

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**BLENDAS POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE
GELATINA E AMIDO EXTRAÍDO DE CASCAS DE BATATAS (*Solanum
tuberosum*)**

Samara Dias Osorio

Porto Alegre, 2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

BLENDAS POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE
GELATINA E AMIDO EXTRAÍDO DE CASCAS DE BATATAS (*Solanum*
***tuberosum*)**

Samara Dias Osorio
Engenheira Química

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais como requisito parcial para a
obtenção do grau de mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre, 2021

SAMARA DIAS OSORIO

**BLENDAS POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE
GELATINA E AMIDO EXTRAÍDO DE CASCAS DE BATATAS (*Solanum
tuberosum*)**

Prof. Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana

Aprovado em: __/__/__

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Banca examinadora:

Profª. Dra. Carmen Iara Walter Calcagno (IFSul – Sapucaia do Sul)

Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti (IFRS – Farroupilha)

Prof. Dr. Fernando Dal Pont Morisso (FEEVALE)

Se não puder voar, corra. Se não puder correr, ande.
Se não puder andar, rasteje, mas continue em frente
de qualquer jeito.

Martin Luther King

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dra. Ruth Santana pela oportunidade, orientação, atenção e ensinamentos diários.

Aos meus pais, Odilena e Augusto, e à minha irmã, Valéria, por todo apoio, amor, compreensão e força, em todos os momentos.

Ao meu noivo, sempre presente, Thiago Lopes Trugillo da Silveira, por todo incentivo, apoio incansável e amor.

Aos colegas da sala 117 pela ajuda nos ensaios, discussões sobre o trabalho e também pelos momentos de descontração.

À UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, pela oportunidade de realização deste trabalho.

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

TRABALHOS PUBLICADOS

1. **OSORIO, S. D.;** SANTANA, R. M. C. Avaliação das propriedades físicas e mecânica de biofilmes obtidos a partir do amido da casca de batata. 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves-RS, BR.
2. **OSORIO, S. D.;** SANTANA, R. M. C. Avaliação das propriedades físicas e mecânica de biofilmes de gelatina plastificada. 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves-RS, BR.
3. **OSORIO, S. D.;** SANTANA, R. M. C. Influence of pH on the hygroscopicity of blends of gelatin and potato skins starch. 16º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2021, online.
4. **OSORIO, S. D.;** SANTANA, R. M. C. Influence of gelatin content in blends with starch extracted from potato skins. 16º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2021, online.

RESUMO

O impacto ambiental provocado pela elevada demanda de materiais plásticos é considerado um dos maiores problemas da atualidade. Isso tem despertado a atenção de pesquisadores que buscam por alternativas mais sustentáveis. Dentre elas, os polímeros biodegradáveis de origem natural, como os polissacarídeos e as proteínas, se mostram interessantes devido a sua disponibilidade, baixa toxicidade, biodegradabilidade, características filmogênicas e custo relativamente baixo. No Brasil, a batata é plantada e colhida durante o ano todo e, com isso, em épocas de safra, a quantidade total produzida pode ser muito superior ao consumida, gerando uma superoferta e posteriormente se transformar em resíduo orgânico. Este resíduo apresenta potencial para produção de novos produtos com maior valor agregado em função da sua formação. A gelatina é outra matéria-prima que tem sido bastante explorada na literatura. Neste trabalho, inicialmente, objetivou o desenvolvimento de filmes de gelatina comercial e amido extraído de cascas de batatas, com diferentes teores (0, 10 %, 20 % e 30 %) do plastificante glicerol, via *Casting*. Os filmes apresentaram espessura para potencial aplicação como embalagem, claros e com boa aparência. Os filmes de gelatina mostraram-se mais resistentes à tração, ao comparar com filmes de amido extraído. Contudo, ambos os filmes apresentaram sensibilidade à água e à umidade. Ao avaliar o emprego do plastificante, foi observado que o mesmo influenciou nas propriedades mecânicas, ópticas e higroscópicas, mais notório em 30 %. E, com 20 % de glicerol, foram obtidos resultados mais promissores e por isso foi escolhido para dar continuidade à pesquisa. Logo, foram estudadas misturas dessas matérias-primas, isto é, blendas de gelatina/amido. Neste cenário, foram avaliados a influência de diferentes potenciais hidrogeniônicos - pH's - (5, 7, 10 e 12) e de proporções distintas de gelatina e amido (20:80; 50:50; 80:20), e também a biodegradabilidade das blendas. Como resultado, foram obtidas blendas imiscíveis, o que conseqüentemente afetou as suas propriedades mecânicas. Em diferentes pH's foram observadas características hidrofóbicas, no entanto, em proporções diferentes de gelatina/amido, os resultados de ângulo de contato e umidade foram inferiores. Além das propriedades higroscópicas, a razão de gelatina/amido também influenciou nas propriedades mecânicas e ópticas. Todas as blendas estudadas apresentaram alta biodegradabilidade.

Palavras-chave: Filmes. Blenda. Gelatina. Amido. Glicerol.

ABSTRACT

The environmental impact caused by the high demand for plastic materials is considered one of today's biggest problems. It has attracted the attention of researchers who are looking for more sustainable alternatives. Among them, biodegradable polymers of natural origin, such as polysaccharides and proteins, are interesting due to their availability, low toxicity, biodegradability, filmogenic characteristics, and relatively low cost. In Brazil, potatoes are planted and harvested throughout the year and, therefore, during harvest times, the produced quantity can be much higher than that consumed, generating an oversupply and later being transformed into organic waste. This residue has the potential to produce new products with greater added value due to their formation. Gelatin is another raw material that has been widely explored in the literature. In this work, the objective was initially to develop commercial gelatin films and starch extracted from potato skins, with different content levels (0, 10 %, 20 %, and 30 %) of the glycerol plasticizer, via Casting. The films presented thickness for potential application as packaging, clear, and with a good appearance. Gelatin films proved to be more resistant to traction when compared to extracted starch films. However, both films were sensitive to water and moisture. When evaluating the use of the plasticizer, it was observed the influence in mechanical, optical, and hygroscopic properties, more prominent in the 30 % content level. Moreover, with 20% glycerol, more promising results were obtained, which is why it was chosen to continue the research. Therefore, mixtures of these raw materials, gelatine/starch blends, were studied. In this scenario, the influence of different hydrogenic potentials - pH's - (5, 7, 10, and 12) and different proportions of gelatin and starch (20:80; 50:50; 80:20) were evaluated, as well as the biodegradability of blends. As a result, immiscible blends were obtained, which consequently affected their mechanical properties. At different pH's, hydrophobic characteristics were observed; however, in unequal proportions of gelatin and starch, the contact angle and moisture results were lower. In addition to the hygroscopic properties, the gelatin/starch ratio also influenced the mechanical and optical properties. All studied blends showed high biodegradability.

Keywords: Films. Blend. Gelatin. Starch. Glycerol.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	4
2.1	OBJETIVO GERAL.....	4
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	POLÍMEROS.....	5
3.2	EMBALAGENS.....	6
3.3	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	8
3.4	PLASTIFICANTES.....	11
3.5	BIOFILMES.....	13
	3.5.1 Biofilmes de amido.....	13
	3.5.2 Biofilmes de gelatina.....	20
3.6	BLENDAS POLIMÉRICAS.....	24
3.7	BLENDAS POLIMÉRICAS À BASE DE GELATINA E AMIDO.....	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1	MATERIAIS.....	30
4.2	METODOLOGIA.....	30
	4.2.1 Extração de amido de cascas de batatas.....	33
	4.2.2 Preparo de biofilmes.....	35
	4.2.2.1 Biofilmes de amido.....	35
	4.2.2.2 Biofilmes de gelatina.....	35
	4.2.3 Preparo de blendas poliméricas.....	37
4.3	CARACTERIZAÇÃO.....	38
	4.3.1 Análise estrutural.....	38
	4.3.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	38
	4.3.1.2 Espectrofotometria de UV-Vis (teor de amilose).....	38
	4.3.2 Propriedade mecânica de tração.....	39
	4.3.3 Propriedades físicas.....	39
	4.3.3.1 Espessura.....	39
	4.3.3.2 Umidade.....	39
	4.3.4 Propriedades ópticas.....	40
	4.3.5 Ângulo de Contato.....	41
	4.3.6 Análises térmicas.....	42
	4.3.6.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	42
	4.3.6.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	42
	4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
	4.3.8 Degradação em solo.....	43
	4.3.9 Análise estatística.....	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1	EXTRAÇÃO DE AMIDO DE CASCAS DE BATATAS.....	45

	5.1.1	Rendimento de extração de amido.....	45
	5.1.2	Teor de amilose do amido obtido.....	46
	5.1.3	Análise estrutural de FTIR.....	47
5.2		PROPRIEDADES DE BIOFILMES.....	50
	5.2.1	Aspecto geral dos filmes.....	50
	5.2.2	Propriedade mecânica de tração.....	50
	5.2.3	Propriedades físicas.....	54
	5.2.3.1	Espessura.....	54
	5.2.3.2	Umidade.....	57
	5.2.4	Propriedades ópticas.....	61
	5.2.5	Ângulo de Contato.....	64
	5.2.6	Análises térmicas.....	67
	5.2.6.1	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	67
	5.2.6.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	71
	5.2.7	Conclusão parcial referente aos biofilmes.....	74
5.3		PROPRIEDADES DE BLENDA POLIMÉRICAS.....	74
	5.3.1	Aspecto geral das blendas da etapa I (variação do pH).....	75
	5.3.2	Propriedades físicas das blendas da etapa I.....	75
	5.3.2.1	Espessura.....	75
	5.3.2.2	Umidade.....	76
	5.3.3	Ângulo de Contato das blendas da etapa I.....	78
	5.3.4	Análise morfológica das blendas da etapa I.....	79
	5.3.5	Aspecto geral das blendas da etapa II (variação das proporções de gelatina/amido).....	80
	5.3.6	Propriedade mecânica de tração das blendas da etapa II.....	81
	5.3.7	Propriedades físicas das blendas da etapa II.....	84
	5.3.7.1	Espessura.....	84
	5.3.7.2	Umidade.....	85
	5.3.8	Propriedades ópticas das blendas da etapa II.....	88
	5.3.9	Ângulo de Contato das blendas da etapa II.....	91
	5.3.10	Análise térmica das blendas da etapa II.....	93
	5.3.10.1	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	93
	5.3.11	Análise morfológica das blendas da etapa II.....	95

	5.3.12 Degradação em solo das blendas da etapa II.....	98
	5.3.13 Conclusão parcial referente às blendas das etapas I e II.....	101
6	CONCLUSÕES FINAIS.....	102
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	103
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo de vida de um polímero biodegradável de fonte natural.....	9
Figura 2 - Estrutura química dos plastificantes (a) glicerol e (b) sorbitol.....	12
Figura 3 - Estrutura química e física da molécula de amido (a) amilose e (b) amilopectina....	15
Figura 4 - Tubérculo de batata (<i>Solanum tuberosum</i>).....	17
Figura 5 - Produção continental de batata.....	17
Figura 6 - Produção mundial de batata.....	18
Figura 7 - Estrutura química e molecular do colágeno.....	23
Figura 8 - Fluxograma da metodologia utilizada.....	32
Figura 9 - Amido extraído de cascas de batatas.....	34
Figura 10 - Amido extraído e posteriormente em contato com a solução de iodo.....	34
Figura 11 - Esquema representativo da produção dos filmes de amido e de gelatina.....	35
Figura 12 - Gelatina em pó de origem bovina.....	36
Figura 13 - Soluções filmogênicas de amido e gelatina (da esquerda para direita).....	37
Figura 14 - Corpos de prova para o ensaio de tração.....	39
Figura 15 - Representação do espaço cromático CIELab de cores.....	41
Figura 16 - Representação do ângulo de contato entre uma gota e a superfície.....	42
Figura 17 - Amostras em redes de nylon e ensaio de degradação em solo.....	44
Figura 18 - Espectros de FTIR do amido de batata: (a) do amido comercial e em (b) do amido extraído da casca.....	49
Figura 19 - Absorção de umidade em função do tempo para os filmes de amido sem e com glicerol.....	57
Figura 20 - Absorção de umidade em função do tempo para os filmes de gelatina sem e com glicerol.....	58
Figura 21 - Filme de amido e gelatina (da esquerda para a direita).....	61
Figura 22 - Representação da gota formada nos filmes sem glicerol em (a) de amido e (b) de gelatina.....	64
Figura 23 - Curvas de DSC para o filme de amido sem plastificante (em vermelho) e com plastificante (em marrom).....	68
Figura 24 - Curvas de DSC para o filme de gelatina sem plastificante (em azul) e com plastificante (em azul claro).....	69
Figura 25 - Curvas de TGA para os filmes de amido (em vermelho) e gelatina (em azul).....	71
Figura 26 - Curvas de DTG para os filmes de amido (em vermelho) e gelatina (em azul).....	72
Figura 27 - Absorção de umidade em função do tempo para as blendas de gelatina/amido variando os pH's.....	77
Figura 28 - MEV das blendas de gelatina/amido em diferentes pH's, na proporção 50:50 (250 x, 10 kV).....	79
Figura 29 - Absorção de umidade em função do tempo para as blendas de gelatina/amido variando as proporções de G/A.....	85
Figura 30 - Blendas de gelatina/amido nas proporções 20:80, 50:50 e 80:20.....	88

Figura 31 - Curvas de DSC para as blendas de gelatina/amido nas proporções 20:80 (em verde), 50:50 (em laranja) e 80:20 (em rosa).....	93
Figura 32 - MEV das diferentes proporções da blenda gelatina/amido, em pH 5 (250 x, 10 kV).....	96
Figura 33 - Degradação em solo das blendas em (a) 20:80, (b) 50:50 e (c) 80:20 antes e após 5 dias.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Conteúdo de amilose dos amidos naturais.....	17
Tabela 2 - Aminoácidos que compõem a gelatina.....	21
Tabela 3 - Composição de biofilmes e blendas encontrados na literatura.....	28
Tabela 4 - Formulações de filmes e blendas produzidos.....	33
Tabela 5 - Rendimento da extração do amido de cascas de batatas	45
Tabela 6 - Valores de amilose do amido comercial e do amido extraído.....	46
Tabela 7 - Propriedades mecânicas de tração dos filmes de amido e gelatina sem e com glicerol.....	50
Tabela 8 - Espessura dos filmes de amido e gelatina sem e com glicerol.....	54
Tabela 9 - Constantes de Peleg, k_1 e k_2 , para absorção dos biofilmes com diferentes teores de glicerol.....	60
Tabela 10 - Propriedades ópticas dos filmes de amido e gelatina sem e com glicerol.....	61
Tabela 11 - Ângulos de contato dos filmes de amido e gelatina sem e com glicerol.....	64
Tabela 12 - Temperatura inicial de gelatinização (T_{onset}), temperatura do pico (T_{pico}) e variação de entalpia no evento térmico (ΔH) de filmes de amido sem e com plastificante.....	68
Tabela 13 - Temperatura inicial de gelatinização (T_{onset}), temperatura do pico (T_{pico}) e variação de entalpia no evento térmico (ΔH) de filmes de gelatina sem e com plastificante.....	70
Tabela 14 - Características da decomposição do filme de amido obtidas por TGA.....	72
Tabela 15 - Características da decomposição do filme de gelatina obtidas por TGA.....	72
Tabela 16 - Espessura das blendas de gelatina/amido, variando os pH's.....	76
Tabela 17 - Constantes de Peleg, k_1 e k_2 , para as blendas de gelatina/amido em diferentes pH's.....	78
Tabela 18 - Ângulos de contato das blendas de gelatina/amido em pH's distintos.....	78
Tabela 19 - Propriedades mecânicas de tração de blendas de gelatina/amido em diferentes proporções.....	81
Tabela 20 - Espessura das blendas de gelatina/amido, variando as proporções.....	84
Tabela 21 - Constantes de Peleg, k_1 e k_2 , para as blendas de gelatina/amido em diferentes proporções.....	86
Tabela 22 - Propriedades ópticas das blendas em diferentes proporções e em pH 5.....	89
Tabela 23 - Ângulos de contato das blendas de gelatina/amido variando as proporções de gelatina e amido.....	91
Tabela 24 - Temperatura inicial de gelatinização (T_{onset}), temperatura do pico (T_{pico}) e variação de entalpia no evento térmico (ΔH) de blendas de gelatina/amido nas proporções 20:80, 50:50 e 80:20.....	94

1 INTRODUÇÃO

Desde que os polímeros começaram a ser produzidos em larga escala, na década de 1950, até os dias atuais, o seu consumo cresceu de forma extraordinária, principalmente devido a sua versatilidade e baixo custo (ROCHA *et al.*, 2014). Materiais poliméricos, normalmente produtos de origem fóssil, são considerados uma problemática ambiental, pois em razão das suas características de alta massa molecular, fortes ligações intermoleculares e inércia química podem levar mais de 100 anos para se degradar (WU, ZHANG, 2001). E, mesmo quando degradados, os plásticos continuam presentes como partes menores invisíveis a olho nu, chamadas de microplásticos, que estão sufocando a vida marinha e se propagando pela cadeia alimentar destes animais. Fato que contribuiu para que a poluição dos oceanos com microplásticos tenha se tornado um dos principais problemas ambientais da atualidade (PICCHIO *et al.*, 2018). Na verdade, já foram detectadas a presença de microplásticos em placentas de quatro mulheres, motivo de grande preocupação para a sociedade, uma vez que esses fragmentos podem carregar compostos químicos nocivos para os humanos (RAGUSA *et al.*, 2021).

Embalagens convencionais, geralmente utilizadas por um curto período de tempo, especialmente os flexíveis (filmes e sacolas) e alguns rígidos como garrafas descartáveis, são as maiores geradoras de resíduos plásticos. No entanto, o setor de embalagens é muito importante, uma vez que estas garantem tanto a proteção, como a integridade dos produtos até a chegada aos consumidores, bem como a passagem de informações (LANDIM *et al.*, 2016). Diante deste cenário, como alternativa aos materiais sintéticos, surgem os polímeros de fontes naturais (biopolímeros) biodegradáveis (FAKHOURI, 2013; ROCHA *et al.*, 2014; LUCENA *et al.*, 2017; PICCHIO *et al.*, 2018). Estes, por sua vez, estão ganhando cada vez mais espaço nas pesquisas e no mercado, cujas principais aplicações são nos segmentos de embalagens de alimentos (rígidos e flexíveis), sacolas, filmes para agricultura e produtos de consumo (BRITO *et al.*, 2011).

Tendo em vista os novos materiais estudados, polímeros biodegradáveis de origem agropecuária, microbiológica e biotecnológica se destacam (ZANON, 2016). Os derivados de origem agropecuária, isto é, de origem animal ou vegetal, despertam interesse, principalmente devido a sua disponibilidade, baixa toxicidade, biodegradabilidade, características filmogênicas, além do baixo custo (FARIAS *et al.*, 2016). Dentre eles, tem-se os

polissacarídeos, as proteínas e os lipídios (MAJID, THAKUR, NANDA, 2018). Já os materiais de origem microbiológica podem ser sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico, dando origem ao polihidroxi butirato–PHB e ao polihidroxi butirato-co-valerato–PHB-HV, respectivamente. E, como um material de origem biotecnológica tem-se o Poli (Ácido Láctico)–PLA (BRITO *et al.*, 2011), um poliéster alifático derivado do ácido láctico, é biodegradável e considerado um polímero renovável artificial (RAZZA, INNOCENTI, 2012).

O polissacarídeo amido se mostra interessante por ser uma matéria-prima ambientalmente correta, proveniente da sua fonte renovável e biodegradável (RAZZA, INNOCENTI, 2012; FERNANDES *et al.*, 2015). Este é um carboidrato composto de uma parte linear (amilose) e outra ramificada (amilopectina), com estrutura e funcionalidade diferentes, e se resalta pela capacidade da amilose de formar géis e filmes (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010; LIU *et al.*, 2014). A gelatina é outra matéria-prima que desperta atenção, pois apresenta excelentes propriedades funcionais e filmogênicas. Esta é uma proteína de origem animal, obtida do colágeno por hidrólise ácida ou básica, caracterizada por um alto conteúdo de aminoácidos (FAKHOURI *et al.*, 2007; SHI, TAO, CUI, 2018), o que proporciona uma melhoria nas propriedades mecânicas dos filmes (SONG *et al.*, 2011).

Por ser uma das possíveis fontes de amido, a batata ganha relevância, pois aproximadamente 80 % do peso dos seus carboidratos é amido (FERNANDES, 2006). A mesma é classificada como a quarta fonte alimentar da humanidade, com propriedades nutricionais fundamentais e capacidade de rendimento (ÁVILA *et al.*, 2009; QUADROS *et al.*, 2009). O Brasil é considerado um grande produtor de batata e com isso, em épocas de safra, o total de batata consumido pode ser menor que o produzido, o que acaba gerando um resíduo agrícola. Este, muitas vezes, é descartado de forma errônea e até mesmo desnecessária, já que é uma matéria-prima com grande potencial. Nas indústrias alimentícias há um enorme desperdício de insumos e a geração de resíduos orgânicos ocorre durante todo o processo de produção (GARMUS *et al.*, 2009). Em vista disso, é indispensável buscar alternativas para a reutilização de um resíduo que inicialmente possui baixo valor agregado, mas que pode vir a contribuir de forma ampla e positiva para a economia do país, bem como para o meio ambiente e a sociedade.

É importante ressaltar que a eficiência funcional dos filmes biodegradáveis de fontes naturais é dependente da sua composição, ou seja, da escolha das matérias-primas, assim como do processo de formação utilizado e da aplicação desejada. De modo geral, filmes à base de amido ou à base de proteína, como a gelatina, exibem efetiva barreira aos gases (CO_2 e O_2) e resultados mecânicos aceitáveis. Entretanto, podem ser sensíveis à umidade e apresentarem alta permeabilidade ao vapor de água em função do caráter hidrofílico dos constituintes (ARVANITAYANNIS, BLANSHARD, 1994; FAKHOURI *et al.*, 2007; NUR HAZIRAH, ISA, SARBON, 2016). Em função disso, as blendas surgem como uma interessante alternativa para melhorar as propriedades dos filmes, uma vez que é possível fazer o uso combinado de diferentes fontes (polissacarídeos, lipídeos e proteínas), com as vantagens de cada um dos componentes puros (LAURINDO, PELEG, 2007). Dentre as propriedades que podem ser melhoradas destacam-se as propriedades mecânicas, ópticas, sensoriais, de barreira e solubilidade em água (ALMEIDA *et al.*, 2013).

Com este trabalho objetiva-se produzir filmes e blendas a partir de amido extraído de cascas de batatas e de gelatina comercial, via *Casting*, para posteriormente serem utilizados como embalagens biodegradáveis.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver filmes e blendas biodegradáveis a partir de amido extraído de cascas de batatas e de gelatina comercial, visando aplicação no setor de embalagens de filmes flexíveis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair o amido das cascas de batatas;
- Produzir biofilmes, mediante *Casting*, de amido de cascas de batatas e de gelatina comercial, de modo separado;
- Determinar o teor ótimo de plastificante glicerol nas propriedades dos biofilmes;
- Desenvolver blendas biodegradáveis de gelatina/amido;
- Avaliar a influência do pH nas propriedades das blendas;
- Avaliar a influência de diferentes proporções de gelatina e amido nas propriedades das blendas;
- Avaliar a degradação em solo das blendas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de uma unidade molecular pequena e simples, chamada de monômero, e unidas entre si, predominantemente, por ligações covalentes. Estes materiais são leves e resistentes, além de práticos e versáteis, duráveis e relativamente baratos. De modo geral, é possível dividi-los em plástico, elastômero e fibras, de acordo com o tipo de monômero, número médio de meros por cadeia e o tipo de ligação covalente. Normalmente, os polímeros possuem alta massa molar, e podem ser compostos de origem natural ou sintética e, também, orgânica e inorgânica, na qual a grande maioria dos polímeros foi criada a partir de variações e/ou desenvolvimento sobre moléculas já existentes. Assim, se faz necessário classificar estes materiais de acordo com a sua estrutura química, método de preparação, características tecnológicas e quanto ao seu comportamento mecânico (CANEVAROLO JR, 2010).

No decorrer dos anos, com o avanço das pesquisas, foram descobertos novos polímeros como os condutores, os hidrogéis (ou hidroabsorventes), os bioabsorvíveis, entre outros (SANTOS, WADA, 2007). E, acompanhado da conquista de novos materiais, houve um aumento do campo de aplicação dos polímeros, que vai desde materiais simples do dia a dia, conhecidos como *commodities*, até grandes componentes para uso na medicina, aviação, alimentação, cosméticos, agricultura, dentre outros (FARIAS *et al.*, 2016).

A maioria dos polímeros é sintetizada, em grande escala industrial, a partir do petróleo, uma fonte não renovável e não biodegradável. Estes materiais são produzidos, utilizados e posteriormente descartados, isso tudo em um período de tempo considerado curto. Em consequência da enorme produção e do rápido descarte, surgem inúmeros problemas, como a presença de plástico a céu aberto, em oceanos, o que resulta em impactos ambientais gravíssimos, ameaçando a saúde humana e a dos animais. Além disso, em alguns casos, os plásticos são destinados, de forma desnecessária, aos aterros sanitários, o que pode comprometer a vida útil destes locais, devido ao volume significativo dos polímeros (KUMAR *et al.*, 2010).

Dessa forma, tendo em vista a possibilidade que os polímeros sintéticos têm de provocar inúmeros impactos ambientais negativos, os materiais biodegradáveis se destacam

nessa busca constante por um caminho mais sustentável, uma vez que seu tempo de degradação é menor (FARIAS *et al.*, 2016). Entretanto, isso não dispensa a conscientização de um descarte e destino apropriados, como o reaproveitamento de resíduos, bem como a sua reciclagem, dentre outras alternativas. Aliás, fatores socioeconômicos também devem ser considerados, devido a possível escassez do petróleo e o aumento do seu preço (BRITO *et al.*, 2011).

3.2 EMBALAGENS

Desde o princípio, as embalagens são responsáveis por uma parcela do desenvolvimento do comércio e, dessa forma contribuíram para o crescimento das cidades ao longo da história (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010). De acordo com Landim *et al.* (2016), uma embalagem convencional é definida como o recipiente, o pacote ou a própria embalagem destinada a garantir a conservação e facilitar o transporte e o manuseio dos alimentos. De modo geral, o principal objetivo de uma embalagem é proteger o produto, com a finalidade de preservar as características do mesmo a danos físicos e biológicos, mediante suas propriedades de barreira aos fatores ambientais (luz, umidade, oxigênio e microrganismos). Assim, o produto será mantido sem alterações indesejáveis durante todo o transporte e armazenamento, além de aumentar a sua vida útil (FAKHOURI *et al.*, 2007; MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010; LUCENA *et al.*, 2017).

Segundo a Associação Brasileira de Embalagens (ABRE), existem diversos tipos de embalagens, que atendem a inúmeras funcionalidades, conforme desejado para o produto final (LANDIM *et al.*, 2016). Em relação a utilização das embalagens, estas podem ser classificadas em primárias, secundárias e terciárias. As primárias estão em contato direto com o produto, já as secundárias têm a função de agrupar, de modo a facilitar a manipulação e a apresentação, podendo exercer também a função de proteger a embalagem primária, em seu interior, evitando choques e vibrações excessivas. Além destas, as embalagens terciárias protegem a mercadoria durante as fases do transporte e assim por diante. Para atender às funções que uma embalagem se propõe é preciso que esta apresente algumas características, como boa aparência, resistência mecânica, estabilidade química e propriedades de barreira, além de não apresentar toxicidade (LANDIM *et al.*, 2016).

Apesar das embalagens convencionais serem, predominantemente, provenientes de fontes fósseis, existem no mercado, em um número muito inferior, embalagens de fonte renovável, assim como as biodegradáveis (FARIAS *et al.*, 2016). Nesse contexto é possível citar os filmes e as coberturas comestíveis. Estes materiais são normalmente produzidos a partir de alguma fonte agropecuária e possuem capacidade de agir como um adjunto, de forma a promover maior qualidade (evitando a deterioração) ao produto, estendendo o seu tempo de prateleira e possibilitando a economia com materiais de embalagem final (VILLADIEGO *et al.*, 2005). Aliás, é possível utilizar alguns aditivos alimentares e assim melhorar a integridade do alimento. Agentes antioxidantes, vitaminas, corantes, agentes antimicrobianos e aromas são alguns exemplos de aditivos (FERNANDES *et al.*, 2015).

Os filmes e as coberturas comestíveis são materiais distintos e podem ser classificados como comestíveis e/ou biodegradáveis, dependendo dos componentes e das quantidades utilizadas durante a sua produção (SHIN, 1996). Diante disso, estes materiais são definidos por dois princípios. Primeiro, o termo comestível implica em os compostos utilizados na produção da embalagem serem GRAS (*Generally Recognized As Safe*), sigla em inglês que significa compostos geralmente reconhecidos como seguros pelo FDA (*Food and Drug Administration*), e processados dentro das Boas Práticas de Fabricação (BPF), estabelecidas para alimentos. Segundo, estes filmes e coberturas devem ser feitos a partir de um polímero, especialmente um biopolímero (fonte natural), visto que a longa cadeia é necessária para dar certa insolubilidade e estabilidade à matriz da embalagem em meio aquoso (SHIN, 1996).

