram testados em ensaios preliminares, onde foram avaliadas as compatibilidades de cada um com o amido de aveia baseado na capacidade em formar filmes. Foi escolhido (análise visual) o nível mínimo de adição de cada plastificante necessário para formação de filmes homogêneos, flexíveis e sem rachaduras, uma vez que altas quantidades de plastificantes hidrofílicos têm

efeito pronunciado no aumento da permeabilidade e sorção de água dos filmes (MARTELLI *et al.*, 2006). As características e a concentração dos plastificantes utilizados neste trabalho podem ser visualizadas no Quadro 2.

Plastificante	Fórmula	Estrutura	Massa molar (g Mol ⁻¹)	Número de hidroxilas por mol	Teor adicionado	
					g/100g amido	Mol/100g amido
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	linear	92	3	20,0	0,217
Sorbitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	linear	182	6	25,0	0,137
Uréia	CO(NH ₂) ₂	linear	60	0	16,0	0,267
Sacarose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	anel	342	8	55,5	0,162
Glicerol e Sorbitol (1:1)	-	linear	-	-	23,0	0,188

Quadro 2 – Características e concentração dos plastificantes.

A partir das análises mecânicas dos filmes produzidos por *casting*, foram escolhidos três plastificantes (glicerol, uréia e sorbitol) para produção dos laminados em escala piloto (por extrusão), sendo que o critério utilizado na escolha dos plastificantes foi por eliminação dos que apresentaram propriedades insatisfatórias: filmes sem plastificantes foram muito quebradiços, filmes com sacarose exibiram alta instabilidade diante às condições de armazenagem e, como os filmes contendo a combinação de glicerol:sorbitol, em muitos casos, não diferiram dos filmes com os componentes isolados, optou-se também por sua exclusão.

4.2.3.2 Escala Piloto

Os laminados foram produzidos através de duas passagens pelo extrusor. Na primeira passagem, o amido e o plastificante (20 % de glicerol, 25 % de sorbitol ou 16 % de uréia) foram misturados e condicionados com água para alcançar 20 % de umidade. O material foi deixado em repouso a 4 °C por 24 h antes da extrusão. Utilizou-se extrusor monorosca (BEUTELSPACHER S.A. de C.V., México) com 9 mm de diâmetro do canhão e matriz de 1 mm de diâmetro, razão L/D de 24,1, rotação do parafuso de 80 rpm e 4 zonas de

temperaturas (50, 110, 110, 80 °C) para obtenção dos peletes. Estes foram cortados e re-extrusados, para obtenção dos laminados, em extrusor monorosca (BEUTELSPACHER S.A. de C.V.) com 30 mm de diâmetro, razão L/D 24,1 e matriz retangular para filmes de 200 mm de largura x 1 mm de espessura, e com temperaturas que variaram dependendo do tipo de plastificante (Quadro 3). O perfil de temperatura para cada formulação foi definido em função das necessidades para possibilitar a obtenção de materiais homogêneos e sem bolhas. Após saírem do extrusor os materiais passaram por uma calandra de quatro rolos (BEUTELSPACHER S.A. de C.V., México) para dar o acabamento superficial final.

As espessuras finais foram em média 684 μm para os laminados com glicerol, 1001 μm para os laminados contendo sorbitol e de 1216 μm para os laminados com uréia.

Plastificante	Zona 1 (°C)	Zona 2 (°C)	Zona 3 (°C)	Zona 4 (°C)
Glicerol	70	125	125	125
Sorbitol	70	110	115	110
Uréia	80	115	115	90

Quadro 3 – Temperaturas das zonas do extrusor para processamento dos laminados.

4.2.4 Caracterização dos Filmes e Laminados

Filmes produzidos por *casting* foram caracterizados quanto à opacidade, solubilidade em água, isoterma e cinética de sorção de água, permeabilidade ao vapor de água, propriedades mecânicas, propriedades térmicas, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica. Laminados produzidos por extrusão somente não foram avaliados quanto à opacidade e microeletrografia.

4.2.4.1 Espessura

A espessura dos materiais foi determinada em dez pontos diferentes utilizando um micrômetro manual MITUTOYO (São Paulo, Brasil) com precisão de $\pm 1 \mu\text{m}$. As medidas foram realizadas a pelo menos 6,0 mm da borda.

4.2.4.2 Opacidade Aparente

A opacidade aparente dos filmes foi determinada empregando-se metodologia descrita por Gontard *et al.* (1992). Os filmes foram cortados em retângulos e colocados dentro da cubeta espectrofotométrica, de modo a permanecer posicionado perpendicularmente à direção do feixe de luz. O espectro de absorvância, na região do visível (400-800 nm), foi registrado em cada amostra, usando um espectrofotômetro GBC Visible Spectrometer (Cintra 20, Austrália). O espectro foi calibrado com a cubeta sem amostra como 100 % de transmitância. As medidas foram realizadas em quadruplicatas. A opacidade do filme foi definida como a área sob a curva determinada por integração. A opacidade foi expressa em Absorvância vs nanômetro (A.nm).

4.2.4.3 Solubilidade

Porções dos filmes e dos laminados, de dimensões aproximadas de 2 cm x 3 cm foram secos a 40 °C, por 7 dias, e armazenados em dessecador com cloreto de cálcio durante 10 dias. Após este tempo, as amostras foram pesadas e submergidas em água (25 °C) por 24 h. Depois de descartada a fase líquida, os pesa-filtros foram levados à estufa (105 °C) por 24 h. O percentual de solubilidade dos materiais foi determinado como porcentagem de matéria seca solubilizada (GONTARD *et al.*, 1992).

4.2.4.4 Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção foram determinadas de acordo com procedimentos descritos por Spiess & Wolf (1983). Meios com umidades relativas constantes foram estabelecidos usando soluções saturadas de sais dentro de dessecadores. Os sais (LiCl, MgCl₂, NaBr, NaCl, BaCl₂) cobriram uma faixa de atividade de água de 0,11 a 0,90. As amostras foram cortadas (0,5 cm x 0,5 cm) e deixadas por 20 dias em dessecador com cloreto de cálcio anidro. Em seguida, foram pesadas (aproximadamente 0,5 g) e condicionadas em dessecadores com as soluções salinas. Os dessecadores foram armazenados em BOD a 25 °C por 10 dias. O conteúdo de umidade no equilíbrio foi calculado a partir do aumento de massa da amostra seca após equilíbrio a dada umidade relativa. O resultado foi reportado como grama de água sorvida/100 g de filme seco. Os testes foram realizados em quadruplicata.

Utilizou-se os modelos de GAB ($M = m_0 C K a_w / (1 - K a_w) (1 - K a_w + C K a_w)$) e de BET ($M = m_0 C a_w / (1 + C a_w) + (m_0 a_w / (1 - a_w))$) para modelagem dos dados dos filmes e dos laminados, respectivamente, onde M é o conteúdo de umidade no equilíbrio à atividade de água (a_w), m_0 é o valor da monocamada (g água/ g sólidos) e C e K são constantes.

4.2.4.5 Cinética de Sorção

As curvas de cinética de sorção de umidade foram determinadas de acordo com metodologia descrita por Mali *et al.* (2005b). Os materiais cortados em pedaços pequenos (aproximadamente 0,5 cm x 0,5 cm) foram deixados por 20 dias em dessecador com cloreto de cálcio anidro e depois condicionados em dessecadores apresentando soluções saturadas referentes às umidades relativas de 11, 32, 57, 76 e 90 %. Os pesos foram medidos a cada hora e o conteúdo de umidade foi determinado pela secagem em estufa a 105 °C. Os dados de sorção de umidade foram ajustados de acordo com o modelo matemático sugerido por Peleg (1988): $M(t) = m_0 + (t / (k_1 + k_2 t))$, onde M_t é a umidade após o tempo, m_0 é o conteúdo de umidade inicial, k_1 é a constante de velocidade de Peleg (h / (g água / g sólidos)) e k_2 é a constante de capacidade de Peleg (g água / g sólidos). Todos os testes foram conduzidos em triplicata.

4.2.4.6 Permeabilidade ao Vapor de Água

A permeabilidade ao vapor de água ($\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$) foi determinada gravimetricamente de acordo com o método ASTM E96-95 (1996). As amostras (60 mm de diâmetro) foram seladas com parafina em células de permeação de alumínio, contendo cloreto de cálcio anidro. A selagem foi feita para garantir que toda migração ocorresse através do filme. As células foram acondicionadas em dessecadores com umidade relativa de 75 % (solução saturada de NaCl) em BOD a 25 °C. Pesagens foram realizadas a cada hora durante 24 horas. Mudanças no peso da célula de permeação foram registradas e o ganho de peso (g) foi graficado em função do tempo (s) e, da reta obtida por regressão linear, foi determinado o coeficiente angular e calculada a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TVA) (Equação 2):

$$TVA = \frac{g}{t \cdot A} \quad (2)$$

onde, g/t é o coeficiente angular da reta (regressão linear), A é a área de permeação (m^2). Em seguida, a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi calculada utilizando-se a Equação 3:

$$PVA = \frac{TVA \cdot x}{\Delta P} \quad (3)$$

onde, x é a espessura média do filme/laminado, ΔP é a diferença de pressão de vapor do ambiente contendo cloreto de cálcio anidro (0 % de UR) e solução saturada de NaCl (75 % de UR).

4.2.4.7 Propriedades Mecânicas

4.2.4.7.1 Testes de Tração

As propriedades de tração foram determinadas em analisador de textura TA-TX2i (Stable Micro Systems, Inglaterra), utilizando a norma ASTM D882-91 (1996) para filmes produzidos por *casting* e ASTM D638M-93 (1993) para os laminados produzidos por extrusão. A diferença de metodologia é em consequência da espessura dos materiais. As dimensões das amostras, a distância inicial entre as garras e a velocidade de tração nas análises podem ser vistas na Quadro 4.

Método de Produção	Norma ASTM	Dimensão da amostra comprimento x largura (mm)	Distância inicial entre as garras (mm)	Velocidade de tração (mm/s)
<i>Casting</i>	D882-91	100 x 25	50	0,8
Extrusão	D638M-93	ver figura 1 da norma ^a	150	0,8

^a = formato de halteres

Quadro 4 – Dimensão das amostras, distância inicial entre as garras e velocidade de tração.

Os parâmetros determinados foram resistência à tração na ruptura (MPa), porcentagem de alongamento (%) e módulo de Young (MPa). Os materiais foram condicionados em diferentes umidades relativas (11, 57, 76 e 90 %) por 48 h a 25 °C antes das análises. Os testes foram realizados com no mínimo 25 corpos-de-prova para cada condição.

A resistência à tração na ruptura foi calculada usando a equação $\sigma = F/A$, onde σ é a força de tração (MPa), F é a força (N) na ruptura e A é a área inicial (m²). A porcentagem de alongação foi calculada dividindo a alongação à ruptura pelo tamanho inicial do filme e multiplicando por 100. O módulo de elasticidade (MPa) foi calculado através da tangente da porção linear da curva tração *x* deformação.

4.2.4.7.2 Testes de Perfuração

Foram determinadas a força (N) e o deslocamento (mm) na perfuração utilizando um analisador de textura TA-TX2i Stable Micro Systems (Inglaterra). As amostras foram cortadas em formato quadrangular apresentando 40 mm de lado e fixadas sobre a base do equipamento com o auxílio de uma fita adesiva (3M Scotch). O centro da base apresentava uma abertura de 20 mm de diâmetro. Um probe cilíndrico (SMS P/5) de 5 mm de diâmetro foi usado para perfurar o material a uma velocidade de 0,8 mm/s. A força na ruptura e o deslocamento foram obtidos diretamente da curva força vs deslocamento. Os materiais foram equilibrados em diferentes umidades relativas (11, 57, 76 e 90 %) por 48 h a 25 °C antes das análises. Os testes foram realizados com no mínimo 25 corpos-de-prova para cada condição.

4.2.4.8 Propriedades Térmicas (TMDSC)

Os filmes foram analisados em TMDSC (Temperature Modulated Differential Scanning Calorimeter) Q100 TA Instruments (TA Instruments, New Castle, USA) usando atmosfera de N₂. O fluxo de calor e a temperatura foram calibrados com índio ($T_{\text{(fusão)}} = 156,6 \text{ °C}$ e $\Delta H_{\text{(fusão)}} = 28,71 \text{ J/g}$). Amostras de 1-2,5 mg, equilibradas por duas semanas a 64 % de UR, foram pesadas em cápsulas de alumínio e seladas hermeticamente; uma cápsula vazia foi usada como referência. As amostras foram analisadas entre - 40 e 150 °C, a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. A amplitude de modulação usada foi $\pm 0,500 \text{ °C}$, com um período de tempo de 40 segundos. Após a análise, as cápsulas foram perfuradas e secas até peso constante, a 105 °C, para se ter o peso seco das amostras. A T_g foi calculada como o ponto de inflexão da linha de base, causada pela descontinuidade do calor específico da amostra. Todas as medidas foram realizadas no mínimo em duplicata, sendo reportadas as médias.

Os laminados, condicionados por 2 semanas sob UR de 64 %, foram analisados em DSC convencional (modelo 2010, TA Instrument, New Castle, USA) entre 10 a 180 °C, com rampa de temperatura de 10 °C/min.

4.2.4.9 Difração de Raios X

Os ensaios de difração de raios X foram realizados em um difratômetro RYGAKU, modelo 2100 (Países Baixos), empregando-se radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,543 \text{ \AA}$), voltagem de 30 kV e corrente de 16 mA, com análises feitas entre $2\theta = 5^\circ$ e $2\theta = 50^\circ$. As amostras foram condicionadas por uma semana sob UR de 64 % antes da análise. A cristalinidade relativa (%) foi calculada dividindo-se a área da região cristalina pela área total do difratograma e multiplicando por 100.

4.2.4.10 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram registrados conforme metodologia descrita em 4.2.2.6. Entretanto antes de serem misturados com KBr, os materiais foram secos em dessecador com cloreto de cálcio anidro por 20 dias e triturados em um gral para facilitar a homogeneização com o sal inorgânico.

4.2.4.11 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio eletrônico JEOL JSM 6360 (Japão). Pequenas porções das amostras foram montadas sobre lâminas de bronze usando uma fita duplo-adesiva, revestidas com uma capa de ouro (40 – 50 nm de espessura) e analisadas, utilizando-se um acelerador de voltagem de 10 kV.

4.3 Análise Estatística

As médias, o desvio padrão, o coeficiente de variação e a análise de variância (ANOVA) foram obtidos utilizando o programa STATISTICA versão 5.0 (Statsoft, Oklahoma). Diferenças significativas ($p \leq 0,05$) foram determinadas usando o teste de Tukey.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE AVEIA

5.1.1 Composição Química

A composição química do amido de aveia pode ser visualizada na Tabela 1. O amido de aveia apresentou 1,36 % de lipídios, o que está de acordo com resultados de Wang & White (1994b) e Zhou *et al.* (1998). Conforme citado anteriormente, o amido de aveia, em contraste com o de outras fontes botânicas (milho 0,29 %; inhame 0,27 % e mandioca, 0,28 %, MALI *et al.*, 2006), apresenta maior teor de lipídios. A maioria destes lipídios está presente no grânulo como complexo de inclusão com a amilose (WANG & WHITE, 1994b). Este teor lipídico pode ser um diferencial na produção de filmes, uma vez que poderia diminuir a hidrofiliabilidade do sistema, resultando em materiais mais estáveis frente às diferentes condições de umidade ambiental.

Tabela 1 – Composição química do amido de aveia.

Componente	Teor (%) ^a
Umidade	10,71 ±0,06
Proteínas	0,41 ±0,02
Lipídios ^b	1,36 ± 0,18
Cinzas	0,32 ± 0,01

^a base seca

^b hidrólise ácida

O amido de aveia apresentou 0,41 % de proteína. Shamekh *et al.* (1994) reportaram valores de 0,28 a 0,39 %, para diferentes variedades de aveia. De acordo com MacArthur & D'Appolonia (1979), pequenas quantidades de proteínas no amido são resultantes residuais da fração que está intimamente aderida à superfície do grânulo.

Em geral, cinzas estão presentes nos grânulos em quantidades muito pequenas, com conteúdo tipicamente menor que 0,5 % e que varia dependendo da fonte botânica, práticas agrônômicas e procedimentos de moagem (FLORES, 2005).

5.1.2 Teor de Amilose

O amido de aveia apresentou 32,23 % de amilose, o que está próximo ao teor reportado por Shamekh *et al.* (1994), de 29,9 %. Entretanto, Wang & White (1994b) reportaram teor menor (24 %) e isto se deve provavelmente à eficiência do desengorduramento da amostra, uma vez que os autores utilizaram solvente diferente do que o usado no presente trabalho. Também ocorrem diferenças em função das variedades e dos métodos de determinação empregados.

A aveia apresentou maior teor de amilose que quinoa (7,1 %, TANG *et al.* (2002)), milho (28 %, CHUNG & LAI (2005)) e cevada (29,2 %, TANG *et al.* (2002)).

A aplicação do amido na produção de filmes baseia-se, principalmente, nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose e na sua capacidade em formar filmes (LOURDIN *et al.*, 1995). Portanto, este alto teor de amilose do amido da aveia pode ser relevante para a produção de filmes mais resistentes, uma vez que a amilose é a fração responsável pela formação de filmes mecanicamente fortes (MYLLARINEN *et al.*, 2002). Alves *et al.* (2007) verificaram que com o aumento do teor de amilose de 6,3 para 25 g/100 g de amido de mandioca, houve aumento na resistência dos filmes de 2,2 para 7,0 MPa.

Lourdín *et al.* (1995), estudando as propriedades mecânicas de filmes com diferentes teores de amilose, verificaram que a alongação também foi aumentada com o aumento da quantidade de amilose.

5.1.3 Propriedade de Pasta

A propriedade de pasta do amido de aveia pode ser vista na Tabela 2. Na mesma tabela encontram-se, também, os resultados apresentados por outros autores.

Quando se alcançou o estágio de cozimento da pasta (95 °C), foi observada uma diminuição na viscosidade. Esta diminuição pode estar associada à perda da estrutura granular (SOPADE *et al.*, 2004a). Wang & White (1994c) também verificaram este comportamento, embora de maneira mais acentuada (redução de 190 para 80 UB). Após 30 minutos a 95 °C, a consistência da pasta fornece uma estimativa da estabilidade ou resistência à desintegração como um resultado do aquecimento e agitação. Nestas condições, o amido de aveia mostrou boa estabilidade, com uma redução de apenas 20 UB no final do tempo estabelecido.

No estágio de resfriamento a 50 °C, foi observado um grande aumento na viscosidade (de 100 para 440 UB), sendo atribuído à reassociação das cadeias do amido, isto é, à retrogradação.

Tabela 2 – Propriedade de pasta do amido de aveia.

Temperatura de Pasta (°C)	Viscosidade Máxima (UB)	Viscosidade a 95 °C (UB)	Viscosidade após 30 min a 95 °C (UB)	Viscosidade a 50 °C (UB)	Referência
81,7	150	120	100	440	Presente Trabalho
89,5	190	80	170	410	Whang & White (1994c) ^a
92	155	130	145	350	Whang & White (1994c) ^b
95,7	-	139	112,5	445	Hoover & Senanayake (1996) ^c
94,7	-	162,5	117,5	490	Hoover & Senanayake (1996) ^d

^a = variedade E77; ^b = variedade Dal; ^c = variedade NO 753-2; ^d = variedade AC Stewart.

Wang & White (1994c) verificaram que amidos de aveia (6 % de concentração de sólidos em base seca) apresentaram maior temperatura de pasta (89,5 – 93 °C) que amidos de milho (83,6 – 86,8 °C). De acordo com os autores, essa diferença pode ser atribuída à maior quantidade de lipídio no amido de aveia. Entretanto, isto não foi observado neste trabalho, onde a temperatura de pasta foi 81,7 °C.

Wang & White (1994c) também verificaram maior viscosidade no resfriamento para amido de aveia que para amido de milho. Geralmente maior viscosidade está relacionada à maior retrogradação. Entretanto, Vasanthan & Hoover (1992) explicaram que os valores de *setback* (diferença entre as viscosidades a 50 °C e após 30 minutos a 95 °C) refletem o grau de imobilização da água ao redor dos centros carregados dos componentes amiláceos (livres ou complexados com lipídios), e não somente a retrogradação da pasta. Esta associação de moléculas de água com estes centros carregados poderia diminuir a concentração efetiva de água na fase contínua, resultando em aumento na viscosidade durante o ciclo de resfriamento. Relataram, ainda, que entre os amidos nativos, a extensão de imobilização da água pode ser maior em amidos de aveia, devido à presença de mais centros carregados (dos lipídios) na fase contínua.

Comportamento contrário foi observado por Hernández-Uribe *et al.* (2004) estudando amido de milho. Os autores encontraram viscosidade máxima de 350 UB e 550 UB no final do resfriamento para uma dispersão de 5 % de amido, sendo valores superiores aos reportados no presente trabalho.

MacArthur & D'Appolonia (1979), estudando três variedades de aveia, encontraram temperatura de pasta de 81 a 83,5 °C, similares às reportadas neste trabalho. Entretanto, reportaram valores de viscosidade máxima (760 a 855 UB) e viscosidade no resfriamento a 50 °C (870 a 1130 UB) muito superiores aos encontrados por nós. Estas diferenças podem estar relacionadas às diferentes variedades de aveia, como também, ao processo de extração do amido. Hoover & Senanayake (1996) relataram que a quantidade de componente lixiviado, o teor de lipídio amiláceo e a magnitude das forças de interação dentro do grânulo também podem originar tais variações.

5.1.4 Retrogradação

A retrogradação do amido de aveia foi acompanhada durante 30 dias a 4 °C. Pela análise da Figura 2, observa-se que o amido de aveia apresenta baixa capacidade retrogradante (9,19 % de perda de massa após 30 dias de armazenagem), comparada à de outras fontes botânicas, como inhame e milho, as quais mostraram 45,5 e 11,5 % de perda de massa, respectivamente, após armazenagem por 7 dias a 4 °C (KARAM, 2003).

Nossos resultados também foram menores que os reportados por ZHOU *et al.* (1998). Esses autores encontraram 32 % de retrogradação para o amido de aveia, após 28 dias de armazenagem a 4 °C, sendo que não foi reportado a concentração de amido utilizada.

Embora o amido de aveia apresente maior teor de amilose (32,23 %) que milho (25 %), mandioca (19 %) (MALI *et al.*, 2006), batata (22 %) e trigo (24 %) (FENNEMA, 1993), sua baixa retrogradação pode ser devida à presença dos lipídios que, por impedimento estérico, dificultariam a reaproximação das cadeias poliméricas.

Ahamede *et al.* (1996) verificaram grande estabilidade diante os ciclos de congelamento-descongelamento para o amido de quinoa. Em nove ciclos, foi observada uma sinérese de 12 %. Entretanto, é importante ressaltar que este amido apresenta baixo teor de amilose (8-10 %), justificando este valor.

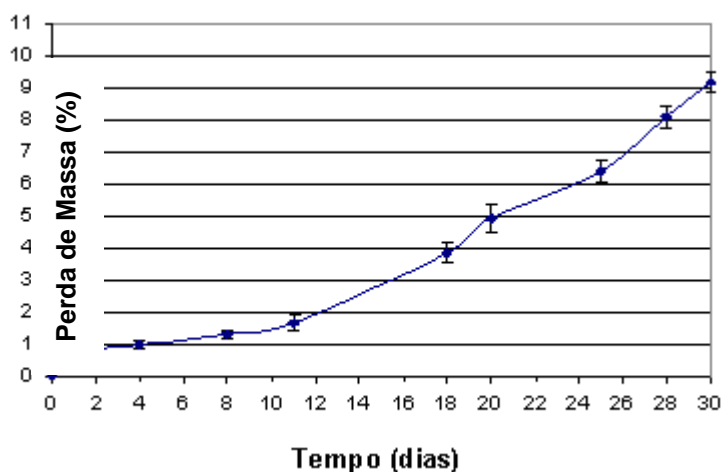


Figura 2 – Perda de massa (%) do gel de amido de aveia.

Doublier *et al.* (1987) confirmaram a ação do lipídio na diminuição da capacidade retrogradante do amido de aveia, através da extração destes materiais do amido. Os autores verificaram que, após isso, o gel retrogradou rapidamente, quando armazenado a 4 °C por 48 h. No amido nativo, nenhuma sinérese foi observada nestas condições.

Também, o tamanho das cadeias de amilopectina influencia a retrogradação; quanto maior o comprimento das cadeias, maior a tendência a retrogradar (PARKER & RING, 2001). Wang & White (1994a) reportaram que a amilopectina da aveia apresenta ramificações curtas.

Estudos com DSC (calorimetria diferencial de varredura) também já mostraram que géis de amido de aveia são menos susceptíveis à retrogradação durante

armazenagem que os de milho e cevada (SHAMEKH *et al.*, 1994; WANG & WHITE, 1994c). As endotermas da retrogradação de amidos de trigo, batata e lentilha apareceram após três dias de armazenagem, enquanto que para o amido de aveia o tempo correspondente foi de quinze dias (HOOVER *et al.*, 1994). Também, a função antiretrogradante dos lipídios já foi comprovada por esta metodologia, onde foi visto que a entalpia de transição de amilopectina recristalizada diminui na presença de lipídios (BILIADERIS, 1992).

Esta característica de baixa retrogradação do amido de aveia pode ser benéfica para a produção dos filmes, sugerindo que sua aplicação pode auxiliar no retardo do envelhecimento dos mesmos.

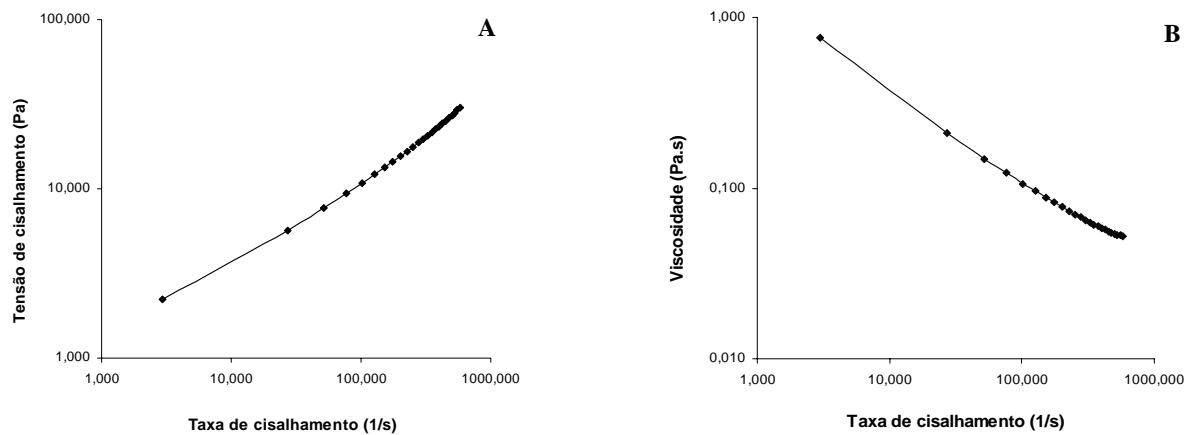
5.1.5 Propriedades Reológicas

5.1.5.1 Curvas de Fluxo

Por meio da aplicação de relações matemáticas como a Lei da Potência, determinou-se o comportamento do amido como fluido, sendo que a curva de fluxo do amido de aveia pode ser vista na Figura 3 e os parâmetros do modelo ajustado na Tabela 3.

O comportamento da suspensão de amido a 25 °C (dados não mostrados) indicou que, nesta temperatura, o fluido ainda é uma dispersão de sólidos, com pontos dispersos e, por isso, não foram considerados. Este mesmo comportamento também foi observado em outro trabalho (DELLA-VALLE, 2005). A 90 °C, a não homogeneidade no intumescimento dos grânulos resultou em variabilidade dos pontos, sendo que, nesta temperatura, os dados também não foram considerados.

A 40 °C, no resfriamento, a pasta de amido de aveia apresentou uma dependência da velocidade de deformação, indicando um comportamento não Newtoniano. Ao aplicar o modelo da Lei da Potência, este comportamento foi confirmado, mostrando um tipo de fluido reofluidizante ($n < 1$) (Tabela 3).



(A) taxa de cisalhamento *versus* tensão de cisalhamento; (B) taxa de cisalhamento *versus* viscosidade aparente.

Figura 3 – Curva de fluxo de pastas de amido de aveia (5 % p/v) a 40 °C, no resfriamento.

Entretanto, este resultado não está de acordo com o reportado por Doublier *et al.* (1987) e Zhou *et al.* (1998). Para estes autores, pastas de amido de aveia apresentaram comportamento tixotrópico. Todavia, é importante ressaltar que para se obter experimentalmente o comportamento tixotrópico, é necessário realizar no mínimo duas determinações na mesma amostra, sendo que isto não foi feito no presente trabalho. Caso isto tivesse ocorrido, é bem provável que a tixotropia pudesse ter sido evidenciada. Somente uma amostra refluidizante pode apresentar tixotropia, o que depende das condições de análise.

Tabela 3 – Resultados viscosimétricos de pastas de amido de aveia (5 % p/v), a 40 °C, no resfriamento.

Parâmetro	Tipo de Fluido	R ²	n	k
Tensão de cisalhamento (τ) (Pa)	Reofluidizante	0,9917	0,5039	1,1156
Viscosidade aparente (η) (Pa.s)	Reofluidizante	0,9911	0,5049	1,1215

5.1.5.2 Viscoelasticidade

O comportamento viscoelástico do amido tem implicações no processamento (características de fluxo, requerimento de energia, transferência de calor e eficiências térmica e mecânica) a que este é submetido (SOPADE *et al.*, 2004a).

As varreduras de deformação e de frequência do amido de aveia podem ser vistas nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

A varredura de deformação é utilizada para observar o comportamento do material submetido a um aumento na deformação a uma temperatura e frequência constantes, com a finalidade de determinar os limites do comportamento viscoelástico da amostra, dado que na região viscoelástica linear (RVL) as propriedades reológicas não são dependentes da deformação ou do esforço (SOPAIDE *et al.*, 2004a). Na Figura 4, observa-se que para o amido de aveia foi obtido a RVL entre 0,1 e 0,5 % de deformação. Portanto, optou-se em utilizar um valor de 0,3 % de deformação para as varreduras de frequência.

Por ser uma dispersão diluída, os dados a 25 °C, antes do aquecimento, para a varredura de frequência não foram considerados. Apenas os dados a 90 °C e 25 °C (no resfriamento) foram estudados.

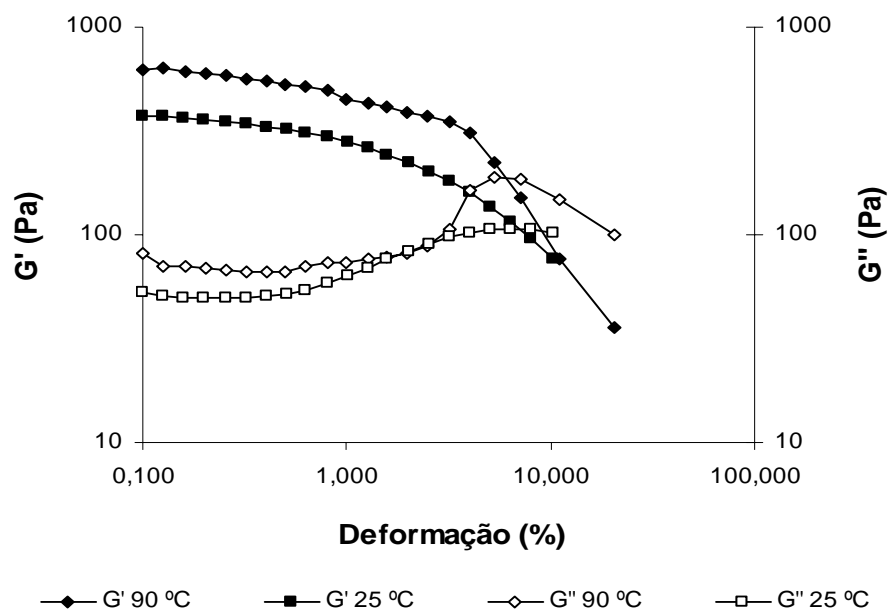


Figura 4 – Varredura de deformação de pastas de amido de aveia (5 % p/v).

A 90 °C (Figura 5), temperatura onde se tem o inchamento dos grânulos e assim o desordenamento dos mesmos, o amido de aveia mostrou maior valor do módulo de armazenagem ou elástico (G'). Este comportamento é típico para gel de amido; o módulo elástico (G') é maior que o módulo viscoso (G''), onde ocorre uma resposta assemelhada, predominantemente, a um sólido (SOPAIDE *et al.*, 2004a).

O mesmo foi observado após o resfriamento, a 25 °C. Durante esta etapa, observou-se o comportamento dos módulos no que se chama maturação do gel. Houve um aumento numérico dos valores dos módulos, o que pode ser devido à interação das moléculas, reforçando a estrutura do gel (ELIASSON, 2004).

No transcurso da prova foram obtidos valores de $\tan \delta$ entre 0,14 e 0,12 na etapa de aquecimento e de 0,11 e 0,07 no resfriamento. Com estes valores, pode-se elucidar o tipo de material que se está analisando. No início da análise (25 °C), o polímero se comportou como material amorfo, com a $\tan \delta$ próxima a 0,6-0,8. Os valores foram diminuindo ao finalizar a análise, mostrando que o material sofreu uma mudança de amorfo para vítreo, ou com regiões cristalinas, devido a retrogradação (FERRY, 1980 apud DELLA-VALLE, 2005).

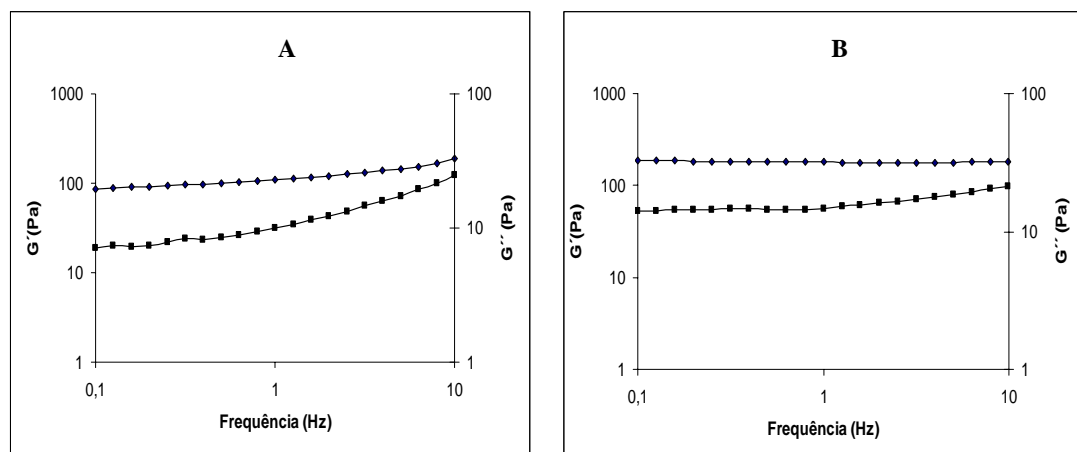


Figura 5 – Valores de G' (◆) e G'' (■) para varredura de frequência nas pastas de amido de aveia. (A) Etapa 2 a 90 °C; (B) Etapa 3 a 25 °C (no resfriamento).

5.1.6 Propriedades Térmicas

Duas transições térmicas foram visualizadas através da calorimetria diferencial de varredura (DSC): uma para a fusão dos cristais (T_m) e outra relacionada à fusão do complexo amilose-lipídio (Figura 6).