Nesse contexto, a formação do filme ocorre separadamente do alimento e, após formado, pode ser utilizado para armazenar um produto alimentício. Já a cobertura (ou revestimento) é uma suspensão ou emulsão aplicada diretamente sobre a superfície do alimento, em que após a secagem, há formação de uma fina película sobre o produto (KROCHTA, 1997). Outro fator importante refere-se aos tipos de filmes comestíveis, que podem ser simples (elaborados com um tipo de macromolécula), compostos (elaborados com dois ou mais tipos de macromoléculas) ou, ainda, podem ser formados com duas ou mais camadas. Os filmes compostos apresentam a vantagem de reunir os pontos positivos de cada um dos materiais utilizados na sua produção (FARIAS *et al.*, 2016).

A utilização de filmes e coberturas comestíveis em alimentos não é uma novidade. O primeiro documento a respeito desses materiais apareceu em torno de 1800 e, a partir do ano de 1930, as ceras de abelha, parafina e carnaúba, bem como os óleos, mineral e vegetal, foram

usados na conservação de alguns tipos de alimentos. Entretanto, se tem indícios de que a partir do século XII os chineses já aplicavam cera em frutas, como laranjas e limões, com o intuito de aumentar a vida de prateleira dos produtos (VILLADIEGO *et al.*, 2005).

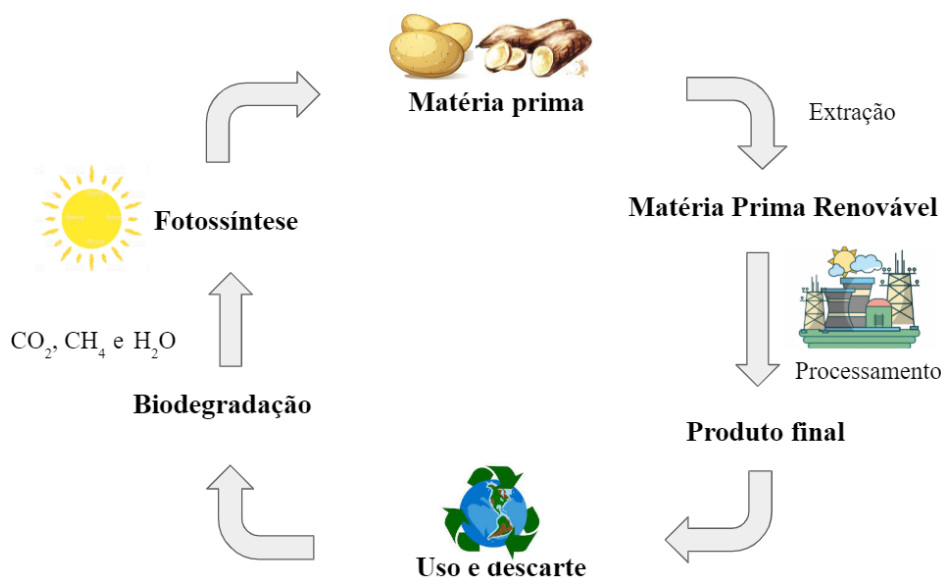
Além das embalagens biodegradáveis, como os filmes e coberturas comestíveis, existem as embalagens ativas e as inteligentes, que também estão ganhando cada vez mais destaque na pesquisa (BERTAN, 2008; MACIEL, FRANCO, YOSHIDA, 2012; LANDIM *et al.*, 2016). As embalagens ativas interagem com o produto (LANDIM *et al.*, 2016) e as inteligentes, além de interagir, se comunicam com o consumidor, mediante informações relacionadas à qualidade e a segurança do produto. Para isso, é necessário a incorporação de sensores ou indicadores (como de temperatura) que respondem por sinal (elétrico, colorimétrico, etc.) às alterações das condições iniciais (MACIEL, FRANCO, YOSHIDA, 2012). Desta forma, as embalagens passaram a conservar, expor, vender os produtos e, por fim, conquistar o consumidor por meio de seu visual atraente e comunicativo.

3.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Ser biodegradável significa que a degradação resulta de uma modificação física ou química, causada pela ação de microorganismos. Essa degradação pode ocorrer em ambientes aeróbicos ou anaeróbicos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio, nutrientes orgânicos e minerais adequados. O processo de biodegradação pode ser realizado mediante hidrólise ou oxidação biológica, em que organismos vivos (bactérias, fungos e algas) e suas enzimas consomem o polímero como fonte de nutrientes, em determinadas condições, na qual suas cadeias são quebradas e sua estrutura é modificada, gerando biomassa, metano, gás carbônico e água (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010; BRITO *et al.*, 2011).

Os compostos formados podem ser geridos mediante compostagem (em condições aeróbicas), método ambientalmente mais favorável ao comparar com a incineração ou a destinação aos aterros sanitários (em condições anaeróbicas). E, a completa biodegradação ocorre quando há destruição integral da estrutura molecular, isto é, quando o carbono presente no polímero “retorna para a natureza” em um curto período de tempo (SCOTT, 1999). Em geral, os polímeros biodegradáveis podem ser consumidos em semanas ou meses, sob condições favoráveis de biodegradação (MOHANTY *et al.*, 2005). A Figura 1 mostra uma representação do ciclo de vida de um polímero de fonte natural.

Figura 1- Ciclo de vida de um polímero biodegradável de fonte natural



Fonte: Adaptado de (BRITO *et al.*, 2011)

Nos últimos anos, a produção e utilização de biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes se mostrou como uma interessante alternativa de material benéfico ao meio ambiente, a qual, devido a sua viabilidade técnica e econômica, exibe grande potencial de crescimento (AIDER, 2010; BRITO *et al.*, 2011; FERNANDES *et al.*, 2015). Entretanto, é preciso ter atenção quanto aos seus diferentes significados. Polímeros biodegradáveis recebem este nome devido ao seu menor tempo de degradação. Os mesmos podem ser provenientes de fontes naturais, renováveis, de origem animal ou vegetal, sintetizados por bactérias, assim como de origem fóssil, ou ainda da mistura de biomassa e petróleo. Os biopolímeros, por sua vez, são denominados dessa forma proveniente da sua origem ser renovável, com ciclo de vida menor que um polímero convencional, porém não apresentam, necessariamente, diferença dos sintéticos quanto ao seu tempo de degradação. Aliás, os polímeros verdes também podem ser de origem natural e receberam esse nome porque antes eram fabricados apenas a partir de fontes fósseis. Assim, tanto os biopolímeros como os polímeros verdes, podem ser produzidos a partir de matéria-prima natural, renovável, mas o tempo de degradação destes materiais é semelhante à dos polímeros convencionais (BRITO *et al.*, 2011; RAZZA, INNOCENTI, 2012). Portanto, o fato de um material polimérico ser proveniente de fonte renovável ou fóssil não implica na sua biodegradabilidade.

Fontes renováveis como milho, batata, cana-de-açúcar, celulose, quitina, quitosana e proteínas são algumas matérias-primas empregadas na produção de biopolímeros (BRITO *et al.*, 2011). Estas fontes naturais também são muito utilizadas na fabricação de plásticos biodegradáveis, que ainda podem ser sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico, dando origem ao polihidroxibutirato–PHB e ao polihidroxibutirato-co-valerato– PHB-HV, respectivamente. Além destas, os biodegradáveis também podem ser produzidos a partir de fontes não renováveis como as policaprolactonas–PCL, as poliesteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos (RAY, BOUSMINA, 2005; BRITO *et al.*, 2011). Dentre todas essas fontes possíveis, as de origem animal ou vegetal, como os polissacarídeos, despertam maior interesse pois não possuem o processo de polimerização em sua síntese. Atenção especial também deve ser dada aos polipeptídeos naturais, como a gelatina, que apresenta ampla aplicação industrial, farmacêutica e biológica (FARIAS, 2016; ZANON, 2016). E, como polímero verde tem-se o polietileno verde (PE verde) e o policloreto de vinila verde (PVC verde), ambos mantêm as mesmas características dos obtidos de fontes fósseis, ou seja, nenhum é biodegradável, porém são produzidos a partir de uma fonte renovável, que neste caso é o etanol da cana-de-açúcar (BRITO *et al.*, 2011).

Nesse contexto, de acordo com Omer (2008), devido às suas características, os polímeros biodegradáveis, os biopolímeros e os polímeros verdes, se enquadram no conceito de sustentabilidade. Segundo a comissão mundial do meio ambiente e desenvolvimento (*World Commission on Environment and Development - WCED*), um desenvolvimento sustentável é aquele que atende às necessidades do presente sem comprometer a habilidade das gerações futuras de atenderem às suas necessidades. No entanto, tendo em vista as diferenças entre esses três materiais, é possível constatar que os polímeros melhores adaptados à biodegradação completa são os oriundos de fontes renováveis. Isso devido ao menor impacto ambiental causado com relação a sua origem, além do balanço positivo de dióxido de carbono (CO_2) após compostagem e a possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado (RAY, BOUSMINA, 2005; MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010). Apesar disso, os polímeros de fontes naturais apresentam uma limitação quanto ao seu processamento, visto que são frágeis. Por isso é necessário fazer uso de algum tipo de

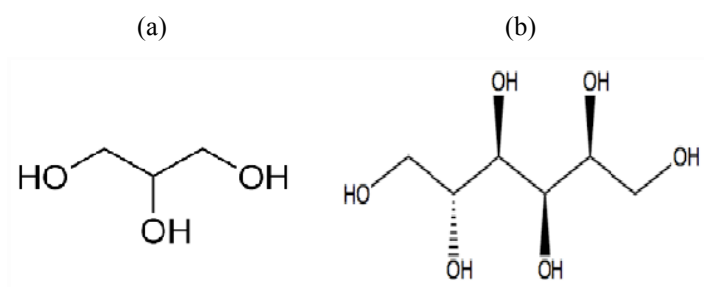
plastificante de modo a torná-los mais flexíveis (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010).

3.4 PLASTIFICANTES

O efeito da adição de algum tipo de plastificante é significativo em filmes, pois a sua mobilidade molecular é aumentada, fornecendo flexibilidade, característica fundamental para estes materiais. Os plastificantes, de modo geral, atuam de forma a reduzir as forças intermoleculares e aumentar a mobilidade das cadeias dos polímeros e, com a diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças, resulta em materiais com menores temperaturas de transição vítrea (Tg). O emprego desses aditivos favorece a transição do material de um estado vítreo, caracterizado por uma menor mobilidade molecular entre as cadeias e por uma maior rigidez, para um estado borrachoso ou gomoso, de maior mobilidade molecular e portanto maior flexibilidade (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010). Segundo Krochta (1997), um plastificante, normalmente, é uma molécula pequena, de baixa volatilidade, sendo definido como uma substância de alto ponto de fusão, que ao ser adicionado a outro material provoca determinadas mudanças em suas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

Ao serem adicionados em filmes de amido, os plastificantes interagem com as cadeias do polissacarídeo e modificam a organização molecular da rede amilácea. Isso provoca um incremento do volume livre, ou seja, há um aumento da mobilidade molecular. Outro efeito é o aumento da higroscopicidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes plastificados, já que a maioria dos plastificantes empregados em filmes de amido possuem caráter hidrofílico, proveniente dos seus grupos hidroxila. Com isso, a ação do plastificante pode provocar alterações no produto final, como nas propriedades mecânicas e higroscópicas (MALI *et al.*, 2004; SHIMAZU, MALI, GROSSMANN, 2007). No caso das proteínas, os plastificantes interagem de modo a reduzir a ligação intermolecular de hidrogênio entre as cadeias da proteína, aumentando o seu espaçamento molecular. Os plastificantes mais utilizados em filmes de amido e proteínas são os poliois, como o glicerol e o sorbitol (Figura 2), em que se diferenciam pela sua estrutura química, massa molar e funcionalidade (DUVVURI, RICHERT, 2004; SONG *et al.*, 2011).

Figura 2 - Estrutura química dos plastificantes (a) glicerol e (b) sorbitol



Fonte: Adaptado de (DUVVURI, RICHERT, 2004)

Segundo Alleoni, Jacomino e Rosa (2006), o glicerol é considerado um bom plastificante em termos de tecnologia de filmes e coberturas comestíveis. Al-Hassan e Norziah (2012) observaram que o glicerol contribuiu com maior efeito de plastificação, em comparação ao sorbitol, ao ser adicionado com o mesmo teor de massa, em filmes à base de polissacarídeos, proteínas, ou ambos. Aliás, Shimazu, Mali e Grossmann (2007) também verificaram que os efeitos causados pelo glicerol foram mais acentuados quanto a sorção de água e as propriedades mecânicas de filmes de amido.

Além dos poliois, é possível utilizar outros plastificantes como água, glicóis, açúcares (BRITO *et al.*, 2011), triacetina (LIN, CHEN, RUN-CHU, 2000), entre outros. Em especial, a água tem sido utilizada no processamento do amido, porém seu uso isolado apresenta sérias desvantagens, uma vez que pode escapar rapidamente do produto, causando a fragilização do biofilme (BRITO *et al.*, 2011). Higroscopicidade é uma característica comum dentre a maioria dos plastificantes utilizados na produção de filmes e coberturas comestíveis, no entanto, por vezes, essa característica não é desejada no produto final. Assim, nestes casos, os ácidos graxos se mostram como uma interessante opção de plastificante (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010).

A escolha do plastificante deve ser realizada de acordo com a compatibilidade deste aditivo com o biopolímero e o solvente utilizados. O plastificante deve ser miscível nas macromoléculas para que não haja separação durante a secagem do filme e, se possível, solúvel no solvente utilizado, bem como não ser volátil (GUILBERT, GONTARD, CUQ, 1986). Além disso, o teor de plastificante empregado também é muito importante e, dependendo da quantidade em que são adicionados podem causar um efeito contrário, isto é,

de antiplastificante, ou, quando em excesso, sofrer migração (GAUDIN *et al.*, 2000; ANKER, STADING, HERMANSSON, 2001). Caso ocorra efeito antiplastificante, há uma diminuição da flexibilidade e da hidrofiliçidade. Geralmente, isso ocorre quando são adicionados em pequenas concentrações, isto é, abaixo 20 g/100 g matéria seca. Dessa forma, o plastificante interage com a matriz polimérica, mas não está em quantidade suficiente para aumentar a mobilidade molecular, fenômeno também dependente das condições de armazenamento do material (SHIMAZU, MALI, GROSSMANN, 2007). Por outro lado, se adicionados em grandes quantidades, podem migrar, um processo natural e dependente de grupos funcionais, polaridade e da estrutura da matriz do filme. Nesse caso, a superfície do filme pode ficar com aspecto oleoso, com diminuição da flexibilidade e da absorção de umidade, proveniente da perda de plastificante, influenciando nas propriedades mecânicas e conseqüentemente na aplicação dos filmes (ANKER, STADING, HERMANSSON, 2001).

Para a produção de biofilmes é preciso, basicamente, de matéria-prima (natural), solvente, plastificante e, além destes, alguns autores mencionam o uso de um agente regulador de pH em biopolímeros comestíveis e biodegradáveis. No caso de algumas proteínas, o ajuste de pH faz-se necessário para controlar a solubilidade da macromolécula. O ácido acético glacial e hidróxido de sódio são alguns reguladores de pH encontrados na literatura (LEAVER, HORNE, LAW, 1999).

3.5 BIOFILMES

3.5.1 Biofilmes de amido

O amido é um dos polissacarídeos mais importantes e abundantes na natureza. Possui baixo custo, alta produção, biodegradabilidade, comestibilidade e fácil manipulação. Este polissacarídeo se caracteriza por ser a maior reserva de carboidratos em plantas, presente na semente de cereais (trigo, milho e arroz), tubérculos (batata) e raízes (mandioca). Além destes, o amido também pode estar disponível em frutas e legumes, porém, a sua extração em nível comercial se limita aos cereais, tubérculos e raízes (VILLADIEGO *et al.*, 2005; QUADROS *et al.*, 2009).

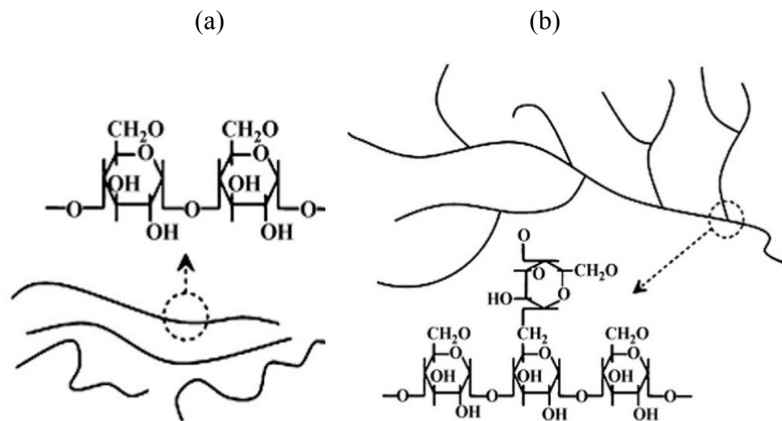
O amido é formado por dois polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, ambos com estrutura e funcionalidade diferentes. Em especial, a amilose possui interessantes propriedades químicas, físicas e funcionais para formar géis, além da sua capacidade para formar filmes. Essas características fazem com que o amido seja um candidato promissor à produção de biofilmes biodegradáveis (WANG, YANG, WANG, 2003; SHIMAZU, MALI, GROSSMANN, 2007; MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010).

A amilose se caracteriza por ser um polímero linear, formado por unidades de D-glicose unidas por ligações α -(1→4), com grau de polimerização de 200 a 3000, dependendo da fonte do amido. Já a amilopectina é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose ligadas por α -(1→4) e ramificações em α -(1→6) (ELLIS *et al.*, 1998). A amilopectina, mesmo sendo altamente ramificada, possui uma parte linear, que forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila, dando origem às regiões cristalinas dos grânulos. Em outras palavras, as cadeias curtas da amilopectina são responsáveis pela cristalinidade do amido. Além da região cristalina, existe a região amorfa, a qual é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (SOUZA, ANDRADE, 2000). Na Figura 3 está representada a estrutura dos dois polímeros que formam o amido, a amilose e a amilopectina. Possuir regiões tanto amorfa como cristalina fazem com que a estrutura do amido seja considerada semicristalina (ou parcialmente cristalina), com graus de cristalinidade que variam de 20 a 45 % (YU, CHEN, 2008).

As possíveis variações nas proporções de amilose e amilopectina do amido, bem como nas suas estruturas e propriedades, podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais distintas, o que conseqüentemente pode afetar nas suas aplicações industriais (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010).

As moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem 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, o que favorece a formação de filmes opacos e resistentes (WURZBURG, 1986). Ainda, para conseguir um material termoplástico a partir de amido, sua estrutura granular semicristalina deve ser destruída, isso dará origem a uma matriz polimérica homogênea e basicamente amorfa (SOUZA, ANDRADE, 2000; LIU *et al.*, 2009).

Figura 3 - Estrutura química e física da molécula de amido (a) amilose e (b) amilopectina



Fonte: (LIU et al., 2009)

A destruição da organização dos grânulos de amido se dá através de dois fenômenos, denominados de gelatinização e fusão. O processo de gelatinização corresponde a transformação do amido granular em uma pasta viscoelástica, onde ocorrem mudanças irreversíveis na estrutura do grânulo de amido. Isso acontece porque durante o aquecimento das dispersões de amido, em excesso de água, inicialmente ocorre o inchamento dos grânulos até temperatura nas quais ocorrerá o seu rompimento (intervalo de temperatura de gelatinização, que é específico para cada amido), com destruição da ordem molecular do amido, isto é, fusão. Esta destruição da cristalinidade acontece mediante o rompimento das ligações de hidrogênio que, inicialmente, mantinham a integridade do amido e requer temperaturas bem mais elevadas para acontecer do que a gelatinização (SOUZA, ANDRADE, 2000).

Ao serem resfriadas à temperatura ambiente, ou em temperaturas mais baixas (congelamento), as soluções de amido formam géis ou precipitados microcristalinos, dependendo da concentração das soluções e da velocidade de resfriamento. Assim, em condições benéficas, as moléculas de amido gelatinizado podem começar a se reassociar através de ligações de hidrogênio, o que favorece a formação de uma estrutura mais ordenada, podendo formar uma estrutura novamente cristalina. Este conjunto de modificações recebe o nome de retrogradação ou recristalização (VAN SOEST, VLIEGENTHART, 1996). O processo de retrogradação do amido ocorre em tempos diferentes, o primeiro é mais rápido

(em horas), devido a estrutura linear da amilose e, o segundo, que ocorre mais lentamente (em dias), refere-se a recristalização causada pela amilopectina. No processo de retrogradação há liberação de moléculas de água, que anteriormente foram incorporadas no processo de gelatinização, o que é chamado de sinérese (SELIGRA et al., 2016). Dentre os fenômenos de gelatinização, fusão e recristalização, este é o mais importante, pois leva ao envelhecimento dos filmes de amido, tornando-os mais rígidos e quebradiços. As condições de armazenamento, de uma forma geral, interferem na velocidade em que isso ocorre. Ainda, tem-se o fenômeno da transição vítrea, outro importante parâmetro da determinação da velocidade de recristalização do amido (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010).

O amido é comumente utilizado nas indústrias de alimentos, cosméticos, papel, farmacêutica e têxtil e, nas últimas décadas vem sendo empregado como material termoplástico para aplicações em embalagens, incluindo as alimentícias (WANG, YANG, WANG, 2003; AVELLA et al., 2005; MACHADO et al., 2014; LUCHESE et al., 2018).

Nesse contexto, a batata (*Solanum tuberosum*) (Figura 4), por ser uma das possíveis fontes de amido, ganha destaque. Aproximadamente 80 % do peso dos carboidratos da batata é amido, com proporção de 75-79 % de amilopectina e 21-25 % de amilose (FERNANDES, 2006), representando potencial para a produção de biofilmes. Na literatura são encontrados, predominantemente, filmes a base de amido de milho, mandioca, juntamente com a batata (VICENTINI et al., 2005; CORRADINI et al., 2005; SHIMAZU, MALI, GROSSMANN, 2007; TALJA et al., 2007; ZAVAREZE et al., 2012; ROCHA et al., 2014; LÓPEZ et al., 2015; WANG et al., 2016; FARAJPOUR et al., 2020). Contudo, existem outras fontes promissoras de amido, como os tubérculos de inhame (*Dioscorea alata*) e os grãos de aveia (*Avena sativa*). O amido de inhame, quando comparado a outras fontes de amido, mostra um teor médio de amilose mais elevado (Tabela 1), fator significativo para uma boa confecção de filmes (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010). É válido lembrar que o teor de amilopectina é complementar ao teor de amilose mostrado na tabela. Ainda, para o amido de aveia, mesmo com uma larga variação nos conteúdos de amilose e amilopectina (em função das diferentes cultivares que apresenta), o seu teor de lipídios parece ser promissor para o desenvolvimento de filmes. Segundo Galdeano e colegas (2009), o maior teor de lipídios do amido de aveia confere maior estabilidade às condições ambientais.

Figura 4 -Tubérculo de batata (*Solanum tuberosum*)



Fonte: Banco de imagens públicas (pixabay)

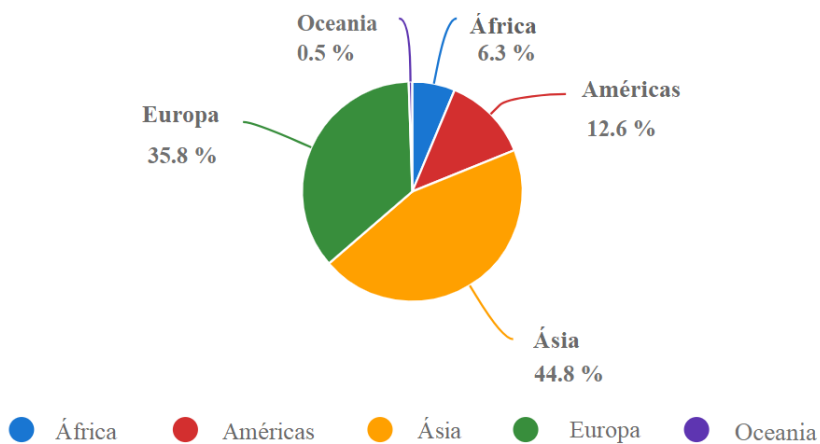
Tabela 1 - Conteúdo de amilose dos amidos naturais

Fonte vegetal	Amilose (%)
Milho	25
Batata	23
Arroz	15-25
Trigo	20
Mandioca	16-20
Inhame	30
Aveia	16-33

Fonte: Adaptado de (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010)

A batata, um tubérculo de origem andina, tem como seu maior produtor o continente asiático, seguido do europeu, como mostra a Figura 5, de acordo com o FAOSTAT (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*), referente a dados de 2000 a 2018.

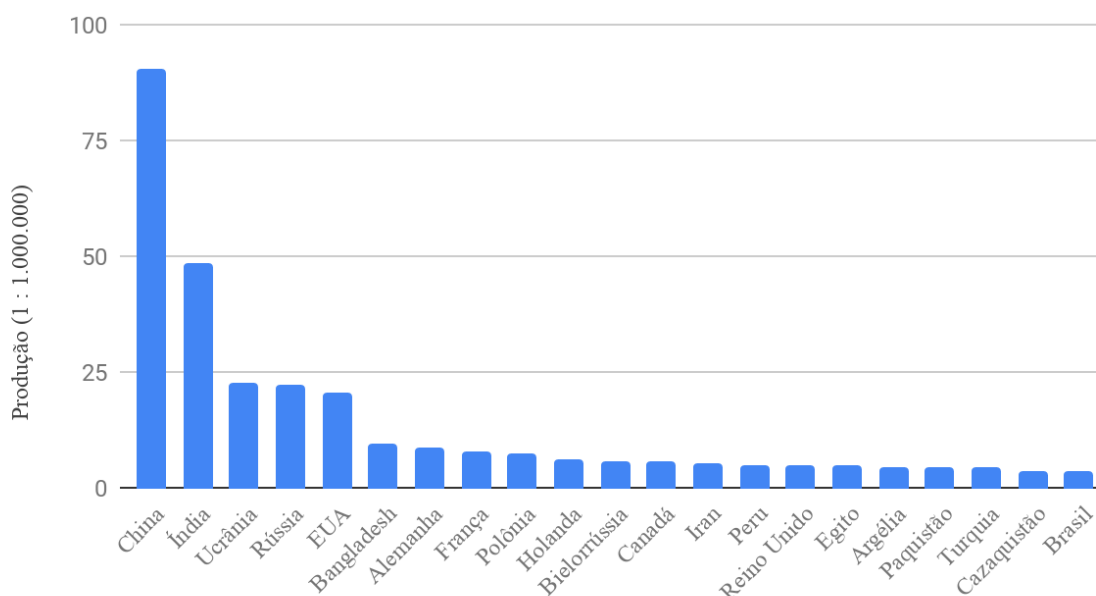
Figura 5 - Produção continental de batata



Fonte: (FAOSTAT, 2020)

Dentre esses países, China, Índia e Ucrânia são os maiores produtores de batata e, o Brasil está na 21ª posição, como mostra a Figura 6. A batata é a quarta fonte alimentar da humanidade, atrás apenas do arroz, trigo e do milho, na qual a batateira é uma das plantas mais eficientes na produção de energia por unidade de área e tempo (ÁVILA *et al.*, 2009). No Brasil, a batata é plantada e colhida durante o ano inteiro, devido às condições climáticas adequadas (SILVA, FONTES, MIRANDA, 2008). Segundo Larotonda (2002) poucos países possuem a capacidade de produzir amido (carboidratos em geral) em larga escala como o Brasil. Os estágios de maturação, assim como solo, clima, adubação e até mesmo doenças são alguns requisitos para uma boa produção de carboidratos (QUADROS *et al.*, 2009).

Figura 6 - Produção mundial de batata



Fonte: Adaptado de (FAOSTAT, 2020)

A batata apresenta um potencial de rendimento considerável, propriedades nutricionais fundamentais, rica em nutrientes, vitaminas do complexo B e C, sais minerais, além de uma significativa fonte de amido (QUADROS *et al.*, 2009). No Brasil, em razão da sua abundância, a batata passa por várias formas de processamento, incluindo a produção de fécula, flocos, farinhas e a grande quantidade de produtos extrusados como amidos pré-gelatinizados, farinhas instantâneas, *snacks*, sopas, macarrões e biscoitos (LEONEL, 2005). Além disso, possui elevada demanda para o seu processamento em produtos de *fast*

food, principalmente nos países desenvolvidos. Como função disso, a batata se transforma em uma fonte de resíduo agrícola, seja pelas suas cascas ou por apresentar partes inapropriadas para o consumo humano (CHEN *et al.*, 2012).

O total de batata produzido no Brasil, por vezes, é muito superior ao consumido, o que pode gerar, em épocas de safra, uma superoferta e conseqüentemente se transformar em resíduo orgânico. A propósito, as indústrias de alimentos também fomentam o desperdício de produtos orgânicos, na qual a geração destes resíduos ocorre durante todo o processo, desde a escolha e seleção da matéria-prima, como durante as etapas de processamento. Segundo a FAOSTAT, a quantidade mundial de batata plantada é maior do que a colhida, o que sugere que há perdas de produto até o momento da colheita.

Uma fonte de desperdício de batatas se-dá como resultado de fortes chuvas, o que obrigam as culturas a serem deixadas no solo a apodrecer. Com isso, há perdas financeiras substanciais para os agricultores, a menos que um uso industrial alternativo possa ser encontrado para a biomassa (CHEN *et al.*, 2012). Assim, a quantidade de resíduos de casca de batata, bem como da própria batata, é representativa e muitas vezes acaba sendo destinada ao lixo comum, provocando um desperdício de matéria-prima, além de comprometer, de forma errônea e desnecessária, os aterros sanitários. Diante deste cenário, uma alternativa encontrada pelos produtores para frear as perdas é a venda dos seus produtos, em pequenas quantidades e a preços muito baixos, como suplementos alimentares para animais (TAWALI, OMER, GAD, 2008).