Os resultados das temperaturas de gelatinização (64,71 °C) e de fusão do complexo amilose-lipídio (94,42 °C) estão próximos aos reportados por Paton (1987) (66,8 °C e 102,3 °C, respectivamente) e por Hoover & Senanayake (1996) (67 °C e 103 °C,

respectivamente). Doublier *et al.* (1987) relataram a fusão do complexo amilose-lipídio ocorrendo a 104 °C. A quantidade de água adicionada à cápsula era similar em todos os experimentos.

Hoover *et al.* (2006) reportaram temperatura de gelatinização entre 56 e 74 °C e entalpia de 12,4 a 14,6 J/g para diferentes cultivares de aveia. Segundo os autores, a temperatura de gelatinização é influenciada pela arquitetura molecular da região cristalina, a qual corresponde à distribuição das cadeias curtas da amilopectina (grau de polimerização de 6 a 11), e não pela proporção de região cristalina, a qual corresponde à razão amilose/amilopectina.

Os valores de entalpia de gelatinização do presente trabalho (7,56 J/g) são inferiores aos reportados por Hoover & Senanayake (1996), Paton (1987) e Shamekh *et al.* (1994) que foram de 9,13; 10,5 e 8,4 J/g, respectivamente, sugerindo que este amido apresenta uma estrutura menos organizada. Já a entalpia de fusão do complexo amilose-lipídio (3,42 J/g) está superior ao reportado por esses autores (~2,9 J/g). Segundo Shamekh *et al.* (1994), a maior entalpia de dissociação do complexo amilose-lipídio pode estar relacionada aos diferentes teores e tipos de lipídio presente; quanto maior o teor de lipídio, maior a energia necessária para realizar a transição.

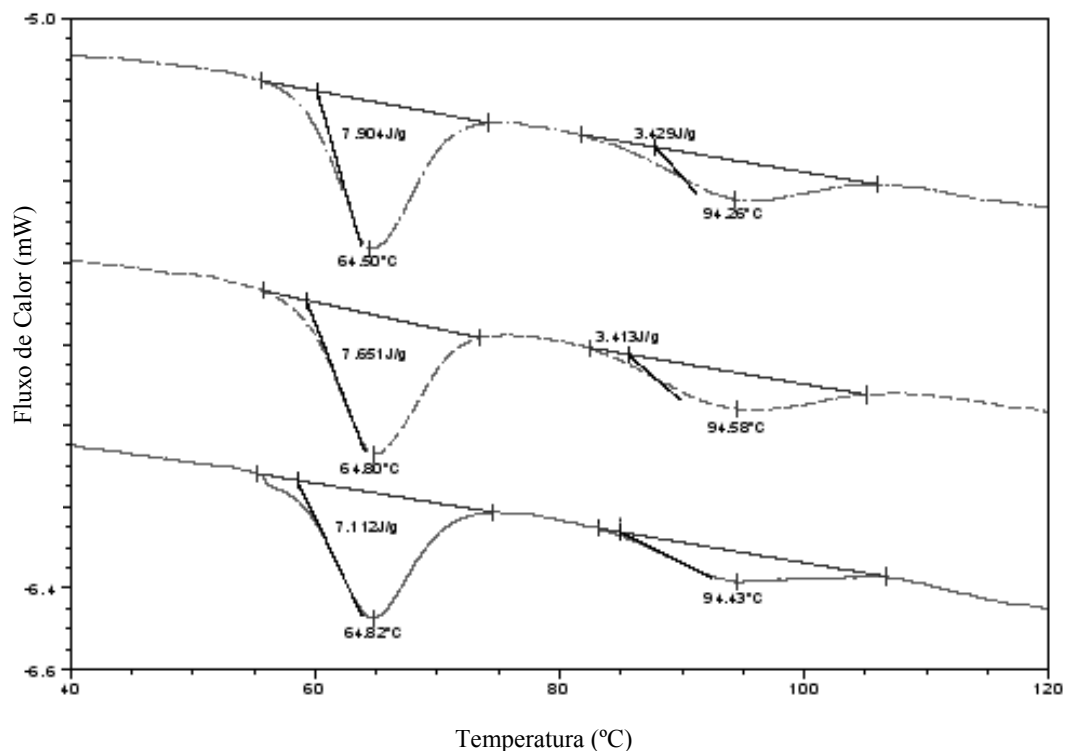


Figura 6 – Termograma (triplicatas) do amido de aveia.

Wang & White (1994c) compararam as transições dos amidos de milho e de aveia e verificaram que a temperatura de gelatinização foi menor para a aveia (56-60 °C) que para o milho (67,6 – 69,5 °C). De acordo com os autores, esse baixo valor da aveia, poderia estar relacionado ao maior teor de lipídio deste amido. Relatam ainda que esta menor temperatura do amido de aveia sugere menor organização da estrutura cristalina deste amido.

Mua & Jackson (1995) também constataram que o amido de aveia apresentou menor temperatura de gelatinização (65 °C) que o amido de milho (75 °C). De acordo com Hoover *et al.* (2006), o amido que apresenta baixa temperatura de gelatinização e baixa entalpia de transição pode refletir a presença abundante de cadeias curtas nas ramificações da amilopectina, como é o caso do amido de aveia.

5.1.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro da região do infravermelho do amido de aveia pode ser visto na Figura 7. Para interpretação dos espectros foi utilizada metodologia descrita em Silverstein & Webster (2001).

Uma grande banda alargada apareceu a 3200-3600 cm^{-1} e foi atribuída ao complexo de estiramentos vibracionais (deformação axial) associado com grupos hidroxilas ligados inter e intramolecularmente. O espectro mostra outra banda ao redor da região de 576 cm^{-1} , também referente às deformações dos grupamentos hidroxilas em ligações de hidrogênio.

As bandas ao redor de 1155 e 1080 cm^{-1} são características das ligações C-O-H no amido, enquanto que banda entre 1000 e 1030 cm^{-1} é característica do anel anidroglicose O-C (Ma *et al.*, 2006).

Foi também observada uma banda a 1646 cm^{-1} indicando ser característica de água presente no amido, relacionado a compostos higroscópicos. Ma & Yu (2004b) também reportaram a presença desta banda em TPS de amido de milho.

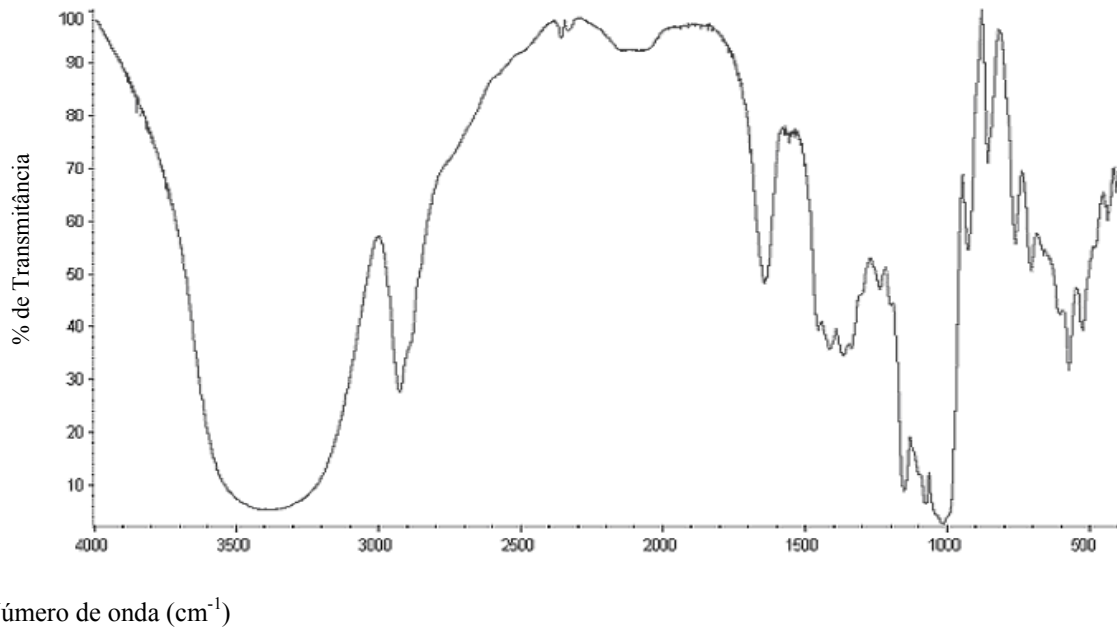


Figura 7 – Espectro de infravermelho do amido de aveia.

De acordo com Ma *et al.* (2006), a evidência destas inúmeras interações de hidrogênio no amido nativo mostra a restrição de movimento das moléculas, tornando difícil a produção de filmes sem a presença de plastificante.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E LAMINADOS

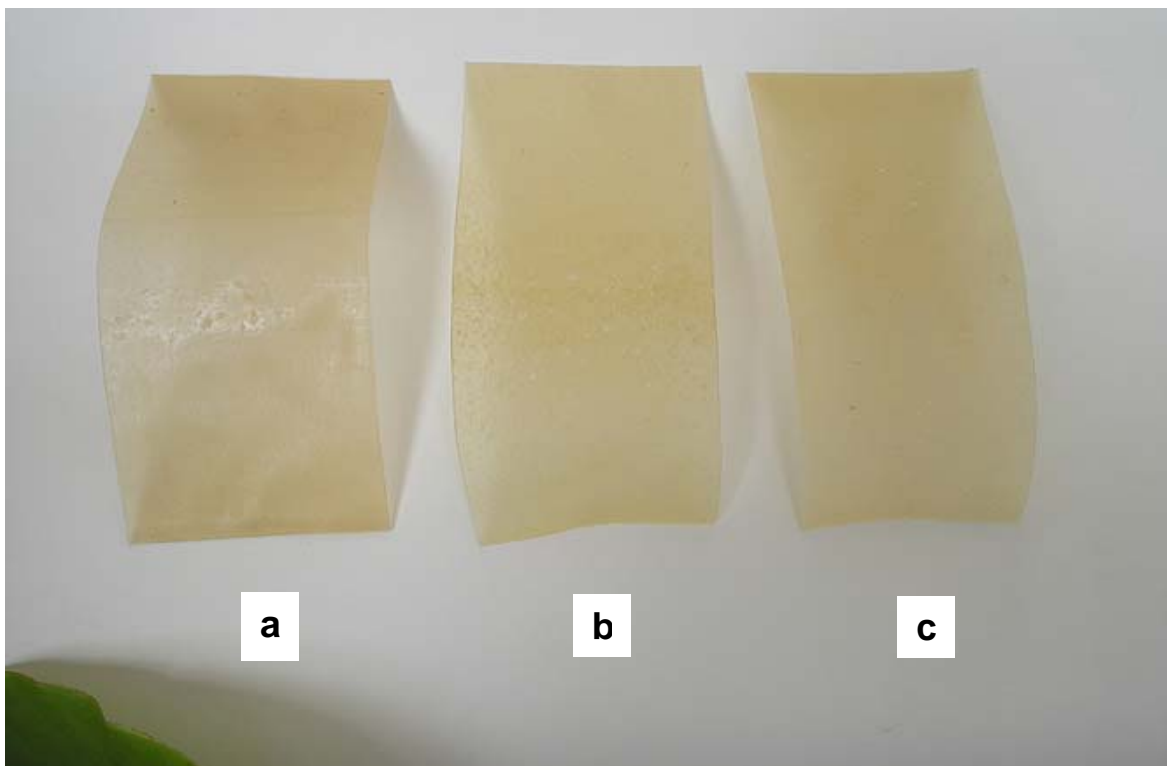
5.2.1 Aspecto Visual

Os laminados contendo glicerol e todos os filmes, exceto os sem plastificante (que foram rígidos e quebradiços), apresentaram manuseabilidade e homogeneidade, i.e., não apresentaram rachaduras e/ou partículas insolúveis ou bolhas visíveis ao olho nu. Já os materiais extrusados com sorbitol e com uréia apresentaram bolhas na superfície, o que pode estar relacionado à presença de umidade.

A Figura 8 apresenta o aspecto visual dos laminados de amido de aveia produzidos por extrusão. Nota-se que apresentaram coloração amarelada, provavelmente

resultante das condições de extrusão, o que será discutido posteriormente nos espectros de infravermelho dos materiais. Os filmes mostraram-se incolores.

De acordo com Bastioli *et al.* (1996) e Gonzales *et al.* (2004), o ideal para a produção de filmes por extrusão é evitar a adição de grande quantidade de água (máximo 16 % de umidade) para reduzir os problemas relacionados ao aparecimento de bolhas. Relatam também que, para misturas, onde há necessidade de adição de um maior volume de água, o ideal é extrusar a mistura repetidamente para reduzir o teor de água da composição. Bastioli *et al.* (1996) ainda mencionaram que, com adição de uréia, é possível extrusar componentes semi-secos, evitando a necessidade de adicionar água. Como resultado a formulação com amido pode ser processada sem problemas de formação de bolhas. Este pode ser o principal motivo para explicar porque os laminados com uréia apresentaram um maior volume de bolhas que os demais laminados.



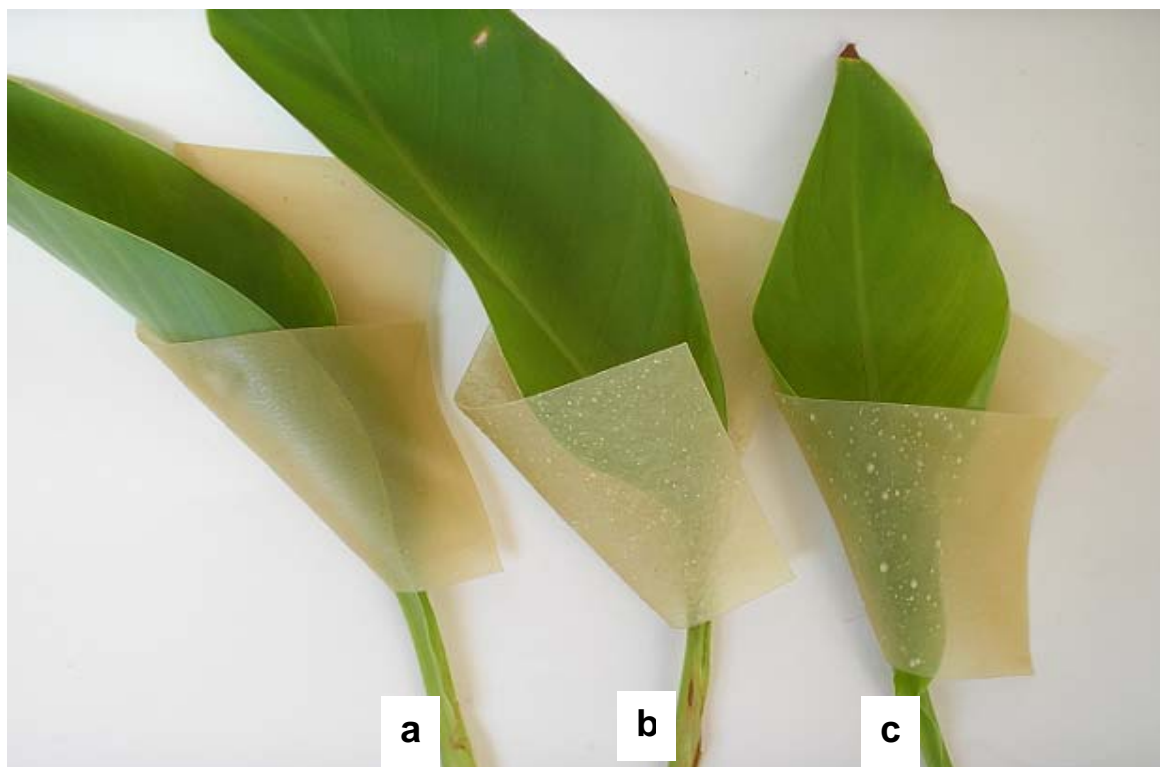


Figura 8 – Aspecto visual dos laminados de amido de aveia. (a) glicerol; (b) uréia; (c) sorbitol.

Biofilmes plastificados com propilenoglicol e polietilenoglicol 300 e 400 não formaram uma mistura homogênea com o amido de aveia nas diversas concentrações estudadas (entre 5 e 35 % de peso de amido), mostrando a ocorrência de um resíduo branco sobre o filme seco e apresentando-se também muito quebradiços. Portanto, esses plastificantes não foram usados no presente trabalho. De acordo com Jangchud & Chinnan (1999), este efeito pode ser resultado da eliminação do plastificante da matriz amilácea.

Durante a armazenagem sob umidades relativas menores que 57 %, a cristalização da sacarose pôde ser observada, como pontos brancos que apareceram na superfície dos filmes plastificados com o açúcar, sendo confirmada posteriormente pela micrografia eletrônica.

5.2.2 Opacidade Aparente

Os filmes devem apresentar opacidade e coloração atrativas e não devem sofrer alteração de cor com o tempo de armazenamento, para não prejudicar a aceitação do

produto acondicionado. A transparência ou opacidade é consequência da estrutura química relacionada à massa molar do material (BERTAN, 2003).

Um objeto é transparente quando a luz incidente o atravessa com um mínimo de absorção ou reflexão. Já o seu oposto, isto é, um objeto opaco, absorve e/ou reflete toda a luz nele incidente sem que ocorra alguma transmissão de luz (BILLMEYER, 1975).

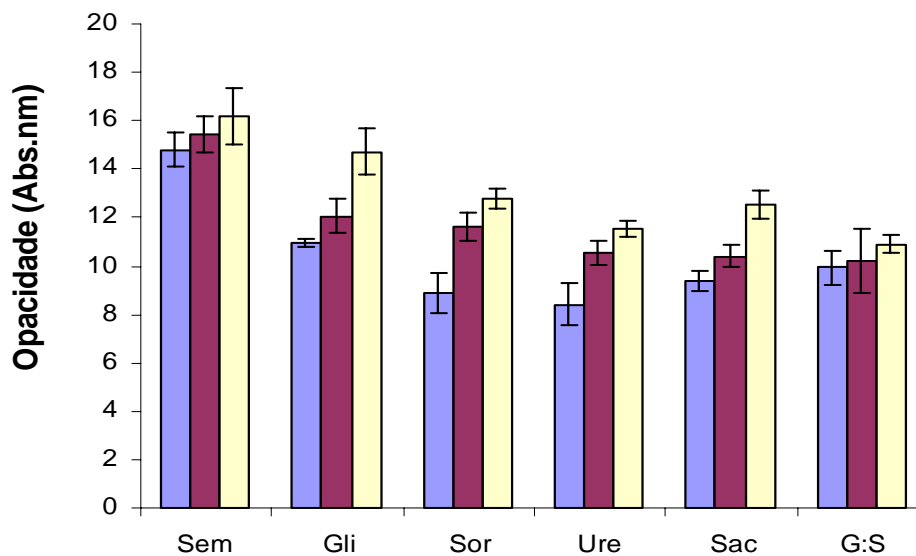
Os valores de opacidade aparente, obtidos por integração da área sob a curva absorvância *vs* comprimento de onda podem ser vistos na Figura 9. Quanto maior o valor, maior a opacidade dos filmes.

Fixando a espessura dos filmes em 100 μm , foi verificado que os materiais sem plastificante apresentaram-se mais opacos. Provavelmente isto se deve à maior aproximação das cadeias de amido, uma vez que nesses filmes não há outro componente entre as mesmas, fazendo com que menos luz incidente consiga atravessar o filme. Segundo Heckman apud VICENTINI (2003) a opacidade dos filmes é causada pela associação de moléculas através de ligações de hidrogênio.

Os demais filmes apresentaram menor opacidade e não diferiram entre si. A similaridade das massas molares dos plastificantes (Quadro 2) pode ter sido responsável por este efeito.

Na mesma Figura 9 foi verificado que com o aumento da espessura dos filmes ocorreu um aumento na opacidade. Entretanto, nos filmes sem plastificante e naqueles contendo glicerol:sorbitol isto não foi observado, o que pode estar relacionado à pequena faixa de variação de espessura (40 μm) e/ou às dificuldades técnicas na elaboração dos filmes, com a ocorrência de variação de até 13 % na espessura. É importante ressaltar que esta análise apresentou alto coeficiente de variação (15 %), o que também pode explicar os resultados observados.

Sobral & Ocuno (2000) e Vicentini (2003) também verificaram que filmes de proteína e de amido de mandioca, respectivamente, apresentaram maior opacidade com maior espessura. Entretanto, Cuq *et al.* (1996) não encontraram esta correlação para filmes de proteína miofibrilar.



■ 80 μm; ■ 100 μm; ■ 120 μm. Sem = sem plastificante; Gli = glicerol; Sor = sorbitol; Ure = uréia; Sac = sacarose; G:S = glicerol:sorbitol.

Figura 9 – Opacidade aparente (Abs.nm) dos biofilmes de amido de aveia em diferentes espessuras.

Mesmo para os filmes sem plastificante, que se mostraram mais opacos, uma boa transparência ainda foi observada, indicando que podem ser utilizados em situações onde o produto acondicionado deva ficar visível ao consumidor.

5.2.3 Solubilidade em Água

A solubilidade dos biofilmes é uma propriedade importante relacionada ao tipo de aplicação e está diretamente influenciada pelos componentes da formulação. Em alguns casos, biofilme solúvel em água é desejável. Em outros, filmes insolúveis são requeridos para fornecer alguma resistência à água e melhorar a integridade do material embalado (GENNADIOS, 2002).

A solubilidade em água dos biofilmes de amido de aveia com diferentes espessuras e plastificantes pode ser vista na Figura 10. Em todas as espessuras estudadas os filmes sem plastificante apresentaram a menor solubilidade em água, o que pode ser devido à formação de uma estrutura mais densa nestes filmes, devido ao maior número de interações intermoleculares. De acordo com Monterrey-Quintero & Sobral (2000) filmes com

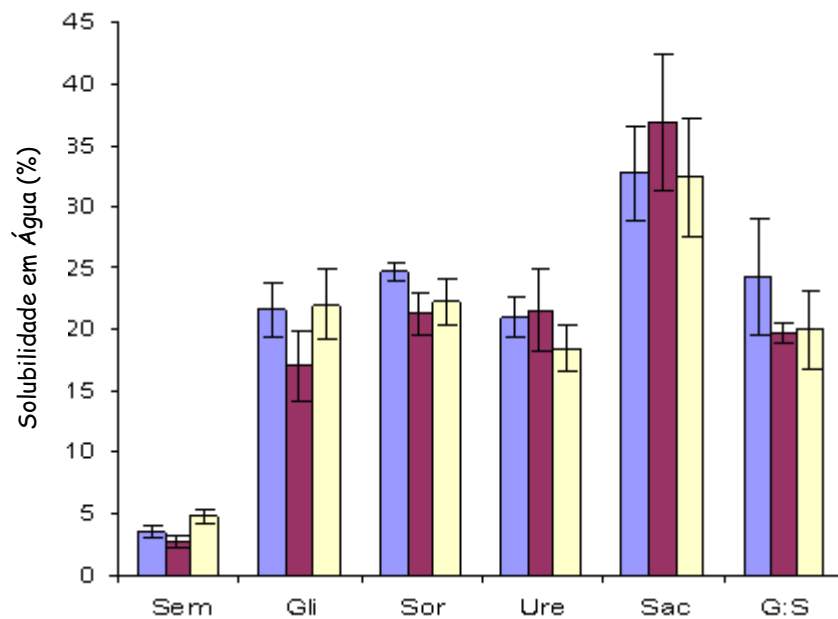
microestrutura mais densa e compacta apresentam menor solubilidade. Para os filmes plastificados, devido ao rompimento dessas interações intermoleculares, a matriz pode ter se tornado mais susceptível à penetração da água, resultando em maior solubilidade. Também, a alta hidrofiliabilidade dos plastificantes pode explicar tal comportamento.

Não foi verificada diferença na solubilidade entre os biofilmes plastificados com glicerol, sorbitol, uréia e combinação de glicerol:sorbitol, os quais apresentaram valores intermediários (17 a 24,6 %).

Os filmes contendo sacarose mostraram alta solubilidade (33 a 37 %), se rompendo em fragmentos menores em contato com a água. De acordo com Chuy & Bell (2006), a sacarose em solução apresenta afinidade aumentada para formar ligações de hidrogênio com a água, tanto em número como em força das interações. Com a sacarose saindo para a fase dispersante, ocorre aumento da porosidade do filme, resultando nesta maior solubilidade. Esses filmes altamente solúveis poderiam encontrar aplicação na embalagem de porções pré-medidas de alimentos que seriam levados ao cozimento na própria embalagem, que deveria dissolver-se rapidamente em água.

Os resultados de solubilidade observados neste trabalho foram menores que os reportados por outros autores. Bertan (2003) encontrou valores de 30 a 37 % de solubilidade em filmes de gelatina/triacetina/ácido graxo. Entretanto, é importante ressaltar que esses materiais ficaram sob agitação constante. Tapia-Blacido *et al.* (2005), estudando filmes de farinha de amaranto plastificados com glicerol e sorbitol, encontraram valores entre 39 e 62 %.

Mali (2002) reportou valores de solubilidade para filmes de amido de inhame e glicerol entre 19,34 e 30,76 %, similares aos resultados encontrados neste estudo. Entretanto, Vicentini (2003) encontrou valores extremamente baixos para filmes de amido de mandioca (1,44 %).



■ 80 μm; ■ 100 μm; ■ 120 μm. Sem = sem plastificante; Gli = glicerol; Sor = sorbitol; Ure = uréia; Sac = sacarose; G:S = glicerol:sorbitol.

Figura 10 – Solubilidade em água dos biofilmes de amido de aveia em diferentes espessuras.

Quando se estudou o efeito da espessura, foi verificado que os filmes plastificados com glicerol, uréia, sacarose e glicerol:sorbitol não apresentaram variação na solubilidade com a alteração da espessura. Somente para os filmes não plastificados e os filmes contendo sorbitol é que foi verificada diferença ($p \leq 0,05$) com a variação da espessura. Os filmes sem plastificante mostraram menor solubilidade a 80 e 100 μm que a 120 μm. Entretanto, para os filmes com sorbitol, foi verificado comportamento oposto. Os filmes mais delgados (80 μm) mostraram maior solubilidade que os filmes mais espessos (100 e 120 μm).

Os resultados de solubilidade dos laminados estão apresentados na Tabela 4. Nota-se que houve diferença ($p \leq 0,05$) entre eles. O menor valor reportado, para os que continham uréia, pode estar relacionado à maior estabilidade das interações ocasionada pela presença dos grupamentos amino, como também à maior espessura (1216 μm) destes materiais.

Hollo *et al.* (2006), investigando a interação entre amido e uréia, verificaram a ocorrência de um complexo amido-uréia, sendo que este apresentou características não higroscópicas, o que também pode explicar essa menor solubilidade.

Tabela 4 – Solubilidade em água dos laminados de amido de aveia.

Plastificante	Espessura (μm)	Solubilidade (%)
Glicerol	684	23,44 ^a
Sorbitol	1001	28,58 ^b
Uréia	1216	20,35 ^c

Médias com letras diferentes indicam diferença em nível de $p \leq 0,05$ pelo teste de tukey

Comparando os processos de produção, verificou-se que os laminados plastificados com glicerol e com sorbitol apresentaram maior solubilidade ($p \leq 0,05$) que os respectivos filmes. Isto pode estar relacionado à degradação das cadeias poliméricas durante o processo de extrusão (AVÉROUS *et al.*, 2001).

Carvalho *et al.* (2003) verificaram por cromatografia de alta eficiência por exclusão de tamanho (HPSEC) que a degradação sofrida pela cadeia polimérica durante o processamento via extrusão é influenciada pela umidade, temperatura e presença de plastificante; o aumento no teor de plastificante e a diminuição da temperatura reduzem a degradação. Provavelmente, este é o motivo pelo qual, neste trabalho, os laminados com uréia não apresentaram diferença de solubilidade em relação aos filmes. Sob base molar, o teor de uréia utilizado foi superior que os teores de glicerol ou de sorbitol (Quadro 2). Também, a temperatura de extrusão para a produção dos laminados plastificados com uréia foi menor que as temperaturas utilizadas nos laminados com glicerol e com sorbitol (Quadro 3). Estes efeitos somados podem ter evitado a degradação polimérica nos laminados contendo uréia.

Biofilmes plastificados com propilenoglicol e polietilenoglicol 300 e 400 não formaram uma mistura homogênea com o amido de aveia nas diversas concentrações estudadas (entre 5 e 35 % de peso de amido), mostrando a ocorrência de um resíduo branco sobre o filme seco e apresentando-se também muito quebradiços. Portanto, esses plastificantes não foram usados no presente trabalho. De acordo com Jangchud & Chinnan (1999), este efeito pode ser resultado da eliminação do plastificante da matriz amilácea.

Durante a armazenagem sob umidades relativas menores que 57 %, a cristalização da sacarose pôde ser observada, como pontos brancos que apareceram na superfície dos filmes plastificados com o açúcar, sendo confirmada posteriormente pela micrografia eletrônica.

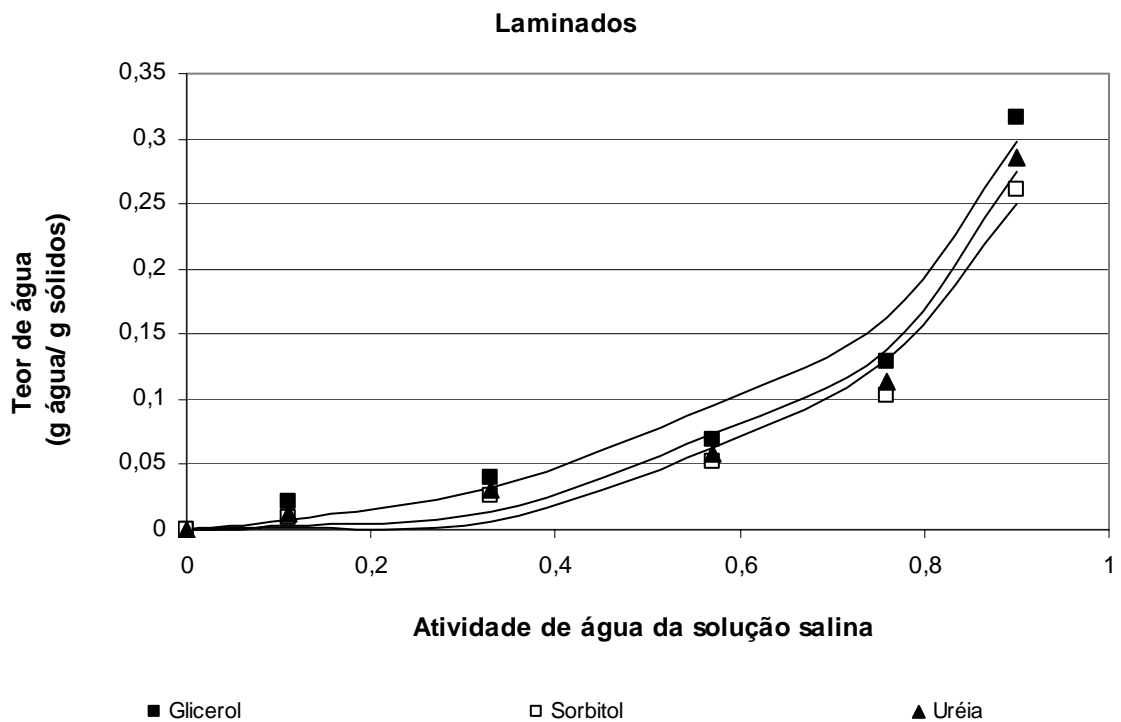
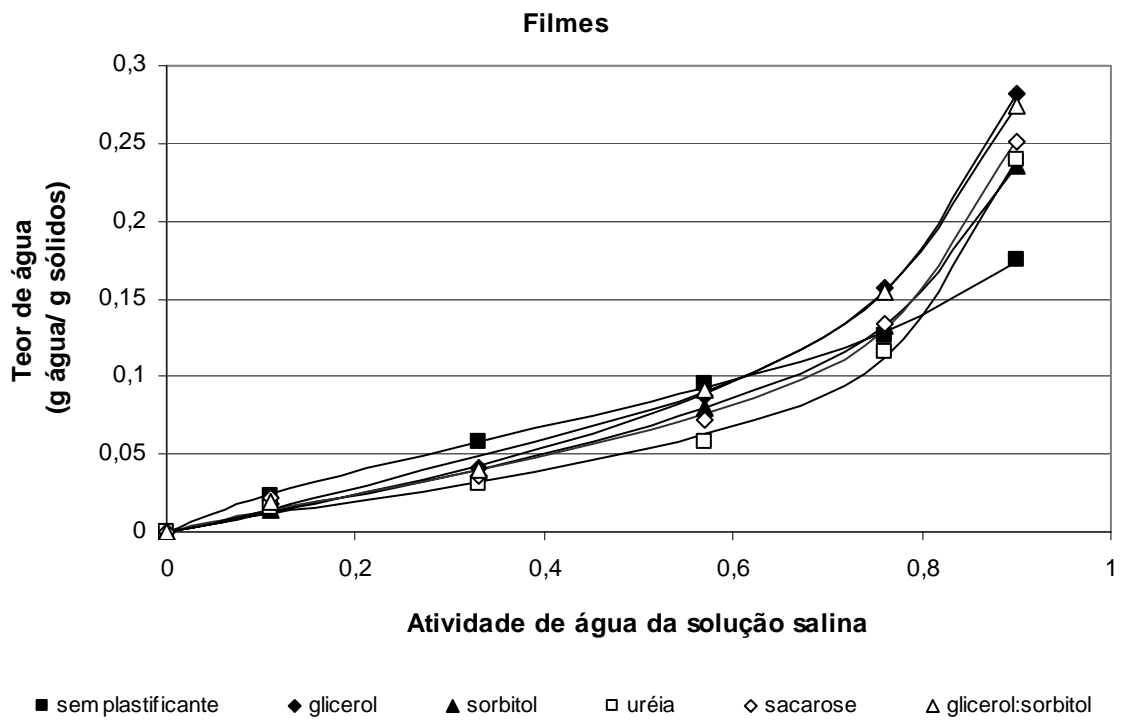
5.2.4 Isotermas de Sorção de Água

As isotermas de sorção de umidade dos filmes e dos laminados de amido de aveia estão na Figura 11 e os parâmetros dos modelos de GAB (para filmes) e BET (para laminados) estão apresentados no Quadro 5.

O modelo de GAB foi escolhido para ajuste dos dados dos filmes, baseado em estudos (CRUZ, 2000; MARTELLI *et al.*, 2006; PALMU, 2003) onde foi verificado que este modelo descreve com maior exatidão os valores experimentais. Pode-se observar pelo Quadro 5, que o modelo de GAB forneceu um bom ajuste, obtendo-se altos coeficientes de determinação. Para os laminados, o modelo de BET ajustou-se melhor aos dados experimentais, sendo, portanto, escolhido para estes materiais.

De modo geral, as isotermas de sorção de umidade dos filmes e dos laminados mostraram uma forma sigmóide e foram influenciadas pelo tipo de plastificante. Todas as amostras apresentaram alta sorção, devido à natureza hidrofílica dos componentes das formulações. Filmes armazenados sob maiores umidades relativas (URs) (76 e 90 %) apresentaram maiores teores de umidade.

Para os materiais produzidos por *casting*, verificou-se que os que continham uréia apresentaram o menor valor de monocamada (0,033 g água /g sólidos). De acordo com Ma & Yu (2004a) isto pode ser explicado pelas fortes interações entre amido-uréia. Estas interações são facilitadas pelo tamanho pequeno da molécula do plastificante e também pela presença do duplo grupamento amino. Hollo *et al.* (2006) reforçaram ainda que, a interação amido-uréia, sob certas condições, dá origem à formação de um complexo não higroscópico. Os filmes plastificados com glicerol mostraram o mais alto valor de m_0 (0,057 g água / g sólidos).



As linhas foram derivadas dos modelos.

Figura 11 – Efeito do tipo de plastificante nas isothermas de sorção dos filmes (a) e dos laminados (b) de amido de aveia, ajustados pelos modelos de GAB e de BET, respectivamente.

O valor da monocamada indica a quantidade máxima de água que pode ser absorvida/adsorvida na camada primária e é uma medida de sítios de sorção. Na monocamada, ou abaixo dela, a água está firmemente ligada e é indisponível para reações, correspondendo ao conteúdo ótimo de umidade para a conservação de um alimento (CRUZ, 2000; DUCKWORTH, 1975). Para biofilmes, quanto mais sítios ativos na monocamada, maior a hidrofiliidade do material e, portanto maior sensibilidade diante das diferentes condições de armazenagem.

Os filmes sem plastificante apresentaram menor valor de monocamada (0,052 g de água /g sólidos) que os filmes com glicerol. Mali *et al.* (2005b) também verificaram que filmes de amido de inhame sem plastificante mostraram menor m_0 que os plastificados com glicerol ou com sorbitol. Isto pode ser explicado pela característica hidrofílica do plastificante, aumentando a higroscopicidade dos filmes, uma vez que a adição de plastificante fornece mais sítios ativos onde moléculas de água podem ser adsorvidas (MARTELLI *et al.*, 2006).

Entretanto, no presente trabalho, filmes de amido de aveia plastificados com sorbitol apresentaram menor valor de m_0 (0,049 g água /g sólidos) que filmes sem plastificante. Este comportamento também foi reportado em outros trabalhos (MYLLARINEN *et al.*, 2002; SUYATMA *et al.*, 2005). Segundo Lourdin *et al.* (1997a), este efeito, evidenciado pelo decréscimo da hidrofiliidade sob baixos valores de UR, é um indicativo de que interações mais fortes entre o plastificante e o polímero estejam ocorrendo.

Filmes com glicerol mostraram maior capacidade em sorver água que filmes com sorbitol, o que está de acordo com o reportado por Garcia *et al.* (2000b) e Martelli *et al.* (2006). Embora o sorbitol apresente mais grupos hidroxilas por mol (seis) para interagir com a água que o glicerol (três), as moléculas de glicerol são pequenas, apresentando maior facilidade de penetração e associação com grupamentos hidrofílicos na matriz polimérica (MARTELLI *et al.*, 2006; SOTHORNVIT & KROCHTA, 2001). Também, pela maior semelhança estrutural com as unidades de glicose, o sorbitol apresenta maior facilidade de interagir com o polímero, resultando em menor capacidade em interagir com a água (GARCIA *et al.*, 2000b).

Os filmes plastificados com mistura de glicerol:sorbitol apresentaram valor intermediário de monocamada (0,054 g água /g sólidos), em relação aos filmes com os plastificantes isolados.

<i>FILME</i>				
Plastificante	m_0	C	k	R^2
Sem	0,052	5,82	0,711	0,99
Glicerol	0,057	2,72	0,904	0,99
Sorbitol	0,049	3,11	0,893	0,99
Uréia	0,033	4,21	0,964	0,99
Sacarose	0,041	4,75	0,938	0,99
Glicerol:sorbitol	0,054	2,74	0,892	0,99
<i>LAMINADO</i>				
Glicerol	0,032	11,84	-	0,98
Sorbitol	0,026	3,75	-	0,98
Uréia	0,029	4,68	-	0,98

$$^a M = m_0CKa_w/(1 - ka_w)(1 - ka_w + CKa_w)$$

^b $M = m_0Ca_w/(1 + Ca_w) + (m_0a_w/1 - a_w)$, onde M é o conteúdo de umidade no equilíbrio à atividade de água (a_w), m_0 é o valor de monocamada (g água/g sólidos) e C e k são constantes.

Quadro 5 – Parâmetros dos modelos de GAB^a para filmes e de BET^b para laminados de amido de aveia com diferentes plastificantes.

Os filmes contendo sacarose também mostraram baixo valor para monocamada (0,041 g água /g amido). Cada molécula de sacarose necessita de oito moléculas de água para estar dissolvida (BRYSELBOUT & FABRY, 1997). Em condições de baixa disponibilidade de água, isto é, baixa UR, o dissacarídeo associa-se iniciando o processo de cristalização, resultando neste baixo valor.

Estes resultados estão de acordo com os dados de cinética, a serem apresentados posteriormente (Quadro 6), que mostram que filmes com glicerol adsorvem mais água que filmes sem plastificante, enquanto que filmes com sacarose adsorvem menos água, em condições de baixa UR (menor que 32 %). Também, Sothornvit & Krochta (2001) verificaram que o glicerol apresenta melhor capacidade de interagir com a água, seguido do sorbitol e da sacarose.

Os filmes de amido de aveia foram menos higroscópicos, apresentando menor umidade na monocamada que filmes de amido de mandioca (0,096 g água /g de sólidos) (VICENTINI, 2003). Também apresentaram menores teores de umidade (6 a 10 %), quando armazenados a 57 % de UR, que filmes de amido de batata (14 a 18 %) (LOURDIN *et al.*, 1997b) e de amido de trigo (mínimo 10,4 %) (GAUDIN *et al.*, 2000). Talvez a menor

sorção para os filmes de amido de aveia, deva-se ao maior teor de lipídio deste amido. Estes resultados são importantes, pois se sabe que, sob mesma temperatura de armazenagem, filmes com baixo teor de umidade são estáveis, enquanto matriz com maior umidade torna-se instável.

As outras constantes de GAB também apresentam importância no estudo das isothermas. O parâmetro C é relacionado à diferença de magnitude nas camadas superiores e na monocamada. Este parâmetro diminui com o aumento da concentração de plastificante e determina a forma da curvatura na faixa de menor atividade de água. Por outro lado, a constante k determina o perfil da faixa de maior atividade de água, regulando a curvatura após o platô. As isothermas com k menores são mais planas na faixa de atividade de água maior (COUPLAND *et al.*, 2000; TIMMERMANN, 2003).

Filmes de amido de aveia plastificados com glicerol apresentaram o menor valor de C (2,72). Mali *et al.* (2005b) também verificaram que filmes de amido de inhame com glicerol apresentaram menores valores de C , quando comparados ao sem plastificante. Os menores valores de k (0,711) para os filmes de amido de aveia sem plastificante determinaram uma curva mais plana na faixa de maior atividade de água.

Para os laminados de amido de aveia, foi observado comportamento similar ao dos filmes, sendo que laminados plastificados com glicerol apresentaram o mais alto valor de monocamada (0,032 g água /g de sólidos). Entretanto, os laminados plastificados com uréia apresentaram maior valor (0,029 g água/ g sólidos) que os materiais plastificados com sorbitol (0,026 g água /g sólidos).

Os resultados mostram que o conteúdo de umidade da monocamada aumentou cerca de 12 % quando foi usada uréia como plastificante em comparação aos materiais plastificados com sorbitol. O m_0 dos filmes com glicerol foi cerca de 23 % maior que para os filmes com sorbitol.

Ma & Yu (2004a) verificaram que TPS de amido de milho plastificado com glicerol apresentou sorção de água cerca de 60 % maior que TPS plastificado com uréia. De acordo com os autores, isto pode ser explicado pelas fortes interações entre amido e uréia. No presente trabalho, os laminados com glicerol mostraram sorção de água 11 % maior que os laminados plastificados com uréia.

As diferenças entre as afinidades dos plastificantes pela água podem estar relacionadas ao tamanho da molécula e aos grupamentos responsáveis pela interação (hidroxilas para os polióis e aminas para a uréia). As moléculas de glicerol são pequenas e apresentam maior facilidade de incorporação na cadeia de amido que o sorbitol, aumentando

os sítios de sorção (SOTHORNVIT & KROCHTA, 2001). Em relação à uréia, o duplo grupamento amino poderia formar ligações de hidrogênio com o amido mais estáveis que as formadas pelo glicerol, resultando em menor afinidade pela água que neste último (CHUY & BELL, 2006; MA & YU, 2004b). E, a menor afinidade do sorbitol pela água, discutida quando se analisou os filmes, relacionada à sua forte interação com o amido, também pode ser responsável por estas diferenças.

A alta capacidade dos componentes dos filmes de sorver água do ar pode ser uma desvantagem, por conferir instabilidade nas propriedades mecânicas e de barreira.

5.2.5 Cinética de Sorção de Água

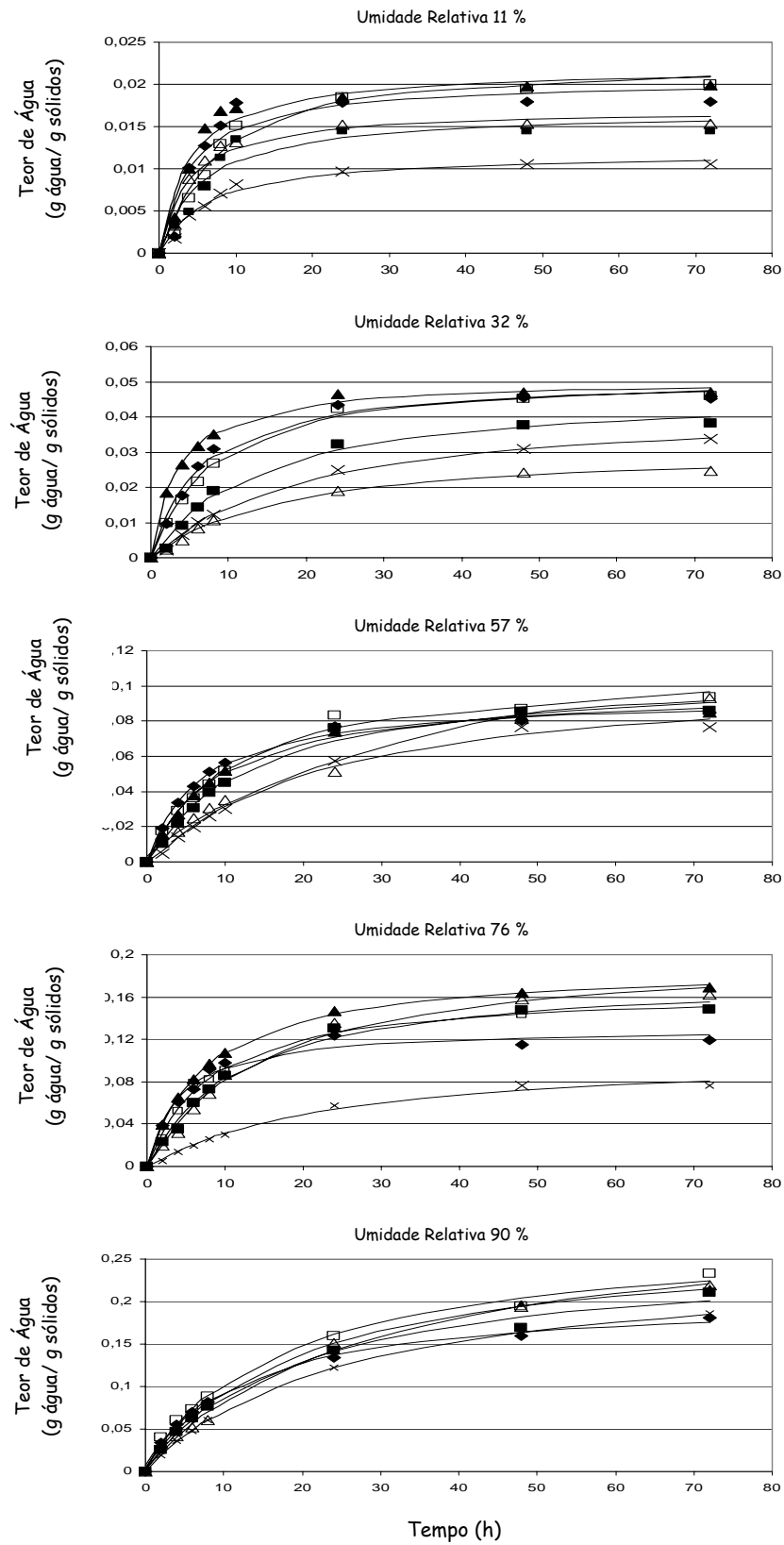
As curvas de sorção de umidade dos filmes e dos laminados de amido de aveia *versus* o tempo de exposição, em diferentes URs, estão nas Figuras 12 e 13 e os parâmetros do modelo de Peleg, k_1 e k_2 , são mostrados nos Quadros 6 e 7, respectivamente.

É possível diferenciar, claramente, duas zonas mostrando as diferentes cinéticas de sorção; uma sorção de umidade mais rápida nos estágios iniciais da armazenagem (primeiras 10 horas) e uma menor quantidade de água sorvida quando se estendeu esse tempo.

Para os filmes (Figura 12) armazenados até 76 % de UR, o teor de umidade alcançou um platô, indicando que eles se equilibraram com a UR de armazenagem. Isto também foi reportado por Mali *et al.* (2005b) e Suyatma *et al.* (2005) estudando filmes de amido de inhame e quitosana, respectivamente. Entretanto, este comportamento não foi verificado para os filmes armazenados a 90 % de UR e para os laminados armazenados acima de 57 % de UR (Figura 13), nos quais se verificou ainda uma tendência de aumento do teor de água depois de 72 e 96 h, respectivamente.

O tempo de equilíbrio da umidade e o teor de água adsorvida foram influenciados pela UR de armazenagem e o tipo de plastificante; a Figura 12 mostra que filmes armazenados sob 90 % de UR necessitam de maior tempo para alcançar o equilíbrio, como também apresentam maior teor de umidade.

Para melhorar a investigação sobre o comportamento de sorção de cada plastificante, os teores de umidade obtidos em diferentes tempos foram ajustados usando o modelo de Peleg (PELEG, 1988).



. ♦ sem plastificante, ▲ glicerol, × sorbitol, □ uréia, △ sacarose, ■ glicerol:sorbitol. Linhas são derivadas do modelo Peleg.

Figura 12 – Curvas de sorção de umidade dos filmes de amido de aveia em diferentes URs.

Neste modelo, o parâmetro k_1 é relacionado à transferência de massa, sendo que quanto menor k_1 , maior a velocidade inicial de sorção de umidade. k_2 é relacionado à capacidade de sorção de água e, quanto menor k_2 , maior a capacidade de sorção. Se o processo é adsorção o sinal é positivo e se é desorção, o sinal é negativo (TURJAN *et al.*, 2002).

Em relação aos filmes (Quadro 6), observa-se que os materiais plastificados com glicerol apresentaram os menores valores para k_1 em menores URs (11 e 32 %). Esta maior velocidade de sorção do glicerol pode estar relacionada à sua facilidade de incorporação na matriz polimérica em relação aos demais plastificantes. Em URs maiores que 57 %, os filmes com glicerol continuaram mostrando valores baixos de k_1 , entretanto, os filmes sem plastificante passaram a mostrar maior velocidade de sorção (menor k_1). Mali *et al.* (2005b) também verificaram este comportamento para filmes de amido de inhame, quando armazenados a 90 % de UR.

Em geral, filmes plastificados com sacarose mostraram menor velocidade de sorção de água nas diferentes URs, exceto a 11 %, na qual filmes com sorbitol foram os que adsorveram mais lentamente, o que pode ser explicado pelo provável efeito antiplastificante (forte interação com amido) deste reagente. Sob 90 % de UR, os filmes com sorbitol também apresentaram maior k_1 que filmes com sacarose.

Filmes plastificados com mistura de glicerol:sorbitol apresentaram valor de k_1 intermediário, em relação ao dos filmes com os plastificantes isolados.

Em menores URs (11 e 32 %), filmes sem plastificante apresentaram maior conteúdo de água (menor k_2) que filmes plastificados. Talja *et al.* (2007) também verificaram este comportamento para filmes de amido de batata. De acordo com os autores, monômeros de glicose (do amido) são capazes de interagir com 0,7 a 1 molécula de água à atividade de água do teor de água da monocamada. Sob baixa atividade de água, em filmes plastificados, ocorrem interações entre hidroxilas do amido e dos plastificantes, resultando em diminuição dos sítios de sorção para água nos monômeros de glicose.

Filmes com sacarose sorveram menos água sob baixa UR, o que pode ser explicado pelo processo de cristalização do açúcar. Nestas condições, por não haver água suficiente para hidratar o dissacarídeo, pode estar ocorrendo a formação dos cristais, os quais repelem a água. Em URs maiores que 57 %, devido à maior quantidade de água presente, provavelmente o processo de cristalização não ocorreu e os filmes passaram a sorver maior teor de água (menor k_2).

UR (%)	Plastificante					
	Sem	Glicerol	Sorbitol	Uréia	Sacarose	Glicerol:Sorbitol
11						
k_1	168,99	158,80	472,05	290,95	203,05	288,31
k_2	43,61	43,69	81,13	43,89	56,34	56,92
R^2	0,95	0,97	0,99	0,98	0,98	0,96
32						
k_1	113,69	69,11	417,39	145,72	477,29	242,41
k_2	18,94	19,68	22,74	19,71	31,46	20,56
R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
57						
k_1	70,59	91,82	200,22	99,89	260,29	114,87
k_2	10,51	9,98	9,17	8,89	7,73	9,10
R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
76						
k_1	30,23	40,24	45,42	45,33	66,93	60,05
k_2	7,48	5,26	5,85	6,32	4,80	5,41
R^2	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
90						
k_1	60,25	74,30	99,94	67,71	92,25	77,96
k_2	4,96	3,70	4,02	3,66	3,29	3,94
R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

^a $M(t) = m_0 + (t/k_1 + k_2t)$, onde M é o conteúdo de umidade ao tempo t (%), m_0 é o conteúdo de umidade inicial (%), k_1 é a constante de velocidade (h/(g água / g sólidos)) e k_2 é a constante de capacidade (g água/ g sólidos).

Quadro 6 – Constantes (k_1 e k_2) e coeficiente de determinação (R^2) para as equações de sorção (modelo Peleg^a) dos filmes de amido de aveia em diferentes URs.

Esses resultados estão de acordo com Veiga-Santos *et al.* (2005) que verificaram que, em alta UR, filmes com sacarose resultaram em maior capacidade de sorção de água, comparado com os filmes plastificados com glicerol.

Similar ao que foi reportado em outro trabalho (Mali *et al.*, 2005b), os filmes plastificados com glicerol mostraram maior velocidade e capacidade de sorção de água que os filmes plastificados com sorbitol ou com a mistura de ambos, o que está de acordo com as isotermas de sorção dos filmes. Os filmes com glicerol:sorbitol mostraram valores intermediários em relação aos filmes com os plastificantes isolados.

Os filmes plastificados com sorbitol apresentaram um efeito antiplastificante em condições de baixa quantidade de água disponível (UR menor que 32 %), mostrando as menores velocidade e capacidade de sorção de água. Estes resultados estão de acordo com os dados das isotermas (Quadro 5), nas quais foi verificado que é possível que esteja ocorrendo uma forte interação entre o plastificante e o amido. De acordo com

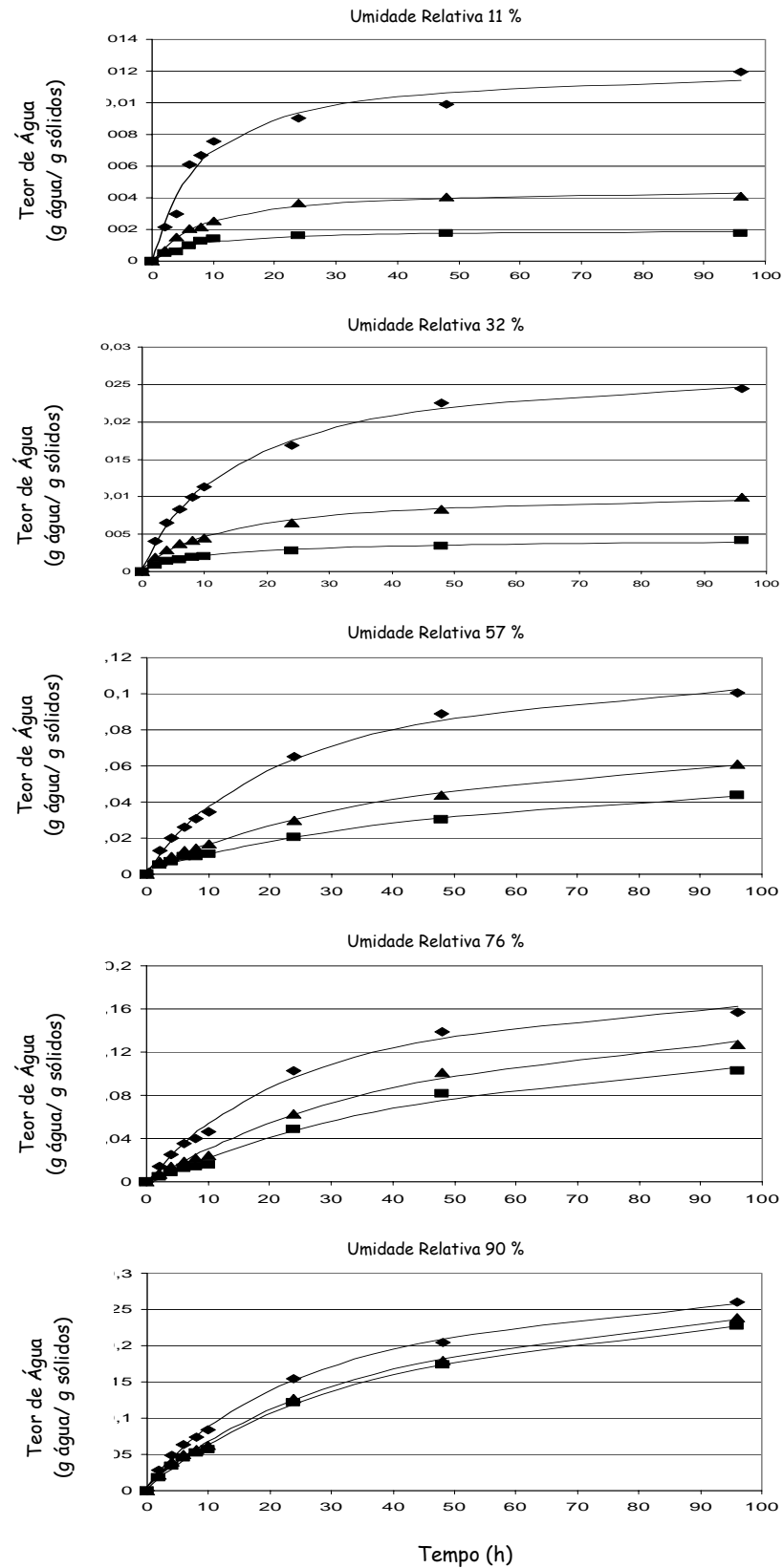
Godbillot *et al.* (2006), abaixo desta UR, amostras plastificadas com sorbitol mostram um baixo conteúdo de água, provavelmente devido à competição do plastificante com a água em sítios específicos de ligação do amido. Acima de 32 % de UR, as amostras plastificadas mostram maior teor de umidade devido à hidratação intrínseca do sorbitol.

A cristalinidade dos filmes interfere reduzindo a capacidade de sorção de água dos mesmos, isto é, quanto maior a cristalinidade, menor a sorção (FORSSELL *et al.*, 1999), o que está de acordo com os resultados do presente trabalho. Filmes menos cristalinos (filmes plastificados com sacarose e com uréia), conforme será apresentado posteriormente na Tabela 8, tiveram menor valor de k_2 sob UR de 57 % (próxima da UR usada para análise de difração de raios X que foi de 64 %).

Para os laminados (Quadro 7), em todas as umidades de armazenamento, os materiais plastificados com glicerol apresentaram menores k_1 e k_2 , seguidos pelos laminados plastificados com uréia e os com sorbitol. Somente em 90 % de UR, os materiais com uréia mostraram maior capacidade de sorção que os laminados com glicerol.

As explicações para estas diferenças já foram mencionadas anteriormente e podem estar relacionadas ao tamanho da molécula do plastificante, presença de grupamentos aminos e/ou efeito antiplastificante do reagente.

Comparando *casting* e extrusão, é possível observar que os filmes apresentaram menor capacidade de sorção de água que os laminados. Segundo Lai & Padua (1998) a microestrutura orientada dos filmes produzidos por *casting*, consistindo de estruturas intimamente empacotadas, pode ser responsável pela menor sorção de água desses materiais.



◆ glicerol, ■ sorbitol e ▲ uréia. As linhas são derivadas do modelo de Peleg.

Figura 13 – Curvas de sorção de umidade dos laminados de amido de aveia em diferentes URs.

Umidade Relativa (%)	<i>LAMINADO</i>		
	Plastificante		
	Glicerol	Sorbitol	Uréia
11			
k_1	586,38	2771,53	1697,89
k_2	79,56	497,39	211,62
R^2	0,98	0,98	0,99
32			
k_1	550,79	2892,82	1378,40
k_2	35,41	235,75	94,86
R^2	0,99	0,99	0,99
57			
k_1	193,55	969,24	603,16
k_2	7,83	14,33	11,02
R^2	0,99	0,99	0,99
76			
k_1	130,37	340,99	260,73
k_2	4,70	5,62	4,86
R^2	0,99	0,99	0,99
90			
k_1	90,36	132,09	128,17
k_2	3,02	3,07	2,98
R^2	0,99	0,99	0,99

^a $M(t) = m_0 + (t/k_1 + k_2t)$, onde M é o conteúdo de umidade ao tempo t (%), m_0 é o conteúdo de umidade inicial (%), k_1 é a constante de velocidade (h/(g água / g sólidos)) e k_2 é a constante de capacidade (g água/ g sólidos).

Quadro 7 – Constantes (k_1 e k_2) e coeficiente de determinação (R^2) para as equações de sorção (modelo Peleg^a) dos laminados de amido de aveia em diferentes URs.

5.2.6 Permeabilidade ao Vapor de Água

Sendo uma das funções importantes da embalagem de alimentos evitar ou, ao menos, diminuir a transferência de umidade entre o alimento e a atmosfera externa, a permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes deveria ser a menor possível. Para outras aplicações, o valor da PVA pode não ser um parâmetro limitante.

Os resultados de PVA dos filmes de amido de aveia, nas diferentes formulações, estão apresentados na Tabela 5. Todas as regressões lineares apresentaram bom coeficiente de determinação ($R^2 > 0,97$).

Conforme reportado em outros trabalhos (MALI *et al.*, 2006; TALJA *et al.*, 2007), filmes sem plastificante mostraram maior permeabilidade que filmes plastificados,

provavelmente devido à presença de poros e/ou rachaduras naqueles filmes (defeitos confirmados pelas micrografias eletrônicas) (Figura 33). Com o uso de plastificante, a formação de poros foi evitada e uma estrutura mais compacta foi formada, resultando em menor PVA.

Entretanto, Martelli *et al.* (2006) encontraram comportamento contrário; filmes plastificados mostraram maior permeabilidade que os sem plastificante. De acordo com os autores, em filmes onde não há problemas de integridade, a presença do plastificante aumentando a permeabilidade se deve às modificações estruturais na rede de amido, tornando-a menos densa (devido ao aumento da mobilidade polimérica e do volume livre), aliado à característica hidrofílica do plastificante, que é favorável à sorção de moléculas de água.

Entre os filmes plastificados, os com glicerol e com uréia foram os mais permeáveis, seguidos pelos filmes contendo glicerol:sorbitol (Tabela 5). Os filmes plastificados com sorbitol mostraram menores valores que os que continham glicerol. O uso de glicerol gerando filmes com maiores PVA foi também observado por Martelli *et al.* (2006), Talja *et al.* (2007) e Zhang & Han (2006) estudando filmes de queratina, amido de batata e amido de ervilha, respectivamente.

Tabela 5 – Permeabilidade ao vapor de água dos biofilmes de amido de aveia.

Plastificante	PVA ¹ x 10 ⁻¹²	CV ²
Sem	10,015 ^a	0,01
Glicerol	4,211 ^b	3,04
Sorbitol	3,117 ^d	3,83
Uréia	3,828 ^{b, c}	1,80
Sacarose	2,317 ^e	4,56
Glicerol:sorbitol	3,697 ^c	6,36

¹ = Permeabilidade ao vapor de água (g Pa⁻¹ s⁻¹ m⁻¹); ² = coeficiente de variação (%)
 Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença em nível de p ≤ 0,05.

Glicerol, por seu tamanho, penetra facilmente na estrutura do filme e, pela presença de uma hidroxila em cada carbono, rende um filme muito hidrofílico, o que resulta em um material com maior PVA (MARTELLI *et al.*, 2006). De acordo com Zhang & Han (2006), as moléculas de água posicionadas entre o polímero e o glicerol aumentam a distância

espacial entre as cadeias amiláceas, o que pode explicar o fato dos filmes contendo glicerol terem mostrado maior valor de PVA.

Os filmes com sacarose foram os que apresentaram os menores valores de permeabilidade. Zhang & Han (2006) também verificaram menor PVA para filmes de amido de ervilha plastificados com glicose ou com frutose quando comparados aos filmes plastificados com polióis. Segundo os autores, a compatibilidade estrutural de mono ou dissacarídeos com o amido reduz o volume livre e a movimentação das cadeias, resultando em menor PVA. Cherian *et al.* (1995) também encontraram menor PVA em filmes de glúten contendo sacarose, quando comparados aos filmes com glicerol ou com sorbitol. A vantagem apresentada pela sacarose, porém, não poderá ser completamente aproveitada, uma vez que as propriedades mecânicas dos filmes com sacarose foram deficientes (conforme será mostrado posteriormente no item 5.2.7).

Por outro lado, o sorbitol mostrou grande efeito sobre as propriedades de barreira, reduzindo a PVA sem prejuízo das propriedades mecânicas dos filmes (item 5.2.7), podendo ser considerado o plastificante mais eficiente para esta propriedade.

De acordo com Martelli (2005) e Orliac *et al.* (2003) a massa molar do plastificante pode afetar a PVA; o aumento da massa molar diminui a permeabilidade dos filmes, o que está de acordo com o reportado no presente trabalho, onde filmes contendo glicerol e uréia (92 e 60 g mol⁻¹, respectivamente) foram mais permeáveis que filmes com sorbitol (182 g mol⁻¹) ou filmes com sacarose (342 g mol⁻¹). De acordo com os autores, isto pode estar relacionado às diferenças nas solubilidades entre os plastificantes.

A concentração do plastificante também exerce efeito importante na permeabilidade, sendo que o aumento na concentração ocasiona aumento na PVA, conforme reportado por Sobral *et al.* (2001) e Vicentini (2003). Os autores relatam que a rede de amido torna-se menos densa e, conseqüentemente, mais permeável com o aumento da concentração do plastificante.

Cuq *et al.* (1997) verificaram que o número de moles de plastificante incorporado aos filmes é mais importante para efeito de plastificação que sua concentração em porcentagem, sugerindo que o efeito plastificante deva ser examinado sob a base molar. E, nesse caso, analisando o Quadro 2, a ordem molar crescente dos plastificantes foi sorbitol, sacarose, glicerol:sorbitol, glicerol e uréia. Nota-se, portanto, que o aumento no teor (base molar) de plastificante dos filmes de aveia também resultou em maiores valores de PVA.

Outro fator que também afeta a PVA é a característica higroscópica e/ou afinidade do plastificante pela água. A maior hidroflicidade do plastificante aumenta a

permeabilidade devido ao maior intumescimento da matriz do filme (DONHOWE & FENNEMA, 1992). De acordo com Kester & Fennema (1989), a água contida nos filmes pode contribuir nas propriedades de transporte devido à plastificação do sistema, facilitando o movimento das cadeias poliméricas, ou também proporcionando um meio líquido que facilite o movimento das moléculas que atravessam o filme. Em ambos os casos, o coeficiente de difusão aumenta resultando em um aumento na permeabilidade. Entretanto, neste trabalho, este comportamento não foi observado, já que se verificou que a permeabilidade não correspondeu aos valores de capacidade de sorção de água a 76 % de UR. Por exemplo, em filmes contendo sacarose, os quais mostraram o menor k_2 , isto é, o maior teor de água, a PVA foi a menor. Como são vários os fatores determinantes para definir uma propriedade, o balanço entre todos, provavelmente, foi mais importante que a afinidade pela água de forma isolada.

Estudos anteriores (McHUGH & KROCHTA, 1994b; PALMU, 2003) mostraram que a presença de material hidrofóbico provoca a redução da PVA, devido ao aumento da hidrofobicidade dos filmes. Pommet *et al.* (2003) verificaram que com a adição de ~30 % de ácido palmítico a filmes de glúten de trigo, estes mostraram PVA cerca de doze vezes menor ($5 \times 10^{-12} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) que os filmes plastificados com glicerol ($62 \times 10^{-12} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$). Esses resultados confirmam o interesse em usar plastificante hidrofóbico para reduzir a PVA.

A presença de 1,36 % de lipídio nativo no amido de aveia também parece ter afetado a PVA dos filmes em comparação com os de outras fontes de hidrocolóide, nos quais os resultados de permeabilidade foram maiores que os do presente trabalho; $2400 \times 10^{-12} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para filmes de amido de mandioca com 20 % de glicerol (ALVES *et al.*, 2007), 39 e $516,7 \times 10^{-12} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ em filmes de queratina plastificados com 30 % de glicerol e sorbitol, respectivamente (MARTELLI, 2005), $139 \times 10^{-12} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para filmes de gelatina com 25 % de glicerol (ARVANITTOYANNIS *et al.*, 1998b) e $56 \times 10^{-12} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para biofilmes de glúten de trigo plastificados com glicerol (GENNADIOS *et al.*, 1993).

Ainda assim, filmes sintéticos (LDPE) apresentaram menor PVA ($0,36 \times 10^{-12} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (ORLIAC *et al.*, 2003)) que biofilmes de amido de aveia. Em comparação aos filmes com sorbitol, este valor foi cerca de nove vezes menor.

A cristalinidade também afeta a PVA dos filmes. Para materiais cristalinos ou altamente empacotados, a sorção do permeante e sua dissolução na matriz polimérica é dificultada, uma vez que a permeação ocorre pelas zonas amorfas dos materiais (LAI & PADUA, 1998). Entretanto, no presente trabalho, filmes mais cristalinos (Tabela 8) como,

por exemplo, filmes com glicerol, foram mais permeáveis e, filmes pouco cristalinos, como os contendo sacarose, foram menos permeáveis. Mais uma vez, é importante ressaltar que a somatória de vários fatores é quem vai determinar a PVA dos materiais.