Segundo Dinand, Chanzy e Vignon (1996), o resíduo da casca da batata possui um enorme potencial, visto que é formado por amido, celulose, hemicelulose, lignina e impurezas. Além do mais, elementos residuais em geral, como cascas, caroços e sementes, por exemplo, são fontes de proteínas, fibras e óleos que podem ser utilizados na produção de novos produtos com maior valor agregado (GARMUS *et al.*, 2009; MAHECHA, 2009).

Diante desse contexto, é importante considerar que as propriedades estruturais finais dos filmes à base de amido são dependentes de inúmeros fatores. A fonte de amido escolhida, proporção de amilose/amilopectina, grau de cristalinidade, interações entre o amido e o plastificante utilizado, método de processamento, entre outros, influenciam diretamente nas características finais do material (LÓPEZ *et al.*, 2015). Trabalhos da literatura apontam que os filmes à base de amido possuem boas propriedades mecânicas e de barreira ao O_2 . No entanto,

há uma limitação quanto a sua fragilidade e sensibilidade à umidade (ARVANITOYANNIS, BLANSHARD, 1994; FAKHOURI *et al.*, 2007; (ALMEIDA *et al.*, 2013; NUR HAZIRAH, ISA, SARBON, 2016).

3.5.2 Biofilmes de gelatina

A gelatina é uma proteína de origem animal, obtida a partir do colágeno extraído de ossos ou couro de porco, boi, aves e peixes, mediante hidrólise ácida ou básica. A mesma desperta atenção por ser uma matéria-prima abundante, de custo relativamente baixo, biocompatível, biodegradável, bem como por exibir excelentes propriedades funcionais e filmogênicas. Estas propriedades são adequadas para a formação de filmes termorreversíveis, após a gelatina ser aquecida, solubilizada e resfriada (FAKHOURI *et al.*, 2007; SU *et al.*, 2008; GMIA, 2012; SHI, TAO, CUI, 2018). Nesse sentido, o mecanismo de conversão do colágeno em gelatina envolve interligações iônicas entre grupos amino (NH_2) e carboxila ($COOH$) dos aminoácidos, com a ajuda de ligações de hidrogênio (KESTER, FENNEMA, 1986). O colágeno é caracterizado por apresentar um alto conteúdo de aminoácidos, incluindo a glicina, prolina e hidroxiprolina, na qual este último é praticamente específico do colágeno (VEIS, 1964). O mesmo ocorre com a gelatina, uma proteína totalmente digerível, que contém quase todos os aminoácidos essenciais, porém, não é nutricionalmente completa, devido a ausência do aminoácido triptofano. A gelatina também é deficiente em aminoácidos com enxofre (cisteína e cistina) (POPPE, 1987).

A gelatina é incolor ou levemente amarelada, transparente, frágil, inodora, solúvel em água quente, glicerol e ácido acético e, em contrapartida, é insolúvel em solventes orgânicos. Em sistemas aquosos, forma ligações de hidrogênio com a água, por efeito da exposição de regiões polares, tornando-se intumescida. Comercialmente, as gelatinas podem ser divididas em dois grupos: gelatina do tipo A, adquirida por pré-tratamento ácido, e gelatina do tipo B, por pré-tratamento básico (GENNADIOS *et al.*, 1994; GMIA, 2012).

A gelatina do tipo A é normalmente obtida de ossos ou couro de porco, quando o animal não excede 6 meses de idade. Como consequência, a reticulação do colágeno é mínima e este pode ser desnaturado pela acidificação a cerca de pH 4 e aquecimento a 50 °C. Já a gelatina do tipo B é geralmente derivada do couro ou osso bovino. E, devido a maior idade do

animal, é necessário a realização de um pré-tratamento do colágeno com base, a qual hidrolisa algumas ligações do colágeno reticulado e as amidas ácidas (COLE, 2001). O pré-tratamento da gelatina ocorre dentro de uma escala de pH, que serve para medir o nível de ácido-base da solução. Este potencial varia de 0-14 e, quanto mais íons hidrônio ($H_3O^+_{(aq)}$) livres mais ácida (0-6) será a solução e, quando houver mais íons $OH^-_{(aq)}$ mais básica (8-14), também chamada de alcalina, ou ainda, quando a quantidade desses íons for igual, a solução é dita neutra. O pH da solução filmogênica interfere na natureza e na distribuição de cargas das proteínas, uma vez que os grupos polares (hidrofílicos) são, normalmente, encontrados na região externa, enquanto que os apolares (hidrofóbicos), na região interna das proteínas (WERTZ, SCHERAGA, 1978).

Dentro deste contexto, há outra nomenclatura importante, o ponto isoelétrico (pI), que consiste no ponto em que a carga líquida dos resíduos de aminoácidos é zero. Assim, a gelatina do tipo A possui ponto isoelétrico entre o pH 7,0 e 9,0 e, a gelatina do tipo B, entre 4,6 e 5,2 (GENNADIOS *et al.*, 1994). Ainda, quando abaixo do pI, a gelatina é carregada positivamente, proveniente da protonação de grupos amino. Enquanto que, acima do pI, é carregada negativamente, devido a ionização dos grupos carboxila e, com isso, repele a contraparte com carga semelhante (SU *et al.*, 2008).

Além do seu tipo (A e B), a gelatina também é classificada e comercializada de acordo com sua força de geleificação, chamado de “*Bloom*”. A viscosidade, acompanhado da força de geleificação, são as principais características reológicas da gelatina e, geralmente, são resultantes do tipo do processo de fabricação. As propriedades viscoelásticas estão relacionadas com a composição de aminoácidos, massa molecular média e com o grau de polimerização da cadeia (JOHNSTON, BANKS, 1988). A Tabela 2 apresenta a composição dos 20 aminoácidos comuns que constituem a gelatina (GENNADIOS *et al.*, 1994).

Tabela 2 - Aminoácidos que compõem a gelatina

Aminoácido	Gelatina tipo A ^a	Gelatina tipo B ^a
Lisina	2,7	2,8
Histidina	0,4	0,4
Arginina	4,9	4,8
Ácido aspártico	4,5	4,6
Treonina	1,8	1,8
Serina	3,5	3,3

(continuação)		
Ácido glutâmico	7,3	7,2
Prolina	13,2	12,4
Glicina	33,0	33,5
Alanina	11,2	11,7
Cisteína	0	0
Valina	2,6	2,2
Metionina	0,4	0,4
Isoleucina	1,0	1,1
Leucina	2,4	2,4
Tirosina	0,3	0,1
Fenilalanina	1,4	1,4
Triptofano	0	0
(continuação)		
Hidroxiprolina	9,1	9,3
Hidroxilisina	0,6	0,4

^a Número de resíduos de aminoácidos em base a 100 resíduos totais.

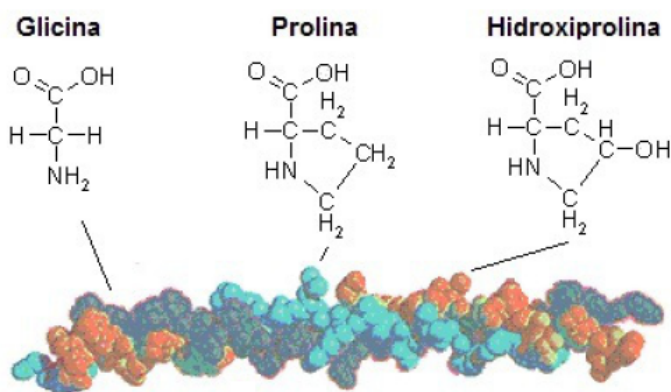
Fonte: Adaptado de (GENNADIOS *et al.*, 1994)

A gelatina é formada por longas cadeias de aminoácidos, unidas por ligações peptídicas. Do ponto de vista estrutural, a gelatina diferencia-se das demais proteínas por apresentar uma considerável ausência de ordem interna e pela configuração aleatória das cadeias de polipeptídios em solução aquosa (GENNADIOS *et al.*, 1994). Essa característica provém de diferentes fontes de colágeno e também dos possíveis processos utilizados para a sua obtenção. Além disso, em solução aquosa, a gelatina é considerada um polímero natural anfótero (também chamado de anfifílico), ou seja, é capaz de atuar como básico ou como ácido, dependendo do pH do meio, graças à presença de grupos amina e carboxílicos. E, por isso, a gelatina possui uma grande capacidade de resposta às mudanças de pH (GMIA, 2012).

A nível molecular, ocorre a formação do gel de gelatina, um processo gradual e endotérmico. A formação desse gel pela gelatina em solução envolve a renaturação da estrutura no estado amorfo, desordenado, para estruturas de tripla hélice, características do colágeno no estado nativo. A estrutura da rede e as propriedades físicas do gel de gelatina são mantidas principalmente pelo nível de renaturação (ACHET, HE, 1995). Ainda, quanto a estrutura, as moléculas de gelatina contém sequência tripla repetidas de glicina-X-Y, onde X e Y são frequentemente os aminoácidos prolina e hidroxiprolina. Essas sequências são

responsáveis pela estrutura de tripla hélice da gelatina, mostrada na Figura 7, e pela sua habilidade em formar géis, immobilizando a água nas regiões helicoidais formadas pelas cadeias proteicas de gelatina (POPPE, 1987).

Figura 7 - Estrutura química e molecular do colágeno



Fonte: Adaptado de (POPPE, 1987)

Diante disso, a gelatina tem sido bastante explorada na literatura, compreendendo a biologia, medicina, química, indústria têxtil e, predominantemente, a indústria alimentícia e farmacêutica, proveniente da sua capacidade de formar filmes (FAKHOURI *et al.*, 2007; HUILLCA, 2015; SHI, TAO, CUI, 2018). Inclusive, segundo Fakhouri *et al.* (2007), a gelatina pode ser utilizada como embalagem, assim como cobertura de frutas e hortaliças. Na indústria de alimentos, por exemplo, a gelatina é aplicada como clarificante de bebidas, como sucos de vegetais e frutas; agente espessante em iogurtes; na confecção de cápsulas de suplementos vitamínicos; em molhos e sopas instantâneas; filmes comestíveis para confeitos; estabilizante de sorvetes, queijos e saladas de frutas (IGOE, 1983; McCORMICK, 1987; McWILLIAMS, 2001).

De acordo com trabalhos publicados na literatura, os filmes produzidos a partir de proteínas são relevantes, pois possuem excelentes propriedades mecânicas, ópticas e sensoriais, além de efetiva barreira a gases (CO_2 e O_2) (DAVANÇO, TANADA-PALMU, GROSSO, 2007; SONG *et al.*, 2011). Segundo Fakhouri *et al.* (2013), filmes à base de gelatina são visualmente transparentes, de fácil manuseio e possuem valores elevados de resistência à tração. Porém, são sensíveis à umidade e apresentam alto coeficiente de

permeabilidade ao vapor d'água, na qual mesmo os filmes modificados quimicamente ainda são suscetíveis às condições ambientais (FAKHOURI *et al.*, 2013; NUR HAZIRAH, ISA, SARBON, 2016).

Além da gelatina, outras proteínas de origem animal também se mostram interessantes, como o próprio colágeno, a caseína, proteínas do soro de queijo, bem como as de origem vegetal, como a zeína (derivada do milho), a proteína isolada de soja e a proteína do glúten de trigo (MAJID, THAKUR, NANDA, 2018). Para mais, inúmeras pesquisas consideram o uso de gelatina isolada ou combinada com outros biopolímeros, com o intuito de obter um filme comestível e biodegradável (SOBRAL *et al.*, 2008). Os polissacarídeos, como o amido, se destacam dentre os possíveis biopolímeros que podem ser utilizados com a gelatina (FAKHOURI *et al.*, 2013).

3.6 BLENDA POLIMÉRICAS

O termo blenda polimérica é utilizado para descrever uma mistura mecânica de, pelo menos, dois polímeros, cujo objetivo é gerar novas propriedades e características otimizadas, as quais são diferentes de quando os componentes estão isolados (LAURINDO, PELEG, 2007). As blendas são desenvolvidas a partir de uma mistura dos componentes poliméricos, sob uma determinada composição, em que o segundo componente da mistura não é considerado aditivo, pois sua concentração é significativa. A adição de um polímero a outro só é considerada uma blenda polimérica quando a concentração mínima dos componentes é superior a 2 % em massa (GHOSH, 2011).

Existem dois fatores importantes que devem ser levados em conta no momento de escolher os polímeros para a produção de uma blenda, a miscibilidade e a compatibilidade (PAUL, BARLOW, KESKKULA, 1988). De modo geral, a miscibilidade é uma propriedade intrínseca do polímero, a qual não pode ser modificada. Já a compatibilidade é a forma de interação entre dois polímeros e depende da estrutura química, massa molecular e conformação das macromoléculas (GUERRERO *et al.*, 2013). Assim, uma blenda compatível apresenta interessantes propriedades mecânicas proveniente da boa interação entre as fases. Aliás, a compatibilidade pode ser melhorada mediante vários métodos, como o ajuste de temperaturas de processamento, de pH, ou em alguns casos, de concentração, ou ainda fazer

uso de agentes compatibilizantes (LIU *et al.*, 2014). Estes, em especial, atuam na interface melhorando as propriedades da blenda (UTRACKI, 2002). Enquanto isso, a miscibilidade é uma propriedade termodinâmica que representa o estado de mistura de polímeros a nível molecular, regida pela equação da energia livre de Gibbs (Equação 1).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \times \Delta S_m \quad (1)$$

Onde:

ΔG_m é a variação de energia livre de Gibbs da mistura

ΔH_m é a variação de entalpia da mistura

ΔS_m é a variação de entropia da mistura

T é a temperatura absoluta

Blendas miscíveis se caracterizam por serem homogêneas, isto é, os componentes formam uma única fase, associada também com o valor negativo da energia livre de Gibbs da mistura ($\Delta G_m < 0$). De forma contrária, às imiscíveis, são heterogêneas e apresentam valores positivos para energia livre de Gibbs. Neste tipo de blenda, as propriedades dos componentes puros estão presentes e, por vezes, algumas propriedades de um dos componentes podem ser camufladas pelas propriedades do outro componente. Ainda, as blendas imiscíveis podem ser classificadas como compatíveis e incompatíveis (PAUL, BARLOW, KESKKULA, 1988; UTRACKI, 2002).

Quando dois polímeros são misturados, ou seja, na produção de uma blenda polimérica, independente do método de mistura escolhido, o resultado mais comum é a obtenção de um sistema imiscível. No entanto, esta imiscibilidade é um fator esperado e muitas vezes desejado. Poucas blendas são miscíveis e isso normalmente ocorre quando há interações específicas e fortes entre os diferentes componentes que constituem uma blenda polimérica (PAUL, BARLOW, KESKKULA, 1988).

O processamento de uma blenda deve ser escolhido com cautela, uma vez que as propriedades resultantes dependem dos componentes utilizados, bem como da sua composição e morfologia. Na maioria dos casos, as blendas são produzidas através de dois métodos, por solução ou mistura mecânica (WHITE, MIN, 1988; GHOSH, 2011). No

processo de mistura por solução, também chamado de *Casting*, solventes são utilizados para dissolver os componentes poliméricos, com posterior evaporação do solvente. Dessa forma, para a produção de uma blenda, ocorre primeiramente a dissolução dos polímeros puros, de modo separado, seguido da mistura de soluções. É importante ressaltar que a solubilização dos polímeros puros é um processo físico que não altera as propriedades químicas destes materiais (GHOSH, 2011). E, o método mecânico consiste na mistura de dois ou mais polímeros no estado sólido ou fundido, fazendo-se uso de uma extrusora, injetora e um misturador ou moinho. Alguns pontos importantes durante o processo de mistura por extrusão podem propiciar alterações morfológicas significativas. Dentre elas a degradação termomecânica, propriedades reológicas, orientação molecular sob fluxo e solidificação dos componentes. Portanto, é recomendado que a blenda mantenha sua estabilidade morfológica após o processo de moldagem, para assim viabilizar a obtenção de propriedades finais desejadas (WHITE, MIN, 1988).

3.7 BLENDA POLIMÉRICAS À BASE DE GELATINA E AMIDO

Filmes puros de amido não são uma alternativa eficiente para substituir, mesmo que parcialmente, os polímeros sintéticos, pois a sua aplicação ainda é limitada principalmente devido à elevada fragilidade e hidrofobicidade dos filmes. Da mesma forma, filmes de gelatina também não se mostram suficientes para essa permuta, em razão da sua sensibilidade à água (MALI *et al.*, 2004; FAKHOURI *et al.*, 2007). Em vista disso, tem-se uma constante busca por alternativas que resultem em propriedades mais atraentes, na qual as blendas se apresentam como uma interessante escolha (LAURINDO, PELEG, 2007). Assim, a aplicação do amido na confecção de filmes e blendas biodegradáveis está baseada nas suas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes (SHIMAZU *et al.*, 2007). E, as proteínas têm sua composição baseada em vários tipos de aminoácidos, o que proporciona uma melhoria nas propriedades mecânicas dos filmes (SONG *et al.*, 2011). Nesse cenário, de acordo com Silva *et al.* (2019), a gelatina tem grande influência no melhoramento do desempenho de materiais à base de amido.

Blendas de gelatina com amido tem atraído a atenção de pesquisadores nos últimos tempos (THOMAZINE, CARVALHO, SOBRAL, 2005; FAKHOURI *et al.*, 2007; ZHONG,

XIA, 2008; AL-HASSAN, NORZIAH, 2012; TONGDEESOONTORN *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014; NUNES, 2014; SOLIMAN, FURUTA, 2014; ACOSTA *et al.*, 2015; SHI, TAO, CUI, 2018), com capacidade de proporcionar melhores resultados quanto a barreiras gasosas, comportamento mecânico e parâmetros ópticos. Apesar disso, quando as proporções de cada componente da blenda são alteradas, as propriedades mecânicas, físicas e a permeabilidade ao vapor de água das blendas acabam sendo influenciadas (AL-HASSAN, NORZIAH, 2012), resultando em propriedades desejadas ou não.

Pesquisadores observaram que a gelatina e o amido são imiscíveis (ZHANG *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014; ACOSTA *et al.*, 2015) e que esta separação de fases afeta as propriedades reológicas, de processamento e mecânicas das blendas. Em contrapartida, alguns autores relataram boas interações da gelatina com matrizes de polissacarídeos (AL-HASSAN, NORZIAH, 2012; SOLIMAN, FURUTA, 2014). Contudo, a maioria das misturas de polímeros conhecidas são imiscíveis devido a razões entrópicas, onde há um ganho de entropia muito pequeno na mistura de longas cadeias de polímeros e também, devido ao valor positivo para a energia livre de Gibbs levando à formação de fases separadas (SOLIMAN, FURUTA, 2014).

Na maioria das blendas de gelatina e amido, este se apresenta como fase dispersa e a gelatina como fase contínua, mesmo em misturas ricas em amido (ZHANG *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014). Normalmente, as propriedades reológicas e mecânicas das blendas são dependentes da morfologia dos seus constituintes, principalmente em termos de grau de homogeneidade e composição de suas fases contínua e dispersa (LIU *et al.*, 2014).

A Tabela 3 identifica os principais trabalhos propondo biofilmes e blendas discutidos nesta seção. Esta Tabela está estruturada primeiramente para os biofilmes individuais, seguidos de blendas poliméricas, em ordem cronológica. Os artigos apresentados também são considerados nas discussões dos resultados apresentados no Capítulo 5.

Tabela 3 - Composição de biofilmes e blendas encontrados na literatura

Referência	Filme	Componente(s)	Plastificante(s)
SHIMAZU, MALI, GROSSMANN, 2007	Biofilme	amido de mandioca	glicerol e sorbitol
TALJA <i>et al.</i> , 2007	Biofilme	amido de batata	glicerol e sorbitol
BERTAN, 2008	Biofilme	gelatina, glúten, amido de mandioca e milho	glicerol
SONG <i>et al.</i> , 2011	Biofilme	proteína isolada de soja	glicerol e sorbitol
ZAVAREZE <i>et al.</i> , 2012	Biofilme	amido de batata	-
FERNANDES <i>et al.</i> , 2015	Biofilme	soro de leite irradiado	glicerol
LUCHESE <i>et al.</i> , 2018	Biofilme	amido de milho, mandioca, trigo e batata	glicerol
FARAJPOUR <i>et al.</i> , 2020	Biofilme	amido de batata	glicerol
THOMAZINE, CARVALHO, SOBRAL, 2005	Blenda	amido de mandioca e gelatina	glicerol e sorbitol
FAKHOURI <i>et al.</i> , 2007	Blenda	gelatina, amido de trigo, sorgo, batata e arroz	sorbitol
SU <i>et al.</i> , 2008	Blenda	PVA e gelatina	-
ZHONG, XIA, 2008	Blenda	quitosana, amido de mandioca e gelatina	glicerol
AL-HASSAN, NORZIAH, 2012	Blenda	amido de sagu e gelatina de peixe	glicerol e sorbitol
TONGDEESOONTORN <i>et al.</i> , 2012	Blenda	amido de mandioca e gelatina	glicerol
ALMEIDA <i>et al.</i> , 2013	Blenda	celulose bacteriana e amido de batata	glicerol
FAKHOURI <i>et al.</i> , 2013	Blenda	gelatina e amido de milho	glicerol e sorbitol
ZHANG <i>et al.</i> , 2013	Blenda	gelatina e amido de milho	polietilenoglicol
LIU <i>et al.</i> , 2014	Blenda	amido de milho e gelatina	polietilenoglicol
ROCHA <i>et al.</i> , 2014	Blenda	extrato proteico de soja e amido de mandioca	glicerol

(continuação)

SOLIMAN, FURUTA, 2014	Blenda	gelatina, amido de batata e de milho	glicerol
ACOSTA <i>et al.</i> , 2015	Blenda	amido de mandioca e gelatina	glicerol
SHI, TAO, CUI, 2018	Blenda	gelatina e amido de milho	glicerol
SILVA <i>et al.</i> , 2019	Blenda	amido de mandioca, gelatina e quitosana	sorbitol

Fonte: própria

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e a metodologia proposta para o desenvolvimento desta pesquisa.

4.1 MATERIAIS

O amido utilizado foi extraído de cascas de batatas (*Solanum tuberosum*) doadas por um restaurante da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A gelatina empregada foi a comercial, de origem bovina (Tipo B), em pó incolor, sem sabor, da marca Dr. Oetker, adquirida no comércio local de Porto Alegre. Como plastificante foi utilizado o glicerol, da marca Dinâmica Química Contemporânea, água destilada como solvente e, quando necessário, foi usado o ajustador de pH hidróxido de sódio (NaOH) 2 molar.

Conforme previsto na Resolução GMC 11/06 (Lista Geral Harmonizada de Aditivos do Mercosul), e na Resolução/ANVISA 386/99 (Aditivos utilizados segundo as boas práticas de fabricação - Aditivos BPF), o hidróxido de sódio (INS 524) pode ser utilizado como aditivo alimentar com a função de regulador de acidez.

4.2 METODOLOGIA

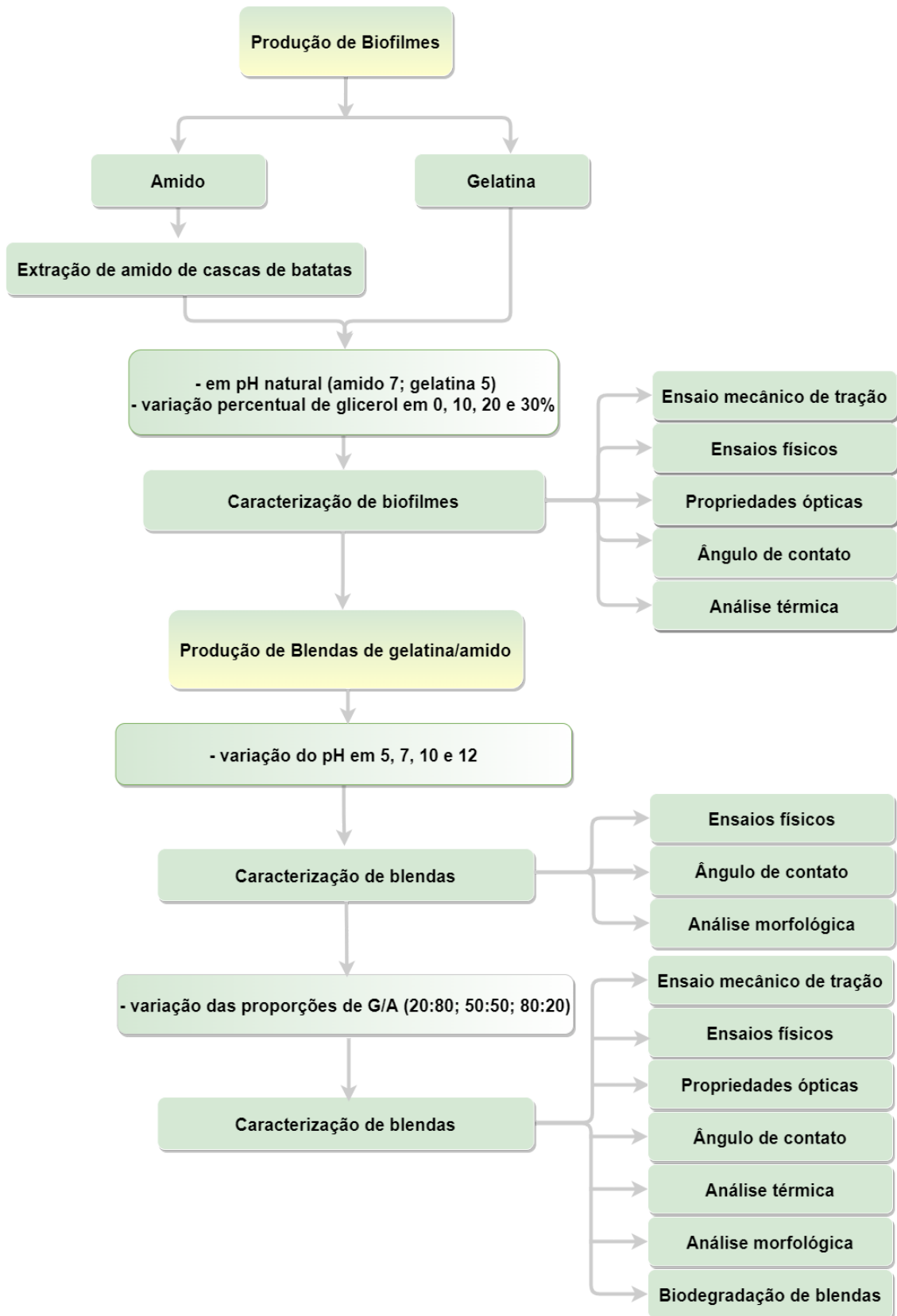
A metodologia foi dividida em duas etapas:

- i) Produção de biofilmes, de forma individual;
- ii) Produção de blendas poliméricas.

A Figura 8 mostra o fluxograma da metodologia utilizada. O mesmo está dividido em duas etapas, exibindo as variáveis em cada etapa e os ensaios realizados. Assim, para o desenvolvimento da primeira e da segunda etapa foi utilizada a técnica de *Casting*, que consiste na solubilização do polímero em um solvente. Para isso, foram empregados, basicamente, agente formador do filme (macromolécula), solvente (água), plastificante (glicerol) e agente ajustador de pH (quando necessário). Após a mistura e solubilização destes componentes, ocorre a formação de uma solução filmogênica que, na sequência, é aplicada sobre um suporte e seca para a retirada (evaporação) do solvente, ocorrendo assim a formação do filme (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010). Ainda, com o intuito de deixar mais

compreensível o fluxograma, na Tabela 4, está ilustrado todos os filmes produzidos. A produção de todos os filmes e suas caracterizações foram realizadas no Laboratório de Materiais Poliméricos (Lapol), da UFRGS, com exceção da análise morfológica, que foi realizada no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM), da Universidade.

Figura 8 - Fluxograma da metodologia utilizada



Fonte: própria

Tabela 4 - Formulações de filmes e blendas produzidos

Filme	Glicerol (%)	pH	Proporção G:A
Amido	0	7	-
Amido	10	7	-
Amido	20	7	-
Amido	30	7	-
Gelatina	0	5	-
Gelatina	10	5	-
Gelatina	20	5	-
Gelatina	30	5	-
Blenda	20	5	50:50
Blenda	20	7	50:50
Blenda	20	10	50:50
Blenda	20	12	50:50
Blenda	20	5	20:80
Blenda	20	5	50:50
Blenda	20	5	80:20

Fonte: própria

4.2.1 Extração de amido de cascas de batatas

O processo de extração de amido foi realizado com base na metodologia utilizada por Fernandes (2006) e Mahecha (2009). As cascas de batatas (400 g) foram lavadas em água corrente e hipoclorito de sódio (NaClO), na concentração de 20 mg/L, por 10 min, para que fossem retiradas sujeiras e impurezas. Em seguida, foi realizada a obtenção de amido a partir de cascas, através de um processo mecânico de moagem, filtração e decantação, em que o sedimentado é a fase rica em amido, uma espécie de massa branca úmida, como mostra a Figura 9. Na sequência, esta massa foi levada para um ambiente com temperatura controlada, de 60 °C, durante 24 h, para que a água evaporasse, permanecendo apenas o amido. Logo, foi realizado o teste do iodo, com o objetivo de comprovar que o obtido foi mesmo amido.

Figura 9 - Amido extraído de cascas de batatas



Fonte: própria

A solução de iodo é composta por iodo e iodeto de potássio, na proporção 1:2. O teste de iodo consiste em pingar algumas gotas da solução no amido e, se apresentar uma coloração azulada indica que o obtido é amido. Isso porque a amilose forma um complexo azul com o iodo. A amilose e a amilopectina são os constituintes do amido e, moléculas de alta massa molar como estas podem sofrer reações de complexação, na qual há formação de compostos coloridos. Assim, a amilose, com cadeia linear, assume uma conformação helicoidal, diferente da amilopectina que, devido às suas ramificações, é mais difícil a interação com o iodo, resultando em uma coloração menos intensa. Já a amilose aprisiona o iodo no interior da sua hélice, conferindo uma coloração azulada (BANDEIRA, 2016). A Figura 10 mostra o amido extraído, seguido do amido com a solução de iodo. Para mais, a fim de comprovar a obtenção do amido é possível realizar a técnica de UV-Vis, que mediante cálculos pode-se determinar o teor de amilose, como sugerido por Avaro *et al.* (2011).

Figura 10 - Amido extraído e posteriormente em contato com a solução de iodo



Fonte: própria

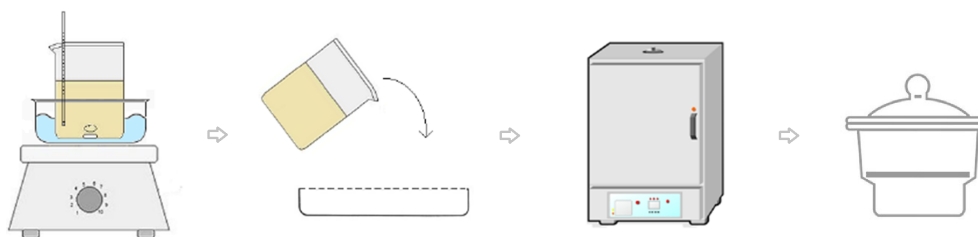
4.2.2 Preparo de biofilmes

4.2.2.1 Biofilmes de amido

Após a extração de amido das cascas de batatas, foram produzidos os filmes, apoiado na metodologia utilizada por Fakhouri *et al.* (2007). As soluções de amido foram preparadas utilizando-se 3 g do amido obtido em 100 mL de água destilada e quantidades de 0 %, 10 %, 20 % e 30 % de glicerol. Este plastificante foi adicionado com o propósito de fornecer flexibilidade aos filmes e suas quantidades foram determinadas em relação à massa seca de amido. A suspensão preparada foi aquecida até 85 °C por 3 min, sob agitação magnética. Durante esse período houve o aumento da viscosidade e a perda de opacidade das suspensões, relacionados à gelatinização do amido.

Posterior ao preparo da solução filmogênica de amido, alíquotas de 30 mL da solução foram distribuídas em placas de poliestireno, de 25 x 18 cm, e levadas à estufa, a 30 °C por 24 h. Passado este período, as placas foram dispostas em dessecador por mais 24 h, como mostra a Figura 11. A seguir, retiraram-se os filmes das placas, submetendo-os às análises propostas. Os filmes foram produzidos em triplicata, mantendo o pH natural na solução filmogênica, que neste caso foi 7. O pH foi verificado com papel indicador.

Figura 11 - Esquema representativo da produção dos filmes de amido e de gelatina



Fonte: própria

4.2.2.2 Biofilmes de gelatina

Os filmes de gelatina foram produzidos com base na metodologia de Fakhouri *et al.* (2007). A Figura 12 mostra a gelatina comercial em pó, de origem bovina, utilizada neste

trabalho. A solução de gelatina foi obtida hidratando-se 10 g de gelatina em 100 mL de água destilada durante 1 h, em temperatura ambiente. Logo, foi adicionado o glicerol, em concentrações de 0 %, 10 %, 20 % e 30 %, em relação à massa seca de gelatina, sob agitação magnética. A agitação deve ser baixa de modo a evitar o surgimento de bolhas. A solução filmogênica de gelatina foi aquecida a 85 °C por 10 min. Esta solução é pouco viscosa, não apresentando dificuldade de escoamento.

Figura 12- Gelatina em pó de origem bovina



Fonte: própria

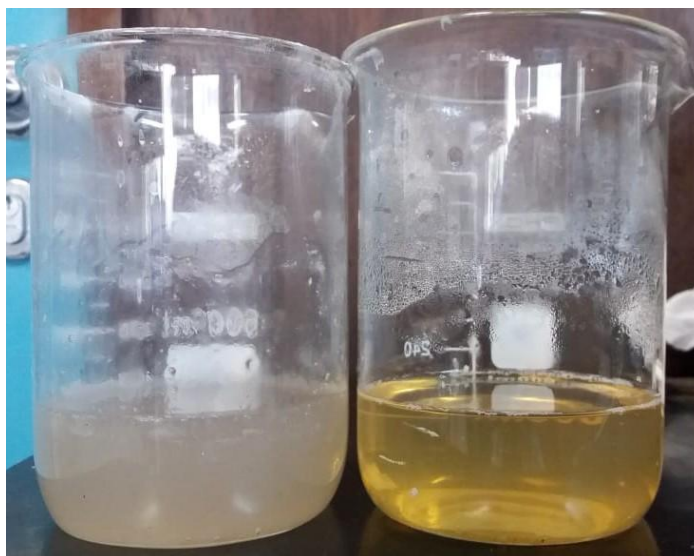
Após o preparo da solução filmogênica de gelatina, 30 mL desta solução foi vertida em placas de 25 x 18 cm e levadas à estufa, a 30 °C por 24 h, para a formação dos filmes. Na sequência, as placas foram alojadas em dessecador por mais 24 h, para posterior recolhimento dos filmes e análises. Os filmes foram elaborados em triplicata, mantendo o pH natural na solução filmogênica, que neste caso foi 5. O pH foi verificado mediante papel indicador.

Vale ressaltar que o preparo das soluções filmogênicas de amido e gelatina foi realizado praticamente da mesma forma, apenas as quantidade de matéria-prima foram diferentes, 3 g de amido e 10 g de gelatina, e o tempo de aquecimento, 3 min para o amido e 10 min para a gelatina.

4.2.3 Preparo de blendas poliméricas

Para a produção das blendas, primeiramente foram preparadas as soluções filmogênicas de amido e de gelatina de modo individual, mostradas na Figura 13. Na sequência foi realizada a mistura dessas duas soluções, formando a blenda, e ajustado o pH. A mistura foi homogeneizada por 15 min, a 85 °C, distribuída em placas e encaminhadas à estufa, a 30 °C, por 24 h, e depois para o dessecador por mais 24 h, da mesma forma como realizado para os biofilmes, estando aptas para serem ensaiadas. As blendas poliméricas também foram produzidas em triplicata.

Figura 13- Soluções filmogênicas de amido e gelatina (da esquerda para direita) .



Fonte: própria

De acordo com a literatura, blendas de gelatina/amido são, predominantemente, imiscíveis, embora compatíveis. Em vista disso, Utracki (2002) e Liu *et al.* (2014) sugerem variar o pH, as concentrações das matérias-primas empregadas no desenvolvimento das blendas, bem como alterações no tempo de processamento e temperatura como alternativa para aumentar esta compatibilidade. Baseado nisso, foram produzidas blendas de gelatina/amido variando o pH e as proporções de gelatina/amido. Importante salientar que a quantidade de cada solução adicionada, bem como o pH, deve ser feita de acordo com a blenda desejada no momento.

Primeiramente foram estudadas blendas variando o pH em 5, 7, 10 e 12, apenas na proporção G/A de 50:50 e posteriormente, com apenas um pH (5), foram avaliadas blendas em diferentes proporções volumétricas, são elas: 20:80; 50:50 e 80:20.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Análise estrutural

4.3.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As medidas foram realizadas via dispersão em pastilhas de KBr, onde foram analisadas amostras de fécula de batata comercial e do amido obtido de cascas de batatas. As medidas foram realizadas em espectrofotômetro FTIR Perkin-Elmer Spectrum 1000, e as leituras foram feitas por transmitância na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , em temperatura ambiente, respeitando a norma ASTM E 1252. As amostras foram previamente armazenadas no dessecador 1 h antes do ensaio.

4.3.1.2 Espectrofotometria de UV-Vis (teor de amilose)

O teor de amilose presente no amido extraído foi determinado por espectrofotometria, após a medida da cor azul, conforme o método 6647 da ISO (1987). Primeiramente foi realizado o preparo das amostras, seguindo a metodologia proposta por Avaro *et al.* (2011), na qual foi utilizada a solução de HCl e de iodo (iodo + iodeto de potássio) como padrão. As leituras foram realizadas na faixa de 620 nm, em triplicata, em espectrofotômetro T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instruments Ltd. Foram avaliadas duas amostras, uma da fécula de batata comercial e a outra do amido obtido.

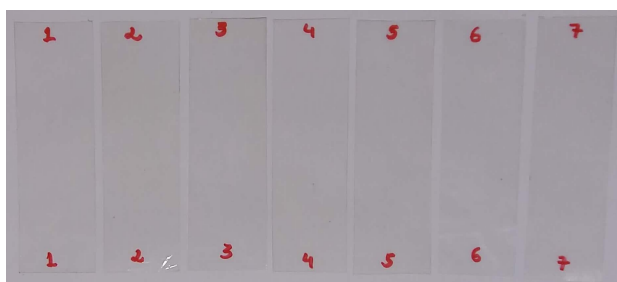
Para a realização dos cálculos foi utilizado o modelo linear proposto por Avaro *et al.* (2011), a partir de medições da absorbância no comprimento de onda a 620 nm. Assim, o modelo foi expresso pela Equação 2:

$$\text{conteúdo de amilose (\%)} = (5,83539 + 1,47157 \times \ln(\text{Abs } 620))^2 \quad (2)$$

4.3.2 Propriedade mecânica de tração

A propriedade mecânica de resistência máxima à tração foi determinada de acordo com a norma ASTM D882-2012. Para cada filme, foram ensaiados sete corpos de prova de 80 mm de comprimento e 25 mm de largura, como mostra a Figura 14. Estes foram armazenados a temperatura de $23 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $55 \pm 5 \%$ por 24 h antes do ensaio. Posteriormente, os corpos de prova foram ensaiados em Máquina Universal de Ensaio Instron (Modelo 3367) com distância inicial de separação das garras de 25 mm e velocidade de realização do teste fixada em 20 mm/min.

Figura 14 - Corpos de prova para o ensaio de tração



Fonte: própria

4.3.3 Ensaio físicos

4.3.3.1 Espessura

Para caracterizar a espessura média de cada filme foram realizadas, no mínimo, três medições em pontos distintos e aleatórios, utilizando um medidor de espessura, micrômetro, da marca Mainard e modelo M-73010.

4.3.3.2 Umidade

Para determinar a umidade dos filmes foi empregada a solução salina saturada de cloreto de sódio (NaCl) na manutenção da umidade, de acordo com uma adaptação da norma

ASTM E 104-02. Esta solução salina possui umidade relativa (UR) de 75 % e foi escolhida em razão da umidade relativa do ar de Porto Alegre, cidade onde foi desenvolvido o trabalho (WREGE, 2012).

Amostras de 2 x 2,5 cm foram recortadas e levadas à estufa, a 60 °C, durante 1 h, e depois para o dessecador por 24 h. Após a primeira pesagem, as amostras foram colocadas em recipientes previamente pesados, cuja solução salina já estava preparada de acordo com a norma citada. Esses recipientes mantiveram-se na estufa a 30 °C durante todo o ensaio. Dentro dos recipientes, os filmes foram suspensos por um fio de nylon para não entrarem em contato com a solução salina, e foram separados por espaçadores a fim de não terem contato uns com os outros. A massa das amostras foi medida em um intervalo de 3 h, totalizando 5 medições. Este ensaio foi realizado em triplicata e o cálculo da absorção de umidade foi efetuado com base nas diferenças de massa, como mostra a Equação 3.

$$U = 100 \times \frac{(M2-M1)}{M1} \quad (3)$$

Onde, U corresponde a porcentagem de umidade, M1 o peso da amostra seca e M2 o peso quando sob o ambiente úmido.

Os dados de sorção de umidade foram ajustados a um modelo matemático sugerido por Peleg (PELEG, 1988).

$$M(t) = \frac{M_0}{\left(\frac{t}{K_1 + K_2 t}\right)} \quad (4)$$

Onde, M(t) é a umidade no tempo t, M_0 é o conteúdo inicial de umidade, K_1 é a constante de velocidade ($h/(g_{\text{água}}/g_{\text{sólidos}})$) e K_2 é a constante de capacidade ($g_{\text{sólidos}}/g_{\text{água}}$).

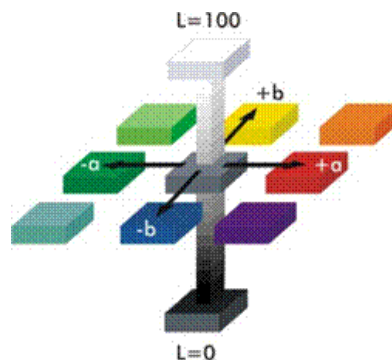
4.3.4 Propriedades ópticas

A colorimetria e o brilho foram medidos utilizando um espectrofotômetro portátil BYK, *Spectro-Guide*, da marca BYK, modelo *Sphere Gloss-G*. Foi adotado o sistema de cores CIELAB, da Comissão Internacional de Iluminação, na qual analisaram-se os filmes em

triplicata. Assim, foram avaliadas as propriedades de brilho (*gloss*), luminosidade e coloração através dos parâmetros adimensionais “G”, “L”, “a” e “b”, respectivamente, em concordância com a norma ASTM D2244-15. Esses valores compõem as variáveis do espaço cromático CIELab (Figura 15). O valor de “G” refere-se ao brilho, o valor “L” representa a luminosidade, sendo que seus valores numéricos variam de preto (0) para branco (100), “a” mostra a variação da coloração verde (-a) para o vermelho (+a) e o valor “b” está relacionado com as mudanças da coloração de azul (-b) para o amarelo (+b).

A opacidade (%) dos filmes foi determinada utilizando-se o mesmo espectrofotômetro portátil BYK, com determinações também em triplicata, após a calibração do colorímetro com um fundo padrão branco e um fundo padrão negro. Para a determinação desta propriedade foi utilizado o *software* disponível no aparelho.

Figura 15 - Representação do espaço cromático CIELab de cores



Fonte: Adobe, Color Models: CIELAB

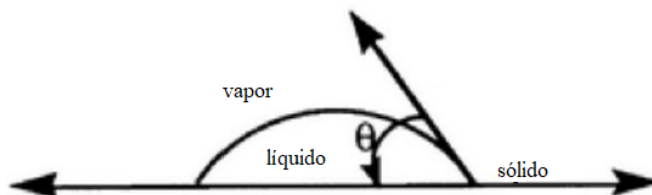
4.3.5 Ângulo de Contato

Também chamado de molhabilidade, o ângulo de contato (θ) corresponde ao valor, em graus, que uma determinada substância líquida forma com a superfície (sólida), como ilustrado na Figura 16. Para realizar as medidas do ângulo de contato, foi utilizada uma câmera fotográfica com ajuste de foco e fonte luminosa para projeção das imagens, seguindo uma adaptação da norma ASTM D 7334-08.

Amostras de 5 cm x 2,5 cm foram previamente armazenadas em dessecador 1 h antes do ensaio. Logo, os filmes foram posicionados a 3 mm de distância da ponta da agulha da seringa contendo água deionizada e, sobre cada amostra, pingaram-se dez gotas, as quais

foram fotografadas 3 s depois da aplicação, a fim de avaliar a estabilidade do material. As medidas foram realizadas através do *software SurfTens*.

Figura 16 - Representação do ângulo de contato entre uma gota e a superfície



Fonte: Adaptado de (GARRIDO, 2019)

4.3.6 Análises térmicas

4.3.6.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A variação da entalpia e da temperatura de fusão dos filmes foi estudada através da Calorimetria diferencial de varredura (DSC), em que foi utilizado o equipamento da marca *TA Instrument*, modelo Q20. As amostras, em quantidade de 5 mg, foram preparadas e pré-acondicionadas à temperatura de 25 °C, com umidade relativa controlada de 50 %, por 1 h antes do ensaio. Logo, foram submetidas a um aquecimento partindo da temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) até 200 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera inerte de nitrogênio.

4.3.6.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas dos filmes foram realizadas utilizando uma balança termogravimétrica modelo Q50, da marca *TA Instruments (United States)*, em atmosfera de nitrogênio. Os filmes foram previamente acondicionados 1 h antes do ensaio, a 25 °C e umidade relativa controlada de 50 %. Posteriormente, amostras de 10 mg foram submetidas a

uma faixa de temperatura de ambiente (aproximadamente 25 °C) até 800 °C, usando uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, conforme a norma ASTM E1131.

4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A avaliação da morfologia das blendas foi realizada através de um microscópio eletrônico de varredura, modelo Jeol JSM-6060, localizado no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM), da UFRGS. As amostras foram previamente metalizadas em ouro e a voltagem utilizada durante o ensaio foi de 10 kV.

4.3.8 Degradação em solo

Este ensaio foi realizado com base na norma ASTM G 160–03, em que amostras de 2 x 2,5 cm, em triplicata, foram depositadas no solo em novembro de 2021. De modo a evitar que a possível fragmentação das amostras atrapalhe e até impeça a medição da sua massa, as mesmas foram colocadas em redes de nylon, como mostra a Figura 17. As amostras de blendas foram retiradas do solo com diferentes tempos de exposição, 5, 10 e 15 dias. O solo agiu como uma espécie de simulador de biodegradação aeróbica, em que foi utilizado substrato para plantas com fertilizante orgânico e casca de eucalipto compostada, obtido no comércio local de Porto Alegre (Figura 17). A umidade do solo foi mantida entre 20 e 30 % e o pH final foi verificado com papel indicador e comparado com o pH inicial do solo, ambos de acordo com a norma ASTM G 160-03.

Figura 17 - Amostras em redes de nylon e ensaio de degradação em solo



Fonte: própria

Antes de iniciar o ensaio, as amostras foram para o dessecador durante 1h. O método para determinar a taxa de biodegradabilidade foi por medidas de perda de massa (em %) das amostras em análise. Assim, para a medição das massas, as amostras foram retiradas do solo, logo foram limpas, isto é, retirado o excesso de terra, secas, pesadas e as massas comparadas às massas iniciais (antes da colocação no solo).

4.3.9 Análise estatística

Os ensaios foram realizados em, no mínimo triplicata, e foi utilizado o teste não paramétrico de Wilcoxon para verificar diferenças estatísticas entre os grupos com intervalo de confiança de 95 %. Os resultados que não apresentarem diferença significativa, segundo a análise estatística, serão sinalizados nas tabelas referentes aos resultados utilizando letras iguais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo foi dividido em três partes: a primeira é referente aos resultados da extração de amido de cascas de batatas. A segunda parte, refere-se às análises realizadas para os biofilmes de amido e gelatina, de forma individual. E, por fim, na terceira parte, os resultados relacionados às blendas de gelatina/amido.

5.1 EXTRAÇÃO DE AMIDO DE CASCAS DE BATATAS

5.1.1 Rendimento de extração de amido

Após todos os processos necessários para a obtenção do amido, foi obtida uma massa branca úmida rica em amido. Essa massa foi direto para a estufa a 60 °C, por 24 h. Durante este período a água evaporou, permanecendo apenas o amido. A Tabela 5 mostra os valores obtidos para a extração do amido.

Tabela 5 - Rendimento da extração do amido de cascas de batatas

Cascas de batatas (400 g)	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Média
Matéria seca amido (g)	7,512	5,428	10,719	7,886 ± 2,665
Rendimento da extração (%)	1,878	1,357	2,679	1,971 ± 0,665

Fonte: própria

Cabe ressaltar que a casca de batata, além do amido, é formada por celulose, hemicelulose, lignina e impurezas, como as fibras (DINAND, CHANZY, VIGNON, 1996; FERNANDES, 2006). Assim, a composição das cascas pode explicar o rendimento da extração do amido obtido das cascas de batatas.

5.1.2 Teor de amilose do amido obtido

Na Tabela 6 são apresentados os valores do teor de amilose das amostras de amido comercial e as obtidas da casca de batata, calculados através da Equação 2, mostrada na parte experimental (Seção 4.3.1.2).

Tabela 6 - Valores de amilose do amido comercial e do amido extraído

Amido de batata	Amostra 1 (%)	Amostra 2 (%)	Amostra 3 (%)	Média (%)
Comercial	24,505	25,339	24,291	24,712 ± 0,553
Extraído	25,236	25,262	25,744	25,414 ± 0,286

Fonte: própria

Ao analisar os valores obtidos, observa-se que as médias do teor de amilose do amido da casca de batata são similares ao comercial. Verifica-se também que os mesmos estão de acordo com a literatura, pois o amido extraído apresentou conteúdo de amilose em conformidade com o teor de amilose do amido de batata comercial, em torno de 23%, como mencionado por Fernandes (2006) e Mali, Grossmann e Yamashita (2010).

Luchese *et al.* (2018) produziram filmes de amido de batata com 10 % de amilose, porém não obtiveram formação de estruturas filmogênicas contínuas. Fato que, possivelmente, está associado ao baixo teor de amilose, uma vez que a presença deste composto é essencial para a formação de redes tridimensionais. De forma similar, a não formação de filmes contínuos foi observada para filmes a base de outros tipos de amido, quando utilizados em pequenos teores, o que mais uma vez imprime a importância do conteúdo de amilose presente no amido. Ademais, Muscat *et al.* (2012) estudaram a influência de diferentes teores de amilose em filmes de amido de milho plastificados. E, ao analisarem seus resultados, verificaram que o teor de amilose interferiu nas propriedades dos filmes. Inclusive, obtiveram filmes mais resistentes à tração, conforme maior o teor de amilose. Nesse contexto, Corradini *et al.* (2005) verificaram que o amido com 28 % de amilose apresentou melhorias nas propriedades mecânicas, em comparação ao amido com 100 % de amilopectina. Esses resultados foram atribuídos ao maior índice de cristalinidade do amido

com 28 % de amilose, uma vez que este possui maior velocidade de cristalização que a amilopectina.

De acordo com Denardim e da Silva (2009), a estrutura molecular do amido interfere em algumas de suas propriedades físico-químicas. Dentre elas, o teor de amilose, distribuição do comprimento de cadeias de amilopectina e grau de cristalinidade do grânulo, podem estar diretamente relacionadas a eventos associados à gelatinização e retrogradação, como inchamento do grânulo e lixiviação da amilose e/ou amilopectina. Além disso, a razão amilose/amilopectina contida no amido influencia na microestrutura e por consequência na viscosidade das soluções filmogênicas, bem como na espessura final dos filmes.

5.1.3 Análise estrutural de FTIR

A análise de FTIR do amido comercial e do amido extraído, mostrada na Figura 18, revelou bandas em torno de 3400 cm^{-1} referentes às hidroxilas (OH) do amido. Esta banda é abundante em moléculas de celulose, hemicelulose e lignina, característico de uma fibra (MAHECHA, 2009). A maior amplitude apresentada pelo amido de casca de batata (em b), nesta banda, indica uma possível maior concentração de fibra quando comparado ao amido comercial.

Em um espectro de amido também é possível verificar a presença de bandas em torno de 2900 cm^{-1} , referentes ao grupo C-H (MAHECHA, 2009; CHEN *et al.*, 2012). Kizil, Irudayaraj e Seetharaman (2002), mencionaram que diferenças de intensidade na região entre $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas às variações na quantidade de amilose e amilopectina presentes no amido. Assim, observou-se que a banda em 2900 cm^{-1} foi mais acentuada no espectro do amido extraído (em b), o que supostamente pode estar associado ao seu conteúdo mais elevado de amilose comparado ao amido comercial, o que está em concordância com o resultado mostrado na Tabela 6.

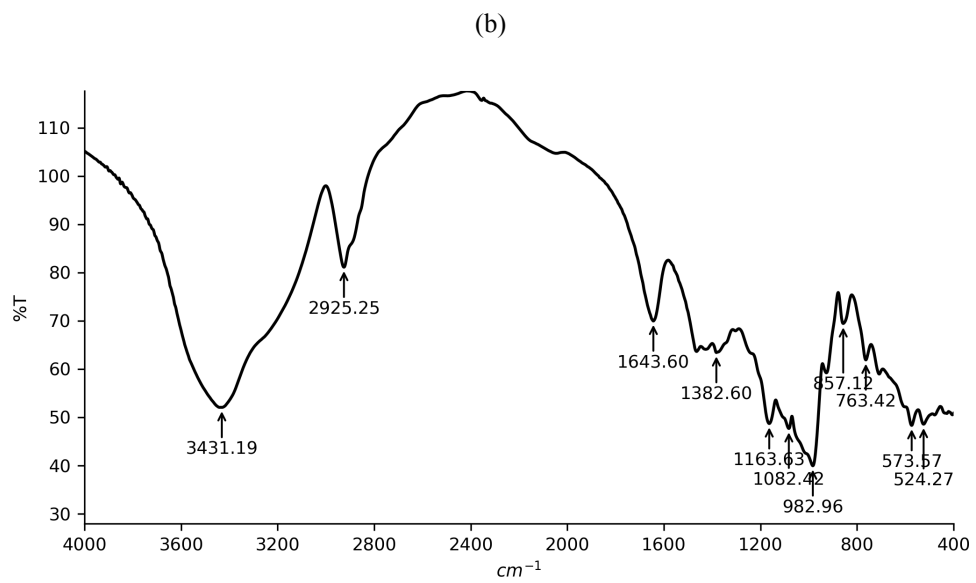
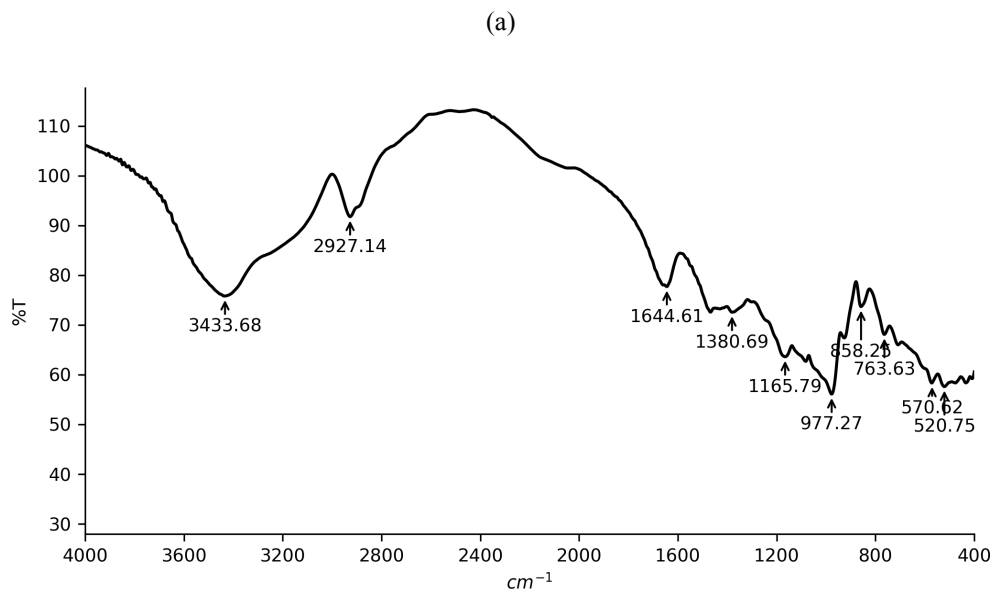
Ao analisarem espectros de amido de batata, Kizil, Irudayaraj e Seetharaman (2002) também relataram bandas na região de 1642 cm^{-1} , atribuídas a absorção de água, e as relacionaram com a cristalinidade do amido. Aliás, essas bandas podem mudar de posição de acordo com o padrão de cristalinidade deste polissacarídeo. Já a parte amorfa corresponde à

faixa espectral 1550-1750 cm^{-1} . Ainda, junto de 1380 cm^{-1} , bandas relacionadas a estruturas metílicas (CH_3) (MAHECHA, 2009; KYRAS, DELIYANNI, MATIS, 2016).

As bandas entre 1200–400 cm^{-1} possuem origem nas vibrações dos carboidratos, como mencionado por Mahecha (2009). Mais especificamente, as bandas próximas a 1100 cm^{-1} correspondem ao alongamento da ligação C-O dos carboidratos, encontrados nos dois espectros. Para mais, a região entre 1500-800 cm^{-1} é uma região de impressão digital exclusiva para celulose (CHEN *et al.*, 2012).

Chen *et al.* (2012) compararam as características físicas e as propriedades de reforço de nanocristais de celulose (CNC) derivado do desperdício da casca de batata, com CNC preparado a partir de celulose de algodão. Quando a casca de batata não foi tratada, os autores observaram a presença três bandas vibracionais no espectro, a 1739 cm^{-1} , 1514 cm^{-1} e 1456 cm^{-1} . A primeira banda foi atribuída à vibração do estiramento de acetil e grupos éster urônico de hemicelulose, bem como o éster, ligação do grupo carboxila na lignina, enquanto as duas últimas bandas foram atribuídas à vibração C-C em lignina (CHEN *et al.*, 2012). Como a casca de batata é composta por amido, celulose, hemicelulose, lignina, entre outras impurezas, foram necessárias, segundo Chen *et al.* (2012), várias etapas de pré-tratamento, com o intuito de isolar o componente celulósico. Dessa forma, com base nesse trabalho citado, pode-se constatar que as cascas de batatas utilizadas para a extração de amido foram bem higienizadas, visto que não apareceram essas bandas (1739 cm^{-1} , 1514 cm^{-1} e 1456 cm^{-1}) no espectro.