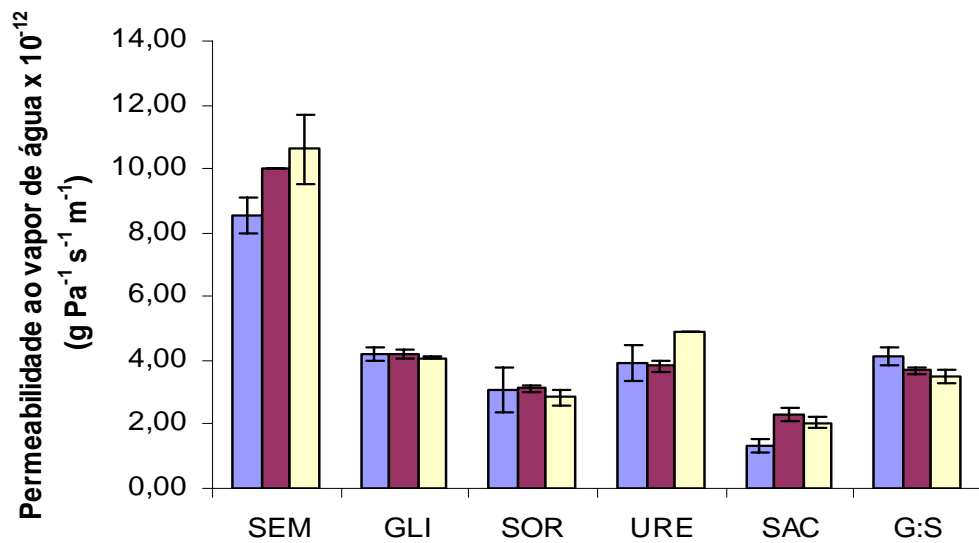
A influência da T_g sobre a PVA dos filmes não pode ser considerada neste trabalho, uma vez que todos os filmes apresentaram-se vítreos a 25 °C. Quando o biofilme está armazenado acima da T_g , a alta mobilidade das cadeias prejudica as propriedades de barreira e, sob temperatura abaixo da T_g (estado vítreo), sua permeabilidade tende a ser extremamente baixa (KROCHTA *et al.*, 1994).

Em alguns casos, a espessura dos biofilmes (Figura 14) foi significativa para a PVA, sendo observado aumento da permeabilidade com o aumento da espessura. Para os filmes plastificados com glicerol, sorbitol e com a combinação dos dois plastificantes, a PVA não foi afetada pela espessura, conforme observado também por Longares *et al.* (2004). Nos filmes contendo sacarose e os sem plastificante, a PVA foi menor quando a espessura foi 80 μm diferindo dos filmes mais espessos. Filmes com uréia mostraram-se mais permeáveis quando a espessura foi 120 μm ($4,916 \times 10^{-12} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) diferindo dos mais delgados (80 e 100 μm), os quais mostraram valores similares de permeabilidade.

O aumento da permeabilidade em função do aumento da espessura também foi observado por Bertan (2003) e Sobral (1999).

Segundo a lei de Fick, a permeabilidade deveria ser inversamente proporcional à espessura. Filmes sintéticos demonstram este comportamento fickiano. O desvio do comportamento ideal indica que filmes amiláceos apresentam uma afinidade pela água, o qual não é considerado na lei.

Várias explicações para o efeito da espessura têm sido reportadas. McHugh *et al.* (1993) observaram que, quando a espessura aumenta, o filme fornece uma resistência aumentada para a transferência de massa através dele; consequentemente, a pressão parcial de vapor no equilíbrio, à superfície interna do filme, aumenta. Segundo Park & Chinnan apud BERTAN (2003), filmes hidrofílicos exibem relação positiva entre a espessura e a permeabilidade devido à interação da água com a matriz polimérica, sendo que isto ocorre devido a mudanças estruturais causadas pelo inchamento da matriz hidrofílica, o que irá afetar a estrutura do filme e provocar tensões internas que influenciam na permeação.



■ 80 μm, ■ 100 μm, ■ 120 μm. Sem = sem plastificante; Gli = glicerol; Sor = sorbitol; Ure = uréia; Sac = sacarose; G:S = glicerol:sorbitol.

Figura 14 – Efeito da espessura sobre a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de aveia

Entre os laminados (Tabela 6), houve diferença na permeabilidade entre os três tipos de plastificante, sendo que os materiais plastificados com uréia apresentaram os maiores valores de PVA, o que pode estar relacionado à integridade estrutural. A presença de grande quantidade de bolhas nos laminados contendo uréia, conforme já relatado, pode ser responsável por este resultado. Laminados plastificados com glicerol foram mais permeáveis que os plastificados com sorbitol, obedecendo ao mesmo comportamento visto para a técnica de *casting* e, neste caso, a maior afinidade do glicerol pela água pode explicar tal comportamento.

Tabela 6 – Permeabilidade ao vapor de água dos laminados de amido de aveia.

Plastificante	PVA ^a x 10 ⁻¹²
Glicerol	22,499±0,531 ^a
Sorbitol	16,891±1,584 ^b
Uréia	31,909±3,16 ^c

^a = Permeabilidade ao vapor de água (g Pa⁻¹ s⁻¹ m⁻¹)

Para os laminados, a cristalinidade também não parece ter sido significativa para influenciar a PVA, uma vez que os materiais mais cristalinos apresentados posteriormente na Tabela 9, isto é, os laminados contendo uréia apresentaram a maior PVA, sendo que a explicação para isto pode ser a mesma já discutida anteriormente.

Comparando os dois processos utilizados no presente trabalho, nota-se que os laminados foram mais permeáveis que os filmes. Os diferentes métodos de produção podem afetar tanto a microestrutura quanto a sorção de umidade dos materiais, originando esta diferença de resposta. Lai & Padua (1998) relatam que a microestrutura orientada, consistindo de estruturas intimamente empacotadas, encontrada nos filmes produzidos por *casting*, pode ser responsável por uma menor sorção de água nesses materiais, resultando em menor PVA.

5.2.7 Testes Mecânicos

5.2.7.1 Testes de Tração

As propriedades de tração expressam a resistência do material à deformação por alongamento quando submetido à tração, solicitação característica das máquinas de acondicionamento e de manuseio de embalagens (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

5.2.7.1.1 Resistência à Tração na Ruptura

Resistência à tração na ruptura é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura.

As Figuras 15 e 16 mostram o efeito da UR e do tipo de plastificante sobre a resistência à ruptura dos filmes e dos laminados de amido de aveia, respectivamente. Quando a UR aumentou, a força necessária para romper os filmes diminuiu, independente do tipo de plastificante utilizado. Comportamento similar foi observado por outros autores (FORSSELL *et al.*, 1999; MALI *et al.*, 2006; STEIN & GREENE, 1997).

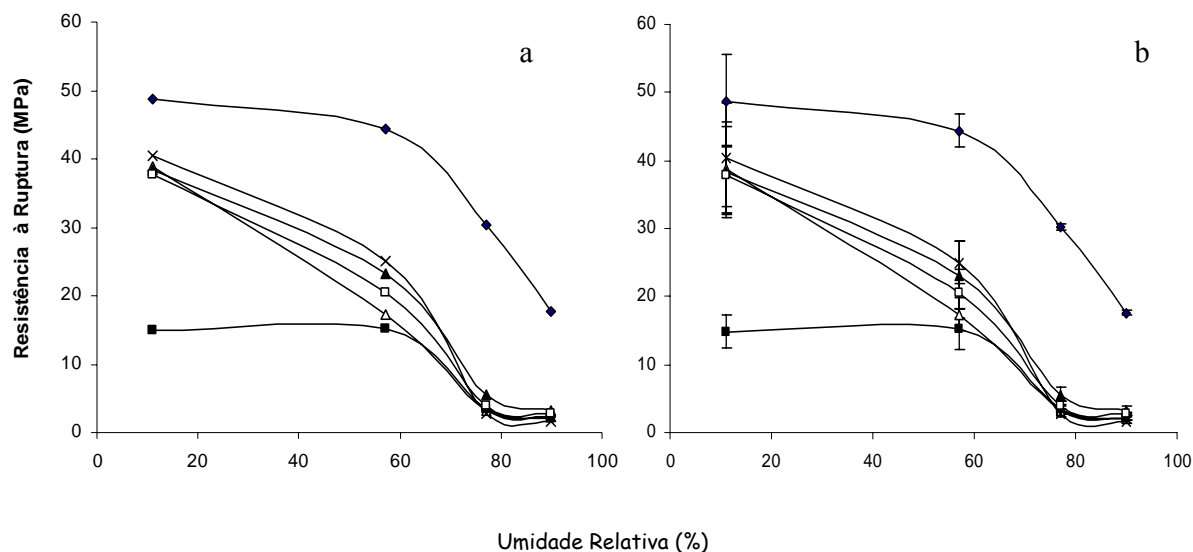
As isotermas mostraram que houve diferença na quantidade de água sorvida pelos materiais nas diferentes URs e isto explica, em parte, o comportamento observado para a resistência à ruptura, uma vez que a água atua como plastificante, aumentando a mobilidade polimérica, o que leva ao decréscimo das interações intermoleculares, ocasionando a redução na força necessária para romper a estrutura (FORSELL *et al.*, 1999).

Para os filmes (Figura 15), o aumento da UR de 11 para 76 %, reduziu a resistência. Com o aumento da UR de 76 para 90 %, essa diminuição não foi verificada (a não ser nos filmes sem plastificante), o que contradiz as observações de Janson & Thuvander (2004) e Lawton (2004). Esses autores relatam que, sob altas URs (maiores que 80 %), ocorre um enfraquecimento da estrutura dos materiais, uma vez que, nestas condições, inicia-se a substituição das interações polímero-polímero e polímero-plastificante por interações polímero-água e plastificante-água. Entretanto, nos biofilmes de amido de aveia, a fragilidade sob alta UR (90 %) não foi observada, e isto pode estar relacionado à presença do material lipídico. Este material hidrofóbico pode estar agindo como barreira ao vapor de água, não permitindo alta sorção (máximo 28 % de umidade) quando comparado ao observado por Lawton (2004) em filmes de zeína que adsorveram mais que 40 % de umidade, quando expostos a UR de 80 %.

Para os filmes com sacarose e os sem plastificante, a resistência à ruptura não se alterou entre 11 e 57 % de UR.

Comportamentos diferenciados foram observados com a utilização de diferentes plastificantes na produção dos filmes. Tamanho molecular, concentração, configuração e número de hidroxilas dos plastificantes são fatores que podem afetar as interações entre estes e os polímeros resultando em diferentes respostas.

Filmes sem plastificante, e os que continham glicerol, uréia e sorbitol foram os que apresentaram maiores resistências a 11 % de UR, variando entre 38 e 49 MPa. Filmes com glicerol:sorbitol apresentaram resistência à ruptura de 38 MPa, similar à dos filmes com glicerol, uréia e sorbitol. Nesta mesma UR, os filmes com sacarose foram quebradiços e pouco resistentes (14 MPa). Lawton (2004) verificou que filmes de zeína plastificados com sacarose também foram frágeis e quebradiços.



(a) sem barra de desvio padrão; (b) com barra de desvio padrão; ◆ sem plastificante; △ glicerol; ▲ sorbitol; × uréia; ■ sacarose; □ glicerol e sorbitol.

Figura 15 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante na resistência à tração na ruptura de filmes de amido de aveia.

A fragilidade dos filmes de sacarose sob UR menor que 57 % pode ser explicada pela dificuldade de interação do dissacarídeo anelar com as cadeias poliméricas (SOTHORNVIT & KROCHTA, 2001) e, também, a provável cristalização do açúcar, conforme já mencionado na discussão das isotermas de sorção. A fraca afinidade pela água dos filmes contendo sacarose, demonstrada pelas isotermas, pode ser uma evidência da presença dos cristais.

Sob 57 % de UR, começa a ser notada a diferença entre os filmes com e sem plastificante. Os filmes não plastificados apresentaram o dobro de resistência em relação à dos materiais plastificados. A presença do plastificante tornando o filme menos resistente é devido ao aumento do espaçamento entre as cadeias de amido, o que provoca a redução da força de coesão, levando à redução da força necessária para rompê-lo.

Tanto a 11 como a 57 % de UR, os filmes plastificados com glicerol, sorbitol e glicerol:sorbitol não diferiram entre si quanto à resistência, mesmo o sorbitol tendo sido usado em menor concentração (base molar), o que pode indicar uma melhor eficácia deste plastificante. Cuq *et al.* (1997) reportaram que sorbitol, glicerol e sacarose, empregados em mesmo conteúdo molar, não mostraram diferença nas propriedades mecânicas de biofilmes de proteína. Entretanto, esses resultados não estão de acordo com os de outros autores que estudaram filmes de amido, provavelmente, devido às diferentes fontes de

hidrocolóide e também às concentrações dos plastificantes empregados. Mali *et al.* (2005b) e Sothornvit & Krochta (2001) reportaram que filmes com glicerol apresentaram menor resistência que filmes com sorbitol, sendo explicado pelas diferenças moleculares entre sorbitol e glicerol. Embora o sorbitol apresente maior número de hidroxilas para interagir com a água, o glicerol apresenta maior afinidade por esta, conforme demonstrado pelas isotermas de sorção.

Krogars *et al.* (2003a), também contrariando nossos resultados, constataram que filmes de amido de milho obtidos usando a combinação de glicerol e sorbitol apresentaram melhor estabilidade quando comparado com o uso dos plastificantes isolados. Relataram ainda que, a combinação de diferentes tamanhos moleculares parece induzir mais interações entre os componentes e, portanto, manter o plastificante ligado, impedindo sua migração. Entretanto, os autores utilizaram concentrações superiores às utilizadas no presente trabalho (50, 100 e 120 % sobre peso do amido), sendo provavelmente esta a explicação para as diferenças observadas.

Sob 76 e 90 % de UR, não houve diferença entre os filmes plastificados. Nestas URs, os filmes com sacarose apresentaram resistência à ruptura semelhante à dos demais filmes plastificados. Os filmes sem plastificante foram oito vezes mais resistentes que os plastificados.

É importante ressaltar que a diferença na resistência entre os filmes plastificados foi diminuindo à medida que aumentou a UR e isto se deve ao aumento do efeito plastificante ocasionado pela água, sobressaindo-se ao efeito plastificante do reagente.

De acordo com Chuy & Bell (2006), filmes plastificados com uréia deveriam apresentar maior resistência e estabilidade que filmes produzidos com polióis, pois a uréia apresenta maior habilidade para formar ligações de hidrogênio com as cadeias de amido, devido ao duplo grupamento amino. O hidrogênio da amida poderia formar ligações de hidrogênio mais estáveis com o oxigênio no grupo C-O-C (amido), enquanto a ligação de hidrogênio entre glicerol e o oxigênio do grupo C-O-C (amido) é mais fraca (MA & YU, 2004a). Mas, neste trabalho, isto não foi confirmado; os três plastificantes afetaram similarmente a resistência dos filmes, mesmo com a concentração molar da uréia sendo o dobro da do sorbitol.

Trabalhos anteriores (PALMU, 2003; PETERSSON & STADING, 2005) mostraram que a presença de material hidrofóbico pode diminuir a resistência dos filmes. Entretanto, isto não foi observado para os biofilmes de aveia. A explicação pode estar relacionada ao baixo teor de lipídio presente (1,36 %) neste trabalho em comparação ao teor

adicionado por aqueles autores que foi de 10 %. Os filmes produzidos neste estudo apresentaram força entre 17 e 44 MPa, similar à dos filmes de farinha de amaranto (45 MPa) (TAPIA-BLÁCIDO *et al.*, 2005), mas, superior à dos filmes de amido de mandioca (1,6 a 22 MPa) sob mesma umidade de armazenagem (57 %) (ALVES *et al.*, 2007) e de amido de arroz (1,1 a 8,9 MPa) armazenados a 65 % de UR (LAOHAKUNJIT & NOOMHORM, 2004). Outros fatores como proporção amilose/amilopectina, massa molar dessas frações, comprimento das cadeias laterais da amilopectina e capacidade de sorção de água do ambiente podem também explicar tais diferenças.

A cristalinidade dos filmes pode afetar a resistência dos mesmos; a presença de cristais reforça a rede polimérica pelo aumento de ligações cruzadas resultando em maior resistência à ruptura (vanSOEST *et al.*, 1996b). Sob 57 % de UR (umidade próxima à usada para análise de difração de raios X dos filmes) não foi observada diferença na resistência entre os filmes contendo glicerol, sorbitol e glicerol:sorbitol, assim como também os valores de cristalinidade relativa foram similares (apresentados posteriormente na Tabela 8). Entretanto, os filmes sem plastificante foram os mais resistentes, porém sua cristalinidade foi inferior à dos filmes plastificados com polióis, sendo que estas discordâncias podem ser explicadas pelo tempo de condicionamento dos materiais. Segundo vanSoest *et al.* (1996b), para que a cristalinidade possa afetar as propriedades mecânicas é necessário que o material seja armazenado por um período de, no mínimo, duas semanas. Neste estudo, filmes frescos, isto é, recém preparados, foram armazenados por 48 horas, antes dos testes mecânicos.

Pode-se acrescentar, ainda, que os tipos de cristais formados também podem ser responsáveis por este efeito. Segundo vanSoest *et al.* (1996b) mudanças nas propriedades mecânicas são devidas ao aparecimento de cristalinidade tipo B, que é a cristalinidade tardia dos filmes, relacionada à amilopectina. Enquanto que a cristalinidade V_H (cristalização rápida da amilose) que surge logo após o processamento e não se altera durante todo o tempo de armazenagem, não apresenta grande efeito nas propriedades mecânicas.

Comportamento similar ao observado para os filmes, de diminuição da resistência com o aumento da UR, foi também observado para os laminados (Figura 16). Entretanto, os materiais plastificados com uréia e com sorbitol não mostraram diminuição na força de ruptura com o aumento de UR de 11 para 57 % e os laminados contendo glicerol não se alteraram entre as URs de 76 e 90 %.

O tipo de plastificante também influenciou na resposta. Sob 11 % de UR, os laminados plastificados com sorbitol e com uréia não diferiram na resistência à ruptura, mostrando menores valores (média 9,0 MPa) que laminados plastificados com glicerol (13,8

MPa). De acordo com Ma *et al.* (2006), os TPS plastificados com uréia são materiais quebradiços sob baixa UR, o que explica esta menor resistência.

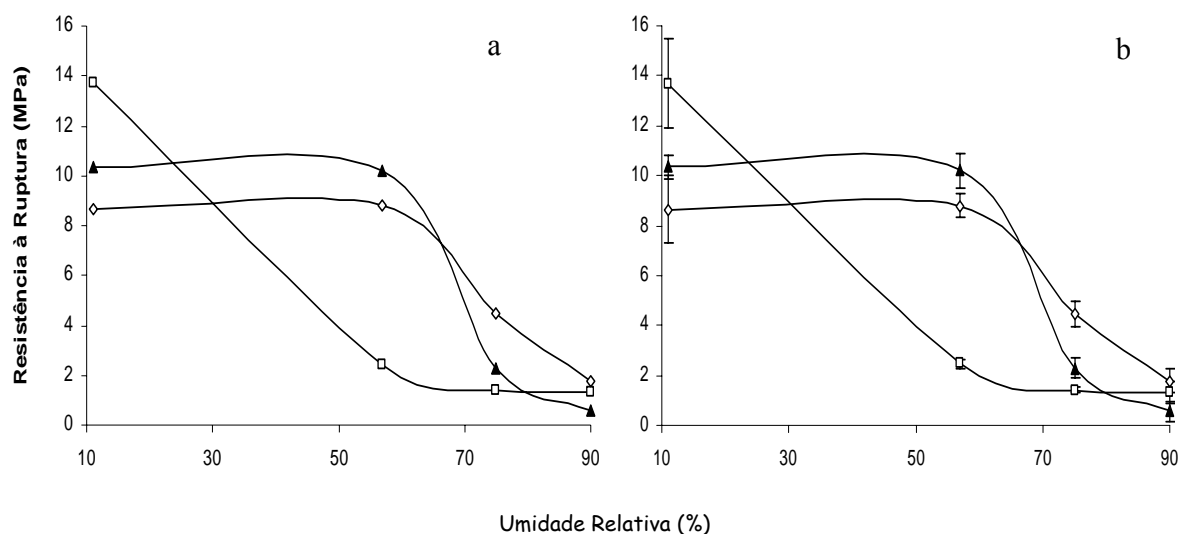
Sob 57 % de UR, houve diferença na resistência entre os três plastificantes, sendo que laminados com glicerol foram mais fracos, seguidos dos materiais plastificados com sorbitol e com uréia. Como demonstrado pelos dados de cinética (Quadro 7), os laminados com glicerol absorveram mais água, o que pode ter fragilizado a matriz polimérica resultando em menor resistência. Também, pela presença dos grupamentos amino, a uréia poderia formar filmes mais resistentes. Esta maior estabilidade das ligações de hidrogênio entre amido-uréia foi demonstrada por Ma & Yu (2004b). Os autores calcularam a energia envolvida na ligação de hidrogênio entre amido e glicerol e entre amido e uréia, através de um método computacional teórico. Este método calcula a energia de interação pela diferença das energias eletrônicas entre os fragmentos e o complexo ($E_{(interação)} = E_{(amido)} + E_{(plastificante)} - E_{(complexo)}$). De acordo com os autores, os TPS plastificados com glicerol e com uréia obtiveram respectivamente 12,939 e 14,164 kcal/mol de energia, indicando que a uréia formou interações mais resistentes.

A 76 % de UR, foi verificado que os três plastificantes afetaram diferentemente a resistência dos laminados, entretanto, nestas condições, a ordem crescente foi glicerol, uréia e sorbitol. Nesta condição de UR, a cinética de sorção (Quadro 7) mostrou que laminados com glicerol continuaram a sorver mais água, justificando sua menor resistência e, também, a baixa capacidade dos laminados plastificados com sorbitol em sorver água poderia justificar sua maior resistência.

Sob 90 % de UR o efeito plastificante da água encobriu o efeito dos demais plastificantes, produzindo materiais com resistências similares.

Em relação à cristalinidade dos laminados, apresentada, posteriormente, na Tabela 9, foi verificado que os materiais mais cristalinos mostraram maior resistência sob UR de 57 % (umidade próxima à utilizada para análise de difração de raios X), o que está de acordo com a teoria de que com a cristalinidade ocorre reforço na rede polimérica.

Os filmes mostraram maiores valores de resistência à ruptura que os materiais extrusados. Funke *et al.* (1998) também observaram este efeito e relataram que durante a extrusão, as cadeias do amido expostas a alta temperatura e cisalhamento podem sofrer degradação, o que justifica a diminuição da resistência.



(a) sem barra de desvio padrão; (b) com barra de desvio padrão; □ glicerol; ◇ sorbitol; ▲ uréia.

Figura 16 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante na resistência à tração na ruptura dos laminados de amido de aveia.

A comparação entre os dois processos de produção (*casting* e extrusão) é importante para verificar uma tendência de resposta. De maneira simplificada, podemos dizer que, embora os filmes e laminados apresentassem valores absolutos diferentes para a resistência à tração, o comportamento observado entre os plastificantes foi similar.

5.2.7.1.2 Alongamento na Ruptura

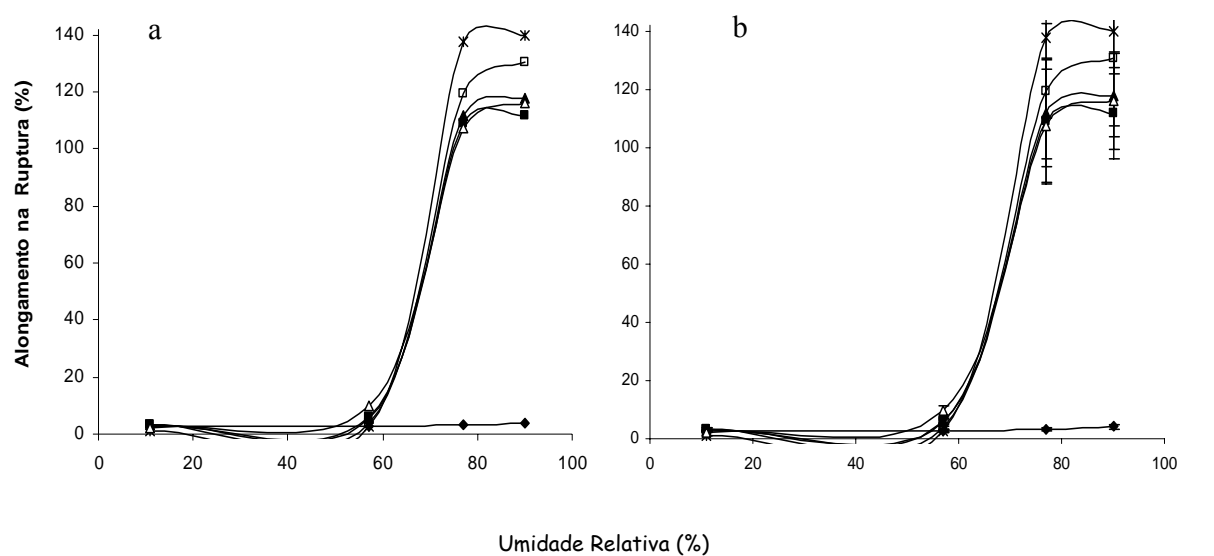
Alongamento na ruptura é a medida da maleabilidade do filme e pode ser considerada como uma característica que define a habilidade do filme em deformar antes de ocorrer sua ruptura.

As Figuras 17 e 18 mostram o efeito da UR e tipo de plastificante sobre a alongação dos filmes e dos laminados de amido de aveia, respectivamente.

Em geral, a UR afetou a capacidade de alongação dos biofilmes mas, para aqueles sem plastificante, isto não foi observado, sendo que estes materiais apresentaram os mais baixos valores (média 3 %). A água, apesar de ser um plastificante, evapora facilmente deixando o material quebradiço, o que justifica este baixo alongamento (STEIN & GREENE, 1997).

Os filmes plastificados apresentaram comportamento similar; entre 11 e 57 % de UR não foram notadas alterações na porcentagem de alongação e os valores foram menores que 10 %. Sob 76 % de UR, estes valores aumentaram largamente, alcançando 137 %. Nos casos dos filmes com glicerol:sorbitol, glicerol, sorbitol, uréia e sacarose, observaram-se aumentos da ordem de 20, 23, 25, 36 e 69 vezes, respectivamente. Entre 76 e 90 % de UR, os valores de alongação praticamente estabilizaram e, de acordo com o justificado na resistência à ruptura, o lipídio presente no amido pode ter sido responsável por este efeito, evitando alta sorção de água nos filmes, sob condição de alta UR (90 %).

O aumento da alongação com o aumento da UR está de acordo com o reportado em outros trabalhos (FORSSEL *et al.*, 1999; LAWTON, 1996; MALI *et al.*, 2005b) e pode ser explicado pela higroscopicidade do amido e do plastificante que ganham água para alcançar o equilíbrio com o ambiente. A plastificação possibilita maior mobilidade das cadeias e menor interação molecular, resultando em aumento do espaçamento entre as cadeias poliméricas, melhorando o deslizamento e aumentando a alongação (LAWTON, 1996; MALI *et al.*, 2005b).



(a) sem barra de desvio padrão; (b) com barra de desvio padrão; ◆ sem plastificante; ■ glicerol; ▲ sorbitol; □ uréia; * sacarose; △ glicerol e sorbitol.

Figura 17 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante no alongamento na ruptura dos filmes de amido de aveia.

O tipo de plastificante também influenciou a alongação dos filmes. Sob 11 % de UR, os filmes com glicerol, uréia e sorbitol não mostraram diferença entre si e,

juntamente com os filmes sem plastificante, foram os que apresentaram maiores valores de alongação (3 %), embora Ma & Yu (2004a) tenham reportado que filmes com uréia deveriam ser mais deformáveis que filmes plastificados com polióis. Os filmes com sacarose foram os que apresentaram menor alongação (1,1 %) diferindo dos demais. Isto pode ser devido, como já mencionado, à estrutura anelar do plastificante e à cristalização do dissacarídeo em baixa UR (11 %).

A 57 % de UR os valores de alongação continuaram baixos e os filmes com sacarose, uréia e os sem plastificante permaneceram como os menos deformáveis (aproximadamente 3 %). Os filmes plastificados com a combinação de glicerol:sorbitol e os com glicerol foram os que obtiveram os maiores valores (9 %). A diferença entre filmes com e sem plastificante é devida à interferência do plastificante entre as cadeias poliméricas.

Sob 76 e 90 % de UR, os filmes sem plastificante apresentaram alongação cerca de 30 vezes menor que a dos filmes plastificados. A alta capacidade de sorção de água ocasionada pela presença de plastificante hidrofílico (ver cinética a 76 e 90 % de UR – Quadro 6) permitiu essa maior alongação para os filmes plastificados. Nestas condições de URs, o efeito plastificante da água se sobressaiu ao efeito do reagente, não sendo possível evidenciar diferenças entre os filmes com glicerol, sorbitol, uréia e glicerol:sorbitol obtendo-se uma alongação média de 119 %. Como o material plastificado com sacarose apresentou maior alongação (~138 %) que os demais filmes plastificados, fica evidenciada sua instabilidade. Esses filmes, que em UR menor que 57 % eram fracos e quebradiços, tornaram-se altamente deformáveis sob URs maiores, o que está de acordo com os resultados de cinética que mostraram que filmes com sacarose apresentam a maior capacidade de sorver água sob altas URs (76 e 90 %). Sothornvit & Krochta (2001) também constataram a fraca efetividade da sacarose como plastificante na produção de biofilmes devido à instabilidade diante das diferentes condições ambientais. Certamente, nesta condição de alta UR, o conteúdo de água foi suficiente para inibir a cristalização da sacarose. Assim, o açúcar agiu como plastificante, aumentando a mobilidade molecular do sistema.

Trabalhos anteriores (CHERYAN *et al.*, 2005; VEIGA-SANTOS *et al.*, 2005) demonstraram o forte efeito plastificante da sacarose quando comparado ao do glicerol e do sorbitol, onde foi obtido aumento de até 2900 % na alongação em relação aos filmes sem plastificante. Entretanto, esses filmes foram somente analisados sob UR de 75 % e, nesta UR, a sacarose obteve também grande alongação no presente trabalho.

Sob URs menores que 57 %, os filmes plastificados com uréia mostraram alongação menor que os filmes com polióis, entretanto, com o aumento da UR não foram

verificadas diferenças entre esses filmes. De acordo com Ma *et al.* (2005), cerca de 0,25 g de uréia ligam-se a 1 g de amido e, a uréia excedente agindo como um sólido (alto ponto de fusão), com pouca flexibilidade interna, enfraquece os filmes, prejudicando a alongação. Com o aumento do teor de água acontece dissolução total da uréia. Entretanto, nossos resultados sob alta UR (76 e 90 %) contradizem os achados de Ma *et al.* (2005) que reportaram que a maior estabilidade das interações dos grupamentos amins deveria resultar em filmes com maiores alongações que as de filmes com polióis.

De acordo com Sothornvit & Krochta (2001) e confirmado com os resultados das isotermas de sorção, o glicerol apresenta maior capacidade de interagir com a água, seguido do sorbitol e da sacarose. Essa maior capacidade torna o glicerol um plastificante mais efetivo, em baixas URs, produzindo filmes com maior alongação. Entretanto, em alta UR (90 %), nossos resultados mostraram forte efeito plastificante da sacarose, que produziu filmes com os mais altos níveis de alongação.

Trabalhos anteriores (FLORES, 2005; PALMU, 2003) mostraram que a adição de lipídio em filmes hidrofílicos para reduzir a hidrofílicidade também reduziu a alongação dos materiais. De acordo com os autores, este efeito pode estar relacionado às propriedades mecânicas do lipídio (por exemplo, ceras são quebradiças) e suas características hidrofóbicas, as quais reduzem o teor de água dos filmes, deixando-os pouco flexíveis.

Para filmes de amido de aveia, este comportamento não foi observado, sendo possível a comparação com outras fontes de amido (Quadro 8), o que pode ser devido ao teor inferior de lipídio presente (1,36 %) comparado ao adicionado (10 %) por Palmu (2003), por exemplo.

Palmu (2003) ainda relata que a adição de 10 % de material hidrofóbico não foi suficiente para evitar as alterações na alongação dos filmes; houve aumento da alongação à medida que se aumentou a UR de armazenagem.

É sabido que a cristalinidade afeta negativamente a capacidade de alongação dos filmes. Isto ocorre porque as regiões cristalinas são mais densas. Entretanto, como também foi observado para a resistência, o efeito da cristalinidade, no presente trabalho, não foi significativo para determinar a alongação, visto que os materiais plastificados com os polióis, embora tenham apresentado alta cristalinidade (Tabela 8), alongaram mais (UR 57 %). Também, os filmes sem plastificante e os filmes contendo sacarose e uréia, embora tenham apresentado menor cristalinidade relativa, alongaram menos. As explicações dadas por vanSoest *et al.* (1996b), sobre a necessidade de um tempo maior de armazenamento do

que apenas as 48 horas de condicionamento deste trabalho, justificam a não ocorrência do efeito da cristalinidade sobre a alongação dos filmes.

Da mesma maneira, como todos os filmes estavam no estado vítreo (conforme explicado no item 5.2.7.1.1), as diferenças observadas na alongação não devem ser atribuídas à menor mobilidade existente no estado vítreo, e sim ao tipo e teor de plastificante empregado.

O Quadro 8 compara o alongamento na ruptura (%) dos filmes de amido de aveia com o de outros biofilmes e filmes sintéticos. Observa-se que os materiais sintéticos apresentam alongamento na ruptura muito superior à dos filmes biodegradáveis. Em relação ao filme convencional de PEBD (polietileno de baixa densidade), os filmes com glicerol:sorbitol a 57 % de UR apresentaram uma alongação cerca de 55 vezes menor.

Filme	Plastificante (%)	UR (%)	Elongação (%)	Referência
Amido de aveia	Sacarose (55,5)	76	137,47	Presente trabalho
Amido de aveia	Glicerol:sorbitol (23)	57	9,01	Presente trabalho
Amido de aveia	-	76	3,2	Presente trabalho
Amido de inhame	Glicerol (32,5)	64	47	Mali (2002)
Queratina	-	76	1,7	Moore <i>et al.</i> (2006)
Farinha de amaranto	Glicerol (22,5)	58	15,62	Tapia-Blacido <i>et al.</i> (2005)
Zeína	Ácido palmítico (0,5)	50	1,03	Lai <i>et al.</i> (1997)
PEBD ^a	-	50	500	Salame (1986)
PEAD ^b	-	50	300	Salame (1986)

^a = polietileno de baixa densidade; ^b = polietileno de alta densidade.

Quadro 8 – Alongamento na ruptura dos filmes de amido de aveia comparado ao de outros biofilmes e filmes sintéticos.

Para os laminados (Figura 18), observou-se, também, que, com o aumento da UR, em geral, ocorreu aumento da alongação. Entretanto, para os materiais plastificados com sorbitol e com uréia não foi verificada alteração na alongação entre as URs de 11 e 57 %, sendo que esses materiais mostraram valores menores que os dos laminados plastificados com glicerol. Provavelmente, laminados com glicerol alongaram mais por apresentarem maior

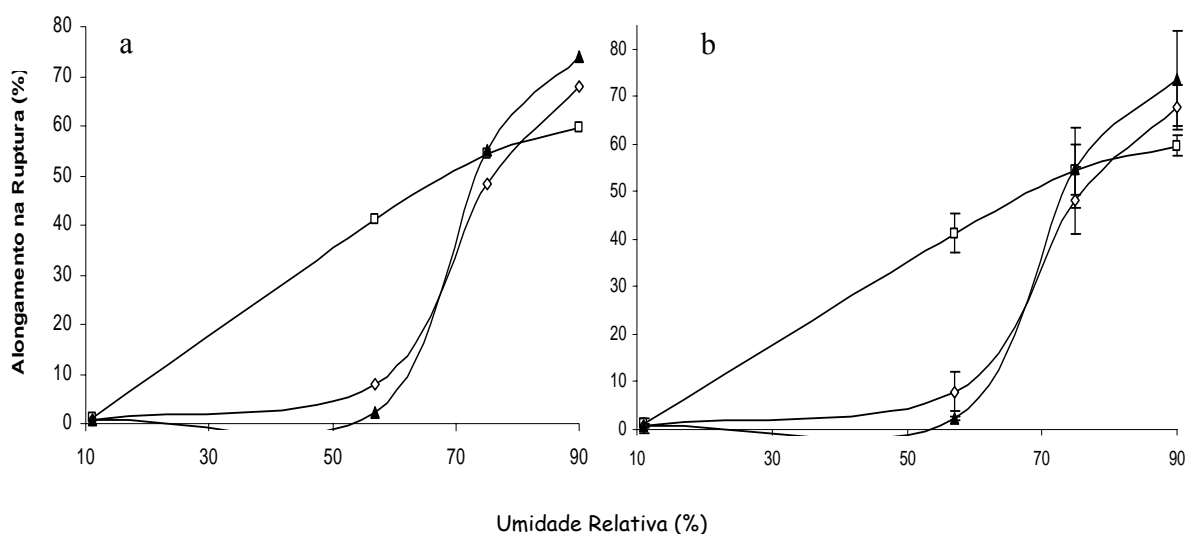
capacidade de sorção de água (Quadro 7). Também, as fortes interações existentes entre amido-uréia e amido-sorbitol, sob baixa UR, foram responsáveis pelo menor alongamento destes materiais. Chang *et al.* (2006) também reportaram o efeito antiplastificante da uréia na produção de filmes de amido de mandioca.

Sob 90 % de UR, os laminados com sorbitol e com uréia continuaram apresentando valores de alongação similares, no entanto, nesta umidade, houve uma inversão e estes tornaram-se mais deformáveis que os materiais plastificados com glicerol. Nesta condição de alto teor de água, a espessura provavelmente foi a variável mais importante para explicar tais diferenças. Sabe-se que espessuras maiores resultam em materiais mais deformáveis, sendo que laminados com glicerol, sorbitol e uréia apresentaram, respectivamente, 684, 1001 e 1216 μm . A 76 % de UR não foi verificada diferença na alongação entre os três plastificantes.

Ma *et al.* (2005) também verificaram que TPS de farinha de trigo plastificados com uréia e armazenados em baixa UR apresentaram alongação menor em comparação aos filmes contendo glicerol e, quando armazenados sob alta UR, os materiais plastificados com uréia mostraram maior alongação. Conforme já comentado anteriormente, a presença de uréia não hidratada em condições de baixa UR enfraquece a matriz prejudicando a alongação. Com o aumento do teor de água ocorre a dissolução total da uréia, ocasionando maior alongação em relação aos materiais plastificados com polióis.

A cristalinidade dos laminados (Tabela 9) correlacionou-se bem com as variações de alongação sofrida por estes materiais, sendo que os laminados mais cristalinos mostraram alongação menor.

Os valores obtidos no presente trabalho foram inferiores aos reportados em outros estudos. Stein & Greene (1997) obtiveram 300 % de alongação (UR de 76 %) para TPS de milho plastificados com 15 % de uréia. Avérous *et al.* (2001) reportaram alongação de 126 % para filmes de amido de trigo processados via extrusão e termomoldagem e armazenados a 50 % de UR. Entretanto, nestes trabalhos, o amido sofreu apenas uma passagem pelo extrusor, diferentemente do que ocorreu para os laminados de amido de aveia, que foram extrusados duas vezes. A segunda passagem pelo equipamento pode ter aumentado a fragmentação da cadeia polimérica, resultando em diminuição na deformação. Outros fatores, como fonte de amido e espessura do material também podem explicar tal diferença.



(a) sem barra de desvio padrão; (b) com barra de desvio padrão. □ glicerol; ◇ sorbitol; ▲ uréia.

Figura 18 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante no alongamento na ruptura dos laminados de amido de aveia.

A comparação entre os processos de *casting* e de extrusão evidenciaram menor alongação para os laminados em todas as URs independente do tipo de plastificante, sendo que, também, tanto a espessura como a fragmentação da estrutura polimérica podem ser responsáveis por este resultado.

Diferentemente do que foi observado para resistência na ruptura, os filmes e os laminados mostraram resultados diferenciados para a alongação; filmes plastificados com glicerol, sorbitol e uréia apresentaram valores de alongação similares, enquanto que para os laminados foram obtidas respostas variadas, dependendo da UR.

5.2.7.1.3 Módulo Elástico ou de Young

Módulo elástico ou de Young é a medida da rigidez dos filmes; quanto maior o módulo de Young, maior a rigidez do material. Analisando as Figuras 19 e 20, observa-se que, em geral, o aumento da UR resultou em filmes com menor módulo elástico e, portanto, mais flexíveis. Materiais armazenados em condições de alta UR apresentaram maior sorção de água, como mostrado pelos dados de cinética (Quadros 6 e 7), e, como a água

exerce um efeito plastificante, aumenta a mobilidade das cadeias e a flexibilidade dos materiais (MALI *et al.*, 2005b).

Para a técnica de *casting* (Figura 19), nota-se que os filmes sem plastificante apresentaram-se estáveis quando armazenados sob 11, 57 e 76 % de UR e, somente a 90 % de UR, o valor de módulo de Young foi reduzido. Esses filmes foram mais rígidos que os filmes plastificados; a 76 % de UR apresentaram valor de módulo 40 vezes maior que o dos filmes plastificados e a 90 % de UR, 75 vezes maior. O aumento na flexibilidade na presença de plastificante em filmes hidrofílicos tem sido reportado anteriormente (MALI *et al.*, 2005b; SOBRAL *et al.*, 2001). Este comportamento pode estar relacionado às modificações estruturais na rede de amido quando o plastificante é incorporado; a matriz do filme torna-se menos densa, o que aumenta a flexibilidade.

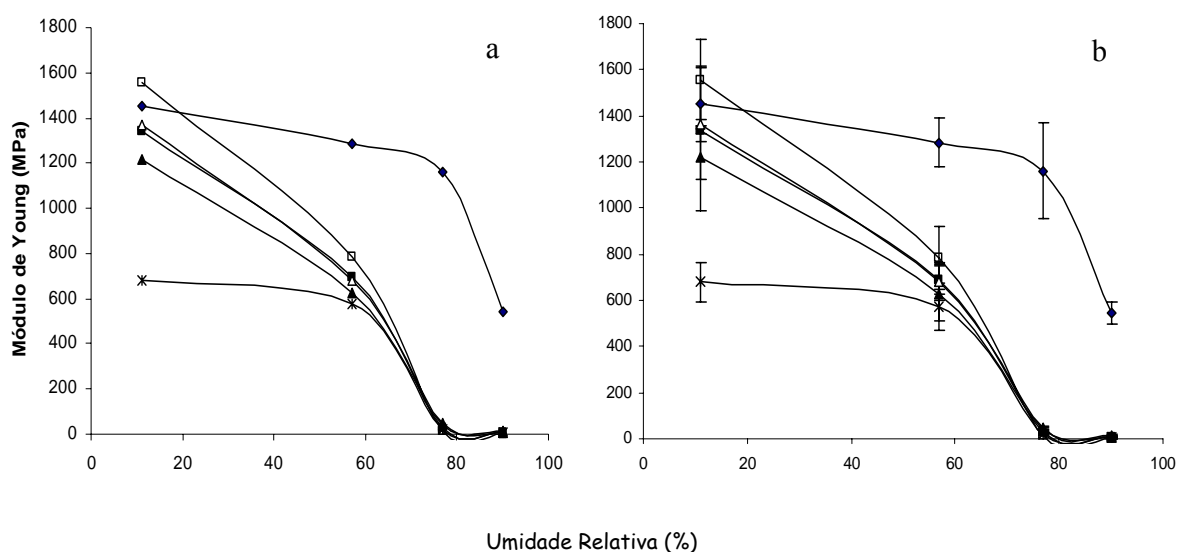
Nos filmes plastificados não houve alteração na rigidez com o aumento da UR de 76 para 90 % e, nos filmes com sacarose, também não houve alteração entre as URs de 11 e 57 %.

Sob 11 % de UR, os filmes plastificados apresentaram similares módulo de Young, mostrando valores entre 1218 e 1556 MPa, exceto para os filmes com sacarose que apresentaram menor valor (678 MPa). Entretanto, este valor pode estar associado à fragilidade deste filme, conforme já discutido, ocasionado pela cristalização do açúcar e não à flexibilidade do material, uma vez que estes eram extremamente quebradiços.

Sob 57, 76 e 90 % de UR, não foi observada diferença na flexibilidade entre os diferentes plastificantes.

Esses resultados contradizem os achados de McHugh & Krochta (1994a) que, analisando filmes de proteína plastificados com glicerol e com sorbitol, constataram que à mesma concentração (30 %) o módulo elástico nos filmes com sorbitol foi maior que nos filmes plastificados com glicerol. Entretanto, transformando para concentração em base molar, o glicerol (0,326 mol/100 g de amido) foi usado em dobro da concentração do sorbitol (0,164 mol/100g de amido), o que justifica este maior efeito plastificante.

Entretanto, Sothornvit & Krochta (2001) concluíram que glicerol foi o mais efetivo em reduzir a rigidez que sorbitol ou sacarose (sob mesma concentração molar) para filmes de β -lactoglobulina.



(a) sem barra de desvio padrão; (b) com barra de desvio padrão. ◆ sem plastificante; ■ glicerol; △ sorbitol; □ uréia; * sacarose; ▲ glicerol e sorbitol.

Figura 19 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante no Módulo de Young dos filmes de amido de aveia.

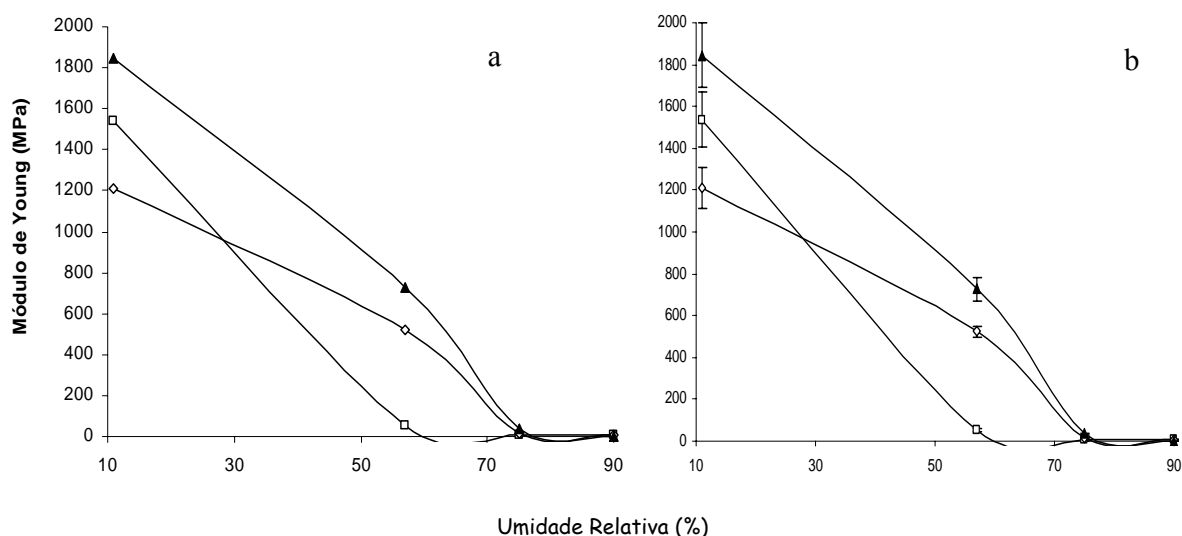
Os valores obtidos para os filmes de amido de aveia plastificados foram superiores (570 a 780 MPa) aos reportados por Tapia-Blacido *et al.* (2005) estudando filmes de farinha de amaranto (215 MPa), sob mesma UR (57 %) e por Mali *et al.* (2005a) para filmes de amido de inhame plastificados com glicerol (201 MPa) e armazenados a 64 % de UR. Esta maior rigidez dos filmes de amido de aveia pode estar relacionada à menor sorção de água destes filmes, em comparação aos de outros tipos de amido, conforme evidenciado na discussão das isotermas.

A cristalinidade não correspondeu à rigidez dos filmes. Sob 57 % de UR (UR mais próxima da usada para análise de difração de raios X), os filmes plastificados mostraram rigidez semelhante, embora, tenham apresentado cristalinidades diferentes, reafirmando que a resposta final do filme é um balanço entre as características dos mesmos.

Comportamento similar ao encontrado para os filmes produzidos por *casting* foi observado para os laminados (Figura 20); com o aumento da UR, ocorreu diminuição da rigidez dos materiais, sendo que, também, entre as URs de 76 e 90 %, esta diminuição na rigidez não foi verificada.

Sob 11 % de UR, os laminados plastificados com uréia foram mais rígidos (1844 MPa) que os laminados com glicerol (1536 MPa) e com sorbitol (1209 MPa). Nas URs de 57 e 76 %, os materiais plastificados com glicerol foram os mais flexíveis, seguidos dos

materiais contendo sorbitol e dos materiais com uréia. A 90 % de UR, não foi evidenciada diferença entre os três plastificantes. É bem provável que a grande diferença de espessura entre os laminados (por exemplo, entre os que continham glicerol e os com uréia são cerca de 600 μm), seja o maior fator responsável por estas diferenças.



. (a) sem barra de desvio padrão; (b) com barra de desvio padrão. \square glicerol; \diamond sorbitol; \blacktriangle uréia.

Figura 20 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante no Módulo de Young dos laminados de amido de aveia.

Materiais plastificados com uréia apresentaram-se visivelmente rígidos em baixa UR. Este comportamento foi também observado por Ma & Yu (2004a) e pode ser atribuído à característica “sólida” (alto ponto de fusão) do plastificante que, em condição de pouca água, enrijece a estrutura do material.

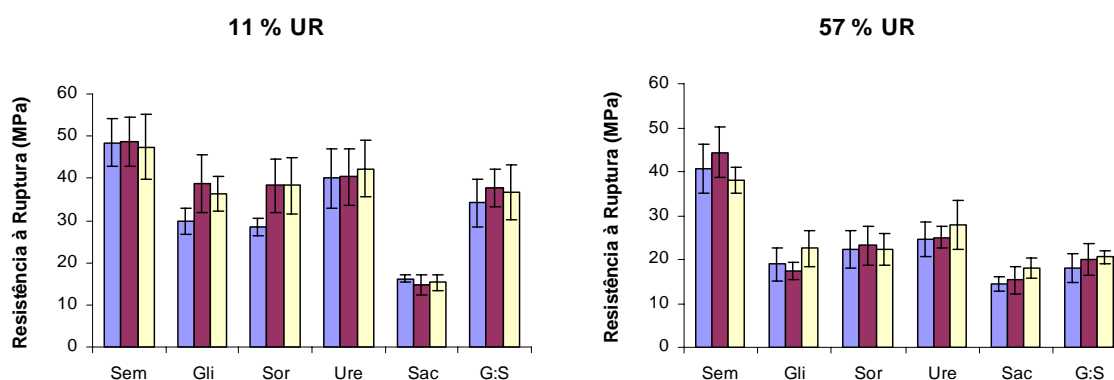
Os laminados contendo glicerol, armazenados a 57 % de UR, mostraram valor similar (50 MPa) de rigidez ao reportado por Avérous *et al.* (2001) para materiais de amido de trigo plastificados com glicerol, processados via extrusão e termomoldagem e armazenados sob 50 % de UR (52 MPa).

A cristalinidade dos laminados (Tabela 9) influenciou a rigidez desses materiais, sendo que os laminados mais cristalinos apresentaram-se mais rígidos.

Filmes e laminados de amido de aveia apresentaram resultados comparáveis de módulo elástico, o que está de acordo com o reportado por Sothornvit *et al.* (2007) estudando os processos de *casting* e “molding compression” para produção de biofilmes protéicos. Entretanto, as diferenças observadas entre os plastificantes nos laminados não foram observadas para os filmes, o que pode estar relacionado à homogeneidade das amostras obtida pela técnica de *casting* e à heterogeneidade resultante do processo de extrusão.

5.2.7.1.4 Efeito da Espessura dos Filmes nas Propriedades de Tração

As Figuras 21 e 22 mostram o efeito da espessura sobre as propriedades mecânicas dos filmes de amido de aveia, em diferentes URs. Em geral, as propriedades mecânicas não se alteraram com o aumento da espessura, o que está de acordo com outros autores (PETERSSON & STADING, 2005; VEIGA-SANTOS *et al.*, 2007). Provavelmente, a variação da espessura (40 μm) não tenha sido suficiente para resultar em alterações. Também, a espessura dos filmes apresentou um coeficiente de variação de 13 %, o que provavelmente influenciou a homogeneidade das amostras. Entretanto, em alguns casos, a espessura foi significativa e os resultados estavam de acordo com a tendência de que filmes com maior espessura necessitam de maior força para serem rompidos e apresentam maior alongação.



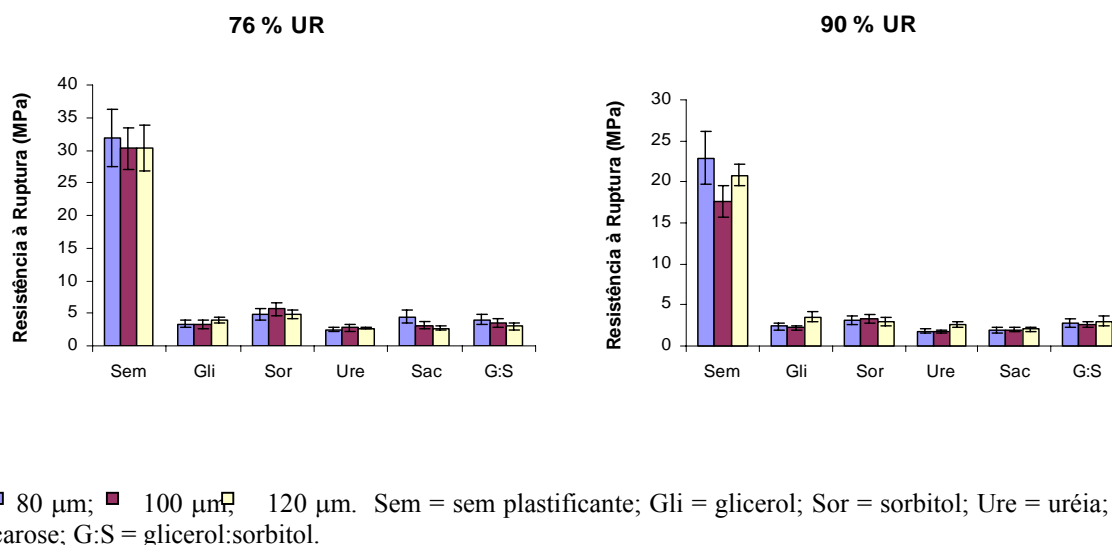
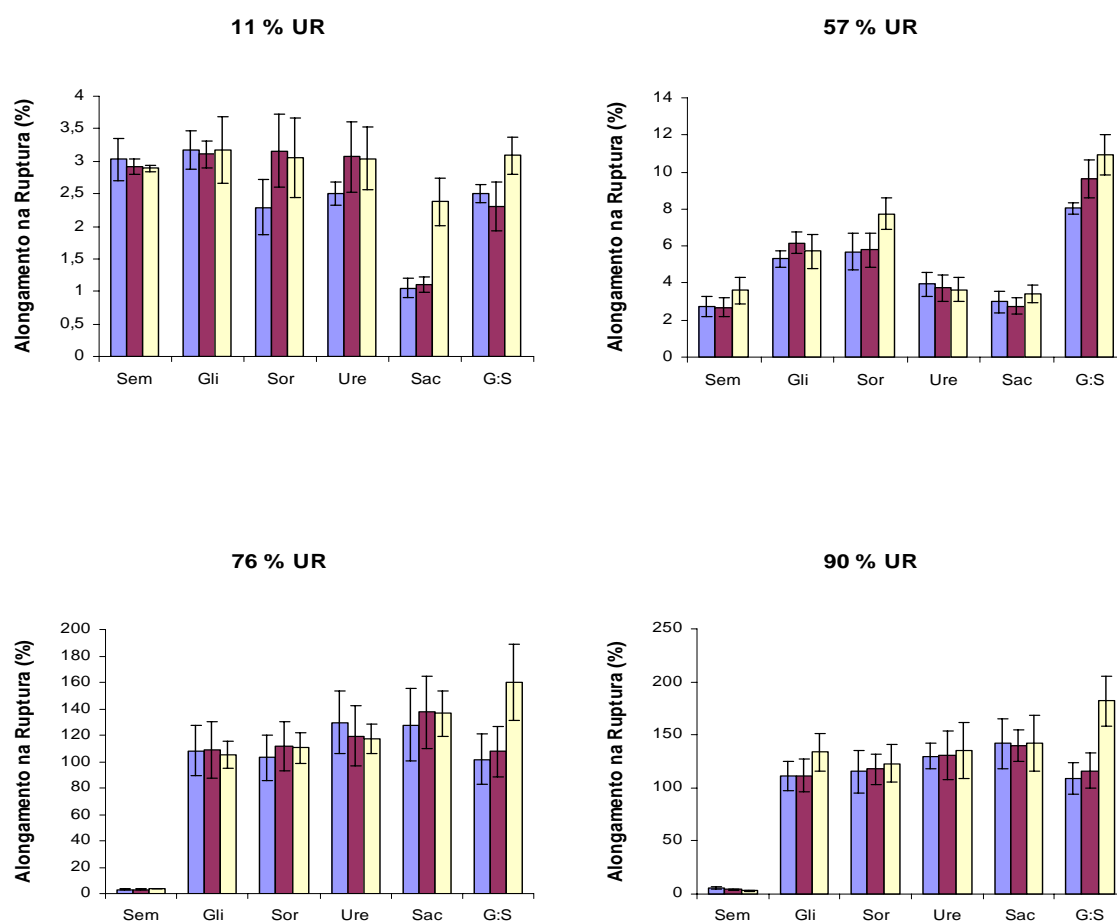


Figura 21 – Efeito da espessura sobre a resistência à tração na ruptura de filmes de amido de aveia em diferentes URs

Filmes plastificados com sorbitol com 80 μm de espessura (11 % de UR) foram menos resistentes que filmes com 100 e 120 μm. Sob UR de 90 %, os filmes contendo glicerol com 80 e 100 μm de espessura mostraram resistência à ruptura de 2,2 MPa, enquanto que com 120 μm, o valor foi 3,6 MPa. Ainda nesta UR, filmes com uréia com 120 μm foram mais resistentes (2,6 MPa) que filmes com 80 e 100 μm (1,7 MPa).

O efeito da espessura aumentando a resistência dos filmes foi demonstrado por outros autores (SOBRAL *et al.*, 2001; MALI *et al.*, 2005a). Este efeito é explicado pela formação de uma matriz polimérica mais densa e mais rica em interações inter e intramoleculares e, conseqüentemente, mais resistente à ruptura (LONGARES *et al.*, 2004).

O aumento da elongação com o aumento da espessura dos filmes foi evidenciado nos filmes plastificados com glicerol:sorbitol em todas as URs, nos filmes contendo sacarose a 11 % de UR, e nos filmes com sorbitol, a 57 % de UR (Figura 22).



■ 80 μm, ■ 100 μm, □ 120 μm. Sem = sem plastificante; Gli = glicerol; Sor = sorbitol; Ure = uréia; Sac = sacarose; G:S = glicerol:sorbitol.

Figura 22 – Efeito da espessura sobre o alongamento na ruptura de filmes de amido de aveia em diferentes URs

Gontard *et al.* (1992) e Mali (2002), trabalhando com filmes hidrofílicos de proteína e amido, respectivamente, também reportaram o aumento na elongação com o aumento da espessura dos filmes. Entretanto Janson & Thuvander (2004) observaram efeito contrário sobre a elongação, uma diminuição de 100 para 20 % na elongação com o aumento da espessura de 0,3 para 2,5 mm. Estes resultados podem ser explicados pela grande diferença de espessura entre os filmes analisados.

5.2.7.2 Testes de Perfuração

A resistência à perfuração é um parâmetro de qualidade para materiais utilizados no acondicionamento de produtos com pontas ou outros tipos de protuberâncias que possam danificar a embalagem (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

As propriedades de perfuração analisadas para os materiais (filmes e laminados) foram força na perfuração (N) e deformação na perfuração (mm) e os resultados estão apresentados nas Figuras 23, 24, 25 e 26.

5.2.7.2.1 Força na Perfuração

Idealmente, filmes com boas propriedades não deveriam alterar-se diante diferentes condições ambientais. Entretanto, a medida que se aumentou a UR, os biofilmes e os laminados de amido de aveia sofreram redução na força de perfuração, independente do tipo de plastificante utilizado. Comportamento similar foi observado por Forssell *et al.* (1999) e Lawton (2004).

O aumento no teor de umidade ambiental afetou o teor de umidade dos filmes (ver isotermas), o que aumentou a mobilidade das cadeias poliméricas, resultando em decréscimo das interações intermoleculares e ocasionando redução na força de perfuração dos filmes (FORSSELL *et al.*, 1999).

O grau do decréscimo na força de perfuração foi dependente do tipo de plastificante. Massa molar, concentração, hidrofiliçidade, configuração e número total de grupamentos hidroxilas dos plastificantes são fatores que podem afetar as interações entre os plastificantes e os polímeros, resultando nestas diferenças (CUQ *et al.*, 1997).

Para os filmes com uréia, com glicerol:sorbitol e sem plastificante (Figura 23), a força de ruptura diminuiu com o aumento da UR em todas umidades estudadas. Para os filmes com glicerol, não houve alteração na força entre as URs de 76 e 90 % e, para os filmes com sorbitol e com sacarose, não foi observado redução na força de perfuração entre 11 e 57 % de UR.

Filmes sem plastificante foram os que obtiveram maiores forças de perfuração nas diferentes URs. A presença do plastificante aumenta o espaçamento entre as

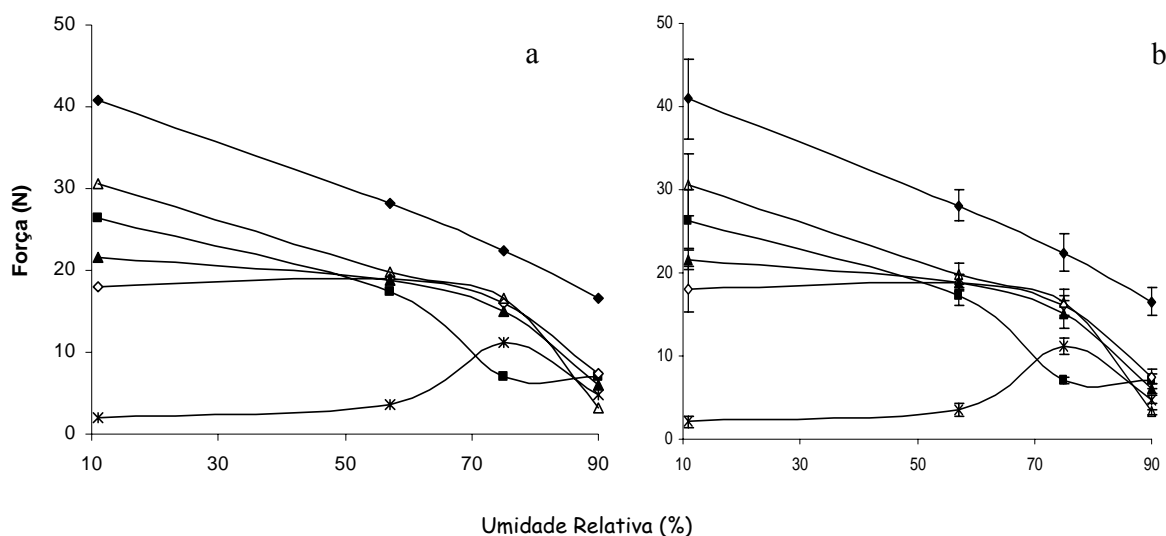
cadeias de amido, resultando em decréscimo da força de coesão do filme o que leva à redução da força necessária para rompê-lo.

Em geral não houve diferença entre os filmes plastificados com glicerol, sorbitol ou com a combinação de ambos plastificantes, exceto a 75 % de UR, na qual os filmes com glicerol foram os menos resistentes. Este comportamento foi também observado na resistência à tração, sendo atribuído às similaridades estruturais dos reagentes (CUQ *et al.*, 1997), mesmo o glicerol mostrando maior afinidade pela água que o sorbitol ou glicerol:sorbitol, como demonstrado pelos dados de cinética. A 75 % de UR, o glicerol absorveu 16 % de umidade contra 13 e 15 % dos filmes com sorbitol e com glicerol:sorbitol, respectivamente, o que pode explicar a diferença no comportamento. Lawton (2004) também verificou que os filmes com glicerol apresentaram maior teor de água na maioria das URs testadas, resultando em materiais mais fáceis de serem rompidos. Sob alta UR (90 %), o efeito plastificante da água neutralizou o efeito dos reagentes, igualando as propriedades dos filmes.

Sob URs menores que 57 %, os filmes plastificados com sacarose mostraram a fragilidade (força de apenas 3 N) mencionada anteriormente nas propriedades de tração, sendo explicada pela dificuldade de interação do dissacarídeo com as cadeias poliméricas e também por sua cristalização. Com o aumento da UR (76 e 90 %), esses filmes absorveram uma quantidade maior de água (Quadro 6) o que evitou a cristalização. Nesta condição de alta UR, os filmes plastificados com sacarose se igualaram aos demais filmes plastificados.

Sothornvit & Krochta (2001) também verificaram a fraca efetividade da sacarose como plastificante na produção de filmes de proteína, devido a sua instabilidade diante das diferentes condições ambientais.

Filmes com uréia apresentaram comportamento oposto ao dos filmes com sacarose. Em baixa umidade (11 %) apresentaram alta resistência de perfuração (31 N), com a força igualada à dos filmes com glicerol, o que pode ser devido à formação de interações mais estáveis entre amido-uréia (CHUY & BELL, 2006). Em alta UR (90 %), tornaram-se os mais fracos. O alto valor de sorção de água comparado com os demais filmes plastificados (Quadro 6) pode ser responsável por esta menor resistência.

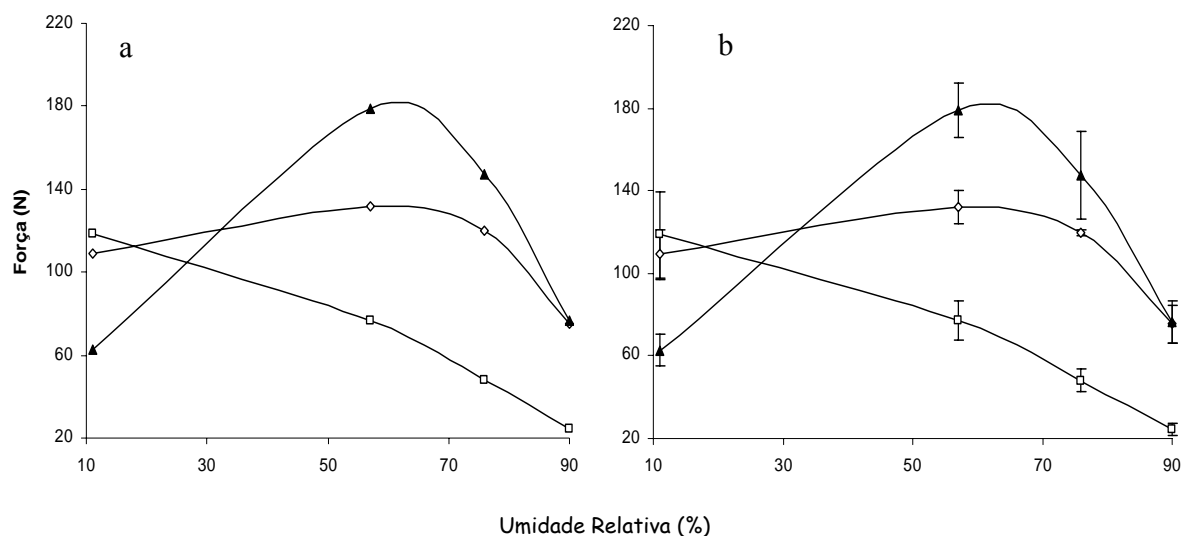


(a) sem barra de desvio padrão; (b) com barra de desvio padrão. ◆ sem plastificante; ■ glicerol; ◇ sorbitol; △ uréia; * sacarose; ▲ glicerol e sorbitol.

Figura 23 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante na força de perfuração de filmes de amido de aveia

Filmes de amido de aveia sem plastificante e plastificados com glicerol foram mais resistentes (28,13 e 17,32 N, respectivamente) que filmes de amido de mandioca sem plastificante (11,6 N) (VICENTINI, 2003) e filmes de amido de amaranto plastificados com glicerol (2,3 N) (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2005), armazenados a 57 % de UR. Mais uma vez, o efeito “protetor” do material hidrofóbico sobre a sorção de água dos filmes pode ser responsável por esta maior resistência do amido de aveia.

Para os laminados (Figura 24), observa-se, também, que o aumento da UR reduziu a força de perfuração dos materiais. Nos materiais plastificados com glicerol, a força reduziu em todas as URs e, para os laminados com sorbitol não foi verificada alteração entre 11 e 57 % de UR. Os laminados com uréia apresentaram-se frágeis sob 11 % de UR. Conforme já comentado, a presença de uréia não hidratada, em condição de baixa UR, pode enfraquecer a estrutura do filme, produzindo materiais quebradiços. Sob maiores URs (90 %), os laminados com uréia e com sorbitol apresentaram a maior força de perfuração, justificada pela maior espessura desses materiais (1001 e 1216 μm para laminados plastificados com sorbitol e com uréia, respectivamente), em relação aos laminados plastificados com glicerol (684 μm). Sob 57 e 76 % UR, houve diferença entre os três plastificantes, sendo uréia mais forte que sorbitol e que glicerol, obedecendo ao comportamento observado para resistência à tração e concordando com os dados de cinética.



. (a) sem barra de desvio padrão; (b) com barra de desvio padrão. □ glicerol; ◇ sorbitol; ▲ uréia.

Figura 24 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante na força de perfuração dos laminados de amido de aveia.

Comparando os dois processos de produção, nota-se que os laminados foram mais resistentes à perfuração que os filmes. Entretanto, esta diferença pode estar relacionada às espessuras dos materiais e não somente ao tipo de processo utilizado. Nos testes de tração, o valor de espessura é considerado para o cálculo do resultado final, entretanto, para perfuração, este procedimento não é realizado, sendo provavelmente o motivo pelo qual os filmes apresentam maior resistência à ruptura que os laminados, mas menor força na perfuração.

A técnica de *casting* evidenciou uma tendência diferenciada da observada para a extrusão em relação ao efeito dos plastificantes, indicando que os processos induzem respostas distintas.

5.2.7.2.2 Deslocamento na Perfuração

A variação de UR, em geral, afetou a capacidade de deformação dos filmes e laminados de amido de aveia, sendo que a deformação aumentou com o aumento da UR

(Figuras 25 e 26). Este comportamento foi também observado por Lawton (1996). Também, neste caso, o motivo é que, ganhando umidade, ocorre aumento da mobilidade das cadeias e diminuição das interações moleculares, resultando em aumento da deformação (MALI *et al.*, 2005b).