Figura 18 - Espectros de FTIR do amido de batata: (a) do amido comercial e em (b) do amido extraído da casca



Fonte: própria

5.2 PROPRIEDADES DE BIOFILMES

5.2.1 Aspecto geral dos filmes

De maneira geral, os biofilmes obtidos mostraram-se visualmente interessantes e com baixa adesão, uma vez que saíram com facilidade do molde. Os filmes de gelatina, em todas as formulações, apresentaram uma aparência transparente, incolor, homogênea, além de não possuírem partículas insolúveis de gelatina. Além disso, os mesmos se mostraram flexíveis mesmo sem glicerol. Resultados parecidos foram mencionados por Bertan (2008) e Huilca (2015) em filmes de gelatina, plastificados ou não. Diferente dos filmes de amido sem plastificante, que apresentaram-se rígidos e quebradiços (com baixa capacidade de alongação) e, ao adicionar glicerol, os mesmos tornaram-se aparentemente mais flexíveis. Igualmente relatado por Talja *et al.* (2007) e por Matta Jr. *et al.* (2011), em filmes de amido.

5.2.2 Propriedade mecânica de tração

A Tabela 7 exibe os resultados obtidos para as propriedades mecânicas de tração, isto é, resistência à tração na ruptura e deformação na ruptura, dos filmes de amido e gelatina, não plastificados e plastificados, em diferentes concentrações de glicerol, onde verifica-se que os filmes de gelatina foram muito mais resistentes (3,5 a 4 vezes) do que os de amido.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas de tração dos filmes de amido e gelatina sem e com glicerol

Filme	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
Amido 0 % Glicerol	10,86 ± 6,00 ^a	3,26 ± 1,10 ^a
Amido 10 % Glicerol	11,43 ± 2,41 ^{ab}	2,13 ± 0,73 ^{ab}
Amido 20 % Glicerol	11,06 ± 2,95 ^a	2,59 ± 0,88 ^a
Amido 30 % Glicerol	14,90 ± 0,95 ^{ac}	4,20 ± 1,25 ^{ac}
Gelatina 0 % Glicerol	41,00 ± 1,88 ^d	4,73 ± 1,15 ^d
Gelatina 10 % Glicerol	35,06 ± 3,93 ^e	4,69 ± 0,53 ^d
Gelatina 20 % Glicerol	47,33 ± 3,75 ^f	4,97 ± 1,05 ^d
Gelatina 30 % Glicerol	39,06 ± 5,57 ^d	8,78 ± 2,72 ^e

Fonte: própria

*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança segundo o teste de Wilcoxon

Normalmente, as propriedades mecânicas de filmes são dependentes das interações realizadas entre os seus componentes, ou seja, da formação de ligações moleculares fortes ou numerosas entre as cadeias poliméricas (DAVANÇO, TANADA-PALMU, GROSSO, 2007). A resistência à tração e a deformação são as propriedades mecânicas mais importantes para biofilmes. Assim, a resistência à tração refere-se à força necessária para estirar o filme e a deformação está relacionada com mudanças nas propriedades físicas alcançadas pelo material até o momento da ruptura. Ambas estas propriedades mecânicas são dependentes, também, de condições ambientais como temperatura e umidade relativa do ar, bem como pela temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero (D'AVILA, 2010).

A influência da umidade relativa do ar sobre os filmes é proveniente do efeito plastificante que a água pode exercer. Levando-se em conta que a gelatina, o amido e o glicerol são higroscópicos, essa condição ambiental deve ser muito bem controlada. O incremento da umidade relativa do ar provoca o inchamento da matriz e conseqüentemente a mobilidade das cadeias poliméricas sofre um aumento, o que torna as forças de ligação mais fracas (DONHOWE; FENNEMA, 1992; THOMAZINE; CARVALHO; SOBRAL, 2005). Quando isso ocorre, o material possui maior facilidade para deformar e assim há uma diminuição da resistência à tração.

De acordo com Mali, Grossmann e Yamashita (2010), alterações na formulação, como o tipo e teor de plastificante adicionado, possuem influência direta nas propriedades mecânicas de biofilmes. Entretanto, Petrikoski (2013), que produziu filmes de amido de mandioca, plastificados com 1 % e 2,5 % de sorbitol, observou que não houve uma diferença significativa nas propriedades mecânicas. O baixo teor de plastificante empregado pode não ter sido suficiente para provocar o aumento da mobilidade molecular. Talja *et al.* (2007) estudaram o efeito de diferentes plastificantes em filmes de amido de batata, e constataram um aumento do alongamento na ruptura, acompanhado de uma diminuição da resistência à tração, quando adicionado maiores teores de poliois. Igualmente relatado por Hu, Chen e Gao (2009), que produziram filmes de amido de batata oxidado devido às suas propriedades de viscosidade e transparência mais interessantes, e por Shimazu, Mali e Grossmann (2007) em filmes de amido de mandioca.

Ao analisar os resultados obtidos para os filmes de amido, foi verificado que, em geral, os filmes sem plastificante e com teores de 10 % e 20 % não apresentaram uma

variação significativa nas propriedades mecânicas. Já com elevado teor de glicerol (30 %) houve um incremento da deformação, conforme esperado, proveniente do aumento da mobilidade molecular proporcionado pela adição do plastificante. Diferente do que foi observado ao analisar a resistência à tração dos filmes com 30 %. Neste caso houve um aumento da resistência à tração, o que pode estar associado à presença de fibras nas cascas de batatas. O que está de acordo com Fernandes (2006), uma vez que em 100 g de cascas de batatas foi verificado 2,9 % de fibra. Aliás, a análise de FTIR de amido extraído de cascas de batatas revelou bandas características de uma fibra, resultados que corroboram para a obtenção de maior resistência à tração, embora plastificados com alto teor de glicerol. Ainda, segundo Zhang *et al.* (2009), a presença de grupos como carboxila e carbonila no amido, pode formar ligações de hidrogênio com as hidroxilas da amilose e da amilopectina. Essas ligações são capazes de proporcionar um aumento da integridade estrutural da matriz polimérica e, portanto, um incremento da resistência à tração. Diante disso, essa interação pode ter ocorrido nos filmes de amido estudados neste trabalho, uma vez que há carbonila na lignina, um constituinte da fibra. Além do mais, foi observado uma dificuldade maior para realizar o ensaio de tração em filmes de amido não plastificados, devido a sua fragilidade, o que pode ter contribuído para um resultado inferior de resistência à tração.

Quanto aos resultados obtidos para os filmes de gelatina, notou-se uma diminuição da resistência à tração e um aumento da deformação, como esperado, quando adicionado 30 % de glicerol. Resultados semelhantes foram encontrados por Bertan (2008), em filmes de gelatina com glicerol e por Paglione *et al.* (2019), em filmes de proteína de soja com glicerol. Inclusive, Bertan (2008) notou que os filmes elaborados com maior concentração de gelatina (de 10 g para 15 g) apresentaram um aumento da resistência à tração, em razão do maior número de interações moleculares entre as cadeias. A fim de descobrir qual a influência de diferentes poliois nas propriedades mecânicas de filmes de gelatina, Thomazine e colaboradores (2005) plastificaram seus filmes com glicerol e sorbitol. Como resultado, observaram que nas duas concentrações de plastificantes estudadas, os filmes com glicerol se mostraram menos resistentes à tração e mais extensíveis do que os filmes produzidos apenas com sorbitol. Esses resultados foram associados ao maior efeito plastificante do glicerol.

Apresentar propriedades mecânicas atraentes, como resistência à tração adequada, flexibilidade, é um dos critérios para posterior aplicação dos materiais. Em vista disso, Famá

et al. (2005) estudaram a adição de sorbatos em filmes de amido de mandioca plastificados e conseguiram resultados surpreendentes, na qual a resistência à tração dos filmes aumentou em até 80 %. Efeitos semelhantes foram conseguidos por Müller, Laurindo e Yamashita (2009) e Moraes (2013), que obtiveram um incremento da resistência à tração quando adicionado fibras de celulose em filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol. Este comportamento foi atribuído ao caráter reforçador das fibras celulósicas, bem como pela grande compatibilidade entre a matriz polimérica de amido e as fibras.

Com o mesmo propósito, Machado *et al.* (2014) produziram filmes de amido plastificados e com a adição de nanocelulose obtida a partir da fibra do coco verde. Conforme pretendido, a resistência à tração aumentou, enquanto a deformação diminuiu, ambos de forma considerável. Ainda, Machado *et al.* (2014) avaliaram as propriedades mecânicas durante diferentes dias de armazenamento, 30, 60 e 90 dias, e constataram que não houve uma alteração significativa com o passar do tempo. Isso resulta em um material com grande estabilidade mecânica, o que possibilita a sua utilização como embalagens para produtos que necessitam de um armazenamento prolongado.

Para mais, Farajpour *et al.* (2020) produziram filmes a base de amido de batata, contendo azeite de oliva e diferentes concentrações de nanopartículas de zeína (ZNP). A inclusão desses componentes melhorou as propriedades mecânicas, de barreira ao vapor de água, aumentou a estabilidade térmica, assim como melhorias na superfície, visto que a mesma tornou-se mais hidrofóbica. Diante desses resultados os filmes se mostraram com potencial para aplicação em embalagem para alimentos.

De acordo com a literatura, trabalhos à base de gelatina também podem ter suas propriedades mecânicas melhoradas. Jridi *et al.* (2013) extraíram gelatina da pele de choco (moluscos marinhos) e posteriormente produziram filmes comestíveis plastificados com glicerol. A gelatina foi extraída sem e com a enzima pepsina, fazendo-se uso de várias concentrações da mesma. Como resultado, obtiveram que a gelatina extraída sem hidrólise enzimática apresentou resistência à tração e alongamento na ruptura mais altos que os filmes de gelatina com pepsina. E, com o aumento da pepsina, a resistência à tração e o alongamento na ruptura diminuíram. De acordo com os autores, essa diminuição das propriedades mecânicas podem ser atribuídas a uma possível destruição da estrutura, assim como a interrupção das interações proteína-proteína durante a extração enzimática da gelatina. Os

autores ainda analisaram a microestrutura dos filmes, através de MEV, e observaram que o comprimento da cadeia da gelatina extraída influencia de forma direta nas propriedades mecânicas dos materiais.

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, pode-se notar que o teor mais elevado de plastificante (30 %) influenciou de forma mais expressiva nas propriedades mecânicas dos filmes estudados. Contudo, os biofilmes se mostraram aptos, mas com potencial para melhorias, visando uma aplicação como embalagem. Além do mais, esses diferentes resultados provêm de estruturas moleculares distintas, assim como dos diferentes tipos de interações realizadas entre os componentes. A estrutura da cadeia polimérica do amido é basicamente linear (referente a amilose), diferente da gelatina, que possui uma estrutura complexa proveniente das interações inter e intramoleculares dos grupos radicais. Aliás, é este radical que determina um dos vinte tipos de aminoácidos possíveis (CHEN, WHITE, 1993).

5.2.3 Propriedades físicas

5.2.3.1 Espessura

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos para a espessura dos filmes de amido e de gelatina, em diferentes concentrações do plastificante glicerol. Estatisticamente não foi observada uma variação significativa da espessura.

Tabela 8 - Espessura dos filmes de amido e gelatina sem e com glicerol

Glicerol (%)	Amostra	Espessura de amido (mm)	Espessura de gelatina (mm)
0	Filme 1	$0,052 \pm 0,004^a$	$0,053 \pm 0,002^a$
	Filme 2		
	Filme 3		
10	Filme 1	$0,058 \pm 0,003^a$	$0,060 \pm 0,010^a$
	Filme 2		
	Filme 3		

(continuação) 20	Filme 1	0,060 ± 0,009 ^a	0,061 ± 0,002 ^a
	Filme 2		
	Filme 3		
30	Filme 1	0,061 ± 0,013 ^a	0,063 ± 0,003 ^a
	Filme 2		
	Filme 3		

Fonte: própria

*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança segundo o teste de Wilcoxon

Talja *et al.* (2007) encontraram valores semelhantes, de $0,053 \pm 0,011$ mm, para filmes de amido de batata com glicerol. Resultados parecidos aos obtidos por Shimazu, Mali e Grossmann (2007), em filmes de amido de mandioca plastificados. Matta Jr. *et al.* (2011), em seu trabalho sobre filmes de amido de ervilha acrescentado de goma xantana e glicerol, obtiveram espessura que variou de 0,055 mm para a formulação com 3 % de amido, até 0,098 mm para os filmes com 5 % de amido e 20 % de glicerol. O que sugere que a espessura aumentou conforme maior conteúdo de amido e de plastificante, levando-se em conta todas as formulações realizadas no trabalho. Ainda, os autores acreditam que a quantidade de goma utilizada, por seus baixos teores, não contribuiu significativamente para o aumento da espessura, diferente do glicerol, que além de contribuir com sólidos totais, altera a estrutura formada. Nesse contexto, segundo Lafargue, Lourdin e Doublier (2007), o glicerol age de forma a interromper a formação de dupla hélice da amilose com as ramificações da amilopectina e assim reduz a interação entre essas duas moléculas. Essa redução, por sua vez, diminui a retração do gel e aumenta a espessura dos filmes.

Resultados opostos também foram encontrados na literatura, isto é, pesquisas que obtiveram uma redução da espessura quando adicionado algum tipo de plastificante em filmes de amido, como mencionado por García, Martino e Zaritzky (2000) e Soares *et al.* (2014). Estes pesquisadores constataram que seus filmes de amido de milho plastificados com glicerol apresentaram uma espessura inferior, em comparação ao filme de amido puro. Resultado distinto de quando os filmes foram plastificados com triacetina, cuja espessura aumentou. De acordo com Soares *et al.* (2014), essa diferença está relacionada à maior facilidade do glicerol

em se ligar à matriz de amido. Ambas as moléculas são polares e capazes de realizar ligações de hidrogênio entre as suas hidroxilas, diminuindo os espaços interatômicos entre as moléculas de amido e assim reduzindo a espessura.

Em seu estudo sobre filmes de gelatina plastificados, Bertan (2008) notou que as espessuras aumentaram à medida que foram utilizadas maiores quantidades de proteína, bem como de plastificantes. Davanço, Tanada-Palmu e Grosso (2007) encontraram espessuras em torno de 0,08 e 0,09 mm em filmes de gelatina plastificados com triacetina, adicionados de ácido esteárico ou ácido caproico com e sem o ajuste de pH e surfactantes. Brandalise (2017) estudou filmes de gelatina comercial e gelatina a partir de resíduos do couro curtido ao cromo (III), com e sem tratamento enzimático. Seus filmes com gelatina comercial apresentaram espessura de 0,10 mm, enquanto os filmes a partir da gelatina extraída do couro mostraram espessuras mais elevadas, independente da utilização de enzimas.

O controle da espessura é muito difícil de ser realizado, sobretudo quando utilizado o método de *Casting* (SOBRAL, 2000; BERTAN, 2008), pois quando em soluções filmogênicas muito viscosas, o espalhamento da solução na placa torna-se difícil devido a sua viscosidade. Semelhante ao relatado por Petrikoski (2013) e, de acordo com Mali, Grossmann e Yamashita (2010), esse controle é uma etapa que exige atenção e é, ainda, um parâmetro pouco estudado. Já em soluções diluídas, o controle da espessura se dá em função do conhecimento da gramatura do filme obtido. Independente do tipo de solução filmogênica, a técnica de *Casting* exige um controle rigoroso em relação ao suporte utilizado e o nível da estufa, de modo a evitar diferenças nas espessuras provocadas por desníveis durante a secagem. Portanto, a espessura dos biofilmes deve ser a mais homogênea possível, a fim de evitar problemas nas propriedades mecânicas, ópticas e de conservação destes materiais (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010).

Segundo Sobral (2000), a espessura influencia amplamente nas propriedades mecânicas, em específico na força de perfuração, assim como na permeabilidade ao vapor de água e nas diferenças de cor. Em seu estudo sobre a influência da espessura em filmes de proteínas microfibrilares, obtidos por *Casting*, Sobral (2000) teve como resultado que a força na ruptura, a permeabilidade ao vapor de água e a cor dos filmes foram alteradas, isto é, aumentaram proporcionalmente com a espessura. Além disso, filmes mais espessos também interferem na opacidade, proveniente do aumento da quantidade de massa seca adicionada,

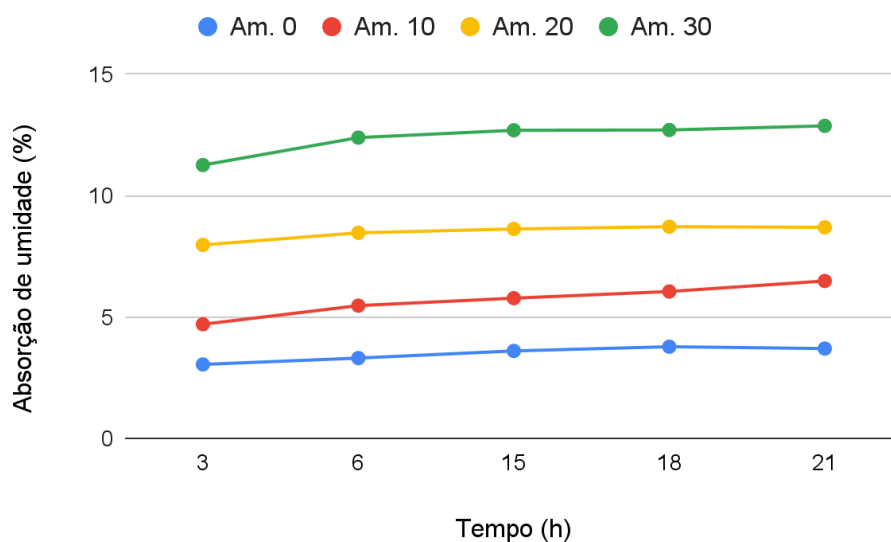
como mencionado por Fernandes (2015), que produziu filmes a partir de concentrado proteico de soro de leite irradiado. Mali *et al.* (2004) também observaram que o aumento da espessura (conforme adicionado mais plastificante) dos seus filmes de inhame resultou em maiores valores de opacidade.

Embora o método de *Casting* seja comumente empregado na maioria das pesquisas sobre filmes à base de amidos e proteínas, este apresenta algumas limitações referentes ao seu tempo de processamento e quantidade produzida (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010; MORAES, 2013). Em vista disso, Moraes (2013) construiu um equipamento de *tape-casting*, o qual apresenta algumas vantagens como menor tempo de secagem.

5.2.3.2 Umidade

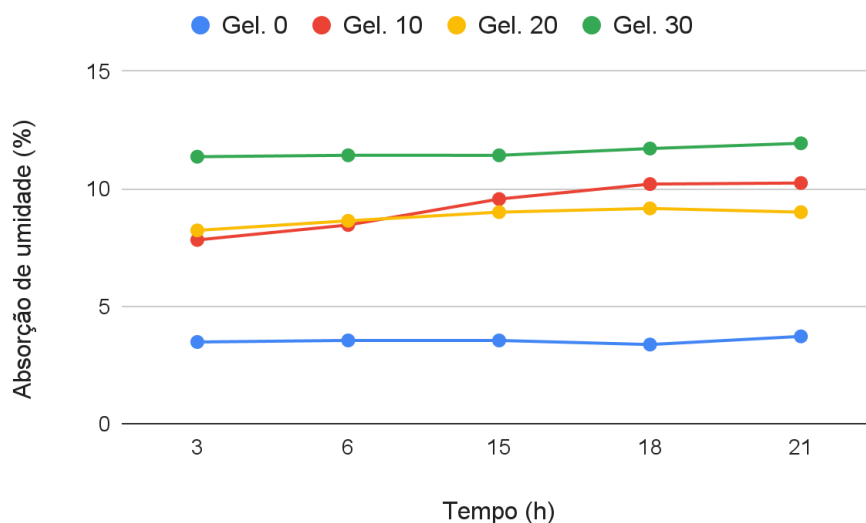
Nas Figuras 19 e 20, estão apresentadas as curvas de absorção de umidade em função do tempo de exposição a um ambiente com 75 % de umidade relativa.

Figura 19- Absorção de umidade em função do tempo para os filmes de amido sem e com glicerol



Fonte: própria

Figura 20 -Absorção de umidade em função do tempo para os filmes de gelatina sem e com glicerol



Fonte: própria

Foi possível notar que a absorção de umidade foi mais elevada em filmes de amido e gelatina plastificados e, geralmente, este ganho foi proporcional à quantidade de glicerol adicionado. Resultados semelhantes foram encontrados por Coupland *et al.* (2000), Mali *et al.* (2005), Bertuzzi *et al.* (2007), Hu, Chen e Gao (2009) e Huilca (2015). De acordo com a literatura esses resultados já eram esperados, pois o glicerol é higroscópico, o que favorece a absorção de umidade ao ter contato com a água (MALI *et al.*, 2004; SHIMAZU, MALI, GROSSMANN, 2007). Além do mais, tanto o amido como a gelatina também são hidrofílicos (FAKHOURI *et al.*, 2007; SHI, TAO, CUI, 2018), e isso pode ter contribuído para a umidade de ambos serem tão próximas, apesar de suas diferenças estruturais. Mediante as Figuras 19 e 20 também pode-se apurar que a absorção de umidade foi maior durante as primeiras horas de ensaio e diminuiu com o tempo, até atingir um platô após cerca de 15 h. Isso nos leva a crer que o equilíbrio foi atingido e que o tempo para atingir esse equilíbrio foi similar para todos os filmes estudados. Resultados em conformidade com o observado por Mali *et al.* (2005) e Galdeano *et al.* (2009) em filmes de amido e, por Cho, Rhee (2002) em filmes proteicos.

Dentre os valores encontrados, foi possível observar um aumento da umidade em filmes de amido com 30 % de glicerol, o qual pode estar relacionado com a maior disponibilidade de grupos hidroxilas (do amido) para a ligação com a água (ALMEIDA *et al.*, 2013). Vale lembrar que o glicerol possui três hidroxilas que podem facilitar essa interação com as moléculas de amilose e amilopectina.

Da mesma maneira, Rigo (2006) e Talja *et al.* (2007) verificaram que a adição de algum tipo de plastificante influencia para o aumento da umidade. Talja *et al.* (2007) observaram, ainda, que seus filmes de amido de batata plastificados com glicerol apresentaram um teor de umidade mais elevado em comparação ao sorbitol. Resultados semelhantes foram citados por Mathew e Dufresne (2002), Mali *et al.* (2005) e Al-Hassan e Norziah (2012) e podem ser atribuídos às diferentes estruturas químicas dos plastificantes estudados. Apesar disso, segundo Mali *et al.* (2005) os filmes plastificados com glicerol atingiram o equilíbrio mais rapidamente.

O efeito de diferentes plastificantes na absorção de umidade também foi estudado em filmes de gelatina. Bergo, Moraes e Sobral (2013) realizaram sua pesquisa mediante a tecnologia de microondas em conjunto com o método gravimétrico. Os filmes foram submetidos a uma umidade de 57 % (solução saturada de NaBr), em que apresentaram um aumento do teor de umidade, conforme adicionado plastificante. Além disso, os autores verificaram que os filmes plastificados com glicerol apresentaram maior absorção de água em comparação aos filmes com etilenoglicol, dietilenoglicol e polipropilenoglicol, o que foi atribuído à maior higroscopicidade do glicerol. Apesar da gelatina ser parcialmente insolúvel em água fria, a grande quantidade de aminoácidos polares e carboxilas presentes em sua cadeia molecular contribuem para o aumento da absorção de umidade, além da sua característica de higroscopicidade (D'AVILA, 2010).

Para ampliar a investigação sobre o comportamento de umidade dos filmes, os dados referentes ao teor de plastificante obtidos em diferentes momentos foram ajustados utilizando o modelo matemático de Peleg (PELEG, 1988). Este modelo é empregado para avaliar a taxa de absorção de água em alimentos. Os parâmetros de Peleg, k_1 e k_2 , são mostrados na Tabela 9, e são relacionados à transferência de massa e à capacidade máxima de absorção de água, respectivamente. Valores de R^2 próximos a 1 indicam que esse modelo foi suficientemente confiável para prever o teor de umidade de 75 % dos filmes.

Tabela 9 - Constantes de Peleg, k1 e k2, para absorção dos biofilmes com diferentes teores de glicerol

Filme	k1	k2	R ²
Amido 0 % Glicerol	0,2430	0,2570	0,999
Amido 10 % Glicerol	0,2220	0,1500	0,993
Amido 20 % Glicerol	0,0336	0,1130	1
Amido 30 % Glicerol	0,0331	0,0764	1
Gelatina 0 % Glicerol	0,0555	0,2780	0,992
Gelatina 10 % Glicerol	0,1382	0,0918	0,998
Gelatina 20 % Glicerol	0,0404	0,1078	1
Gelatina 30 % Glicerol	0,0229	0,0839	0,999

Fonte: própria

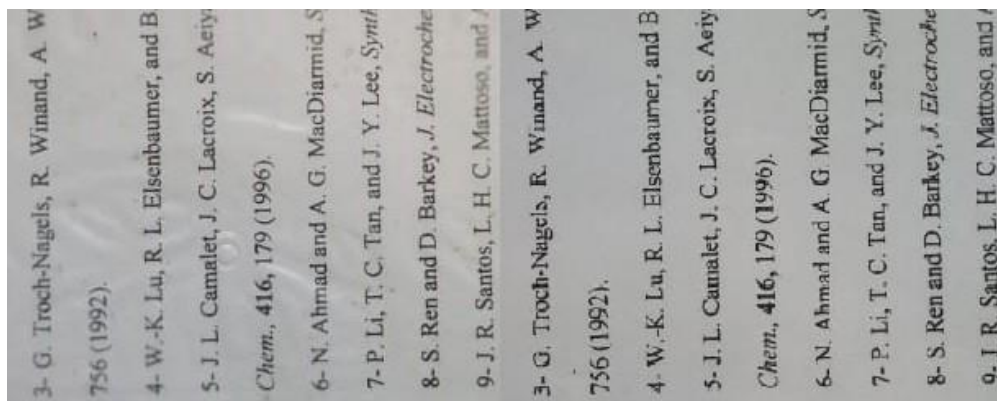
Como k1 é uma constante relacionada à transferência de massa, quanto menor k1, maior a taxa inicial de absorção de água. Enquanto k2 é uma constante relacionada à capacidade máxima de absorção de água e, quanto menor o k2, maior a capacidade de absorção (PELEG, 1988). Assim, proveniente da redução dos valores das constantes quando plastificados, pode-se concluir que conforme adicionado mais glicerol, maior a taxa inicial de absorção de umidade dos filmes, logo maior transferência de massa, bem como maior capacidade máxima de absorção. Mali *et al.* (2005), Galdeano *et al.* (2009) e Othman *et al.* (2017) obtiveram resultados similares em filmes de amido e Cho, Rhee (2002) em filmes com proteína de soja.

A umidade é uma propriedade física muito importante na conservação de alimentos, principalmente daqueles em que a deterioração ocorre por perda ou ganho de água. Na grande maioria das vezes, os alimentos ficam mais susceptíveis a deterioração ao receber umidade, e isso consequentemente pode provocar possíveis perdas na cor, odor, sabor, perdas nutricionais, entre outras. Além de favorecer o crescimento microbiano, a oxidação de gorduras, ação enzimática e escurecimento não enzimático (RIGO, 2006). Contudo, filmes biodegradáveis e/ou comestíveis feitos a partir de fontes naturais, com propriedades mecânicas, físicas e de barreira suficientes podem ser muito promissores, inclusive de modo a substituir, mesmo que parcialmente, os polímeros sintéticos.

5.2.4 Propriedades ópticas

A aparência dos filmes é muito importante e está diretamente ligada a aceitação desse material como embalagem. Dessa forma, as propriedades ópticas são fundamentais no setor de embalagens, visto que interferem, principalmente, na apresentação do produto embalado. A Figura 21 mostra uma imagem ampliada dos filmes sem plastificante, em cima de um papel, de modo a melhor visualizar as propriedades ópticas dos filmes.

Figura 21 - Filme de amido e gelatina (da esquerda para a direita)



Fonte: própria

Em geral, a cor, assim como a opacidade e o brilho, podem ser influenciadas pelo processo de formação do filme e pela matéria-prima utilizada (MAHECHA, 2009). Na Tabela 10 são apresentados os valores obtidos para as propriedades ópticas dos biofilmes.