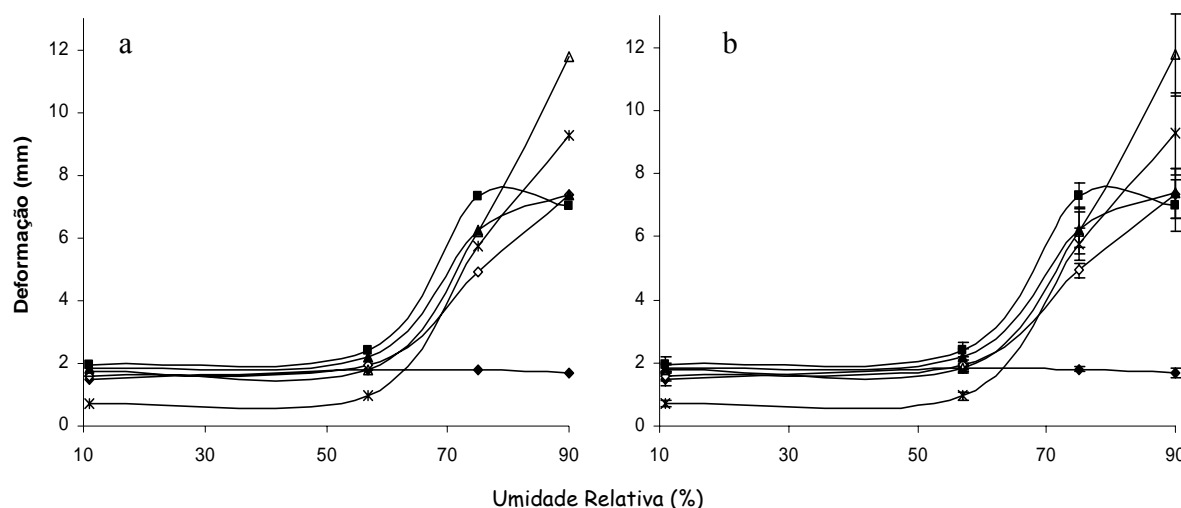
Entretanto, filmes sem plastificante apresentaram-se estáveis em todas URs e, para os demais filmes, não houve alteração entre as URs de 11 e 57 %. Com o aumento da UR de 76 para 90 %, os filmes com glicerol não alteraram sua deformação.

Nas propriedades de tração foi evidenciada uma estabilidade para os filmes entre as URs de 76 e 90 %. Para perfuração, somente os filmes com glicerol mostraram tal estabilidade, o que pode ser explicado pelos diferentes mecanismos envolvidos nas medições.

Sob UR menor que 57 %, todos os filmes mostraram baixa deformação (máximo 1,9 mm), sendo que os filmes com sacarose diferiram dos demais, apresentando deformação de 0,7 mm, o que pode estar relacionado à cristalização do açúcar.

A 76 % de UR, os valores de deformação dos filmes plastificados encontraram-se entre 4,9 e 7,3 mm. Filmes com glicerol apresentaram os maiores valores, seguidos pelos filmes com glicerol:sorbitol e com uréia. Os filmes sem plastificante mantiveram sua capacidade de deformação em valores próximos a 2 mm. Essa diferença na deformação entre os filmes com e sem plastificante é devida à interferência destes entre as cadeias poliméricas, facilitando o deslizamento e resultando em maior flexibilidade (GARCIA *et al.*, 2000a).

Os resultados mostraram forte efeito plastificante da uréia e da sacarose a 90 % de UR, as quais produziram filmes com os mais altos níveis de deformação (11,7 e 9,2 mm, respectivamente), o que pode estar relacionado com a alta capacidade desses filmes em sorver água, como visto em cinética pelo menor valor de k_2 (Quadro 6). Nesta condição de alta UR, a água impediu a formação dos núcleos de cristalização da sacarose, como também, dissolveu toda a uréia, resultando em maior deformação em relação aos filmes com polióis.



(a) sem barra de desvio padrão; (b) com barra de desvio padrão. ◆ sem plastificante; ■ glicerol; ◇ sorbitol; △ uréia; * sacarose; ▲ glicerol e sorbitol.

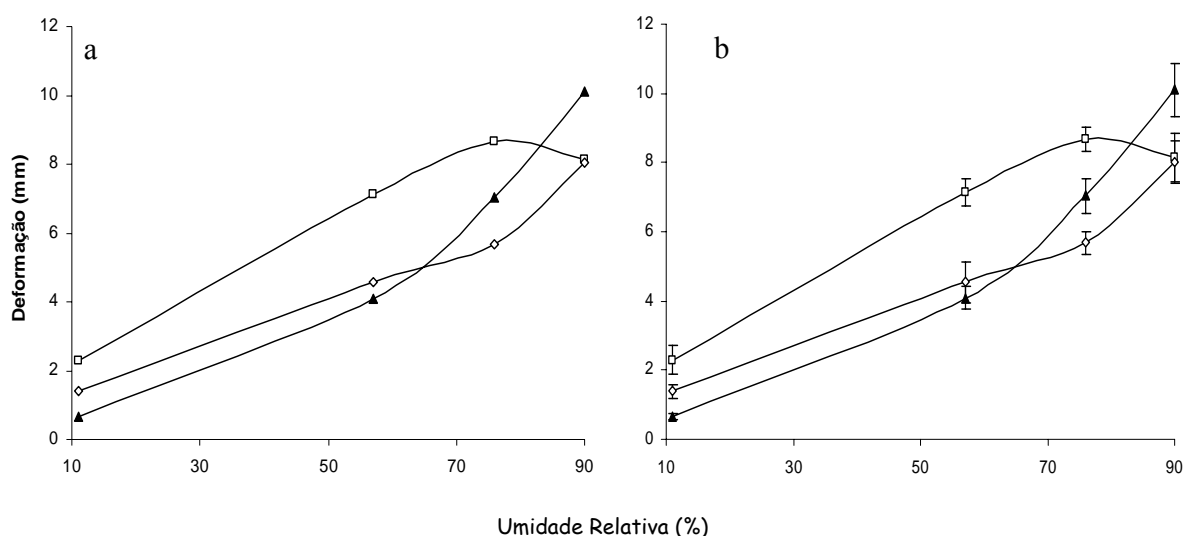
Figura 25 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante no deslocamento na perfuração dos filmes de amido de aveia

Para os laminados (Figura 26), observaram-se similaridades no que foi descrito para os filmes produzidos por *casting*; com o aumento da UR, ocorreu também aumento da deformação.

Laminados com glicerol mostraram-se mais homogêneos e apresentaram maior deformação. Os laminados com uréia, em menores UR (11 %) apresentaram menor deformação. Estes comportamentos também foram verificados para alongamento na ruptura (tração) estando relacionados com a maior sorção de água do glicerol e a rigidez da uréia em condições de pouca água disponível (baixa UR) (MA *et al.*, 2005). Sob 90 % de UR, os laminados com glicerol e com sorbitol apresentaram deformação menor (8,1 mm) que os laminados com uréia (10,1 mm), o que está de acordo ao que já vem sendo discutido, sendo que, nesta condição, a presença da água foi decisiva para aumentar a elongação destes materiais.

A cristalinidade dos laminados pode auxiliar para explicar a deformação sofrida por esses materiais, uma vez que os materiais que mostraram menor cristalinidade relativa (Tabela 9) apresentaram maior elongação.

É possível evidenciar clara diferença na deformação dos materiais entre os processos de *casting* e extrusão. No primeiro, ocorreu uma estabilidade até alcançar 57 % de UR, seguido de um aumento acentuado e, no segundo caso, o aumento obedeceu, em geral, a um comportamento linear.



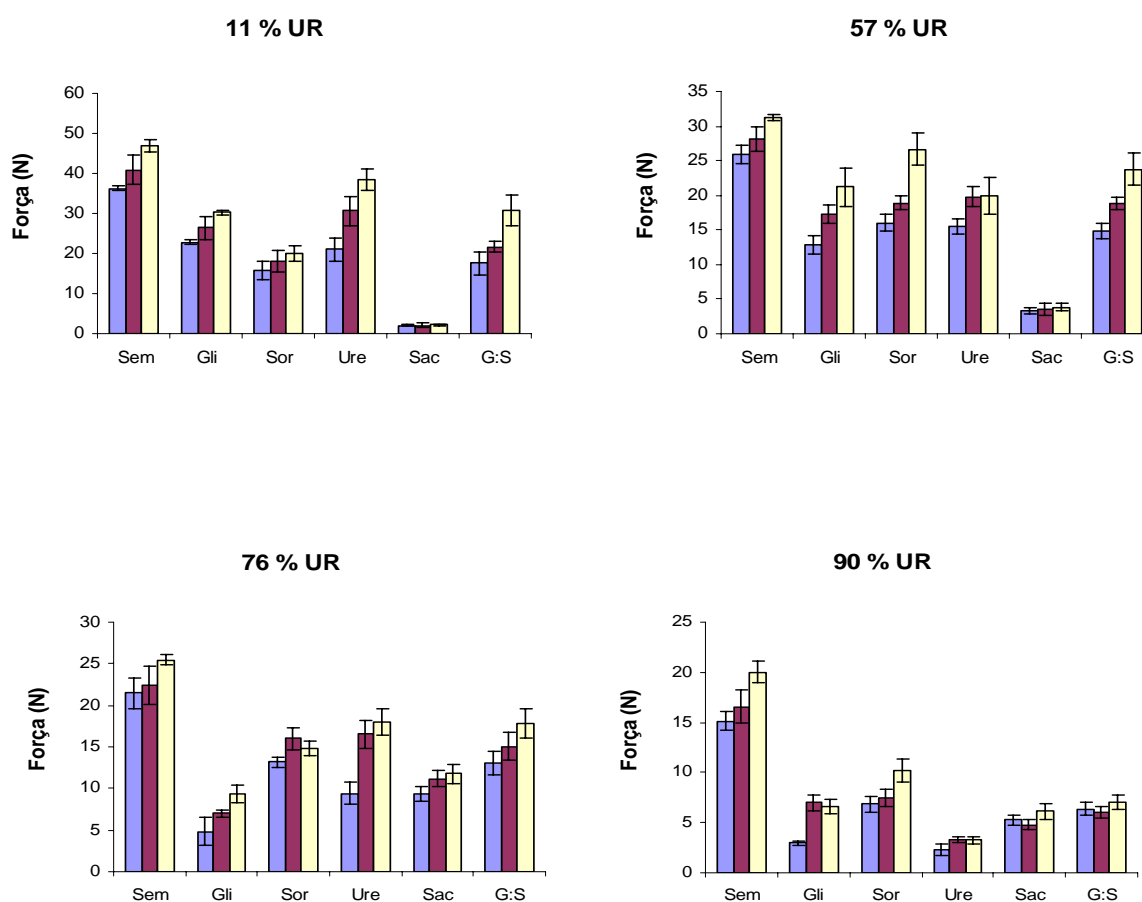
. (a) sem barra de desvio padrão; (b) com barra de desvio padrão. □ glicerol; ◇ sorbitol; ▲ uréia.

Figura 26 – Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante no deslocamento na perfuração dos laminados de amido de aveia

5.2.7.2.3 Efeito da Espessura dos Filmes nas Propriedades de Perfuração

As Figuras 27 e 28 mostram o efeito da espessura sobre a força (N) e o deslocamento (mm) na perfuração dos filmes de amido de aveia armazenados em diferentes URs.

Conforme visto para as propriedades de tração, a variação na espessura, em geral, não afetou as propriedades de perfuração dos materiais, o que pode estar relacionado à pequena variação estudada (40 μm), como, também, à não homogeneidade das amostras quanto à espessura, já que foi obtido um coeficiente de variação de 14 %. Entretanto, para os casos onde a espessura foi significativa, os resultados estavam de acordo com a tendência de que filmes com maior espessura necessitam de maior força para serem perfurados e apresentam maior deformação.



■ 80 μm; ■ 100 μm; □ 120 μm. Sem = sem plastificante; Gli = glicerol; Sor = sorbitol; Ure = uréia; Sac = sacarose; G:S = glicerol:sorbitol.

Figura 27 – Efeito da espessura sobre a força na perfuração (N) de filmes de amido de aveia armazenados em diferentes condições de umidade relativa

O efeito do aumento da espessura aumentando a força de perfuração foi demonstrado por outros autores estudando filmes de proteína miofibrilar (CUQ *et al.*, 1996), gelatina (SOBRAL, 1999) e amido de inhame (MALI *et al.*, 2005a) e pode ser explicado pelo aumento da quantidade de matéria seca por superfície, o que leva ao aumento do número de interações moleculares (CUQ *et al.*, 1996).

A 11 % de UR, a força de perfuração cresceu à medida que se aumentava a espessura para os filmes sem plastificante e os plastificados com glicerol e com uréia. Para a uréia, a força aumentou de 21 N para 30 N, quando a espessura aumentou de 80 para 100 μm. Com o aumento para 120 μm, a força foi para 38 N. Filmes com a combinação de glicerol e sorbitol apresentaram maior resistência com 120 μm.

Sob 57 % de UR, filmes plastificados com sorbitol e com glicerol:sorbitol mostraram aumento da resistência com o aumento da espessura. Para os materiais com glicerol e com uréia, os filmes mais delgados (80 μm) foram os mais fracos, diferindo dos demais. Filmes sem plastificante mais espessos (120 μm) foram mais fortes que filmes com 80 e 100 μm de espessura.

Com UR de 76 %, verificou-se que os filmes com sorbitol e com uréia a 80 μm apresentavam força menor que os filmes com 100 e 120 μm de espessura e os filmes plastificados com glicerol e os sem plastificante a 120 μm de espessura apresentaram maiores valores que os materiais menos espessos.

Em maior UR (90 %), os filmes com glicerol mais delgados (80 μm) foram mais fracos e os filmes mais espessos (120 μm) sem plastificante e os plastificados com sorbitol foram os mais resistentes.

Vicentini (2003) também verificou que a espessura dos filmes de amido de mandioca influenciou a força e a deformação na perfuração, sendo que a força aumentou de 1,59 para 22,05 N com a variação da espessura de 0,017 para 0,156 mm.

Nos casos onde o aumento da espessura foi significativo para a força de perfuração, ajustou-se uma regressão linear sendo que os coeficientes angulares e de determinação estão apresentados no Quadro 9.

Plastificante	Umidade Relativa (%)							
	11		57		76		90	
	B	R ²	B	R ²	B	R ²	B	R ²
Sem	0,2638	0,9936	0,1003	0,9113	0,1333	0,9905	0,1218	0,9430
Glicerol	0,1883	0,9998	0,1126	0,9996	0,2109	0,9982	0,0923	0,6818
Sorbitol	-	-	0,0412	0,3500	0,2659	0,9334	0,0839	0,8878
Uréia	0,4367	0,9976	0,2144	0,8766	0,1102	0,7723	-	-
Sacarose	-	-	-	-	-	-	-	-
Glic: Sor	0,3307	0,9543	0,1195	0,9897	-	-	-	-

B = coeficiente de inclinação da reta; R² = coeficiente de determinação.

Quadro 9 – Parâmetros da regressão linear ajustada para a força de perfuração (N) dos biofilmes de amido de aveia.

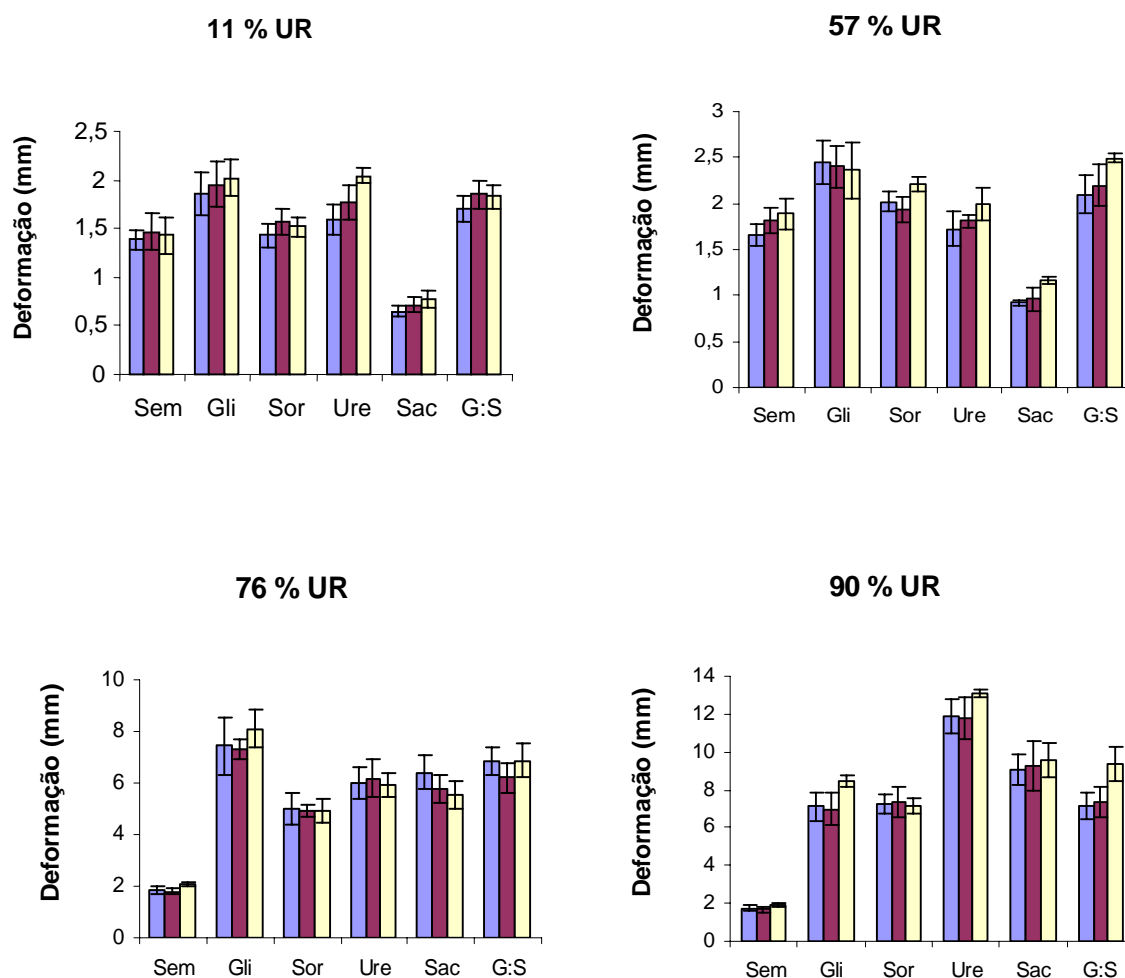
Comparando os coeficientes de inclinação da reta entre os diferentes plastificantes, observou-se que o incremento da espessura provocou um aumento menos importante na força de perfuração dos filmes plastificados com sorbitol e com glicerol a 90 % de UR, os quais apresentaram valores de B de 0,0839 e 0,0923, respectivamente, porém mais importante que no caso dos filmes com sorbitol a 57 % de UR (B = 0,0412).

Os efeitos mais significativos foram percebidos nos filmes sem plastificante (B = 0,2638) e nos contendo uréia (B = 0,4367) e glicerol:sorbitol (B = 0,3307) sob 11 % de UR, nos filmes com uréia (B = 0,2144) a 57 % de UR e nos filmes com sorbitol (B = 0,2659) e com glicerol (B = 0,2109) a 76 % de UR.

Entretanto, esses resultados são inferiores aos reportados por Vicentini (2003) para filmes de amido de mandioca (B = 159,10) e por Cuq *et al.* (1996), para filmes de proteína miofibrilar de sardinha (B = 7,69), indicando que os filmes de amido de aveia sofreram menor influência da espessura.

Em relação à deformação (Figura 28) foi visto que sob 11 % de UR, os filmes plastificados com uréia com 120 μm foram mais deformáveis que os de 80 e 100 μm . A 57 % de UR, os filmes com sorbitol, sacarose e mistura de glicerol:sorbitol mais espessos (120 μm) foram também mais deformáveis. E a 90 %, a maior deformação foi encontrada nos filmes com 120 μm de espessura para os materiais plastificados com uréia, glicerol e glicerol:sorbitol.

Mali (2002) também verificou que filmes de amido de inhame mostraram aumento da deformação com o aumento da espessura. Para uma espessura de 0,07 e 0,11 mm, os filmes apresentaram deformação de 1,5 e 1,9 mm, respectivamente. Entretanto, para Sobral (1999), a deformação na ruptura permaneceu constante com o aumento da espessura dos biofilmes, com valores ao redor de 4 %.



■ 80 μm; ■ 100 μm; □ 120 μm. Sem = sem plastificante; Gli = glicerol; Sor = sorbitol; Ure = uréia; Sac = sacarose; G:S = glicerol:sorbitol.

Figura 28 – Efeito da espessura sobre o deslocamento na perfuração (mm) de filmes de amido de aveia armazenados em diferentes condições de umidades relativas

5.2.8 Propriedades Térmicas

A transição vítrea é uma manifestação macroscópica de mudança na mobilidade de moléculas na fase amorfa. A mobilidade molecular inclui os movimentos vibracional, rotacional e translacional que são ativados sob condições específicas (TAN *et al.*, 2004).

A natureza polar dos grupos funcionais presentes nos polissacarídeos indica que as interações entre as moléculas são relativamente fortes. Como resultado, espera-se que

a temperatura de transição vítrea (T_g) se encontre ao redor de 200 °C. Na prática, tal temperatura causará degradação térmica das moléculas, não sendo possível observar o comportamento da transição vítrea diretamente. Para isto, tem sido adotado o estudo do efeito plastificante de diluentes, como, por exemplo, a água, sobre a T_g , uma vez que estes exercem efeito na diminuição desta temperatura (VIVANCO, 2003).

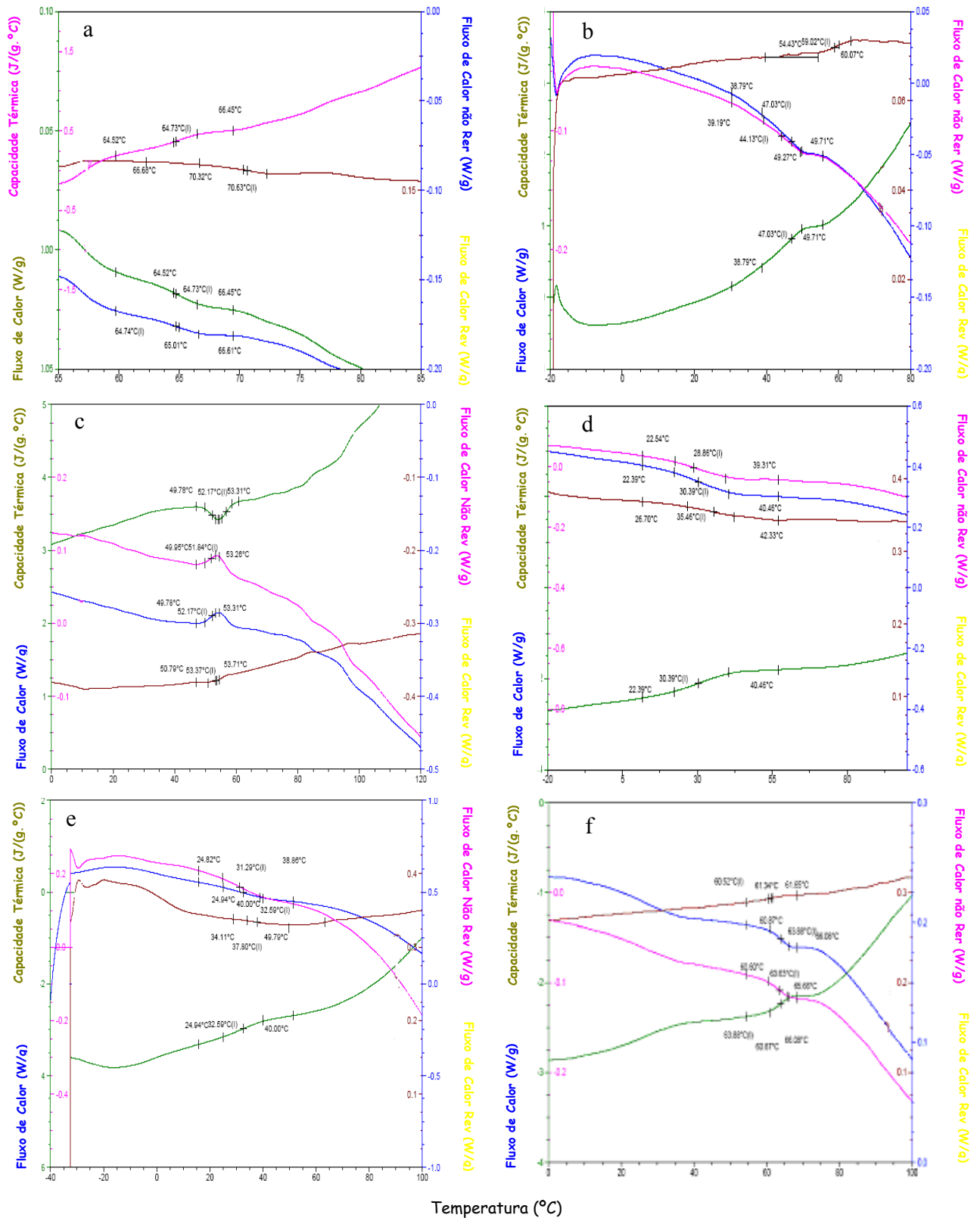
As análises foram realizadas em Calorímetro Diferencial de Varredura com temperatura modulada (TMDSC). Como já mencionado, este equipamento permite a decomposição do sinal de fluxo de calor total em contribuições reversíveis e não reversíveis, o que resulta em capacidade melhorada comparado ao DSC convencional, com aumentada sensibilidade para detecção de transições fracas e aumentada resolução de transições sem perda de sensibilidade (TAN *et al.*, 2004).

Na Figura 29 estão apresentados os termogramas dos biofilmes de aveia condicionados a 64 % de UR e os valores de T_g , calculados como média entre triplicatas, estão mostrados na Tabela 7. Não foram observados picos de gelatinização do amido, indicando que esta foi completa durante o processo de produção dos filmes.

Nenhuma transição foi observada nos termogramas dos laminados (dados não mostrados), o que está de acordo com os achados de Forssell *et al.* (1999) para TPS de amido de aveia e de cevada. Provavelmente, isto se deve à menor sensibilidade do equipamento (DSC convencional) utilizado para a análise dos laminados. Entretanto, Ma *et al.* (2006) reportaram que a T_g para TPS de amido de milho plastificados com glicerol (30 %) e com uréia (30 %) foi de 28 e 45 °C, respectivamente.

Os gráficos (Figura 29) mostram, como mencionado por Reading *et al.* (1994), a separação dos picos de relaxação irreversível dos de transição vítrea (reversível) que se encontram sobrepostos na curva de fluxo de calor total, permitindo, desta forma, distinguir e identificar facilmente estes fenômenos. A T_g é observada como uma mudança de nível endotérmico da linha de base, ou seja, ocorre uma mudança no fluxo de calor reversível, produzida por uma mudança no calor específico (C_p) do filme.

Em todos os casos, o plastificante reduziu a T_g dos biofilmes (Tabela 7). O efeito depressor do plastificante na T_g deve-se ao aumento das ligações amido-plastificante e conseqüente diminuição do número de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares do amido, levando ao aumento das distâncias intermoleculares (volume livre) e resultando em diminuição da viscosidade local e aumento da mobilidade das cadeias (FLORES, 2005; VICENTINI, 2003). Este efeito sobre a T_g pode, em alguns casos, permitir um processamento mais fácil do material (MANGAVEL *et al.*, 2003).



(a) sem plastificante; (b) glicerol; (c) sorbitol; (d) uréia; (e) sacarose; (f) glicerol:sorbitol.

Figura 29 – Termogramas dos biofilmes de amido de aveia

Filmes contendo glicerol, sacarose, sorbitol e glicerol:sorbitol não apresentaram diferença quanto à T_g . Os menores valores foram obtidos para filmes contendo uréia (36,18 °C). Contrariando nossos resultados, Arvanitoyannis *et al.* (1998b) relataram que a sacarose exibiu maior efeito plastificante (maior diminuição da T_g) que glicerol, em biofilmes de amido de batata, e Cherian *et al.* (1995) verificaram que filmes de glúten de trigo contendo sorbitol mostraram menor T_g que filmes plastificados com sacarose.

Outro detalhe interessante a ser observado foi a ausência do efeito sinérgico dos plastificantes glicerol e sorbitol. De acordo com Krogars *et al.* (2003a), quando esses dois plastificantes são usados em conjunto, é comum observar uma sinergia de resposta resultando em menores valores de T_g do que os obtidos com a participação individual dos mesmos.

A uréia mostrou forte efeito plastificante, o que contraria os achados de Ma *et al.* (2006). De acordo com estes autores, os materiais plastificados com uréia apresentaram maior T_g que os plastificados com glicerol, o que é devido às fortes interações entre o plastificante e o amido, que diminui a mobilidade da cadeia de amido e, conseqüentemente, ocasiona um aumento na T_g .

Tabela 7 – Temperatura de transição vítrea (T_g) dos filmes de aveia armazenados a 64 % de UR.

Filmes	T_g (°C)
Sem plastificante	70,39 ^a ±0,78
Glicerol	50,50 ^b ±8,51
Sorbitol	59,58 ^b ±5,01
Uréia	36,18 ^c ±7,32
Sacarose	48,45 ^{b,c} ±10,65
Glicerol:Sorbitol	60,40 ^b ±0,84

Letras diferentes na coluna indicam diferença significativa ($p \leq 0,05$, teste de tukey).

Quando se analisa resultados de T_g , não pode ser esquecido que esta é influenciada não só pelo plastificante adicionado, mas também pelo teor de água. Assim, uma das explicações para esses comportamentos diferenciados obtidos com os diferentes plastificantes pode estar relacionada à capacidade de sorção de água dos materiais. Quando o

conteúdo de água aumenta, a T_g diminui (FLORES, 2005), o que está de acordo com os dados de cinética de sorção (Quadro 6), onde os filmes plastificados com uréia e com sacarose, mostraram maior conteúdo de água sob 57 % de UR (UR próxima à da análise de T_g , 64 %), o que resultou em menores valores de T_g (Tabela 7), e que os filmes sem plastificante, os quais mostraram menor conteúdo de água, apresentaram maior T_g .

A concentração de plastificante também apresenta efeito significativo sobre a T_g , sendo que mudança na T_g do polímero como uma função do conteúdo molar do plastificante é uma medida clássica da eficiência do plastificante (LAWTON, 2004), o que novamente pode explicar o forte efeito plastificante da uréia, uma vez que este reagente foi usado em maior concentração molar (Quadro 2) que os demais plastificantes.

Lourdin *et al.* (1997b) também observaram diminuição da T_g a medida que se aumentou o teor de água e a concentração do plastificante em biofilmes de amido de batata. De acordo com os autores, a intensidade desta variação foi altamente dependente da natureza e da quantidade do plastificante adicionado.

A importância do conhecimento da T_g encontra-se no fato de que, abaixo desta, os espaços livres entre as cadeias permanecem fixos devido à limitada mobilidade, resultando em redução na velocidade de todos os processos. Acima da T_g , as cadeias têm maior mobilidade e os espaços entre elas mudam constantemente de forma e lugar (CHIRIFE & BUERA, 1994; CRUZ, 2000). Processos que podem afetar a estabilidade dos produtos (*annealing*, gelatinização e retrogradação) ocorrem somente dentro da faixa de temperatura $T_g < T < T_m$. Uma vez que polímeros no estado vítreo são mecânica e quimicamente inertes, a armazenagem abaixo da T_g poderia preservar as características do material (BILIADERIS, 1992).

Para os biofilmes, um dos principais problemas relacionados à T_g refere-se à fragilidade dos mesmos, sendo que esta é causada por um alto valor de T_g . As propriedades dos filmes são também afetadas pela T_g : (1) filmes armazenados acima da T_g apresentam maior flexibilidade do que quando armazenados no estado vítreo e, (2) a permeação de gás e moléculas de vapor de água através do filme também é maior acima da T_g (PALMU, 2003).

A diferença entre a temperatura de armazenamento e a temperatura de transição vítrea ($T - T_g$) tem sido usada como um parâmetro para descrever a velocidade das mudanças físicas que ocorrem nos biofilmes. O ideal é que os biofilmes, que de modo geral serão armazenados ou utilizados em temperatura ambiente, apresentem T_g próxima a esta, para que sejam evitadas mudanças que levariam ao envelhecimento (cristalização), ao mesmo tempo em que se minimizam eventuais prejuízos nas propriedades mecânicas, uma vez que no

estado vítreo os filmes perdem sua capacidade de alongação e tornam-se rígidos. De acordo com os termogramas mostrados na Figura 29, os filmes de amido de aveia plastificados com uréia apresentariam essa melhor condição na UR de 64 %. Já para os demais filmes, onde a T_g é mais elevada, pode ser que a fragilidade dos materiais seja maior em condições de armazenamento sob temperatura ambiente.

O processo de envelhecimento dos filmes, como já relatado, ocorre, principalmente, quando a temperatura de armazenagem é superior à T_g dos filmes, o que não é o caso do presente estudo. O envelhecimento leva a prejuízos nas propriedades mecânicas, resultando em filmes quebradiços e rígidos.

É importante notar que nas condições do ensaio (25 °C e 64 % de UR), para todos os filmes, a T_g ainda mostrou valores elevados (mínimo de 36,18 °C), permitindo que os materiais estivessem no estado vítreo. Os valores foram superiores aos reportados por Jansson & Thuvander (2004) para filmes de amido de batata plastificados com 30 % de glicerol e armazenados sob 50 % de UR (T_g de 38 °C) e por Mali *et al.* (2006) que encontraram T_g de 35,12 °C; 42,42 °C e 39,26 °C para filmes de amido de milho, mandioca e inhame (plastificados com 20 % de glicerol), respectivamente.

Chang *et al.* (2006) encontraram valores de T_g (91 °C) para filmes de amido de mandioca sem plastificante, condicionados sob UR de 56 %, maiores que a de biofilmes de amido de aveia do presente trabalho (70,39 °C). Flores (2005) reportou uma diminuição de T_g de 35,18 % com a adição de 50 % de glicerol, em biofilmes de amido de banana (de 37,72 °C para 24,45 °C). Os autores não reportaram a UR de armazenagem dos filmes. Para os biofilmes de aveia, essa redução foi de 28,25 % (de 70,39 °C para 50,50 °C) com a adição de 20 % de glicerol.

Conforme já relatado, diferenças na fonte de amido, no teor de plastificante, umidade de condicionamento e processo de produção, entre outros fatores, justificam os diferentes valores encontrados.

5.2.9 Cristalinidade

Para produção de filmes/laminados a partir de amido, é necessário que a estrutura semicristalina do grânulo seja desorganizada, dando origem a uma rede amorfa, formada por moléculas de amilose e amilopectina. Em função do tempo e das condições de

armazenamento, essas moléculas tendem a sofrer um processo de rearranjo, resultando na formação de cristais.

Os difratogramas dos filmes e dos laminados de amido de aveia estão apresentados na Figura 30 e os valores de cristalinidade relativa nas Tabelas 8 e 9.

Pela análise da Figura 30, observam-se picos de absorção que representam a cristalinidade e uma grande zona amorfa, indicando que a porcentagem de estrutura ordenada da amostra foi menor.

Embora o amido de aveia apresente cristalinidade tipo A, representativo de amidos de cereais (HOOVER *et al.*, 2006; ZHOU *et al.*, 1998), os materiais mostraram a ocorrência de estrutura cristalinas do tipo V_H (picos $2\theta = 19,7^\circ$ e $12,9^\circ$), conforme os parâmetros cristalográficos reportados por vanSoest *et al.* (1996a). Nenhuma cristalinidade residual foi observada, indicando que durante o processamento os cristais nativos foram completamente fundidos.

O pico a $2\theta = 19,7^\circ$, com exceção da uréia, está presente em todos os materiais de forma intensa. Já, o pico a $2\theta = 12,9^\circ$ aparece bem demarcado nos filmes plastificados com sacarose, glicerol:sorbitol e com uréia. Nos demais filmes e nos laminados foi observado somente uma leve alteração da curvatura nesta região.

O tipo de cristalinidade encontrado nos biofilmes de aveia não está de acordo com o reportado por Rindlav-Westling *et al.* (2002). De acordo com os autores, amido seco a partir de soluções diluídas apresenta estrutura cristalina tipo B, o que também foi observado por Krogars *et al.* (2003b) e Mali (2002). Esta discordância pode estar relacionada ao teor lipídico do amido de aveia; conforme já discutido, este amido apresenta maior teor, comparado a outras fontes amiláceas e, a formação de estruturas tipo V é dependente do lipídio presente (ELIASSON, 2004). Entretanto, diferenças nas condições de processamento, na composição e na formulação também podem justificar este comportamento.

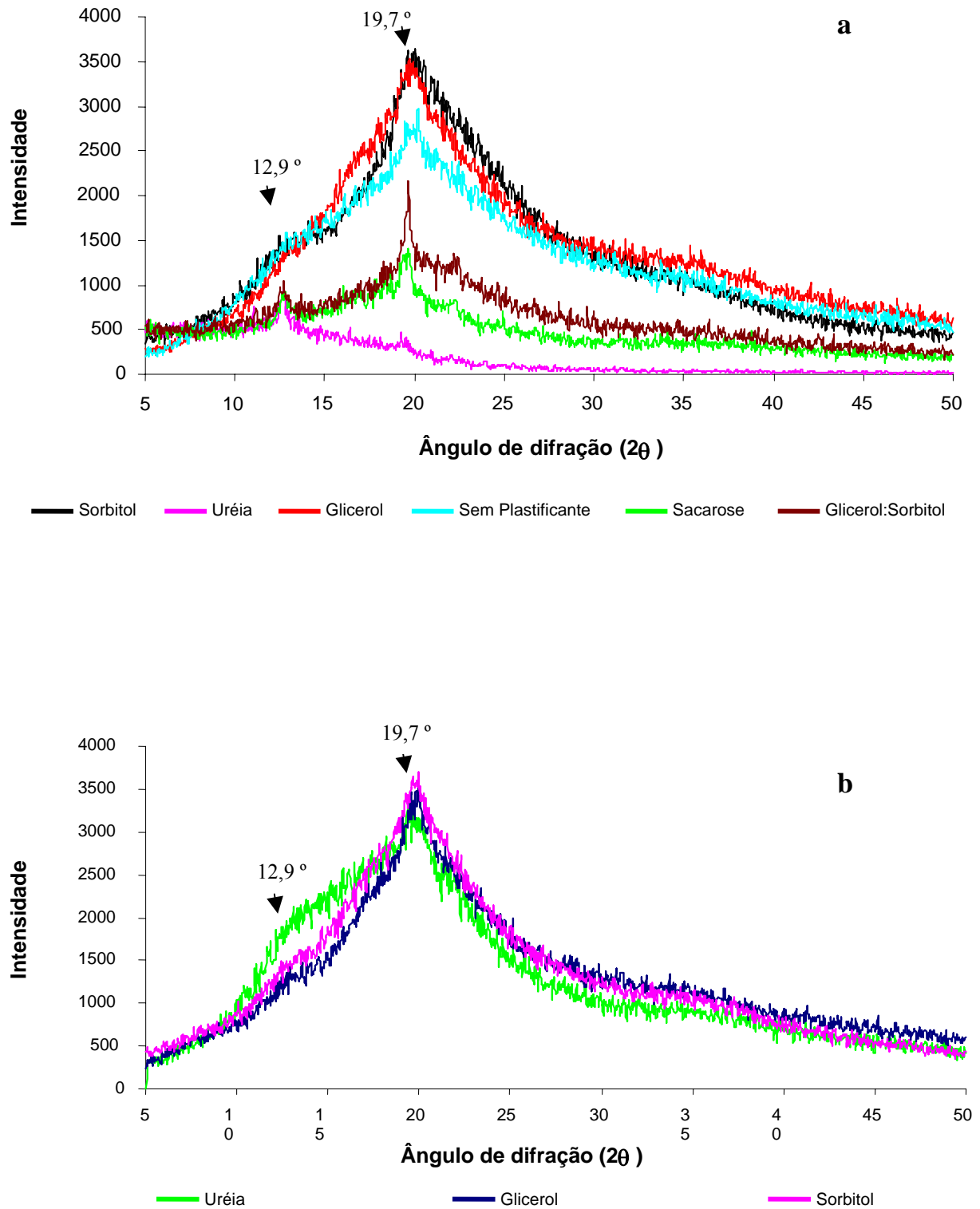


Figura 30 – Difrátogramas dos filmes (a) e dos laminados (b) de amido de aveia.

Para os laminados, o padrão de cristalinidade encontrado no presente trabalho está de acordo com o reportado por Forssell *et al.* (1999). De acordo com os autores, os TPS de amido de aveia continham apenas cristais tipo V_H quando frescos (uma semana a 50 % de UR). O processo de extrusão resulta na formação de estruturas dos tipos V_H e suas variantes (V_A e E_H), independente do tipo de amido utilizado (exceto amido ceroso) (vanSOEST *et al.*, 1996a).

vanSoest *et al.* (1996a) extrusando diferentes fontes de amido para produção de TPS, observaram a formação das estruturas cristalinas V_H , V_A , e E_H , as quais foram dependentes das condições de processamento; temperatura de processo abaixo de 180 °C originou estruturas V_H , enquanto que acima desta temperatura a estrutura E_H foi favorecida. A estrutura V_H foi encontrada em materiais contendo mais que 10 % de umidade, enquanto que estruturas tipo V_A e E_H são preferencialmente formadas em materiais contendo pouca água (geralmente abaixo de 10 %).

vanSoest *et al.* (1996b) relatam ainda que com o envelhecimento dos filmes, ocorre o aparecimento de cristais do tipo B em TPS produzidos por extrusão, sendo isto relacionado à lenta recristalização da amilopectina, enquanto que a cristalinidade V_H , V_A e E , para estes materiais, é associada à rápida cristalização da amilose. Como neste trabalho as análises foram realizadas em materiais frescos, as estruturas B não foram identificadas.

Comparando os diferentes plastificantes (Tabela 8), observa-se que os filmes sem plastificante apresentavam maior cristalinidade relativa que os filmes com sacarose e com uréia, mas menor cristalinidade que os materiais plastificados com glicerol, com sorbitol e com a mistura de ambos plastificantes.

Garcia *et al.* (2000b) e Mali *et al.* (2006) verificaram que a cristalinidade relativa dos filmes plastificados foi menor que a dos filmes sem a presença do plastificante, uma vez que o plastificante limita a recristalização e o crescimento do cristal devido às interações com as cadeias, o que impede o alinhamento. Entretanto, Meadows (1998) relata que, por aumentar a mobilidade do sistema, o plastificante pode apresentar efeito contrário, isto é, aumentar a cristalinidade dos materiais. Portanto, a maior ou menor cristalinidade dos filmes plastificados torna-se dependente das características químicas dos plastificantes.

Tabela 8 – Cristalinidade relativa (%) dos filmes de amido de aveia.

Filmes	Cristalinidade Relativa (%)
Sem Plastificante	19,78
Glicerol	22,60
Sorbitol	24,07
Uréia	5,14
Sacarose	16,38
Glicerol:Sorbitol	23,03

Praticamente não houve diferença entre os filmes plastificados com glicerol e com sorbitol, embora este último tenha apresentado valor levemente superior, diferindo do reportado por Garcia *et al.* (2000b). Esses autores verificaram que filmes contendo sorbitol mostram menor cristalinidade que filmes com glicerol, devido à similaridade estrutural entre sorbitol e glucose, o que aumenta as chances de interação com as cadeias poliméricas, resultando neste efeito.

Os filmes com a combinação de glicerol e sorbitol também mostraram valores de cristalinidade relativa similar à dos filmes com os plastificantes isolados. Mais uma vez se observou que a interação entre eles não resultou em efeito sinérgico, o que contraria Garcia *et al.* (2000b) e Krogars *et al.* (2003a). Segundo esses autores, o efeito sinérgico provocado pela combinação dos plastificantes ocasiona uma facilitação na mobilidade polimérica, o que permite o rápido desenvolvimento de uma estrutura mais estável e, portanto, redução do crescimento do cristal (por impedimento estérico).

Filmes contendo uréia e sacarose mostraram menor cristalinidade relativa que os demais filmes. Uma explicação no caso dos filmes plastificados com sacarose pode estar relacionada ao tempo de secagem. Esses filmes secaram mais rapidamente, sob as mesmas condições operacionais, uma vez que sua solução formadora (filmogênica) apresentava o maior teor de matéria seca, necessitando menor volume líquido para que alcançasse a mesma espessura. Isto evitou a recristalização que poderia ocorrer durante uma secagem lenta.

A cristalinidade observada para os filmes plastificados com sacarose reforça a teoria de que a formação dos cristais de açúcar ocorre, principalmente, em condições de baixa UR. Na UR da análise de difratometria (64 %) não foi observada a presença de grande quantidade de cristais de amido, nem picos característicos de cristais de sacarose (VEIGA-

SANTOS, 2004), o que está de acordo com as propriedades mecânicas, nas quais em UR menor que 57 %, esses filmes apresentavam estrutura quebradiça e, acima desta UR, mostravam alta alongação.

Entre os materiais extrusados (Tabela 9), verifica-se que os laminados contendo polióis apresentaram menores valores de cristalinidade relativa que os materiais plastificados com uréia, sendo que os laminados com glicerol e com sorbitol mostraram intensidade de cristalinidade similar aos filmes plastificados com os mesmos plastificantes, o que contradiz os achados de Thiré *et al.* (2003) e vanSoest *et al.* (1996a). Segundo esses autores, processamentos diferenciados resultam em modificação substancial no padrão de difração de raios X, tanto em número como em intensidade dos picos, uma vez que condições como temperatura, UR e cisalhamento afetam a cristalinidade. Flores (2005), ainda completa que, a fragmentação das cadeias, resultante do processo de extrusão, leva à diminuição da massa molar, o que facilita a organização das cadeias e a cristalização. Diferenças nos tempos de armazenamento podem, também, explicar essas discrepâncias de resultados.

Entretanto, quando se compara filmes e laminados contendo uréia, observa-se grande diferença na cristalinidade relativa; os laminados apresentaram maior valor que os filmes. Segundo Ma & Yu (2004a), Ma *et al.* (2005) e Ma *et al.* (2006), a capacidade da uréia em formar ligações mais estáveis, previne que moléculas de amido interajam e cristalizem, resultando em materiais com baixa cristalinidade, o que está de acordo com os valores para os filmes. Entretanto, para os TPS, provavelmente as condições de extrusão resultaram em fragmentação das cadeias, gerando materiais mais cristalinos.

vanSoest & Essers (1997) verificaram que a velocidade de cristalização aumenta com o aumento do teor de umidade; materiais com maior quantidade de água cristalizam mais rápido que materiais com menor quantidade de água, o que contradiz os dados de cinética (Quadro 6), onde se verificou que, sob UR de 57 % (próxima à UR usada na análise de difratometria), os filmes contendo sacarose e uréia mostraram os menores valores de k_2 , isto é, maior capacidade em sorver água. Entretanto, esses materiais foram menos cristalinos. Mais uma vez, o balanço entre as características dos materiais foi mais importante que o efeito isolado da água.

Tabela 9 – Cristalinidade relativa (%) dos laminados de amido de aveia.

Laminados	Cristalinidade Relativa (%)
Glicerol	22,87
Sorbitol	24,77
Uréia	27,54

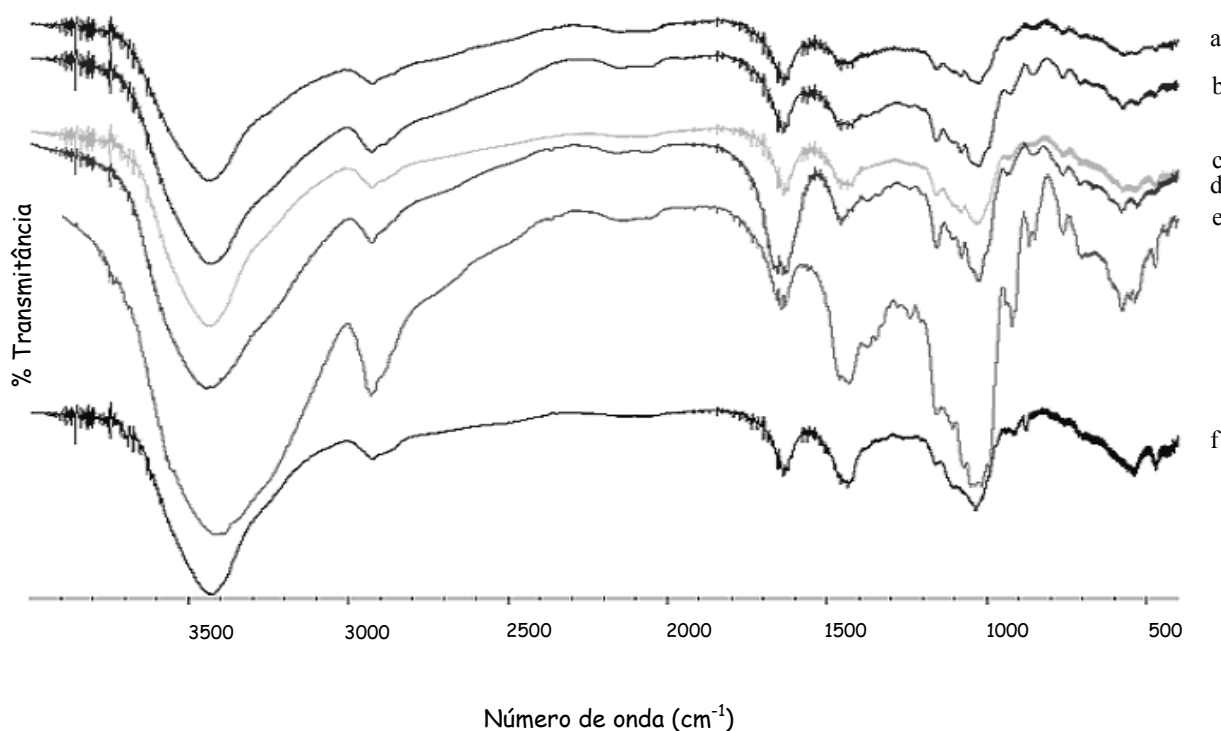
Como já mencionado, mudanças na cristalinidade influenciam o comportamento mecânico de materiais termoplásticos a base de amido. A formação de cristais reforça a rede polimérica de amido devido ao surgimento de ligações cruzadas de natureza física, proporcionando um aumento no módulo de elasticidade e na resistência máxima a tração (vanSOEST *et al.*, 1996a). Porém, nesta pesquisa, não foi possível correlacionar as variações das propriedades mecânicas dos filmes com as variações de cristalinidade relativa. Entretanto, essa correlação foi encontrada para os laminados, o que pode ser atribuído aos diferentes processos de produção utilizados.

Em geral, a cristalinidade dos materiais foi baixa e isto pode ser atribuído às altas T_g (Tabela 7). Em temperaturas menores que a T_g , a cristalização ocorre muito lentamente, em função da baixa mobilidade molecular.

5.2.10 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos filmes e dos laminados de amido de aveia, na faixa de frequência de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, estão ilustrados nas Figuras 31 e 32, respectivamente. Os mesmos foram movidos verticalmente (unidades arbitrárias) para melhor visualização. A Tabela 10 apresenta os valores das principais bandas de absorção encontradas nos espectros dos filmes.

O espectro do filme sem plastificante foi caracterizado pela presença de seis bandas importantes de absorção: OH em ligação de hidrogênio entre 3300 e 3600 cm^{-1} ; deformação axial (2922 cm^{-1}) e angular (1457 cm^{-1}) dos grupamentos CH_2 e CH_3 , estiramento O–C do anel anidrogucose a 1029 cm^{-1} , OH em ligações de hidrogênio próximo a 574 cm^{-1} e um estiramento C–O a aproximadamente 1157 cm^{-1} , conforme Silverstein & Webster (2001).



(a) sem plastificante; (b) glicerol; (c) sorbitol; (d) uréia; (e) sacarose; (f) glicerol:sorbitol.

Figura 31 – Espectro de infravermelho dos filmes de amido de aveia.

A adição dos plastificantes não ocasionou grandes variações nos espectros, em função dos filmes conterem os mesmos componentes principais (amilose e amilopectina) e grupos funcionais similares nos plastificantes.

Zhang & Han (2006) relataram que as similaridades entre as bandas ao redor de 3400 cm⁻¹ dos filmes sem plastificante com as dos filmes plastificados indicam que a quantidade efetiva dos grupos OH dos filmes em ligação de hidrogênio não muda significativamente após a adição dos plastificantes. De acordo com os autores, os reagentes agiram como plastificantes por eles mesmos, reduzindo eficientemente as interações entre os polímeros do amido.

Bandas fracas de CO₂ próximo a 2150 cm⁻¹ foram verificadas em todos os filmes, sendo uma ‘contaminação’ comum em espectros de infravermelho (BUENO, 1989). Também, foi constatada uma absorvância próxima a 1636 cm⁻¹, sendo associada à água sorvida por materiais higroscópicos, o que foi também observado por Fredon *et al.* (2002) e Ma & Yu (2004b) em biofilmes amiláceos.

Tabela 10 – Principais bandas de absorção dos espectros de infravermelho dos filmes de amido de aveia.

Sem Plastificante (cm ⁻¹)	Plastificante				
	Glicerol (cm ⁻¹)	Sorbitol (cm ⁻¹)	Uréia (cm ⁻¹)	Sacarose (cm ⁻¹)	Glicerol:Sorbitol (cm ⁻¹)
3432	3431	3432	3443	3418	3432
2922	2926	2925	2926	2931	2921
-	-	-	1654	-	-
1636	1636	1636	1635	1642	1636
1457	1457	1457	1457	1432	1457
1157	1154	1154	1156	1156	1155
1082	1078	1078	1078	1075	1075
1029	1023	1031	1026	1015	1032
574	567	571	575	572	557

Aproximadamente a 3300 cm⁻¹ é possível visualizar em todos os espectros um ombro relacionado à OH ligada, sendo que para os filmes contendo sacarose, este ombro apresenta-se mais definido. Isto pode ser um indicativo de que biofilmes plastificados com sacarose apresentam maior número de interações que os demais filmes.

Para filmes com uréia, próxima à banda da água, foi verificada uma banda de absorção a 1654 cm⁻¹, atribuída à deformação N–H. Há também deformação axial de N–H entre 3794 e 3077 cm⁻¹ mas, neste caso, por sobreposição com a grande banda OH, a vibração N–H não foi bem demarcada. De acordo com Ma & Yu (2004b), a presença de uréia não alterando a banda de OH, indica que somente uma pequena parte do amido reagiu com o plastificante durante o processamento, o que pode justificar a não superioridade desses filmes sobre os demais filmes plastificados.

O espectro do amido de aveia (Figura 7) mostrou duas bandas ao redor da região 1000 cm⁻¹ localizadas a 1079 e 1019 cm⁻¹. Por outro lado, no espectro dos filmes as bandas tornaram-se pouco visíveis. De acordo com Vicentini (2003), a mudança de intensidade destas bandas indica que os filmes apresentaram uma perda da ordem molecular, isto é, os filmes apresentaram uma grande área amorfa, concordando com os resultados das análises de raios X. De acordo com vanSoest *et al.* apud VICENTINI (2003), a banda próxima a 1065 cm⁻¹ é característica de amido cristalino.

Uma forma simplificada para quantificar as interações entre os componentes refere-se ao alargamento das bandas; quanto maior o alargamento maior o número de interações. Entretanto, os espectros não apresentaram grandes diferenças, impossibilitando qualquer afirmação a respeito.

Entretanto, alguns autores afirmam que a observação de alguns pontos podem levar a conclusões sobre a intensidade das interações. Segundo Silverstein & Webster (2001), a formação de ligações de hidrogênio altera a constante de força de ambos os grupos nela envolvidos e, com isto, alteram-se as frequências das deformações. As bandas de deformação axial deslocam-se para frequências menores, usualmente com o aumento de intensidade e alargamento da banda. A vibração de deformação angular usualmente desloca-se para menores frequências, porém o deslocamento é menor que o das deformações axiais.

Ma *et al.* (2006) também relataram que o deslocamento para uma menor frequência da banda do grupo C-O indicou que ligação de hidrogênio mais estável entre C-O e plastificante pode estar ocorrendo. Nos filmes de amido de aveia, as frequências nesta região foram similares (Tabela 10); nos filmes com sorbitol e com glicerol essa banda encontra-se a 1154 cm^{-1} , nos filmes contendo glicerol:sorbitol, a 1155 cm^{-1} , nos filmes plastificados com uréia e com sacarose a banda está a 1156 cm^{-1} e nos sem plastificante está a 1157 cm^{-1} , o que não pode indicar maior ou menor interação destes, uma vez que segundo Bueno (1989), a frequência das bandas pode variar de algumas dezenas de cm^{-1} a mais de 100 cm^{-1} , ocasionando incerteza nos resultados experimentais.

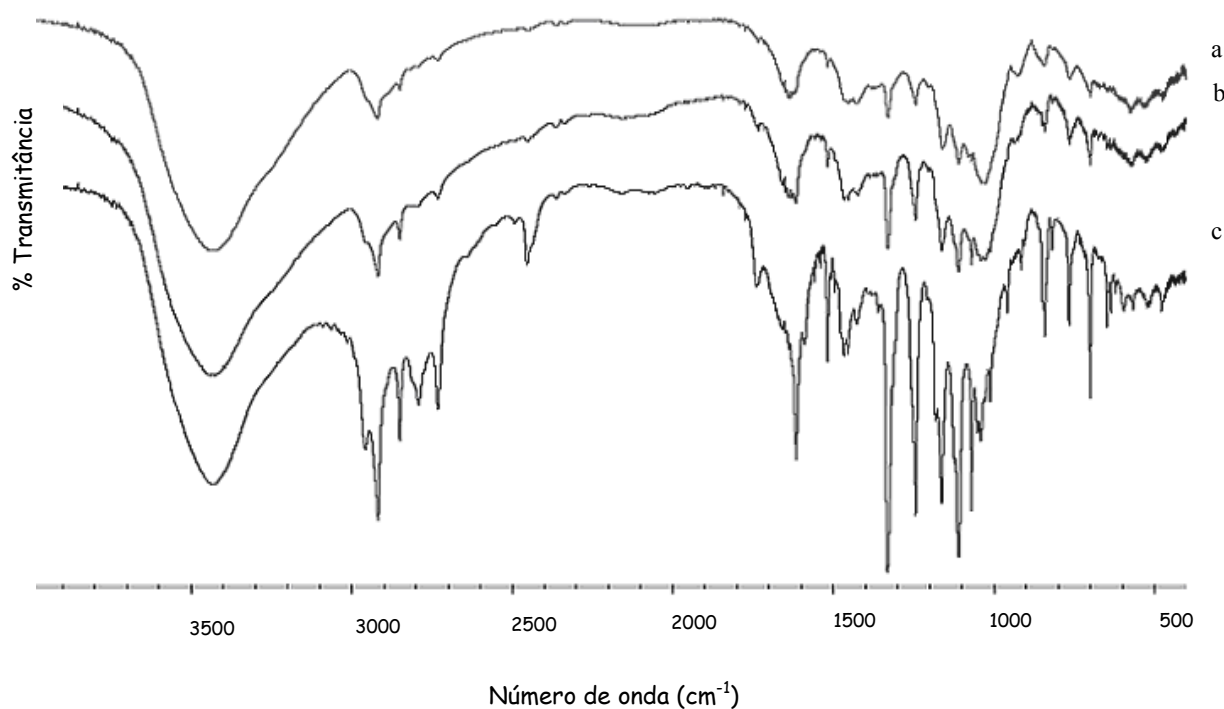
Estes resultados não estão de acordo com o reportado por Ma *et al.* (2006), que verificaram que as ligações de hidrogênio entre uréia e amido foram mais fortes e estáveis que entre glicerol e amido. Hollo *et al.* (2006) acrescentam ainda que, a reação entre amido e uréia dá origem à formação de um complexo, resultando em materiais mais resistentes.

Krogars *et al.* (2003a), também contrariando nossos resultados, relataram que a combinação de glicerol e sorbitol em biofilmes parece induzir mais interações entre os componentes, resultando em maior estabilidade dos materiais quando comparado com o uso dos plastificantes isolados, o que não foi comprovado pelos espectros dos filmes de amido de aveia.

Os mesmos grupamentos identificados para os filmes também foram visualizados nos laminados (Figura 32). A banda referente às OH em ligações de hidrogênio inter e intracadeias está a 3424 , 3432 e 3439 cm^{-1} para os materiais plastificados com glicerol, sorbitol e uréia respectivamente. As deformações axiais dos grupamentos metila e metileno estão próximos a 2920 e 2850 cm^{-1} , e as deformações angulares destes grupos são

visualizadas na região de 1460 cm^{-1} . O estiramento C-O foi encontrado a 1162 cm^{-1} para materiais contendo glicerol e sorbitol e 1163 cm^{-1} para os plastificados com uréia. Provavelmente esta diferença não seja significativa para determinar intensidades de interações. E, ainda, nos laminados contendo uréia aparece uma banda intensa a 1615 cm^{-1} , sendo atribuída à deformação N-H.

Os espectros dos laminados contendo glicerol e os com sorbitol apresentaram-se muito parecidos, com valores de bandas iguais em muitas situações, entretanto, com o sorbitol mostrando maior intensidade. De acordo com Silverstein & Webster (2001), compostos semelhantes podem dar espectros praticamente idênticos em condições normais. Relatam ainda que pequenas diferenças podem ser visualizadas com a expansão da escala de intensidades ou usando amostras mais concentradas.



(a) glicerol; (b) sorbitol e (c) uréia.

Figura 32 – Espectro de infravermelho dos laminados de amido de aveia

Os laminados com uréia apresentaram as bandas de 2958, 2792 e 2733 cm^{-1} (correspondentes às deformações C-H) bem mais intensa que nos laminados com glicerol ou com sorbitol. Entretanto, de acordo com CANEVAROLO-JR (2004), a intensidade de uma banda de absorção é proporcional à concentração do componente que causou esta banda. Como a quantidade de material moído não foi pesada para formação das pastilhas, esta pode ser a provável explicação para as diferentes intensidades observadas.

A banda de água (materiais higroscópicos) está evidente a 1650 cm^{-1} nos laminados contendo glicerol ou sorbitol. Entretanto, nos materiais com uréia, esta banda foi mascarada pelo estiramento N-H, que está localizado na mesma região.

Filmes e laminados mostraram algumas regiões similares, entretanto, estes últimos, apresentaram um maior número de bandas, indicando que o processo de extrusão resultou em modificações estruturais (degradação parcial) na cadeia polimérica. De fato, outros estudos (ZARDETTO & ROSA, 2006; van der EINDER *et al.*, 2004) reportaram que o processo de extrusão resultou na redução da massa molar do amido devido à combinação de forças mecânicas (cisalhamento) e térmicas. Mercier *et al.* (1989) ainda vão além sobre a degradação de amidos extrusados. Segundo os autores amidos extrusados em equipamento monorosca podem originar pequenas moléculas de açúcar, devido principalmente à aleatoriedade da cisão da cadeia.

Diversas bandas, por exemplo, a 1331 e 1243 cm^{-1} nos laminados contendo sorbitol, e 2958, 2792, 2733, 2453 e diversas entre 1350-1000 cm^{-1} , para os laminados plastificados com uréia, surgiram durante a extrusão, as quais não eram vistas nos filmes produzidos por *casting*. Segundo Ma *et al.* (2004b), a reação entre amido e uréia não acontece somente por meio de interações através de ligações de hidrogênio. Durante a extrusão, parte da uréia se complexa covalentemente com o amido resultando na liberação de NH_3 , o que pode justificar o aparecimento de novas bandas nesses laminados.

Outro indicativo do processo de extrusão na degradação do amido é o aparecimento de coloração amarelada nos laminados conforme mostrado na Figura 8. Os estiramentos localizados próximos a 1738 cm^{-1} nos laminados são atribuídos à carbonila de aldeídos alifáticos. Este resultado está de acordo com a coloração amarelada apresentada por estes materiais.

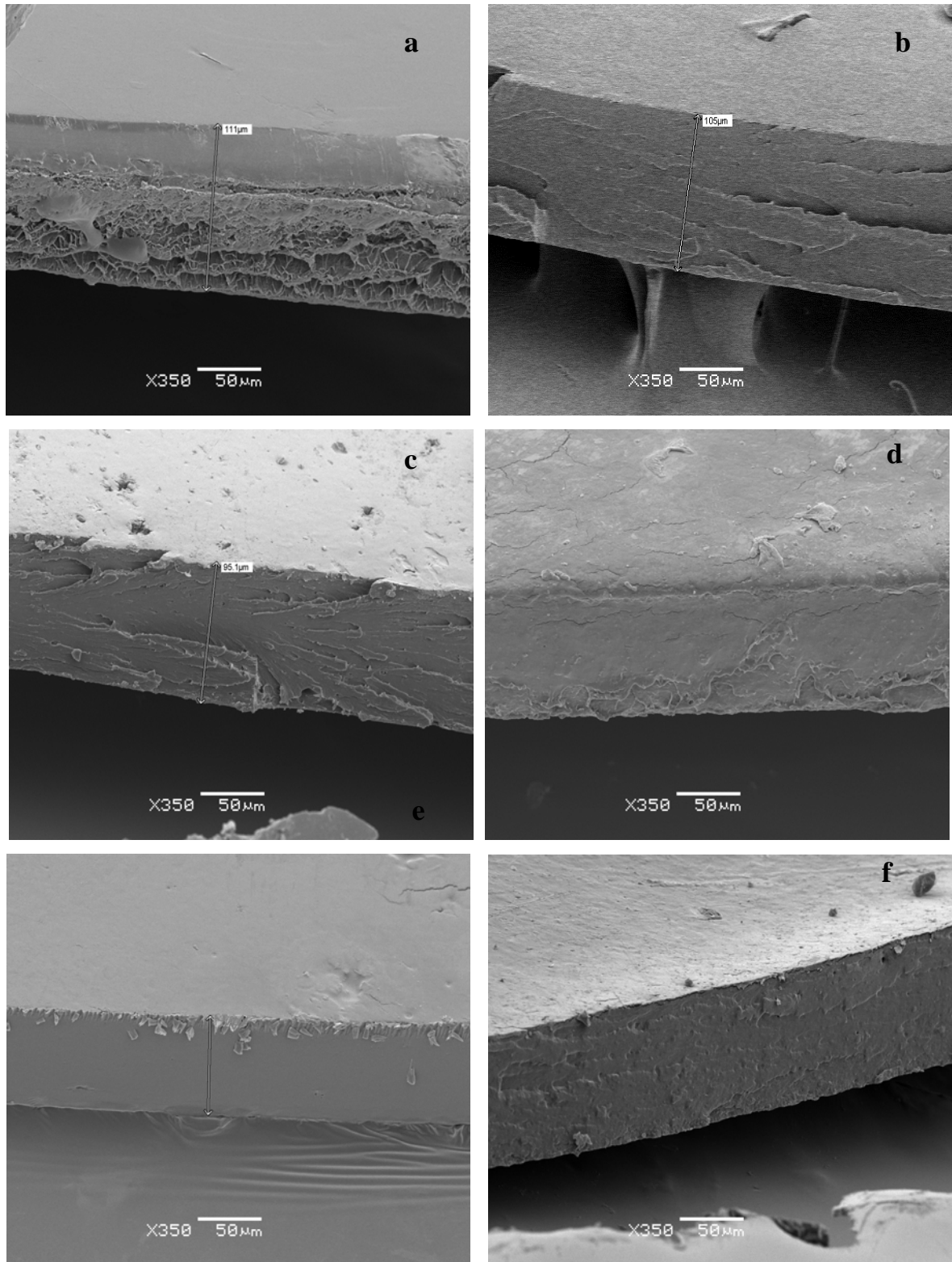
5.2.11 Microestrutura

As micrografias eletrônicas transversais (magnitude de 350 vezes) dos filmes de amido de aveia podem ser vistas na Figura 33. A presença do plastificante teve grande influência sobre a microestrutura dos filmes. Observou-se a presença de poros e rachaduras nos filmes produzidos sem plastificante, o que fundamenta a natureza quebradiça e a alta permeabilidade destes materiais (Tabela 5).

A estrutura interna dos filmes plastificados mostrou-se coesa, sem poros ou fissuras e que pode ser considerada homogênea. Uma matriz homogênea é um bom indicador de integridade estrutural dos filmes e, conseqüentemente, de boas propriedades mecânicas e de permeabilidade. A superfície desses filmes (dados não mostrados) apresentou-se lisa e quase sem imperfeições, exceto para os filmes contendo uréia, nos quais foram visíveis poucas rachaduras, o que pode justificar, em parte, a alta permeabilidade destes em relação aos dos demais plastificantes (Figura 14).

As observações das micrografias eletrônicas não evidenciaram diferenças entre os plastificantes, como também não foi observada a presença de grânulos de amido intactos no biofilmes, indicando que o processo ocasionou gelatinização total. A presença de grânulos intactos ou não completamente fundidos leva à redução da força, da flexibilidade e da elongação dos filmes, como resultado de uma matriz menos coesiva de amilose e amilopectina amorfas (vanSOEST & VLIEGENTHART, 1997).

A hipótese da formação de cristais nos filmes contendo sacarose, quando se estudou as propriedades mecânicas e de sorção, foi confirmada pela microscopia eletrônica. Veiga-Santos (2004) também reportaram a presença de cristais de sacarose em biofilmes de amido mandioca. Os autores relatam ainda que os cristais apareceram, como no presente trabalho, na superfície dos filmes e não em seu interior, o que indica que a cristalização não é devida a residual insolúvel de açúcar.



(a) sem plastificante; (b) glicerol; (c) sorbitol; (d) uréia; (e) sacarose e (f) glicerol:sorbitol.

Figura 33 – Micrografias eletrônicas transversais dos filmes de amido de aveia (aumento de 350x).

6 CONCLUSÃO

O amido de aveia mostra-se um material interessante na formulação de filmes e laminados com bom aspecto e boas propriedades. A presença de lipídios nativos em sua composição fornece filmes com melhor propriedade de barreira ao vapor de água se comparado com outros biofilmes, como também impede a sorção excessiva de água em alta UR (maior que 90 %), evitando o enfraquecimento dos materiais nestas condições. Por outro lado, este teor não é suficiente para evitar as alterações nas propriedades mecânicas frente às diferentes condições ambientais.

Os diferentes plastificantes e a espessura dos filmes não influenciaram significativamente as propriedades dos mesmos. Em geral, não houve diferença entre os filmes plastificados com glicerol, sorbitol ou glicerol:sorbitol, mesmo com sorbitol sendo adicionado em menor concentração molar. Também, não foi confirmado o efeito sinérgico dos filmes contendo a combinação de glicerol e sorbitol como plastificante. Já para os laminados, o efeito dos diferentes plastificantes foi maior, produzindo materiais com propriedades diferenciadas.

Embora filmes com sacarose tenham mostrado menores valores de permeabilidade ao vapor de água, cristalinidade relativa e capacidade de sorção de água em condição de baixa UR, sua instabilidade frente às mudanças ambientais descarta sua utilização.

Esperava-se obter um bom desempenho da uréia como plastificante devido a sua capacidade de complexação (covalente) com o amido e também de formação de ligações de hidrogênio mais fortes e estáveis, porém os filmes plastificados com este composto apresentaram propriedades similares às dos filmes plastificados com os polióis, mesmo sendo usado em alta concentração molar (dobro da concentração do sorbitol).