Tabela 10 - Propriedades ópticas dos filmes de amido e gelatina sem e com glicerol

Filme	G*	L*	a*	b*	OP
Amido 0 % Glicerol	27,76 ± 0,72 ^a	91,95 ± 0,11 ^a	-0,83 ± 0,01 ^a	8,73 ± 0,57 ^a	12,14 ± 0,10 ^a
Amido 10 % Glicerol	19,39 ± 5,08 ^b	88,89 ± 0,66 ^{ab}	-0,39 ± 0,06 ^b	8,80 ± 0,22 ^{ba}	12,71 ± 0,28 ^a
Amido 20 % Glicerol	19,11 ± 6,82 ^b	89,63 ± 0,41 ^{ac}	-0,46 ± 0,01 ^{cb}	8,03 ± 0,46 ^{ca}	12,63 ± 0,08 ^a
Amido 30 % Glicerol	17,46 ± 6,09 ^c	89,64 ± 0,83 ^{ad}	-0,35 ± 0,05 ^{db}	7,60 ± 0,44 ^d	12,49 ± 0,19 ^a
Gelatina 0 % Glicerol	141,51 ± 7,86 ^e	91,98 ± 0,43 ^e	-0,97 ± 0,01 ^e	7,40 ± 0,43 ^e	12,17 ± 0,15 ^a
Gelatina 10 % Glicerol	138,06 ± 1,86 ^e	89,71 ± 0,06 ^f	-0,50 ± 0,03 ^{fg}	9,88 ± 0,12 ^{fg}	12,52 ± 0,11 ^a

(continuação)

Gelatina 20 % Glicerol	121,48 ± 5,75 ^f	90,11 ± 0,43 ^{fg}	-0,53 ± 0,09 ^g	8,83 ± 0,54 ^{gf}	12,32 ± 0,12 ^a
Gelatina 30 % Glicerol	117,07 ± 0,32 ^g	90,82 ± 0,33 ^h	-0,55 ± 0,07 ^{hg}	8,32 ± 0,13 ^{hf}	12,00 ± 0,19 ^a

Fonte: própria

*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança segundo o teste de Wilcoxon

O brilho é uma propriedade que está diretamente relacionada à textura superficial do material (MORAES *et al.*, 2008), bem como pela distribuição do tamanho das partículas utilizadas na formulação (MAHECHA, 2009). Uma distribuição de tamanho de partículas mais uniforme e com pequenos diâmetros médios, proporcionam a obtenção de superfícies mais polidas e conseqüentemente mais brilhantes. Assim, ao verificar o parâmetro G*, foi possível apurar que os filmes de gelatina apresentaram brilho (de 6 a 7 vezes) mais elevado que os de amido. Resultados semelhantes foram obtidos por Huilca (2015), possivelmente devido à maior homogeneidade e polidez da superfície dos filmes de gelatina. Em contrapartida, os filmes de amido podem apresentar uma superfície menos uniforme em decorrência da sua extração de cascas de batatas. Além disso, eventualmente pode haver a presença de impurezas, fibras aparentes no filme, o que os torna menos brilhantes. Resultados similares foram mencionados por Mahecha (2009), em que o brilho de seus filmes de farinha de biri foram ainda menores do que os filmes de amido de biri, fato associado à superfície menos lisa dos filmes a partir da farinha. Para mais, ao analisar o aumento do teor de plastificante no brilho, foi verificado que todos os filmes tornaram-se menos brilhantes, supostamente em razão das maiores quantidades de aditivos na mistura filmogênica (MALI *et al.*, 2004).

Ao analisar o parâmetro de luminosidade, percebeu-se que ambos os biofilmes apresentaram elevados valores ($L^* \geq 88,89$), o que indica uma coloração clara destes materiais, pois quando $L=100$ se caracteriza pela cor branca. Valores similares foram relatados por Zavareze *et al.* (2012) e Farajpour *et al.* (2020) para filmes de amido de batata, assim como Jridi *et al.* (2013) e Huilca (2015) para filmes de gelatina. Entretanto, foi observado que a adição de glicerol influenciou de modo a diminuir a luminosidade dos filmes.

Quanto a opacidade, foram identificados valores próximos de 12 % para todos os filmes estudados. Aliás, não foi observada uma diferença significativa quando adicionado plastificante, o que provavelmente está associado ao glicerol ser incolor e transparente. Zavareze *et al.* (2012) e Soares *et al.* (2014) encontraram valores parecidos para filmes de amido de batata e milho, respectivamente e, Davanço, Tanada-Palmu e Grosso (2007), para filmes de gelatina.

De acordo com Fakhouri *et al.* (2007), a opacidade dos filmes de amido pode variar em função do teor de amilose. Durante o processo de gelatinização do amido ocorre mudança na coloração, proveniente da perda da estrutura e cristalinidade dos seus grânulos, tornando-se um gel com determinada opacidade (SILVA *et al.*, 2007). No entanto, outros fatores como a presença de lipídios na matéria-prima utilizada pode aumentar a opacidade dos biofilmes (MAHECHA, 2009). Além do teor de amilose e da presença de lipídios, a quantidade total de matéria seca empregada na produção dos filmes, bem como a sua espessura, também são fatores que contribuem para o aumento da opacidade (MALI *et al.*, 2004; FERNANDES *et al.*, 2015). Contudo, pode-se notar que não houve influência da espessura e da adição (e aumento) do glicerol para o incremento da opacidade.

Ao analisar os parâmetros a^* e b^* , que correspondem a cor vermelho (a^+) e verde (a^-) e, as cores amarelo (b^+) e azul (b^-), respectivamente, foi verificado valores do a^* negativos, tanto para os filmes de amido como de gelatina, indicando que não houve tons característicos de uma coloração vermelha. E, mesmo quando adicionado glicerol, os filmes se mantiveram com uma coloração esverdeada. Quanto ao parâmetro b^* , foram obtidos valores positivos para os dois biofilmes estudados, o que supostamente está associando a cor característica da matéria-prima empregada. Segundo Mahecha (2009), a indicação de uma coloração amarelada (b^+) está relacionada com a presença de proteínas, o que está em conformidade com os valores encontrados para os filmes de gelatina. Também é importante notar que a gelatina comercial, utilizada na produção dos filmes, pode ser incolor ou levemente amarelada, o que conseqüentemente afetará esse resultado. Da mesma forma, de acordo com Fakhouri *et al.* (2007), filmes de amido apresentam uma coloração amarelada.

Resultados semelhantes, referentes aos parâmetros de cor (a^* e b^*), foram relatados por Zavareze *et al.* (2012) e Soares *et al.* (2014), em filmes de amido puro e plastificados, tal como por Jridi *et al.* (2013) e Huilca (2015) para filmes a partir de gelatina. Assim, de acordo

com a análise estatística verificou-se que a incorporação (e aumento) de glicerol influenciou significativamente nas propriedades ópticas dos filmes estudados.

5.2.5 Ângulo de contato

A Tabela 11 apresenta os valores de ângulo de contato encontrados para os biofilmes, seguido da Figura 22, a qual mostra a gota formada em filmes não plastificados.

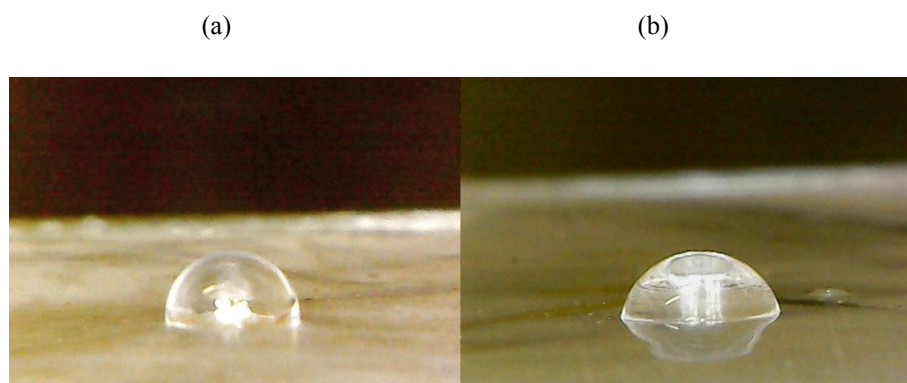
Tabela 11 - Ângulos de contato dos filmes de amido e gelatina sem e com glicerol

Filme	Ângulo de contato (°)
Amido 0 % Glicerol	90,92 ± 1,56 ^a
Amido 10 % Glicerol	68,65 ± 0,39 ^b
Amido 20 % Glicerol	68,39 ± 0,64 ^{cb}
Amido 30 % Glicerol	65,97 ± 4,74 ^{db}
Gelatina 0 % Glicerol	87,39 ± 1,24 ^e
Gelatina 10 % Glicerol	83,98 ± 0,36 ^f
Gelatina 20 % Glicerol	86,43 ± 1,56 ^g
Gelatina 30 % Glicerol	84,53 ± 1,09 ^h

Fonte: própria

*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança segundo o teste de Wilcoxon

Figura 22 - Representação da gota formada nos filmes sem glicerol em (a) de amido e (b) de gelatina



Fonte: própria

De acordo com Huilca (2015), o valor do ângulo de contato da gota formada pode indicar a hidrofobicidade/hidrofilicidade da superfície de um material. Na prática, uma superfície hidrofóbica é representada por um grande ângulo (maior que 90 °), ao passo que, se obtido um ângulo pequeno (inferior a 90 °) é característico de uma superfície hidrofílica. Assim, em geral, foi observado uma tendência hidrofílica dos biofilmes. Todavia, o filme de amido sem plastificante se mostrou menos hidrofílico, o que pode estar relacionado a um eventual maior conteúdo de fibras presente no amido extraído.

Segundo Funke, Bergthaller e Lindhauer (1998), a adição de fibras, mesmo em pequenas quantidades, proporciona uma diminuição da afinidade de filmes de amido com a água. Como relatado por Moraes (2013), que observou um ângulo maior ao adicionar fibra de celulose aos seus filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol. Logo, ao visualizar a Figura 22, pode-se notar que a gota formada (em a) foi mais arredondada, e portanto mais hidrofóbica, em relação a gota formada no filme de gelatina sem glicerol (em b), o que corrobora os dados numéricos encontrados para os filmes sem plastificante. Apesar disso, conforme adicionado glicerol, os filmes tornaram-se mais sensíveis à água, o que já era esperado devido à higroscopicidade dos componentes utilizados na produção dos biofilmes (MALI *et al.*, 2004). Para mais, ao comparar os valores de ângulo obtidos para os filmes de amido e gelatina, foi possível averiguar que estes se mostraram menos hidrofílicos que os de amido, igualmente mencionado por Zhang *et al.* (2013). Resultados que foram associados às diferenças estruturais entre o polissacarídeo e a proteína.

Silva *et al.* (2007) estudaram a influência da concentração de amido na propriedade de ângulo de contato. As quantidades variaram em 1, 2 e 3 g, de amido de milho, batata e mandioca. Os autores observaram que para os filmes de amido de milho não houve efeito significativo do teor de amido sobre o ângulo de contato. Já para os filmes a partir de batata e mandioca, foi percebido uma correlação linear, ou seja, quanto maior a quantidade de amido, menor o ângulo de contato, igualmente relatado por Thiré, Simão e Andrade (2003). Aliás, para o filme com 3 g de amido de batata, foi encontrado um ângulo de aproximadamente 41 °. De acordo com os pesquisadores, essa correlação está associada à maior disponibilidade de grupos amiláceos do amido (com maiores grupos hidrofílicos). Assim, o incremento de amido acaba contribuindo para maior interação entre estes grupos e a água, tornando os filmes mais

hidrofilicos (MALI *et al.*, 2004). O mesmo vale para os filmes que foram plastificados, pois há um aumento dos grupos hidroxilas disponíveis, o que acaba colaborando para a diminuição do ângulo de contato.

Considerando que o ângulo de contato pode ser realizado com diferentes líquidos, Bialopiotrowicz (2003) analisou o efeito da água, glicerol, formamida, etilenoglicol e diiodometano no ângulo de contato de filmes de amido de batata e milho. Como resultado, os filmes de amido de batata apresentaram maiores valores de ângulo com glicerol, etilenoglicol e diiodometano. Por outro lado, para a água, a diferença no ângulo de contato, em filmes a base de batata e milho, não se mostrou estatisticamente significativa.

Huillca (2015), em seu trabalho sobre filmes de gelatina, analisou o ângulo de contato obtido para os dois lados do filme, o lado do ar e o lado da placa, onde os filmes se formaram. O filme do lado do ar mostrou-se bastante hidrofóbico, com ângulo de 98,9 ° e, para o lado da placa, o valor obtido foi de 90,3 °. Segundo o autor, este elevado ângulo pode estar associado a reorientação das cadeias laterais das moléculas de gelatina, isto é, seus aminoácidos hidrofóbicos, na qual pode ter ocorrido uma orientação preferida dos restos hidrofóbicos na interface filme-ar. Brandalise (2017) encontrou ângulos de contato inferiores, em torno de 80 °, para filmes de gelatina, valores próximos aos obtidos neste trabalho, apontando para um comportamento hidrofílico, o que está de acordo com a natureza higroscópica da gelatina.

Em razão da característica intrínseca de hidrofilicidade dos filmes de amido, Thiré *et al.* (2004) fizeram uso da tecnologia de polimerização por plasma de 1-buteno e 1,3-butadieno com o propósito de obter filmes com sensibilidade reduzida à água. Após recobrimento, os pesquisadores encontraram interessantes resultados. Filmes de amido de milho plastificados tiveram um aumento no valor dos ângulos de contato de $(35 \pm 4)^\circ$ para $(84 \pm 2)^\circ$, no caso do plasma de 1-buteno, e para $(87 \pm 2)^\circ$, quando o plasma de 1,3-butadieno foi utilizado. Ademais, foi observado que a absorção da gota no filme de amido sem recobrimento foi imediata, assim como verificado para os filmes de amido desta pesquisa, que em aproximadamente 5 segundos a gota já tinha sido absorvida pela superfície do filme.

Com a mesma finalidade, Farajpour *et al.* (2020) estudaram a inclusão de azeite de oliva e nanopartículas de zeína (ZNP) em filmes a base de amido de batata. Como esperado, o ângulo de contato dos filmes com azeite (44,82 °) foi maior do que os filmes simples (41,96

°). E, com a adição de ZNP, houve um aumento ainda maior na hidrofobicidade superficial, chegando até 97,98 °, o que foi atribuído à característica de hidrofobicidade da zeína.

Somado ao amido, há pesquisas que buscam diminuir a hidrofobicidade de filmes de gelatina. Garrido (2019) estudou os efeitos da argila bentonita modificada como reforço, na qual obteve um incremento no ângulo (aumentando em 50 %), com 5 % de argila, em comparação ao filme de gelatina apenas plastificado. Similarmente, Li *et al.* (2020) investigaram filmes de gelatina carregados com nanoemulsões de timol estabilizadas pela mistura de gelatina e lecitina. Timol é o principal componente dos óleos essenciais de tomilho, e a lecitina é um emulsificante natural, hidrofóbico, geralmente derivado de plantas ou de fontes animais. Como resultado, obtiveram filmes com ângulos de contato significativamente aumentados, entre 96,6 ° e 106,6 °, indicando que a superfície do filme de gelatina tornou-se hidrofóbica após a incorporação de nanoemulsões de timol ou lecitina.

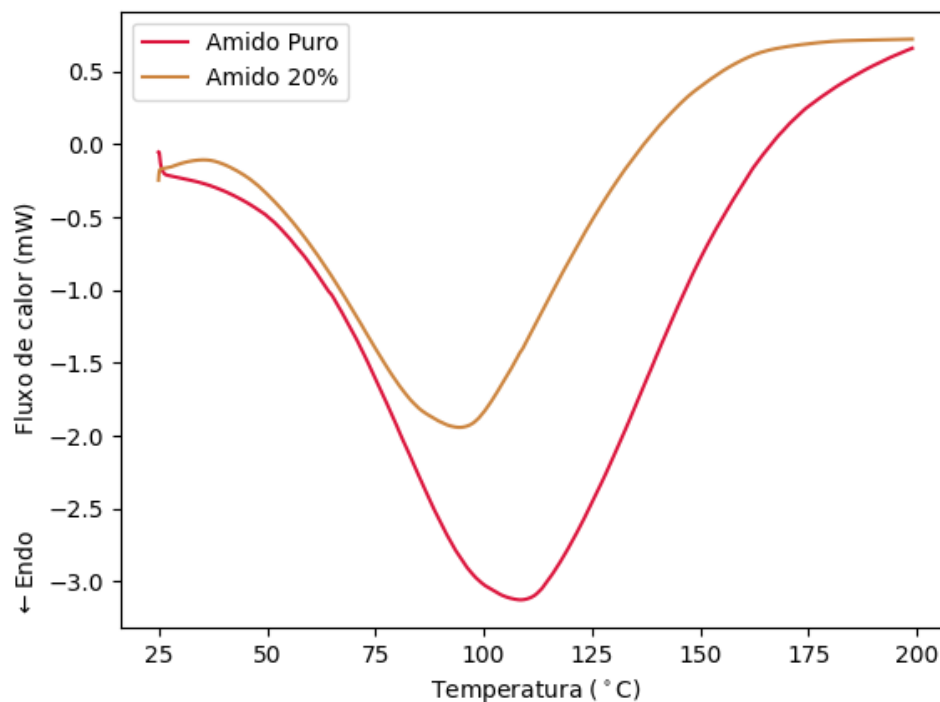
Diante dos resultados de ângulos de contato obtidos neste trabalho, foi observado que a adição do glicerol atuou de forma a tornar os filmes mais hidrofílicos, comprovado pela análise estatística significativa.

5.2.6 Análises térmicas

5.2.6.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Esta técnica quantitativa é muito utilizada para detectar transições de primeira (fusão) e segunda ordem (vítrea) em diversos materiais. A Figura 23 mostra as curvas de DSC obtidas para o filme de amido sem e com o plastificante glicerol. E, com os dados extraídos das curvas detectou-se a temperatura inicial de gelatinização (T_{onset}), temperatura do pico (T_{pico}) e variação de entalpia no evento térmico (ΔH) das amostras conforme mostra a Tabela 12.

Figura 23 - Curvas de DSC para o filme de amido sem plastificante (em vermelho) e com plastificante (em marrom)



Fonte: própria

Tabela 12 - Temperatura inicial de gelatinização (T_{onset}), temperatura do pico (T_{pico}) e variação de entalpia no evento térmico (ΔH) de filmes de amido sem e com plastificante

Amostra	Pico	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH (J/g)
Amido Puro	1	53,01	109,40	362,7
Amido 20%	1	48,02	95,39	231,8

Fonte: própria

De acordo com a Figura 23 verificou-se picos endotérmicos bastante largos (entre 50 °C e 160 °C), que podem estar relacionados à gelatinização do amido. Temperaturas parecidas foram mencionadas por Talja *et al.* (2007), em filmes de amido de batata nativo plastificados com diferentes poliois, e por Nunes (2014) em filmes de amido de milho e glicerol.

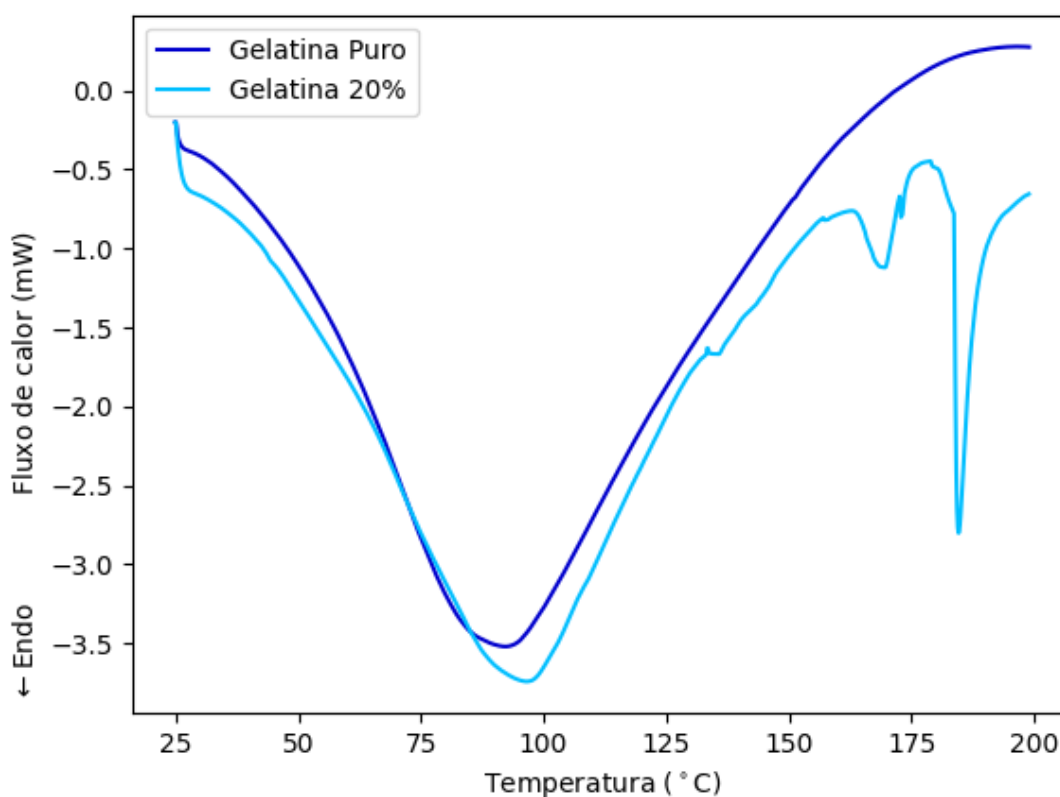
Mali, Grossmann e Yamashita (2010) observaram indícios de que a adição do glicerol influenciou de modo a diminuir a T_g do amido, o que foi atribuído ao efeito plastificante do glicerol. Em geral, este plastificante atua de forma a aumentar o volume livre da rede polimérica, proporcionando maior mobilidade e com isso diminui a T_g do filme. Contudo, ao

analisar a Figura 23 foi possível pressupor que o pico está mascarando a Tg do filme de amido. Além disso, a presença de um pico endotérmico pode ser proveniente da umidade do filme de amido, somado à relaxação das cadeias em função do processamento por *Casting*.

Cada filme, de acordo com a sua formulação, necessita de uma determinada energia para que ocorra a desorganização da ordem molecular, chamadas de entalpia (MACHADO *et al.*, 2014). Assim, através da Tabela 12 notou-se que a variação da entalpia do filme puro foi mais elevada. O que está em conformidade com o observado na Figura 23, em que o pico do filme sem plastificante foi mais acentuado e com isso a demanda de energia é maior.

Da mesma forma, foram estudadas curvas de DSC para os filmes de gelatina, sem e com 20 % de glicerol, as quais podem ser visualizadas na Figura 24. Seguidos da Tabela 13, que apresenta a temperatura inicial de gelatinização (T_{onset}), temperatura do pico (T_{pico}) e variação de entalpia no evento térmico (ΔH).

Figura 24 - Curvas de DSC para o filme de gelatina sem plastificante (em azul) e com plastificante (em azul claro)



Fonte: própria

Tabela 13 - Temperatura inicial de gelatinização (T_{onset}), temperatura do pico (T_{pico}) e variação de entalpia no evento térmico (ΔH) de filmes de gelatina sem e com plastificante

Amostra	Pico	T_{onset} (° C)	T_{pico} (° C)	ΔH (J/g)
Gelatina Puro	1	44,85	92,65	390,2
Gelatina 20%	1	45,51	96,43	232,4
Gelatina 20%	2	164,29	169,63	3,8
Gelatina 20%	3	183,58	184,56	12,74

Fonte: própria

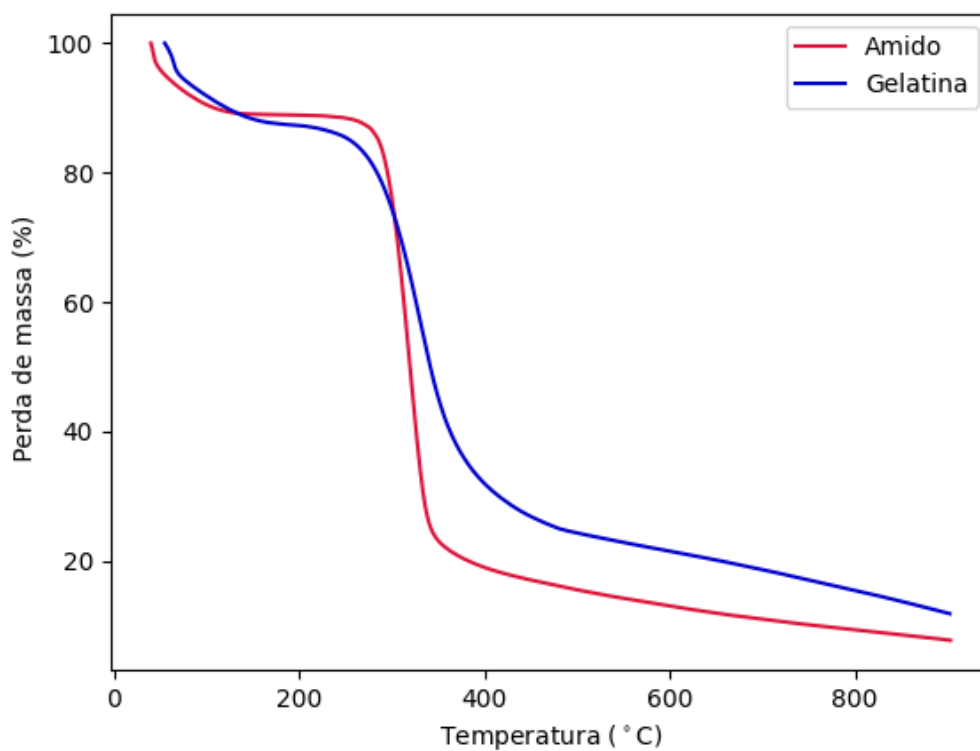
Mediante a Figura 24 pode-se notar que ao adicionar plastificante o filme de gelatina apresentou mais dois picos endotérmicos. Soliman e Furuta (2014) observaram três picos endotérmicos para a gelatina. Resultados que foram associados ao fato da gelatina pura ser parcialmente cristalina. Segundo os autores, o primeiro pico está relacionado a relaxação térmica das cadeias junto a T_g dos blocos de α -aminoácidos na cadeia peptídica, enquanto o segundo pico representa os blocos de aminoácidos, prolina, hidroxiprolina e glicina. E, o pico seguinte representa a fusão dos cristais de gelatina, indicando a presença de uma estrutura helicoidal tripla. Já Nunes (2014), em seu estudo com gelatina de origem bovina e de tilápia, observou dois eventos endotérmicos para a gelatina bovina e um para a de tilápia. Entretanto, segundo Sobral e Habitante (2001) as transições que ocorrem durante o aquecimento da proteína podem ser fortemente influenciadas pela quantidade de água ou plastificantes. Estes, quando em maior quantidade, podem fazer com que a fusão ocorra em várias etapas e, além disso, que a fusão de parte das triplas-hélices sobreponha-se à transição vítrea. Fato que pode ter ocorrido com base nos três eventos endotérmicos, representados pela curva em azul claro, na Figura 24.

Ao analisar os valores de ΔH , elencados na Tabela 13, constatou-se uma variação da entalpia bastante grande para os filmes plastificados, possivelmente devido a presença de mais eventos térmicos. Ademais, isso sugere fracas ligações ao incorporar 20 % de glicerol em filmes de gelatina. Por outro lado, também foi observado um aumento dos valores de T_{pico} que, segundo Yan *et al.* (2011), reflete no aumento do número de junções de reticulação por molécula.

5.2.6.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

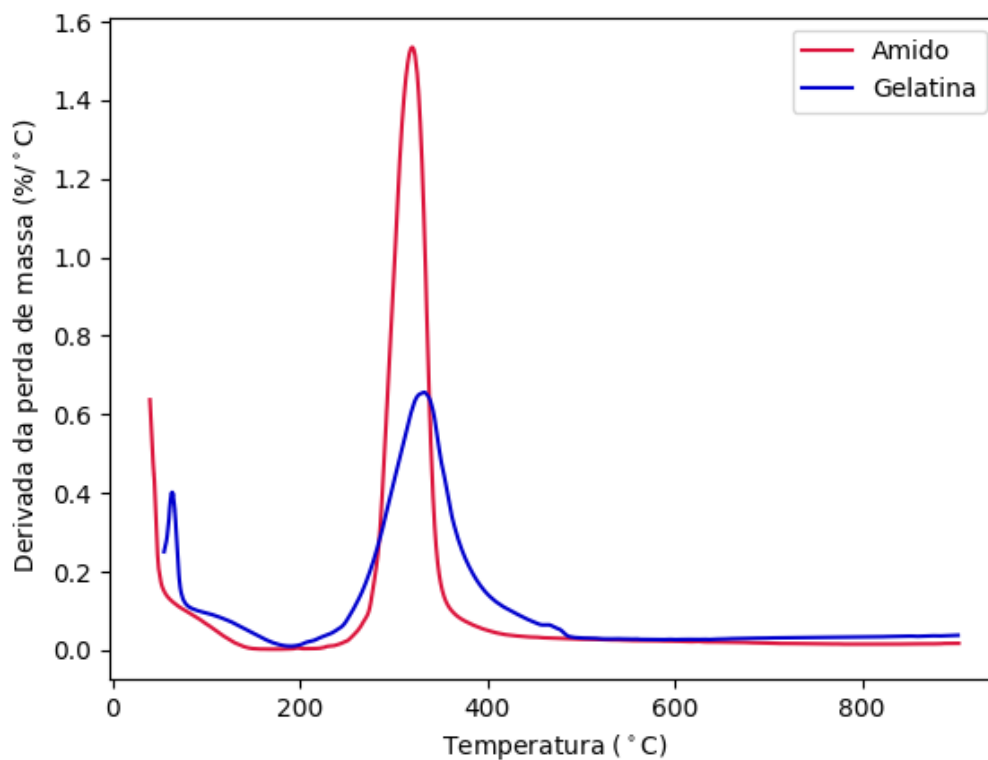
A curva termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) estão apresentadas nas Figuras 25 e 26, respectivamente, para os filmes de amido e gelatina sem plastificante. Na sequência, as Tabelas 14 e 15, mostram o teor de massa eliminado a cada estágio de degradação, a temperatura de início (T_{onset}) e a temperatura do pico (T_{pico}) da decomposição para cada amostra estudada.