Pela análise geral, o sorbitol foi o plastificante mais efetivo, pois produziu materiais com maior barreira ao vapor de água e propriedades mecânicas similares às dos outros plastificantes, embora tenha sido usado em menor concentração molar.

O processo de extrusão resultou na formação de estruturas mais abertas ou fragmentadas, o que é confirmado pela maior capacidade de sorção de água, menor resistência e maior número de bandas no espectro de infravermelho dos laminados. Embora, em alguns casos, os valores absolutos das propriedades dos laminados e filmes fossem diferentes, a tendência de resposta foi similar, o que possibilita fazer previsões. Os processos apresentam

diferenças nos parâmetros como temperatura, esfriamento do material produzido, tipo de fluxo, entre outros, o que poderia explicar as diferenças encontradas.

Maiores estudos são necessários no que diz respeito aos parâmetros de processo de extrusão, de modo a otimizar as condições de processamento, para obter materiais mais homogêneos e com melhores propriedades funcionais.

Este estudo mostra que filmes e laminados de amido de aveia podem ser empregados para fabricação de embalagens biodegradáveis de baixa solicitação mecânica e curto tempo de uso. Entretanto, comparados aos termoplásticos comuns, esses materiais ainda revelam algumas desvantagens, as quais são principalmente atribuídas ao seu alto caráter hidrofílico. Portanto, pesquisas ainda se fazem necessárias para incrementar a estabilidade.

O desenvolvimento de embalagens de amido de aveia é promissor porque, além da vantagem da biodegradabilidade, pode fornecer novos mercados para este amido.

REFERÊNCIAS

ABIEF. Disponível em: <<http://www.abief.com.br/flex/flex0018.asp>>. Acesso em 03 abr. 2007.

AHAMED, N.T.; SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R.; PAL, M. Physicochemical and functional properties of Chenopodium quinoa starch. **Carbohydrate Polymers**, v.31, n.1, p.99-103, 1996.

ALVES, V.D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M.V.E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, 78, 941-946, 2007.

AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS (AACC) - Approved methods of the american association of cereal chemists. 8ed. St. Paul: Minnesota, 1990.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). Standard test method for tensile properties of plastic (metric), D638M-93. In **Annual book of ASTM**. Philadelphia (USA): ASTM, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, D882-91. In **Annual book of ASTM**. Philadelphia (USA): ASTM, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). Standard test methods for water vapor transmission of material, E96-95. In **Annual book of ASTM**. Philadelphia (USA): ASTM, 1996.

ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C.G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. **Carbohydrate Polymers**, v.36, p.89-104, 1998a.

ARVANITOYANNIS, I.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S-I. Edible films made from hydroxypropyl starch and potato starch and gelatin and plasticized by polyols and water. **Carbohydrate Polymers**, v.36, p.105-119, 1998b.

ARVANITOYANNIS, I.S.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S-I. Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. **Carbohydrate Polymers**, v.37, p.371-382, 1998c.

ATWELL, W.A.; HOOD, L.F.; LINEBACK, D.R. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. **Cereal Foods World**, v.33, n.3, p.306-311, 1988.

AVELLA, M., VLIENER, J.J.; ERRICO, M.E.; FISCHER, S.; VACCA, P.; VOLPE, M.G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**, v.93, p.467-474, 2005.

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

AVÉROUS, L.; FRIGANT, C.; MORO, L. Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging. **Starch/Stärke**, v.53, p.368-371, 2001.

BARBAROTO, P.R. **Microscópio eletrônico de varredura: Medidas para caracterização e análise de materiais.** Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/SEM.pdf>>. Acesso em 23 set. 2006.

BASTIOLI, X.; ROBERTO, L.; GIANFRANCO, T.; ITALO, G. Biodegradable compositions and films or moulded articles obtained therefrom. **US Patente 5,569,692**, October 29, 1996.

BERKESCH, S. **Biodegradable Polymers: A Rebirth of Plastic.** Disponível em: <<http://www.iopp.org/pages/index.cfm?pageid=1167>>. Acesso em: 23 set. 2006.

BERTAN, L.C. **Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco.** 2003. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BILLIADERIS, C.G. Physical characteristics enzymatic digestibility and structure of chemically modified smooth pea and waxy maize starches. **Journal Agricultural Food Chemistry**, n.30, p.925-930, 1982.

BILLIADERIS, C.G. Structures and phase transitions of starch in food systems. **Food Technology**, v.46, n.6, p.98-109, jun. 1992.

BILLMEYER, F.W. **Ciencia de los Polímeros.** 2 ed. Barcelona: Reverté, 1975.

BIQUET, B.; LABUZA, T.P. Evaluation of the moisture permeability characteristics of chocolate films as an edible moisture barrier. **Journal of Food Science**, v.53, n.4, p.989-998, 1988.

BRYSELBOUT, P.; FABRY, I. Guia tecnologica de la confiteria industrial. **Confectionary Technology Center**, 1997, p.2-22.

BUENO, W.A. **Manual de Espectroscopia Vibracional**. São Paulo: McGraw-Hill, 1989.

CALLEGARIN, F.; GALLO, J.A.Q.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Lipids and biopacking. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.74, n.10, p.1183-1192, 1997.

CANEVAROLO-JR, S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1 ed. São Carlos: Artliber, 2004.

CARVALHO, A.J.F.; ZAMBON, M.D.; CURVELO, A.A.S.; GANDINI, A. Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites. **Polymer Degradation and Stability**, v.79, p.133-138, 2003.

CHANG, Y.P.; CHEAH, P.B.; SEOW, C.C. Plasticizing-antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in the glassy state. **Journal of Food Science**, v.65, n.3, p.445-451, 2000.

CHANG, Y.P.; KARIM, A.A.; SEOW, C.C. Interactive Plasticizing-Antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.1-8, 2006.

CHERIAN, G.; GENNADIOS, A.; WELLER, C.; CHINACHOTI, P. Thermomechanical behavior of wheat gluten films: effect of sucrose, glycerin, and sorbitol. **Cereal Chemistry**, v.72, n.1, p.1-6, 1995.

CHIRIFE, J.; BUERA, M.P. Water Activity, Glass Transition and Microbial Stability in Concentrated/Semimoist Food Systems. **Journal of Food Science**, v.59, n.5, p.921-927, 1994.

CHUNG, Y-L.; LAI, H-M. Water-Barrier property of starch films investigated by magnetic resonance imaging. **Cereal Chemistry**, v.82, n.2, p.131-137, 2005.

CHUY, S.; BELL, L.N. Buffer pH and pK_a values as affected by added glycerol and sucrose. **Food Research International**, v.39, p.342-348, 2006.

CONAB. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em 15 nov. 2006.

COUPLAND, J.N.; SHAW, N.B.; MONAHAN, F.J.; O'RIORDAN, E.D.; O'SULLIVAN, M. Modeling the effects of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. **Journal of Food Engineering**, v.43, p.25-30, 2000.

CRUZ, G.V. **Efecto de la humedad y la temperatura sobre las propiedades mecánicas y de transporte de películas flexibles**. 2000. Tese (Doutorado em Ciência de los Alimentos) - Universidade de Santiago de Queretaro, Queretaro.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar protein based biopackaging as affected by film thickness. **Journal Food Science**, v.61, n.3, p.580-584, 1996.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers thickness. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.45, n.3, p.622-626, 1997.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Protein as agricultural polymers for packaging production. **Cereal Chemistry**, v.75, n.1, p.1-9, 1998.

DAVIS, G.; SONG, J.H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, v.23, p.147-161, 2006.

DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Effect of surfactants and drying rate on barrier properties of emulsified edible films. **International Journal of Food Science and Technology**, v.30, p.183-190, 1995.

DELLA-VALLE, D.G. **Estudios reológicos y térmicos del almidón de plátano (*Musa paradisiaca*) modificado por acetilación y oxidación**. 2005. Monografía (Graduação em Alimentos)- Instituto Tecnológico de Acapulco, Acapulco.

DELLA-VALLE, G.; BULEON, A. Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch. **Journal Rheology**, v.42, n.3, p.507-525, 1998.

DZIEZAK, J.D. Microscopy and image analysis for R&D. **Food Technology**, p.110-124, jul., 1988.

DOLE, P.; JOLY, C.; ESPUCHE, E.; ALRIC, I.; GONTARD, N. Gas transport properties of starch based films. **Carbohydrate Polymers**, v.3, p.1-9, 2004.

DONHOWE, I.G.; FENNEMA, O. The effect of relative humidity gradient on water vapor permeance of lipid and lipid-hydrocolloids bilayer films. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v.69, n.11, p.1081-1087, 1992.

DONHOWE, I.G.; FENNEMA, O.R. Water vapor and oxygen permeability of wax films. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v.70, n.9, p.867-871, 1993.

DONHOWE, I.G.; FENNEMA, O.R. Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions and testing methods. In: KROCHTA, J.M.; BALDWIN, E.A.; NISPEROS-CARRIEDO, M.O. **Edible Coating and Films to Improve Food Quality**. Lancaster (USA): Technomic Publishing Co., 1994. p.1-25.

DOUBLIER, J.L.; PATON, D.; LLAMAS, G. A rheological investigation of oat starch pastes. **Cereal Chemistry**, v.64, n.1, p.21-26, 1987.

DUCKWORTH, R. B. **Water Relations of Foods**. London: Academic Press, 1975.

ELIASSON, A.C. **Starch in Food: Structure, function and applications**. New York: CRC Press, 2004.

FANG, Y.; TUNG, M.A.; BRITT, I.J.; YADA, S.; DALGLEISH, D.G. Tensile and barrier properties of edible films made from whey proteins. **Journal of Foods Science**, v.67, n.1, p.188-193, 2002.

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, 1993.

FLETCHER, A. **Are biodegradable plastic bags the answer to cutting waste?**. Disponível em <<http://www.nutraingredients.com>>. Acesso em 19 nov. 2004.

FLORES, P.B.Z. **Elaboración de películas degradables de almidón de plátano: evaluación de sus propiedades mecánicas y de barrera**. 2005. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Produtos Bióticos) - Instituto Politécnico Nacional, Yautepec.

FLOSS, A.H. Situação atual da aveia. In: REUNIÃO DA COMISSÃO BRASILEIRA DE PESQUISA DE AVEIA, 21., 2002, Passo Fundo. **Anais...** Passo Fundo: UFPF, 2002. p. 18-23.

FORSSELL, P.M.; HULLEMAN, S.H.D.; MYLLARINEN, P.J.; MOATES, G.K.; PARKER, R. Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. **Carbohydrate Polymers**, v.39, p.43-51, 1999.

FREDON, E.; GRANET, R.; SERROUKI, R.; KRAUSZ, P.; SAULNIER, L.; THIBAUT, J.F.; ROSIER, J.; PETIT, C. Hydrophobic films from maize bran hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v.49, p.1-12, 2002.

FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LINDHAURE, M.G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p. 293-296, 1998.

GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. **Journal of Food Science**, v.65, n.6, p.941-947, 2000a.

GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. **Starch/Stärke**, v.52, n.4, p.118-124, 2000b.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; LE BOTLAN, D.; ILARI, J.L.; COLLONA, P. Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. **Journal of Cereal Science**, v.29, p.273-284, 1999.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSSEL, P.M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. **Carbohydrate Polymers**, v.43, p.33-37, 2000.

GENNADIOS, A.; WELLER, C.L.; TESTIN, R.F. Modification of physical and barrier properties of edible wheat gluten-based films. **Cereal Chemistry**, v. 40, p. 426-429, 1993.

GENNADIOS, A. **Protein – Based films and coatings**. London: CRC Press, 2002.

GIBINSKI, M.; PALASINSKI, M.; TOMASIK, P. Physicochemical properties of defatted oat starch. **Starch/Stärke**, v.45, n.10, p.354-357, 1993.

GODBILLOT, L.; DOLE, P.; JOLY, C.; ROGÉ, B.; MATHLOUTHI, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v.96, p.380-386, 2006.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J-L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v.57, n.1, p.190-195, 1992.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J-L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v.58, n.1, p.206-211, 1993.

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packing: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim da SBCTA**, v.30, n.1, p.3-15, 1996.

GONZALES, F.J.R.; RAMSAY, B.A.; FAVIS, B.D. Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. **Carbohydrate Polymers**, v.58, p.139-147, 2004.

GRIPPI, A. **Tempo de degradação dos materiais**. Disponível em: http://www.fec.unicamp.br/~crsfec/tempo_degrada.html. Acesso em 21 set. 2005.

GUILBERT, S.; GONTARD, N. Technology and applications of edible protective films. In: VII BIOTECHNOLOGY AND FOOD RESEARCH – **New shelf-life technologies an safety assessments**, Helsink (Finland), p.49-60, 1995.

HERNÁNDEZ-URIBE, J.P. **Caracterización termica y reologica de almidones de maiz aislados de diferentes híbridos**. 2003. (Tesis de Licenciatura) - Universidad Autonoma del Estado de Morelos, Cuernavaca.

HERNÁNDEZ-URIBE, J.P.; ROMÁN-PÉREZ, G.; MÉNDEZ-MONTEALVO, G.; BELLO-PÉREZ, L.A.; SOLORZA-FERIA, J. Thermal and viscoelastic properties of starch isolated from mexican corn hybrids. **Acta Científica Venezolana**, v.55, p.276-267, 2004.

HOLLO, J.; FODOR, L.; GAL, S. The role of starch in urea-feeding. **Starch-Stärke**, v.31, n.9, p.303-306, 2006.

HOOVER, R.; SENANAYAKE, S.P.J.N. Composition and physicochemical properties of oat starches. **Food Research International**, v.261, p.13-24, 1996.

HOOVER, R.; SMITH, C.; ZHOU, Y.; RATNAYAKE, R.M.W.S. Physicochemical properties of Canadian oat starches. **Carbohydrate Polymers**, v.52, n.1, p.253-261, 2006.

HOOVER, R.; VASANTHAN, T.; SENANAYAKE, S.P.J.N.; MARTIN, A.M. The effects of defatting and heat-moiture treatment on the retrogradation of starch gels from wheat, oat, potato and lentil. **Carbohydrate Research**, v.29, n.1, p.15-26, 1994.

INNOCENTINI, L.H.; MARIANI, P.D.S.C. **Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs**. Disponível em <<http://www.fea.unicamp.br/~dtp/EDPs.pdf>>. Acesso em 12 out. 2005.

JANGCHUD, A.; CHINNAN, M.S. Properties of peanut protein film: sorption isotherm and plasticizer effect. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technology**, v.32, p.89-94, 1999.

JANSSON, A.; THUVANDER, F. Influence of thickness on the mechanical properties for starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.499-503, 2004.

JARVIS, C.E.; WALKER, J.R.L. Simultaneous, rapid, spectrophotometric determination of total starch, amylose and amylopectin. **Journal Science Food Agriculture**, v. 63, p.53-57, 1993.

JENKIS, W.A.; HARRINGTON, J.P. The chemistry and manufacture of polymers used in packaging. In: JENKIS, W.A.; HARRINGTON, J.P. **Packaging foods with plastics**. Lancaster (USA): Technomic Publishing Co., 1991. p.35-36.

JONES, K.J.; KINSHOTT, I.; READING, M.; LACEY, A.A.; NIKOLOPOLULOS, C.; POLLOCK, H.M. The origin and interpretation of the signals of MTDSC. **Thermochemica Acta**, v.304/305, p.187-199, 1997.

KAMPER, S.L; FENNEMA, O. Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film. **Journal of Food Science**, v.49, n.6, p.1482-1485, 1984.

KAPLAN, H.J. Washing, waxing and color adding. In: WARDOWSKI, S.; NAGY, S.; GRIESON, W. **Fresh Citrus Fruits**. Westport (USA): AVI, 1986. p.379.

KARAM, L.B. **Propriedades funcionais de multi-misturas de amido de milho, mandioca e cará e sua relação com as características físicas e moleculares**. 2003. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

KAREL, M. Protective packing of foods. In: Fennema, O. **Physical principles of food preservation**. New York: Marcel Dekker, 1975. p.399-465.

KESTER, J.J.; FENNEMA, O.R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, v.40, n.12, p.47-59, 1986.

KESTER, J.J.; FENNEMA, O.R. Resistance of lipid films to water vapour transmission. **Journal of the American Oil Chemist's Society**. v.66, n.8, p.1139-1144, 1989.

KIM, M.; POMETTO, L. Food packaging potential of some degradable starch – polyethylene plastics. **Journal of Food Protection**, v.57, p.1007-1012, 1994.

KROCHTA, J.M.; BALDWIN, E.A.; NISPEROS-CARRIEDO, M.O. **Edible coatings and films to improve food quality**. Basilea: Technomic Publishing, 1994.

KROGARS, K.; HEINAMAKI, J.; KARJALAINEN, M.; NISKANEN, A.; LESKELA, M.; YLIRUUSI, J. Enhanced stability of rubbery amylose-rich maize starch films plasticized with a combination of sorbitol and glycerol. **International Journal of Pharmaceutics**, v.251, p.205-208, 2003a.

KROGARS, K.; HEINAMAKI, J.; KARJALAINEN, J.; RANTANEN, J.; LUUKKONEN, P.; YLIRUUSI, J. Development and characterization of aqueous amylose-rich maize starch dispersion for film formation. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v.56, p.215-221, 2003b.

LAI, H-M.; PADUA, G.W.; WEI, L.S. Properties and microstructure of zein sheets plasticized with palmitic and stearic acids. **Cereal Chemistry**, v.74, n.1, p.83-90, 1997.

LAI, H-M.; PADUA, G.W. Water vapor barrier properties of zein films plasticized with oleic acid. **Cereal Chemistry**, v.75, n.2, p.194-199, 1998.

LANDERS, P.S.; GBUR, E.E.; SHARP, R.N. Comparison of two models to predict amylose concentration in rice flours as determined by spectrophotometric assay. **Cereal Chemistry**, v.68, n.5, p.545-548, 1991.

LAOKAKUNJIT, N. NOOMHORM, A. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. **Starch/Stärke**, v.56, p.348-356, 2004.

LAWTON, J.W. Effect of starch type on the properties of starch containing films. **Carbohydrate Polymers**, v.29, p.203-208, 1996.

LAWTON, J.W. Plasticizer for zein: their effect on tensile properties and water absorption of zein films. **Cereal Chemistry**, v.81, n.1, p.1-5, 2004.

LIM, W.J.; LIANG, Y.T.; SEIB, P.A.; RAO, C.S. Isolation of oat starch from oat flour. **Cereal Chemistry**, v.69, n.3, p.233-236, 1992.

LIRA, F.A.O. Propriedades reológicas de alimentos fluidos. In: Alvarado, J.D.; Aguilera, J.M. **Métodos para medir propiedades físicas en industrias de alimentos**. Zaragoza: Acribia, 2001. p. 89-108.

LONGARES, A.; MONAHAN, F.J.; O' SULLIVAN, M.; O'RIORDAN, E.D. Physical properties and sensory evaluation of WPI films of varying thickness. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.37, n.5, p.545-550, 2004.

LÖRCKS, J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p.245-249, 1998.

LOURDIN, D.; DELLA, G.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. **Carbohydrate Polymers**, v.27, p.261-270, 1995.

LOURDIN, D.; BIZOT, H.; COLONNA, P. "Antiplasticization" in starch-glycerol films?. **Journal Applied Polymer Science**, v.63, p.1047-1053, 1997a.

LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, v.38, n.21, p.5401-5406, 1997b.

LOURDIN, D.; RING, G.S.; COLONNA, P. Study of plasticizer-oligomer and plasticizer-polymer interactions by dielectric analysis: maltose-glycerol and amylose-glycerol-water systems. **Carbohydrate Research**, v.306, p.551-558, 1998.

MA, X.; YU, J. The effects of plasticizers containing amide groups on the properties of thermoplastic starch. **Starch/Stärke**, v.56, p.545-551, 2004a.

MA, X.; YU, J. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v.57, p.197-203, 2004b.

MA, X.F.; YU, J.G.; MA, Y.B. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour. **Carbohydrate Polymers**, v.60, p.111-116, 2005.

MA, X.F.; YU, J.G.; WAN, J.J. Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v.64, p. 267-273, 2006.

MacARTHUR, A.; D'APPOLONIA, B.L. Comparison of oat and wheat carbohydrates. II. Starch. **Cereal Chemistry**, v.56, n.5, p.458-461, 1979.

MALI, S. **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará**. Londrina, 2002. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCIA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.50, p.379-386, 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCIA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, v.19, p.157-164, 2005a.

MALI, S.; SAKANAKA, L.S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M.V.E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v.60, p.283-289, 2005b.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCIA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v.75, p.453-460, 2006.

MANGAVEL, C.; BARBOT, J.; GUÉGUEN, J.; POPINEAU, Y. Molecular determinants of the influence of hydrophilic plasticizers on the mechanical properties of cast wheat gluten films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p.1447-14452, 2003.

MARTELLI, S.M. **Obtenção e caracterização de filmes de queratina de penas de frango**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MARTELLI, S.M.; MOORE, G.; PAES, S.S.; GANDOLFO, C.; LAURINDO, J.B. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technology**, v.39, p.292-301, 2006.

MARZINOS, P.; TSERKI, V.; GIANIKOURIS, C.; PAVLIDOU, E.; PANAYIOTOU, C. Processing and characterization of LDPE/starch/PCL blends. **European Polymer Journal**, v.38, p.1713-1720, 2002.

McHUGH, T.H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J.M. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. **Journal of Food Science**, v.58, n.4, p.899-903, 1993.

McHUGH, H.T.; KROCHTA, J.M. Sorbitol vs glycerol – plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.42, n.4, p.841-845, 1994a.

McHUGH, H.T.; KROCHTA, J.M. Water vapor permeability properties of edible whey protein-lipid emulsion films. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v.71, n.3, p.307-312, 1994b.

MEADOWS, C. **The effects of ageing on biodegradable starch plastic films**. 1998. Thesis (Bachelor of Engineering) - The University of Queensland, Austrália.

MERCIER, C.; LINKO, P.; HARPER, J.M. **Extrusion cooking**. St Paul: AACC, 1989.

MONTERREY-QUINTERO, E.S.; SOBRAL, P.J.A. Preparo e caracterização de proteínas miofibrilares de tilápia-do-nilo (*Oreochromis niloticus*) para elaboração de biofilmes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, p.179-189, 2000.

MOORE, G.R.P.; MARTELLI, S.M.; GANDOLFO, C.; SOBRAL, P.J.A.; LAURINDO, J.B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. **Food Hydrocolloids**, v.20, n.7, p. 975-982, 2006.

MUA, J.P.; JACKSON, D.S. Gelatinization and Solubility Properties of Commercial Oat Starch. **Starch**, v.47, n.1, p.2-7, 1995.

MYLLÄRINEN, P.; PARTANEN, R.; SEPPALA, J.; FORSSEL, P. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v.50, p.355-361, 2002.

NARAYAN, R.; BLOEMBERGEN, S.; LATHIA, A. Method of preparing biodegradable modified-starch mouldable products and films. **U.S. Patent 5,869,647**; Feb. 9, 1999.

ORLIAC, O.; ROUILLY, A.; SILVESTRE, F.; RIGAL, L. Effects of various plasticizers on the mechanical properties water resistance and aging of thermo-moulded films made from sunflower proteins. **Industrial Crops and Products**, v.18, p.91-100, 2003.

PALMU, P.S.T. **Preparação, propriedades e aplicação de biofilmes comestíveis à base de glúten de trigo**. 2003. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PAOLI, M.A. **Processamento de polímeros**. Disponível em <<http://www.cg.uqm.unicamp.br/material/qg952/kcalandragem.pdf>>. Acesso em 03 abr. 2007.

PAREDES-LÓPEZ, O.; BELLO-PÉREZ, L.A.; LÓPEZ, M.G. Amylopectin: structural, gelatinization and retrogradación studies. **Food Chemistry**, v.50, p.411-418, 1994.

PARKER, R.; RING, S.G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v.34, p.1-17, 2001.

PATON, D. Differential scanning calorimetry of oat starch pastes. **Cereal Chemistry**, v.64, n.6, p.394-399, 1987.

PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v.53, p.1219-1216, 1988.

PERDON, A.A.; SIEBENMORGEN, R.W.; BUESCHER, R.W.; GBUR, E.E. Starch retrogradation and texture of cooked milled rice during storage. **Journal of Food Science**, v.64, n.5, p.828-832, 1999.

PETERSSON, M.; STADING, M. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-mono-glyceride films and effect of film forming conditions. **Food Hydrocolloids**, v.19, p.123-132, 2005.

POMMET, M.; REDL, A.; MOREL, M-H.; GUILBERT, S. Study of wheat gluten plasticization with fatty acids. **Polymer**, v.44, p.115-122, 2003.

POMMET, M.; REDL, A.; GUILBERT, S.; MOREL, M-H. Intrinsic influence of various plasticizers on functional properties and reactivity of wheat gluten thermoplastic materials. **Journal of Cereal Science**, v.42, p.81-91, 2005.

RATTO, J.A.; STENHOUSE, P.J.; AUERBACH, M.; MITCHELL, J.; FARRELL, R. Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system. **Polymer**, v.40, p.6777-6788, 1999.

READING, M.; LUGET, A.; WILSON, R. Modulated differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v.238, p.295-307, 1994.

RIAZ, M.N. Processing biodegradable packaging material from starches using extrusion technology. **Cereal Foods World**, v.44, n.10, p.705-709, 1999.

RINDLAV, A.; HULLEMAN, S.H.D.; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. **Carbohydrate Polymers**, v.34, p.25-30, 1997.

RINDLAV-WESTLING, A.; STANDING, M.; GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v.36, p.217-224, 1998.

RINDLAV-WESTLING, A.; STANDING, M.; GATENHOLM, P. Crystallinity and morphology in films of starch, amylose and amylopectin blends. **Biomacromolecules**, v.3, p.84-91, 2002.

RIOUX, B.; SZABO-ISPAS, P.; AIT-KADI, A.; MATEESCU, M-A.; JUHÁSZ, J. Structure-properties relationship in cross-linked amylose starch cast films. **Carbohydrate Polymers**, v.50, p.371-378, 2002.

ROCKLAND, L.; STEWART, G.F. **Water activity: influences on food quality**. New York: Academic Press, 1981.

RODOLFO-JR, A.; NUNES, L.R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: ProEditores/Braskem, 2002.

ROSS, Y.H. **Phase transitions in foods**. San Diego: Academic Press, 1995.

SAKANAKA, L.S. **Filmes biodegradáveis de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2005. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

SALAME, M. Barrier polymers. In: Baker, M. **The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology**. New York: Wiley, 1986. p.48-54.

SANDERSON, G.R. Polysaccharides in foods. **Food Technology**, v.35, n.7, p.50-57, 83, 1981.

SANTOSA, B.F.X.; PADUA, G.W. Thermal behavior of zein sheets plasticized with oleic acid. **Cereal Chemistry**, v.77, n.4, p.459-462, 2000.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R.M.V.; GARCIA, E.E.C. **Embalagens plásticas flexíveis, principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SEAB. Disponível em: <<http://www.pr.gov.br/seab/deralcapbr.xls>>. Acesso em 14 nov. 2006.

SHAMEKH, S.; FORSSELL, P.; POUTANEN, K. Solubility pattern and recrystallization behavior of oat starch. **Starch/Stärke**, v.46, p.129-133, 1994.

SHELLHAMMER, T.H.; KROCHTA, J.M. Water vapor barrier and rheological properties of simulated and industrial milkfat fractions. **Transactions of the ASAE**, v.40, n.4, p.1119-1127, 1997.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

SIMON, S.L. Temperature-modulated differential scanning calorimetry: theory and application. **Thermochimica Acta**, v.374, p.55-71, 2001.

SOBRAL, P.J.A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. **Ciência & Engenharia**, v.8, n.1. p.60-67, 1999.

SOBRAL, P.J.A.; OCUNO, D. Permeabilidade ao vapor de água de biofilmes a base de proteínas miofibrilares de carne. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.3, p.11-16, 2000.

SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.C.; HUBINGER, M.D.; ROQUES, M.A. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, v.15, p.423-432, 2001.

SOBRAL, P.J.A.; SANTOS, J.S.; GARCIA, F.T. Effect of protein and plasticizer concentrations in film forming solutions on physical properties of edible films based on muscle proteins of a Thai Tilapia. **Journal of Food Engineering**, v.70, p.93-100, 2005.

SOPADE, P.A.; HALLEY, P.J.; JUNMING, L.L. Gelatinization of starch in mixture of sugars. I. Dynamic rheological properties and behaviours of starch-honey systems. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p.439-448, 2004a.

SOPADE, P.A.; HALLEY, P.J.; JUNMING, L.L. Gelatinization of starch in mixtures of sugars. II. Application of differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v.58, p.311-321, 2004b.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J.M. Plasticizer effect on mechanical properties of α -lactoglobulin films. **Journal of Food Engineering**, v.50, p.149-155, 2001.

SOTHORNVIT, R.; OLSEN, C.W.; McHUGH, T.H.; KROCHTA, J.M. Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding condition and glycerol-content effects and comparison with solution-cast films. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.855-860, 2007.

SOUZA, R.C.R.; ANDRADE, C.T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, n.1, p.24-30, 2000.

SPIESS, W.E.L.; WOLF, W.R. The results of the COST 90 project on water activity. In: JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTROM, F.B.; MEFFERT, M.F.; SPIESS, W.E.L.; VOS, G. **Physical Properties of Foods**. London (UK): Applied Science Publishers, 1983, p.65-91.

STEFFE, J.F. **Rheological methods in food process engineering**. 2.ed. East Lansing: Freeman Press, 1996.

STEIN, M.T.; GREENE, R.V. Amino acids as plasticizers for starch-based plastics. **Starch/Stärke**, v.49, n.6, p.245-249, 1997.

STEVENS, M. Polymer additives. Part I. Mechanical property modifiers. **Journal of Chemical Education**, v. 70, n.6, p.444-447, 1993.

SUYATMA, N.E.; TIGHZERT, L.; COPINET, A. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties on chitosan films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, 3950-3957, 2005.

TALJA, R.A.; HELEN, H.; ROSS, Y.H.; JOUPPILA, K. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. **Carbohydrate Polymers**, v.67, n.3, p.288-295, 2007.

TAN, I.; WEE, C.C.; SOPADE, P.A.; HALLEY, P.J. Investigation of starch gelatinization phenomena in water-glycerol systems: application of modulated temperature differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p.191-204, 2004.

TANG, H.; WATANABE, K.; MITSUNAGA, T. Characterization of storage starches from quinoa, barley and adzuki seeds. **Carbohydrate Polymers**, v.49, p.13-22, 2002.

TAPIA-BLACIDO, D.; SOBRAL, P.J.; MENEGALLI, F.C. Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v.67, p.215-223, 2005.

THIRRE, R.M.S.M.; SIMAO, R.A.; ANDRADE, C.T. High resolution imaging of the microstructure of maize starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.54, p.149-158, 2003.

THOMAZ, D. J.; ATWELL, W. A. **Starches**. St Paul: Eagan press, 1999.

TIMMERMANN, E.O.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H.A. Water sorption isotherms of food and foodstuffs: BET or GAB parameters? **Journal of Food Engineering**, v.48, p.19-31, 2001.

TIMMERMANN, E.O. Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects**, v.220, p.235-260, 2003.

TURJAN, M.; SAYAR, S.; GUNASEKARAN, S. Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking. **Journal of Food Engineering**, v.53, p.153-159, 2002.

USDA - UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Disponível em: <<http://www.usda.gov>>. Acesso em 15 nov. 2006.

WANG, L.Z.; WHITE, P.J. Structure and properties of amylose, amylopectin, and intermediate materials of oats starch. **Cereal Chemistry**, v.71, n.3, p.263-268, 1994a.

WANG, L.Z.; WHITE, P.J. Structure and physicochemical properties of starches from oats with different lipid contents. **Cereal Chemistry**, v.71, n.5, p.443-450, 1994b.

WANG, L.Z.; WHITE, P.J. Functional properties of oats starches and relationships among functional and structural characteristics. **Cereal Chemistry**, v.71, n.5, p.451-458, 1994c.

WEBER, F.H.; GUTKOSKI, L.C.; ELIAS, M.C. Caracterização química de cariopses de aveia (*Avena sativa L*) da cultivar UPF 18. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n.1, p. 39-44, 2002.

WOMER, T.W.; YANG, V.X. Extruder and extrusion screw therefor. **US Patente 5,931,578**, Aug 3, 1999.

WURZBURG, O.B. Cross-linked starches. In: WURZBURG, O.B. **Modified Starches: Properties and Uses**. Boca Raton: CRC, 1986. p.41-53.

VANDEPUTTE, G.E.; DELCOUR, J.A. from sucrose to starch granule to starch physical behaviour: a focus on rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v.58, p.245-266, 2004.

van der EINDE, R.M.; AKKERMANS, C.; van der GOOT, A.J.; BOOM, R.M. Molecular breakdown of corn starch by thermal and mechanical effects. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.415-422, 2004.

vanSOEST, J.J.G.; HULLEMANN, S.H.D.; Vliegenthart, F.G. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v.5, p.11-22, 1996a.

vanSOEST, J.J.G.; HULLEMANN, S.H.D.; WIT, D.; Vliegenthart, F.G. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. **Carbohydrate Polymer**, v.29, p.225-232, 1996b.

vanSOEST, J.J.G.; ESSERS, P. Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastic sheets. **Pure Appl. Chem.**, v.34, n.9, p.1665-1689, 1997.

vanSOEST, J.J.G.; Vliegenthart, J.F.G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v.15, n.6, p.208-213, 1997.

VASANTHAN, T.; HOOVER, R. A comparative study of the composition of lipids associated with starch granules from various botanical sources. **Food Chemistry**, v.43, p.19-27, 1992.

VEIGA-SANTOS, P. **Elaboração, aditivação e caracterização de biofilmes à base de fécula de mandioca**. 2004. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L.M.; CEREDA, M.P.; SCAMPARINI, A.R.P. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch-gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. **Food Chemistry**, v.103, n.2, p.255-262, 2007.

VICENTINI, N.M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. 2003. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

VILPOUX, O.; AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O. **Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas: Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americana**, São Paulo: Fundação Cargill, 2003. v.3, p.499-529.

VIVANCO, M.L.M. **Desidratação osmótica em soluções ternárias, secagem e transições térmicas de filé de tilápia (*Oreochromis niloticus*)**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

YAMAKI, S.B.; PEDROSO, A.G.; ATVARIS, T.D. O Estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (Físico-Química). **Química Nova**, v.25, n.2, 330-334, 2002.

YANG, L.; PAULSON, A.T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. **Food Research International**, v.33, p.571-578, 2000.

YOUNG, H. Fractionation of starch. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. (Ed). **Starch Chemistry and Technology**. 2.ed. Orlando (USA): Academic Press, 1984. p.249-283.

ZAPAROLLI, D. Novas tecnologias geram oportunidades para as embalagens plásticas no setor de alimentos. **Plástico Moderno**, n.384, p.32-38, 2006.

ZARDETTO, S.; ROSA, M.D.. Study of the effect of lamination process on pasta by physical chemical determination and near infrared spectroscopy analysis. **Journal of Food Engineering**, v.74, p.402-409, 2006.

ZHAI, M.; YOSHII, F.; KUME, T. Radiation modification of starch-based plastic sheets. **Carbohydrate Polymers**, v.52, p.311-317, 2003.

ZHANG, Y.; HAN, J.H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. **Journal of Food Science**, v.71, n.6, p.253-261, 2006.

ZHOU, M. ROBARDS, K.; GLENNIE-HOLMES, M.; HELLIWELL, S. Structure and pasting properties of oat starch. **Cereal Chemistry**, v.75, n.3, p.273-281, 1998.