Figura 25 - Curvas de TGA para os filmes de amido (em vermelho) e gelatina (em azul)



Fonte: própria

Figura 26 - Curvas de DTG para os filmes de amido (em vermelho) e gelatina (em azul)



Fonte: própria

Tabela 14 - Características da decomposição do filme de amido obtidas por TGA

Evento	Perda de massa (%)	T_{onset} (° C)	T_{pico} (° C)
1	11,18	42	90
2	81,04	280	320
Resíduos	7,75	-	-

Fonte: própria

Tabela 15 - Características da decomposição do filme de gelatina obtidas por TGA

Evento	Perda de massa (%)	T_{onset} (° C)	T_{pico} (° C)
1	12,59	50	115
2	57,01	275	420
3	18,43	460	470
Resíduos	11,97	-	-

Fonte: própria

A partir das curvas de TGA e DTG pode-se constatar que o filme de amido extraído de cascas de batatas apresentou dois picos de decomposição térmica e a gelatina apresentou três. Liu *et al.* (2014) e Luchese *et al.* (2018) também encontraram dois eventos de decomposição para o amido. Segundo os autores, o primeiro foi referente a produtos de menor massa molar, como as moléculas de água e o segundo em função de produtos com maior massa molar, como as moléculas de amido. De acordo com a curva de DTG do amido, mostrado na Figura 26, foi possível verificar a presença de um evento mais intenso em torno de 320 °C, que refere-se ao estágio de maior perda de massa. Luchese *et al.* (2018) encontraram resultados semelhantes e segundo os autores a maior perda de massa ocorreu no segundo estágio, entre 200 e 350 °C. Para mais, os autores verificaram que, independentemente da fonte de amido, os filmes apresentaram comportamentos térmicos semelhantes.

Já em relação à degradação térmica da gelatina, Correia *et al.* (2013) e Nunes (2014) mencionaram resultados parecidos. De acordo com a curva de DTG da gelatina (Figura 26) notou-se que o primeiro evento ocorreu de temperatura ambiente até 200 °C, referente à perda de água da gelatina. Próximo a 180 °C também foi possível notar a presença de um “ombrinho”, que pode estar associado a decomposição de compostos de menor massa molar. Em seguida, ocorreram mais dois eventos, um entre 200 °C e 400 °C, e está associado à degradação dos aminoácidos. E, por fim, o terceiro estágio, que ocorreu entre 400 °C e 600 °C e corresponde à decomposição térmica das redes de gelatina. De acordo com Correia *et al.* (2013) a perda de massa que ocorre até 175 °C pode ser referente à perda de água existente sob diferentes formas na gelatina. Em específico, como a água associada ao interior ou da superfície da tripla hélice, por meio das ligações de hidrogênio, ou até mesmo água situada entre as camadas de proteínas.

Nunes (2014) utilizou gelatina bovina e de tilápia em seu trabalho, onde constatou que ambas as fontes de proteína apresentaram T_{onset} próximas, indicando boa estabilidade térmica, além de apresentarem características adequadas para o processamento via extrusão, em função dessa estabilidade. Ainda, ao observar as curvas apresentadas na Figura 25, verificou-se que a gelatina apresentou uma maior porcentagem de resíduos restantes ao final da decomposição.

5.2.7 Conclusão parcial referente aos biofilmes

Os filmes de amido e de gelatina produzidos neste trabalho se mostraram interessantes e de acordo com a literatura. Ambos os biofilmes apresentaram boas características de transparência e coloração clara, além de aceitáveis resultados de resistência à tração e ângulo de contato (apesar de hidrofílicos). A espessura obtida se mostrou adequada para um possível uso como embalagem. E, ao analisar o emprego do plastificante, foi possível verificar que o mesmo influenciou nas propriedades mecânicas, ópticas, além de aumentar a absorção de umidade e hidrofobicidade dos filmes.

Após a produção dos biofilmes puros e com diferentes teores de glicerol, em 10 %, 20 % e 30 %, os resultados foram analisados e, baseado nisso, foi definido qual o teor “ótimo” de plastificante. A partir disso, foram confeccionadas blendas biodegradáveis de gelatina e amido (G/A) com apenas um teor (o “ótimo”) de plastificante, na qual foram variados o pH da blenda e as proporções de gelatina e amido. Assim, como critério de decisão (do teor de glicerol) foram analisados, principalmente, propriedade mecânica de tração e umidade/ângulo de contato, embora todas tenham sido levadas em consideração.

De acordo com os resultados encontrados, foi averiguado que o glicerol influenciou nas propriedades e características dos filmes. Contudo, visando uma aplicação como embalagem é importante que os materiais não sejam frágeis, menos sensíveis à umidade, além de apresentarem propriedades ópticas atrativas.

De modo geral, a influência do teor de 10 % e 20 % de glicerol foi similar, enquanto que os filmes puros e com 30 % apresentaram resultados mais expressivos. Apesar da pequena diferença entre os filmes plastificados com 10 % e 20 %, estes apresentaram melhores propriedades mecânicas e menor sensibilidade à água. Assim, os filmes com 20 % de glicerol se mostraram mais interessantes, de modo a obter um balanço positivo entre as suas características e as desejadas.

5.3 PROPRIEDADES DE BLENDA POLIMÉRICAS

A avaliação das blendas foi realizada em duas etapas. Na primeira foram realizadas as caracterizações físicas (espessura e umidade), ângulo de contato e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as blendas em quatro pH's (5, 7, 10 e 12), fixado a proporção de

gelatina/amido em 50:50. Após analisar os resultados referentes a estes ensaios, foi definido apenas um pH para prosseguir na segunda etapa, agora variando as proporções de gelatina/amido em 20:80, 50:50 e 80:20. Para estas blendas foram realizados os mesmos ensaios que para os filmes individuais, acrescentado de análise morfológica e biodegradação, como mostrado no fluxograma, na Figura 8. Todas as blendas estudadas foram plastificadas com 20 % de glicerol.

5.3.1 Aspecto geral das blendas da etapa I (variação do pH)

Segundo Davanço, Tanada-Palmu e Grosso (2007) e Rocha (2014), o pH pode influenciar na viscosidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, assim como na capacidade de emulsificação e de formação de filmes. Em função disso, é importante estudar o comportamento de uma solução filmogênica em diferentes pH's. Inclusive, de acordo com Nunes (2014), é interessante trabalhar com blendas em pH ácido, pois há uma redução moderada da viscosidade, diferente do pH alcalino, em que ocorre uma grande queda da viscosidade. Informação relevante uma vez que o pH natural na blenda gelatina/amido estudada neste trabalho foi 5.

As blendas 50:50, em pH 5, 7, 10 e 12, tornaram-se, visualmente, com maior separação de fases conforme aumentado o pH. Apesar disso, em pH 12, a blenda se mostrou novamente interessante, o que pode estar relacionado ao afastamento do ponto isoelétrico da proteína. Assim, genericamente, em pH 5 e 12 foram obtidas as melhores blendas. Contudo, de acordo com Gennadios *et al.* (1993), a alta alcalinidade do filme é indesejável quando estes materiais se destinam ao uso em embalagens comestíveis. Além disso, é utilizado maior quantidade de hidróxido de sódio para ajustar o pH, o que implica em maior consumo de aditivos em pH 12.

5.3.2 Propriedades físicas das blendas da etapa I

5.3.2.1 Espessura

A Tabela 16 apresenta os valores de espessura média encontrados para as blendas de gelatina/amido em diferentes pH's.

Tabela 16 - Espessura das blendas de gelatina/amido, variando os pH's

Proporção G:A	pH	Espessura média da blenda (mm)
50:50	5	0,060 ± 0,005 ^a
50:50	7	0,052 ± 0,008 ^a
50:50	10	0,050 ± 0,010 ^a
50:50	12	0,056 ± 0,005 ^a

Fonte: própria

*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança segundo o teste de Wilcoxon

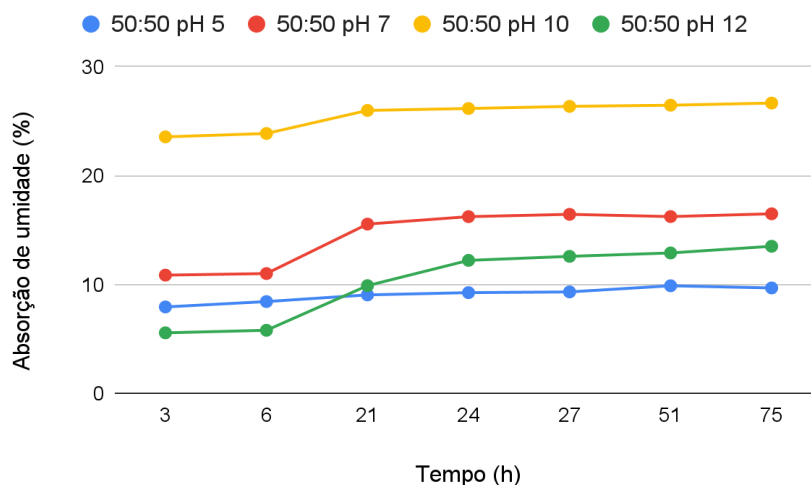
Em relação ao pH, é conhecido que os biofilmes individuais apresentaram valores de pH distintos, isto é, 5 para os filmes de gelatina e 7 para os de amido. E, como blendas de gelatina/amido, o pH natural da solução filmogênica foi 5. A propósito, também foram produzidas blendas com ajuste de pH, em que a espessura não se mostrou estatisticamente influenciada pelo pH, como visto na Tabela 16, para proporções iguais (50:50) de gelatina/amido. Resultados parecidos foram encontrados por Anker, Stading e Hermansson (1999) e por Davanço, Tanada-Palmu e Grosso (2007).

5.3.2.2 Umidade

A Figura 27 mostra as curvas de absorção de umidade em função do tempo para as blendas de gelatina/amido, quando submetidas a solução salina de NaCl, com 75 % de umidade relativa. As blendas foram avaliadas em diferentes pH's, todas na proporção 50:50.

Este ensaio também foi realizado para os filmes individuais, no entanto, para as blendas o período de análise foi maior, de modo a melhor acompanhar o comportamento destes filmes.

Figura 27 - Absorção de umidade em função do tempo para as blendas de gelatina/amido variando os pH's



Fonte: própria

Através da Figura 27, verificou-se que a absorção de umidade foi maior nas primeiras horas de ensaio, principalmente entre 6 h - 21 h, diminuindo com o passar do tempo. Em geral, após 21 h de exposição à umidade as blendas atingiram o equilíbrio. Inclusive, em pH 5 a blenda se mostrou mais estável, sugerindo ser menos sensível à umidade, ao comparar com pH's mais elevados. De acordo com Cheftel *et al.* (1989), por um lado, é possível trabalhar em valores de pH acima ou abaixo do ponto isoelétrico, pois com isso a proteína terá carga positiva ou negativa em excesso, o que favorece a sua interação com a água. Por outro lado, ao trabalhar no ponto isoelétrico significa que há equilíbrio de ambas as cargas da proteína e este é o ponto de menor solubilidade. A propósito, isso explica a menor absorção de umidade em pH 5, visto que a gelatina utilizada foi a de origem bovina, com ponto isoelétrico entre pH 4,6 e 5,2 (GENNADIOS *et al.*, 1994). Nesse contexto, a escolha do pH ideal a ser trabalhado irá depender da aplicação desejada, pois às vezes é esperado que o material seja resistente à umidade, ao contrário de outras.

Os resultados de absorção de umidade obtidos para as blendas em diferentes pH's foram ajustados para o modelo matemático de Peleg (PELEG, 1988), com a finalidade de melhor estudar o comportamento de umidade das blendas. As constantes de Peleg são mostradas na Tabela 17.

Tabela 17 - Constantes de Peleg, k1 e k2, para as blendas de gelatina/amido em diferentes pH's

Proporção G:A	pH	k1	k2	R ²
50:50	5	0,1260	0,1010	0,999
50:50	7	0,1110	0,0590	0,999
50:50	10	0,0226	0,0372	1
50:50	12	0,4740	0,0677	0,992

Fonte: própria

Em geral, de acordo com o parâmetro k1 encontrado, pode-se notar uma tendência de maior transferência de massa quando em pH's mais distantes do ponto isoelétrico da gelatina, proveniente dos valores mais baixos de k1. Resultado que pode estar relacionado à presença de cargas em excesso quando em pH distante do pI. Estas cargas, conseqüentemente, fazem com que a afinidade do filme com a água seja aumentada. O que foi comprovado ao verificar os valores de k2, uma vez que a maior capacidade máxima de absorção de água foi encontrada em pH's distantes do pI. Já em pH 5 foi obtido o maior valor (0,1010) da constante k2, o que significa que sua capacidade máxima de absorção de água foi inferior, imprimindo um bom resultado em pH no pI da gelatina. Para mais, os valores de R² próximos a 1 indicam que o modelo de Peleg foi suficientemente confiável para prever o teor de umidade das blendas.

5.3.3 Ângulo de contato das blendas da etapa I

Na Tabela 18 pode-se verificar os valores de ângulo de contato obtidos para as blendas de gelatina/amido quando variados os pH's.

Tabela 18 - Ângulos de contato das blendas de gelatina/amido em pH's distintos

Proporção G:A	pH	Ângulo de contato (°)
50:50	5	91,15 ± 0,52 ^a
50:50	7	91,99 ± 0,76 ^{ab}
50:50	10	90,19 ± 0,61 ^{ac}
50:50	12	92,85 ± 0,65 ^d

Fonte: própria

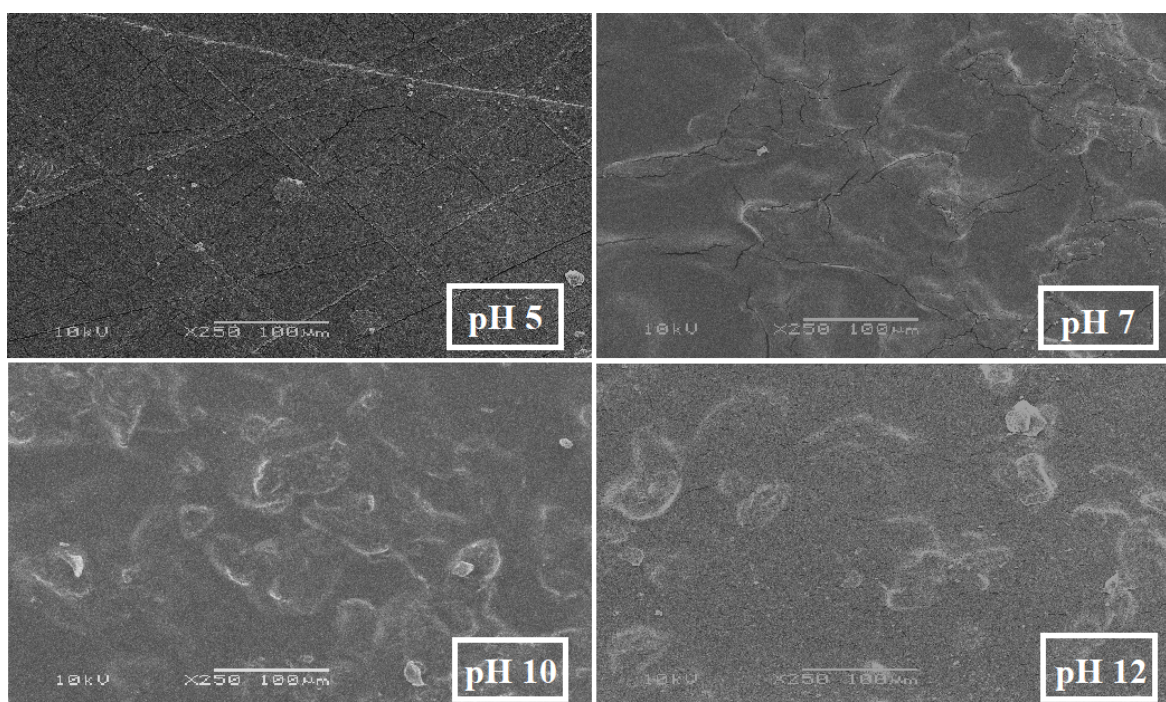
*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança segundo o teste de Wilcoxon

Ao visualizar a Tabela 18, notou-se características hidrofóbicas, proveniente de seus ângulos acima de 90 ° (HUILLCA, 2015). Resultados parecidos foram mencionados por Zhang *et al.* (2013) e Nunes (2014) em blendas de amido e gelatina.

5.3.4 Análise morfológica das blendas da etapa I

Na figura 28 está representada as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas de gelatina/amido quando variados os pH's da solução filmogênica.

Figura 28 - MEV das blendas de gelatina/amido em diferentes pH's, na proporção 50:50 (250 x, 10 kV)



Fonte: própria

De acordo com as imagens apresentadas na Figura 28, foi possível verificar que as microestruturas foram influenciadas pelo pH. O que já era esperado, pois o pH influencia na capacidade de formação dos filmes (ROCHA, 2014). Além disso, a gelatina é um tipo de polieletrólito, e a variedade de valores de pH influenciará nos comportamentos de associação e dissociação da proteína em solução aquosa (SONG *et al.*, 2011).

De modo geral, em pH 5 as blendas mostraram-se com uma interação mais atrativa, proveniente de menos zonas de descontinuidades, ao comparar com os demais pH's. Resultado que possivelmente está associado ao tipo de interações, atrativas ou repulsivas, realizadas entre a gelatina e o amido, assim como pelas condições de secagem. De acordo com Acosta *et al.* (2015), as interações e as condições de secagem interferem nas propriedades físicas dos materiais. Diante disso, a microestrutura dos filmes pode estar bem correlacionada com suas propriedades de barreira, mecânicas e ópticas.

Mediante a Figura 28, também foi observada a presença de microfissuras, mais aparentes em pH 5 e 7, o que pode estar relacionado ao ponto isoelétrico da proteína. Segundo Gennadios *et al.* (1993), quanto mais distante do ponto isoelétrico melhor é a blenda, explicando o resultado obtido em pH 12. Além disso, pode não ocorrer a formação da mistura (blenda) no ponto isoelétrico (GENNADIOS *et al.*, 1993), ou ainda, formar mistura na qual a proteína fique coagulada, aparecendo no formato de partículas (ACOSTA *et al.*, 2015), o que supostamente não ocorreu, uma vez que o ponto isoelétrico da gelatina comercial utilizada está entre pH 4,6 e 5,2 (GENNADIOS *et al.*, 1994).

Assim, com base nos resultados obtidos nessa etapa, referente ao estudo das blendas 50:50 em diferentes pH's, pode-se notar que a blenda em pH 5 se mostrou mais capaz, pois foi menos sensível a umidade, hidrofóbica e com uma microestrutura com menos zonas de descontinuidades. Outro fator importante é que neste pH não será necessário a utilização de ajustador de pH, o que possibilita o uso desses materiais como embalagem para alimentos. Diante disso, foi escolhido o pH 5, isto é, pH natural da solução filmogênica, para prosseguir os estudos.

5.3.5 Aspecto geral das blendas da etapa II (variação das proporções de gelatina/amido)

Conforme trabalhos publicados na literatura, uma alternativa para aumentar a compatibilidade de blendas de gelatina/amido é variar as concentrações das matérias-primas utilizadas, tal como estudá-las em diferentes pH's, dentre outras possibilidades mencionadas por Utracki (2002) e Liu *et al.* (2014). Com base nisso, ao estudar blendas de gelatina/amido variando as proporções, foi observado que, em geral, as blendas demonstraram,

aparentemente, boas interações entre os componentes, independente da proporção. Todas apresentaram facilidade de manuseio e boa aparência.

5.3.6 Propriedade mecânica de tração das blendas da etapa II

A Tabela 19 mostra os resultados obtidos para as propriedades mecânicas de tração das blendas em proporções distintas de gelatina e amido. Todos os filmes foram estudados em pH natural (5) da solução filmogênica e plastificados com 20 % de glicerol, na qual foi possível notar melhorias na resistência à tração com o incremento da proteína.

Tabela 19 - Propriedades mecânicas de tração de blendas de gelatina/amido em diferentes proporções

Proporção G:A	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
20:80	12,03 ± 1,15 ^a	2,89 ± 0,81 ^a
50:50	22,65 ± 4,03 ^b	6,33 ± 1,25 ^b
80:20	35,33 ± 3,51 ^c	7,06 ± 1,24 ^c

Fonte: própria

*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança segundo o teste de Wilcoxon

De acordo com os valores apresentados na Tabela 19, pode-se verificar blendas mais resistentes à tração e com maior alongamento na ruptura ao adicionar maiores proporções de gelatina em filmes de amido. Resultados que já eram esperados, pois geralmente a gelatina desempenha um papel relevante para uma boa performance dos filmes à base de amido (SILVA *et al.*, 2019). Aliás, foi observado que a adição de maiores proporções de um dos componentes da blenda atuou de maneira significativa nas propriedades mecânicas das misturas.

Efeitos semelhantes foram encontrados por Tongdeesoontorn *et al.* (2012) e Fakhouri *et al.* (2012) em filmes de amido de mandioca e gelatina, por Nunes (2014) em filmes de amido de milho e gelatina (bovina e de tilápia) e por Soliman e Furuta (2014) em filmes de amido de batata e milho, e gelatina. Esse incremento nas propriedades mecânicas com a adição da gelatina pode ser atribuível à formação de ligações de hidrogênio intermoleculares entre as hidroxilas do amido e as amins da gelatina (TONGDEESOONTORN *et al.*, 2012).

Segundo Soliman e Furuta (2014), a resistência à tração e a flexibilidade das blendas de amido/gelatina dependem do tipo de amido utilizado, da sua proporção na blenda, assim como pela temperatura de processamento.

De acordo com Liu *et al.* (2014), as propriedades mecânicas das misturas de amido e gelatina também dependem da sua morfologia, principalmente em termos do grau de homogeneidade e composição das suas fases contínua e dispersa. A interação entre polissacarídeo-proteína pode ocorrer de forma atrativa ou repulsiva, em função das diferentes forças intermoleculares que surgem entre os segmentos e cadeias laterais das macromoléculas. Do mesmo modo, essa interação depende das condições ambientais, como a umidade, da distribuição dos diferentes tipos de grupos (carregados, hidrofóbicos, ligações de hidrogênio, etc.) e das proporções dos constituintes da blenda. Além do mais, a possibilidade de ocorrer ligações de hidrogênio em blendas de amido/gelatina é aumentada quando são utilizadas moléculas consideradas pequenas, como água e poliois (SOLIMAN, FURUTA, 2014).

Nesse contexto, quando a afinidade termodinâmica entre as fases é muito baixa, a blenda pode apresentar propriedades mecânicas inferiores às dos componentes puros, sendo considerada incompatível. Em contrapartida, quando a interação entre as fases é boa pode-se obter uma aditividade de propriedades mesmo sem ter sido realizada compatibilização. E, para algumas blendas, as propriedades excedem a aditividade, sendo superiores às dos componentes puros. Quando isso acontece, diz-se que houve sinergismo das propriedades (NUNES, 2014). Fato que, com base nos resultados mecânicos obtidos, não ocorreu, dado que a resistência mecânica à tração das blendas não foi superior à do filme de gelatina individual plastificado, que foi em torno de 47 MPa. Uma alternativa para melhorar a interação interfacial entre as fases é fazer uso de agentes compatibilizantes, como sugerido por Nunes (2014), e com isso obter morfologia e propriedades estáveis e reprodutíveis.

Fakhouri *et al.* (2007), em seu trabalho sobre blendas com diferentes fontes de amido (arroz, batata, sorgo e trigo) e gelatina, plastificadas com sorbitol, observaram propriedades mecânicas distintas dentre as fontes de amido estudadas. Blendas de gelatina e amido de trigo apresentaram maior resistência à tração, seguidas das misturas de gelatina com amido de arroz, sorgo e batata, com resistência à tração de 56,24 MPa. A blenda gelatina/amido de trigo também apresentou maior deformação, já com sorgo e arroz a elongação foi próxima, e por último a blenda com amido de batata, com aproximadamente 3 % de deformação na ruptura.

Os melhores resultados encontrados por Fakhouri *et al.* (2007) podem ser associados a escolha dos componentes, a razão gelatina/amido e as menores quantidades de plastificante. Ademais, foi empregado sorbitol, que segundo Thomazine *et al.* (2005) e Al-Hassan e Norziah (2012) apresenta-se mais resistente à tração em comparação ao glicerol. E, quanto à gelatina, foi utilizada a de origem suína e por isso possui outras características de acordo com a sua origem.

Embora seja menos comum, há trabalhos que relatam uma diminuição da deformação na ruptura à medida que mais proteína é adicionada na mistura, como observado por Rocha (2014). Segundo o autor, isso pode estar relacionado com a ocorrência de extensivas ligações intermoleculares que podem acabar inibindo a reorientação e o alinhamento da proteína de soja com a cadeia de amido. Além disso, Rocha (2014) observou que o pH da solução filmogênica influenciou na deformação dos filmes. Em pH's extremos, isto é, mais distantes do pI da proteína, houve maior deformação, enquanto a menor foi encontrada em pH neutro.

Silva *et al.* (2019) estudaram a adição de uma mistura polimérica à base de quitosana e gelatina em filmes biodegradáveis de amido, em que verificaram que essa mistura foi capaz de melhorar as propriedades mecânicas de seus filmes. Também foram encontrados resultados promissores quanto à solubilidade, com potencial aplicação como revestimento de frutos, garantindo a proteção da superfície destes alimentos. De forma parecida, Wu *et al.* (2009) estudaram a influencia do ágar em filmes de amido de batata, na qual verificaram que a resistência à tração aumentou, tanto em ambientes com umidade relativa considerada normal como em alta umidade. De acordo com estes resultados a aplicação dos filmes de amido de batata para embalagens de alimentos poderia expandir.

Acosta e colaboradores (2015) investigaram a adição de ácidos graxos em blendas plastificadas de amido de mandioca e gelatina. As propriedades das misturas foram analisadas em 1 e em 5 semanas, em que os pesquisadores verificaram que as interações entre as cadeias de amido e as moléculas lipídicas influenciaram no desempenho mecânico dos filmes. Todas as blendas sem lipídeos tornaram-se mais rígidas e menos extensíveis à medida que envelheceram. Semelhante às blendas que continham lipídios, no entanto, neste caso as alterações foram menos aparentes.

5.3.7 Propriedades físicas das blendas da etapa II

5.3.7.1 Espessura

A Tabela 20 mostra os valores de espessura média obtidos para as blendas em diferentes proporções de gelatina/amido, em pH 5.

Tabela 20 - Espessura das blendas de gelatina/amido, variando as proporções

Proporção G:A	pH	Espessura média da blenda (mm)
20:80	5	0,057 ± 0,006 ^a
50:50	5	0,060 ± 0,005 ^a
80:20	5	0,062 ± 0,009 ^a

Fonte: própria

*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança segundo o teste de Wilcoxon

Em razões distintas de gelatina/amido também não foram encontradas diferenças estatísticas significativas em relação a espessura. Contudo, Fakhouri *et al.* (2013) observaram um incremento da espessura, conforme adicionado mais proteína em blendas com amido de mandioca. A espessura variou de 0,039 a 0,081 mm para todas as formulações plastificadas com glicerol. Segundo os autores, esse acréscimo da espessura pode estar associado ao maior número de cadeias proteicas superficiais, que consequentemente são responsáveis pelo aumento das interações intermoleculares. Para mais, Fakhouri e colaboradores (2013) notaram que os filmes com maiores concentrações de amido e mantendo a quantidade de gelatina, apresentaram valores de espessura mais altos, o que foi associado ao aumento da quantidade de matéria seca de amido.

Al-Hassan e Norziah (2012) encontraram valores de espessura parecidos aos obtidos nesta pesquisa, entre 0,050 e 0,070 mm para filmes plastificados a partir de uma combinação de amido de sagu e gelatina de peixe. Ademais, Acosta *et al.* (2015) analisaram a variação da espessura de suas blendas de amido e gelatina em 1 e em 5 semanas de armazenamento e

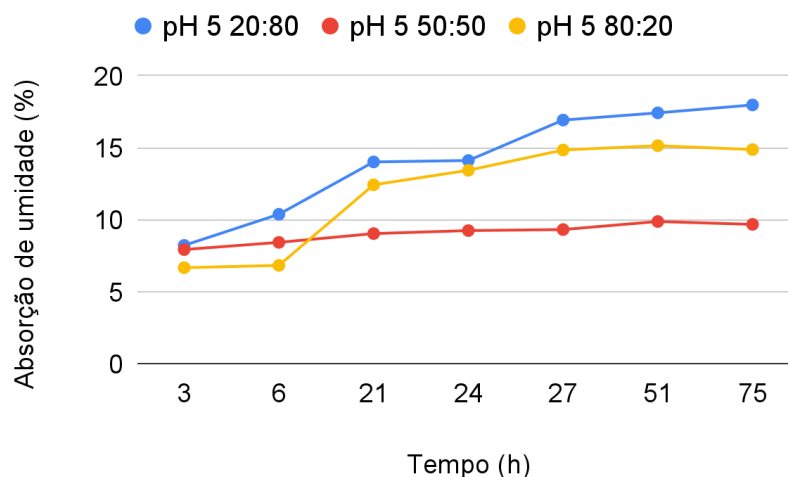
observaram que não houve uma variação significativa, permanecendo entre 0,060 e 0,076 mm.

Nesse contexto, ao comparar os resultados da espessura média obtidos para as blendas de G/A, das etapas I e II, com os adquiridos anteriormente, para os biofilmes puros e plastificados, foi verificado que os valores foram próximos, todas entre 0,050 e 0,063 mm.

5.3.7.2 Umidade

A Figura 29 apresenta os resultados referentes a absorção de umidade de 75 % das blendas em diferentes proporções de gelatina/amido.

Figura 29 - Absorção de umidade em função do tempo para as blendas de gelatina/amido variando as proporções de G/A



Fonte: própria

Ao analisar a Figura 29, pode-se observar que a blenda 50:50 se manteve mais estável, e com menor absorção de umidade. Isso sugere maior resistência à umidade, comparada às outras proporções de gelatina/amido. Quanto ao tempo para atingir o equilíbrio, as blendas em diferentes proporções (20:80 e 80:20) necessitaram de um tempo maior para atingir um platô.

Ao conferir os resultados de umidade dos biofilmes individuais e relacionar com as blendas, foi possível notar que a blenda 50:50 teve uma absorção de umidade muito similar aos filmes plastificados com 20 % de glicerol, isto é, em torno de 9 %, mesmo sob análise de mais horas de ensaio. Diferente das outras proporções da blenda, que apresentaram um

aumento da absorção de umidade, chegando a praticamente o dobro. Resultados que revelam a sensibilidade à umidade das blendas de gelatina/amido.

De forma parecida, mediante a Figura 29, notou-se que na proporção de gelatina/amido 20:80, a blenda se mostrou mais suscetível à umidade, possivelmente devido a presença de mais grupos hidroxilas, entre outros grupos hidrofílicos, encontrados no amido. O que está em conformidade com o obtido para os filmes individuais, uma vez que a absorção de umidade dos filmes de amido plastificados foi relativamente maior, em comparação aos filmes de gelatina.

Os resultados de umidade das blendas em diferentes proporções e em pH 5 também foram ajustados ao modelo de Peleg, cujos valores obtidos são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21 - Constantes de Peleg, k1 e k2, para as blendas de gelatina/amido em diferentes proporções

Proporção G:A	pH	k1	k2	R ²
20:80	5	0,2970	0,0520	0,995
50:50	5	0,1260	0,1010	0,999
80:20	5	0,3300	0,0615	0,994

Fonte: própria

Ao estudar blendas em diferentes proporções, foi averiguado que a razão de gelatina/amido interfere na sua sensibilidade à umidade, o que pode ser associado ao tipo de interações realizadas entre os dois componentes da blenda. Assim, pode-se dizer que em diferentes proporções, a taxa inicial de absorção de água foi menor. Em contrapartida, a capacidade máxima de absorção de água foi menor na proporção 50:50, o que está em conformidade com as curvas apresentadas na Figura 29. Ademais, os valores de R² próximos a 1 demonstraram que Peleg foi suficientemente confiável para prever o teor de umidade das blendas.

Diante disso, ao analisar os resultados obtidos para o ensaio de umidade, foi possível observar que as blendas não se mostraram mais resistentes à umidade, ao comparar com os filmes iniciais, embora a blenda 50:50, em pH 5, tenha mostrado ser mais interessante, com absorção de umidade similar aos biofilmes. Com base na literatura, sabe-se que filmes à base de polissacarídeos e proteínas não apresentam boa resistência à água (MALI *et al.*, 2004;

SHIMAZU, MALI, GROSSMANN, 2007; BRANDALISE, 2017; SHI, TAO, CUI, 2018; GARRIDO, 2019). Na verdade, segundo Davanço, Tanada-Palmu e Grosso (2007), biofilmes a partir de proteínas exibem boas barreiras aos gases, mas desde que seja em ambiente com baixa umidade relativa. Em locais com alta umidade isso não ocorre devido à susceptibilidade do filme em absorver umidade e se dissolver.

Tongdeesoontorn *et al.* (2012) produziram blendas de amido de mandioca e gelatina com interessante resistência à água. A partir do FTIR foi verificado uma ligação cruzada entre o amido e a gelatina, graças aos segmentos carregados da proteína. De maneira geral, segundo os autores, os grupos hidroxila e amida da gelatina podem formar fortes ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila do amido, melhorando as interações entre as moléculas. Em decorrência disso, houveram melhorias referentes à coesão da matriz, tal como diminuição da solubilidade em água. Entretanto, isso aponta para uma possível não formação de fortes ligações entre o amido e a gelatina no presente trabalho, uma vez que essa sensibilidade a umidade não foi melhorada com a formação de blendas.

Conforme mencionado por Yang e Paulson (2000), materiais à base de lipídios, produzidos com ceras, óleos ou ácidos graxos se mostram como uma alternativa para a obtenção de filmes mais resistentes à umidade, em função do seu caráter hidrofóbico. Com base nisso, Abrahão (2017) desenvolveu blendas de gelatina e poli álcool vinílico (PVA), com agente desinfetante bactericida glutaraldeído. Como resultado, observou melhorias nas propriedades higroscópicas, como no ângulo de contato e umidade, assim como melhores propriedades mecânicas, que foram atribuídas a reticulação das blendas de gelatina/PVA com glutaraldeído. Inclusive, os melhores resultados foram encontrados em pH 5, mostrando-se promissores para o desenvolvimento de materiais mimetizadores do tecido biológico (ABRAHÃO, 2017).

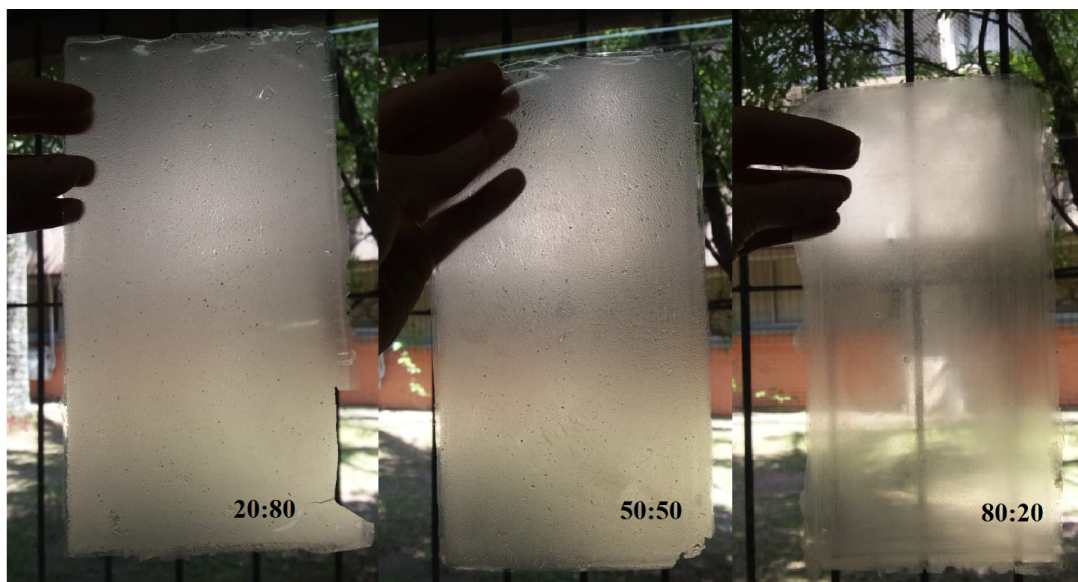
Normalmente, é esperado que os filmes sejam insolúveis em água, de modo a aumentar a integridade do produto embalado e a sua resistência à água. Apesar disso, a característica de sensibilidade à água e a umidade também pode ser desejada, sendo útil em casos onde o filme é consumido junto com o produto (FAKHOURI *et al.*, 2015; PUSCASELU, AMARIEI, 2018). A alta solubilidade também pode ser interessante para produtos desidratados que devam ser submetidos ao contato com a água antes do consumo (AYRANCI, TUNC, 2003; BERTUZZI *et al.*, 2007). De forma similar, esse tipo de filme

pode ser aplicado como cobertura de sementes agrícolas que necessitam de rápida germinação no campo, ou como carreadores de aditivos necessários ao crescimento das mesmas (BATISTA, TANADA-PALMU, GROSSO, 2005). Para mais, Fakhouri *et al.* (2015) desenvolveram blendas de amido de milho e gelatina, plastificadas com glicerol, visando aplicação como revestimentos de frutas. E, como resultado, foram obtidos filmes completamente solúveis em meio ácido, o que é muito importante, pois a acidez simula as condições encontradas na boca e significa que o revestimento seria completamente dissolvido ao ingerir a fruta. Portanto, em um primeiro momento, nenhum resultado referente a umidade pode ser considerado ruim, pois a sua interpretação depende da aplicação desejada.

5.3.8 Propriedades ópticas das blendas da etapa II

A Figura 30 mostra a imagem das blendas em pH 5, em diferentes proporções de gelatina/amido. Os filmes mostraram-se com boa aparência, geralmente homogêneos, finos e com boa flexibilidade, sendo facilmente manuseáveis.

Figura 30 - Blendas de gelatina/amido nas proporções 20:80, 50:50 e 80:20



Fonte: própria

De forma geral, as propriedades ópticas estão ligadas à passagem de luz através do material. Na Tabela 22 são apresentados os resultados referentes ao brilho, luminosidade, parâmetros de cor e opacidade das blendas de gelatina/amido em diferentes proporções.

Tabela 22 - Propriedades ópticas das blendas em diferentes proporções e em pH 5

Proporção G:A	G*	L*	a*	b*	OP
20:80	12,65 ± 0,59 ^a	90,44 ± 0,12 ^a	-0,37 ± 0,17 ^a	2,10 ± 0,07 ^a	12,44 ± 0,19 ^a
50:50	28,90 ± 1,05 ^b	90,49 ± 0,25 ^{ba}	-0,61 ± 0,01 ^b	2,56 ± 0,26 ^b	12,16 ± 0,08 ^a
80:20	51,86 ± 6,97 ^c	90,95 ± 0,15 ^c	-0,54 ± 0,04 ^{ca}	1,94 ± 0,17 ^{ca}	11,88 ± 0,12 ^a

Fonte: própria

*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança segundo o teste de Wilcoxon

De acordo com os valores apresentados na Tabela 22, foi possível notar que o aumento da proporção de gelatina à blenda influenciou, de forma positiva, no brilho. Resultado que possivelmente está associado a superfície mais polida e uniforme dos filmes de proteína, como mencionado por Huilca (2015). Em concordância com o esperado, pois os filmes individuais de gelatina apresentaram brilho de seis a sete vezes mais elevado em comparação aos filmes de amido de cascas de batatas. Segundo Acosta *et al.* (2015), o brilho do filme é fortemente influenciado pela sua composição. Inclusive, estes pesquisadores observaram que seus filmes de gelatina eram bastante lustrosos, porém, conforme ésteres de ácidos graxos foram adicionados o brilho diminuiu, possivelmente devido à presença de partículas lipídicas na superfície do filme.

As blendas apresentaram uma coloração clara, proveniente dos valores elevados para L*, em todas as proporções estudadas. Ao verificar os parâmetros de cor, notou-se que as blendas não indicaram tons característicos de uma coloração vermelha, assim como foi observado para os filmes individuais. Já em relação a b*, os filmes continuaram apresentando indícios da cor amarela, entretanto de forma menos marcante. E, em relação a opacidade, as blendas também apresentaram baixos valores. Isto sugere um bom resultado, pois quanto menor a opacidade maior a transparência do material.

Fakhouri *et al.* (2007) encontraram uma diferença significativa na opacidade de suas blendas de gelatina com diferentes fontes de amido. Os valores variaram de 11,46 a 40,04 % de opacidade e estes resultados foram associados aos diferentes teores de amilose. Todavia, Rocha (2014) encontrou valores de opacidade mais baixos, entre 2,16 e 4,88 % para filmes de amido de mandioca e proteína de soja.

Em trabalho subsequente, Fakhouri e colaboradores (2012) verificaram que a adição de gelatina reduziu a opacidade de seus filmes de amido de mandioca nativo ou modificado. Ademais, blendas com amido de mandioca modificado apresentaram valores de opacidade mais baixos do que aqueles feitos de amido não modificado. Resultado que foi associado a uma possível perda de cristalinidade ao modificar o amido, tornando o filme menos opaco. Contudo, no presente trabalho, essa diferença de opacidade entre a estrutura química de um polissacarídeo e uma proteína não foi observada, uma vez que tanto os filmes individuais como as blendas apresentaram valores de opacidade em torno de 12 %. De forma similar, Al-Hassan e Norziah (2012) também observaram que o aumento da proporção de gelatina não teve nenhum efeito significativo no grau de transparência ou absorção de luz de suas blendas com amido.

Segundo Nunes (2014), a gelatina pode sofrer reação de escurecimento/amarelamento, chamado de reação de Maillard. Este tipo de reação geralmente ocorre quando um carboidrato interage com um aminoácido, a elevada temperatura, originando materiais de coloração escura. No entanto, isso é mais comum quando os filmes são produzidos por uma metodologia que utiliza temperaturas mais altas, como por extrusão. Além disso, por extrusão podem ocorrer reações de degradação do amido, devido às altas temperaturas e taxas de cisalhamento, tornando os materiais com coloração mais escura e mais opacos, ao comparar com filmes produzidos por *casting* (ZANELA *et al.*, 2015). Segundo Zanela e colaboradores (2015), a metodologia de *casting* permite a formação de materiais mais uniformes, transparentes e menos espessos quando comparados aos laminados obtidos por extrusão.

De forma geral, o aspecto visual dos filmes deve apresentar características ópticas atrativas, e não deve sofrer alteração de cor com o tempo de armazenamento para não prejudicar a aceitação do produto acondicionado. Assim, de acordo com os resultados foram obtidas blendas interessantes, com coloração atraente, claras e com baixa opacidade. Inclusive, de acordo com a análise estatística, foi possível verificar que, em geral, a

incorporação de diferentes teores de gelatina e amido influenciaram nas propriedades ópticas das blendas.

5.3.9 Ângulo de Contato das blendas da etapa II

Na Tabela 23 pode-se verificar os valores de ângulo de contato obtidos para as blendas em diferentes proporções de gelatina/amido. cujos ângulos apresentaram uma diferença estatística significativa.

Tabela 23 - Ângulos de contato das blendas de gelatina/amido variando as proporções de gelatina e amido

Proporção G:A	pH	Ângulo de contato (°)
20:80	5	81,75 ± 1,24 ^a
50:50	5	91,15 ± 0,52 ^b
80:20	5	84,24 ± 1,60 ^c

Fonte: própria

*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança segundo o teste de Wilcoxon

Nesse caso, foi observado uma tendência de diminuição da hidrofiliidade conforme incorporado mais gelatina, semelhante ao mencionado por Zhang *et al.* (2013) e Nunes (2014). Efeito que possivelmente está relacionado às melhores propriedades de barreira da proteína. Segundo Silva *et al.* (2019), geralmente, a gelatina tem grande influência no melhoramento do desempenho de materiais à base de amido. Entretanto, pode-se notar que o efeito do incremento da gelatina não foi proporcional à hidrofobicidade, visto que na proporção de 80:20 a blenda se tornou novamente hidrofílica. De acordo com Acosta *et al.* (2015) esse resultado pode estar fortemente relacionado ao tipo de interações realizadas entre os constituintes da blenda. Zhang *et al.* (2013) produziram blendas de amido de milho e gelatina comercial, na qual encontraram uma tendência hidrofóbica para todas as proporções de blendas estudadas, com ângulos em torno de 110 °. Resultados semelhantes foram mencionados por Nunes (2014), em blendas de amido de milho com gelatina de tilápia, assim como para blendas com gelatina bovina.

Na parte inicial desta pesquisa foram encontradas características hidrofílicas para os biofilmes, na qual os filmes de amido plastificados apresentaram valores de ângulo de contato ainda menores, e portanto mais hidrofílicos, ao comparar com os filmes de gelatina. Dessa forma, ao relacionar os resultados de ângulo obtidos para os filmes individuais e as blendas, pode-se apurar que estes foram superiores, uma vez que os filmes individuais de amido foram mais hidrofílicos. Apesar de ainda apresentarem característica hidrofílica quando a quantidade de um dos componentes é predominante. Em contrapartida, na proporção 50:50 de gelatina/amido na blenda, foi obtida característica hidrofóbica sugerindo que houve sinergia em proporções iguais de gelatina/amido.

O ângulo de contato indica a molhabilidade do material, a qual pode ser afetada pela presença de grupos polares e não polares na superfície, porosidade, rugosidade, entre outros fatores como o inchamento ou deformação do material ao absorver umidade (NUNES, 2014). Assim, dependendo da molhabilidade, o material se diz apto ou não para uma determinada utilização. Entretanto, características hidrofóbicas são comumente as mais requeridas (THIRÉ *et al.*, 2004; GARRIDO, 2019). Com base nisso, Shi, Tao e Cui (2018) produziram filmes à base de éster de amido e gelatina, em que após modificado (novo éster à base de amido), o ângulo de contato dos filmes aumentou de 77,8 ° para 126,7 °. Além disso, foi observado que quanto maior o teor do novo éster à base de amido, melhor a hidrofobicidade da superfície dos filmes. Os autores atribuíram essa melhoria à reação entre o novo éster e a gelatina, que consumiu o grupo hidrofílico exposto na proteína, e produziu a acidamida hidrofóbica. Segundo os autores, outro fator que contribuiu para melhorar a hidrofobicidade foi a ligação de hidrogênio formada entre os grupos hidrofílicos na gelatina e o reticulador à base de amido.

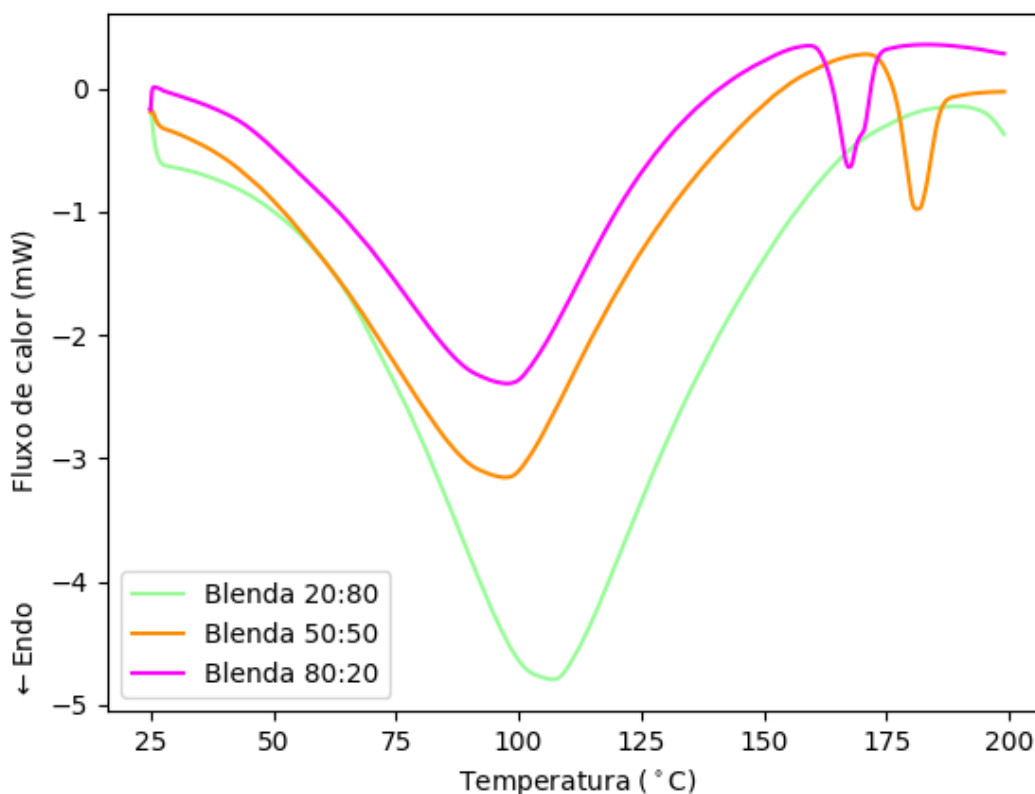
De forma semelhante, Guerrero *et al.* (2013) obtiveram bons resultados relacionados ao aumento da hidrofobicidade na superfície de seus filmes. Nesse estudo foram adicionados diferentes teores de ágar, mistura complexa de polissacarídeos com a mesma estrutura de cadeia principal, em filmes à base de proteína de soja. Porém, nem sempre é fácil tornar os filmes mais hidrofóbicos. Silva *et al.* (2019) propuseram a adição de quitosana, um biopolímero com baixa solubilidade em água, em blendas de amido de mandioca e gelatina, no entanto, estatisticamente, não foi encontrada uma mudança significativa na molhabilidade, associada ao possível baixo teor de quitosana.

5.3.10 Análise térmica das blendas da etapa II

5.3.10.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Em blendas poliméricas, esta técnica é bastante utilizada para investigar a miscibilidade entre os polímeros. A Figura 31 mostra as curvas de DSC de blendas plastificadas em diferentes proporções de gelatina/amido, em pH natural da solução filmogênica. Na Tabela 24 podem ser verificadas a temperatura inicial de gelatinização (T_{onset}), temperatura do pico (T_{pico}) e variação de entalpia no evento térmico (ΔH) das blendas, obtidas a partir dos dados extraídos das curvas.

Figura 31 - Curvas de DSC para as blendas de gelatina/amido nas proporções 20:80 (em verde), 50:50 (em laranja) e 80:20 (em rosa)



Fonte: própria

Tabela 24 - Temperatura inicial de gelatinização (T_{onset}), temperatura do pico (T_{pico}) e variação de entalpia no evento térmico (ΔH) de blendas de gelatina/amido nas proporções 20:80, 50:50 e 80:20

Proporção G:A	Pico	T_{onset} (° C)	T_{pico} (° C)	ΔH (J/g)
20:80	1	57,55	107,19	341,2
50:50	1	42,91	97,78	308,2
50:50	2	176,42	180,93	12,52
80:20	1	45,79	97,98	265,5
80:20	2	162,92	167,39	12,07

Fonte: própria

As curvas de DSC das blendas de gelatina/amido apresentaram picos de evaporação da água e compostos de menor massa. Os picos, observados pela Figura 31, ocorreram em uma ampla faixa de temperatura, entre 97 °C e 190 °C, em função da distribuição de tamanhos das regiões cristalinas presentes.

As curvas da blenda 50:50 e 80:20 apresentaram dois picos mais aparentes. No entanto, na blenda 20:80 também pode-se verificar uma tendência de outro pico, próximo a 200 °C. De acordo com a literatura, a presença de apenas um pico indica a miscibilidade completa entre os constituintes da mistura (JAGANNAT *et al.*, 2003; SU *et al.*, 2008; MENDÉZ *et al.*, 2010; AL-HASSAN, NORZIAH, 2012; TONGDEESOONTORN *et al.*, 2012; SOLIMAN, FURUTA, 2014). Isso sugere que as blendas obtidas foram imiscíveis.

Soliman, Furuta (2014) desenvolveram blendas com dois tipos de amido e gelatina, plastificadas com glicerol. O termograma de DSC da blenda de amido de milho modificado (70 % amilose) e gelatina revelou dois picos endotérmicos suaves, um referente à transição vítrea e o outro à fusão. Já a blenda de amido de batata modificado (70-75 % amilopectina) mostrou dois picos mais distintos e em temperaturas, de transição vítrea (T_g) e fusão (T_f), mais elevadas. A presença desses picos foi associada a maior cristalinidade deste polímero. Quando estudada a proporção de 50/50 da blenda de amido solúvel em amilose e gelatina, o pico de fusão foi indistinto nos termogramas, obtendo-se um único pico endotérmico, pronunciando alta miscibilidade e homogeneidade dos filmes. Resultado que possivelmente foi influenciado pela razão amido/gelatina, assim como pelo elevado teor de amilose. Assim, com base nos resultados mencionados por Soliman, Furuta (2014), blendas de amido solúvel

em amilose e gelatina apresentaram-se miscíveis, enquanto que as blendas com amido solúvel em amilopectina mostraram-se parcialmente miscíveis.

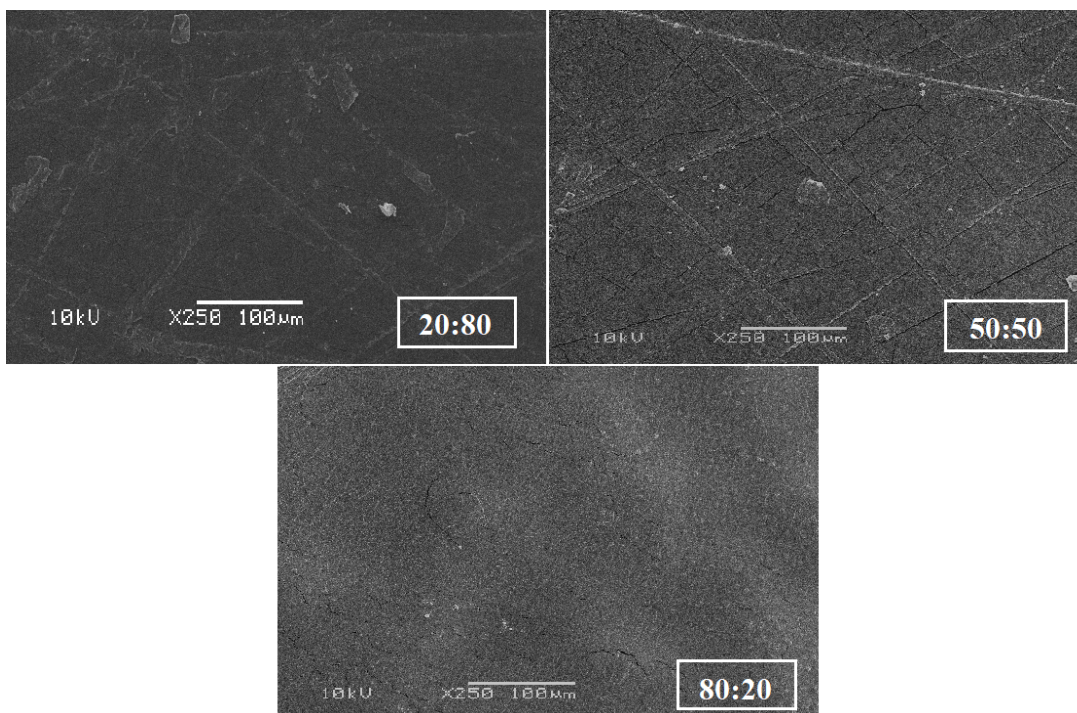
Ao analisar os resultados apresentados na Tabela 24, notou-se que com a adição da gelatina os filmes apresentaram uma T_{pico} relativamente mais baixa, acompanhado de uma diminuição da ΔH . Por outro lado, mediante a Figura 31, os picos foram mais intensos conforme mais amido, associado ao seu maior número de grupos hidrofílicos. Tongdeesoontorn *et al.* (2012) mencionaram resultados similares em blendas de amido de mandioca e gelatina. Segundo estes autores, a incorporação de gelatina na matriz polimérica de amido diminui a força intermolecular entre as cadeias do polissacarídeo, reduzindo parcialmente a cristalinidade do amido e conseqüentemente das blendas quando adicionado mais proteína.

Su *et al.* (2008) utilizaram a técnica de DSC para verificar a miscibilidade de suas blendas de PVA/gelatina, em diferentes pH's. Como resultado observaram que o comportamento de fase das misturas de PVA/gelatina foi dependente do pH e pode ser operado reversivelmente. Assim, em condições ácidas obtiveram blendas completamente miscíveis, parcialmente miscíveis em condições básicas e imiscíveis em condições neutras.

5.3.11 Análise morfológica das blendas da etapa II

A Figura 32 mostra as microestruturas das blendas em pH 5, em diferentes proporções de gelatina e amido.

Figura 32 - MEV das diferentes proporções da blenda gelatina/amido, em pH 5 (250 x, 10 kV)



Fonte: própria

Acosta e colaboradores (2015) mencionaram a presença de zonas arredondadas na superfície do filme de gelatina. O que também foi observado quando analisaram suas blendas plastificadas em proporções diferentes de amido de mandioca e gelatina. Resultados similares foram mencionados por Tongdeesoontorn *et al.* (2012). Segundo os autores, essa aparência pode estar associada à reorganização das cadeias da proteína durante a secagem, pois existe uma tendência para essas cadeias se agregarem em formato helicoidal, formando estruturas fibrosas similares às do colágeno. Já nesta pesquisa foi verificada a presença de zonas arredondadas apenas quando a proporção de gelatina e amido foi igual (50:50) e a diferença entre as blendas se deu em função dos pH's (Figura 28). Contudo, em pH natural (5) da solução filmogênica da blenda não foi constatada a presença dessas zonas arredondadas, como pode ser verificada na Figura 32. Conforme explicado por Su *et al.* (2008), esse resultado pode estar relacionado com a coagulação da gelatina em pH's mais elevados, sugerindo um bom resultado em pH ácido.

Tendo em vista as microestruturas obtidas, é importante lembrar que a blenda foi produzida a partir de duas soluções filmogênicas, uma de gelatina comercial e a outra do

amido extraído de cascas de batatas. De modo a identificar as características estruturais do amido obtido foi realizada a análise de FTIR, que revelou picos característicos de uma fibra (Figura 18). Em consequência disso, ao analisar a Figura 32, foi possível verificar a presença de algumas partículas, que são mais aparentes em maiores proporções de amido, o que pode estar associado à existência de fibras nas cascas de batatas. Almeida *et al.* (2013) mencionaram resultados parecidos em blendas de celulose bacteriana e fécula de batata, em que observaram uma matriz coesa, porém irregular proveniente da celulose bacteriana. A presença dessas pequenas protuberâncias conforme adição (e aumento) da proporção de amido pode indicar que a gelatina e o amido tendem a se comportarem como duas fases distintas, o que implica em serem blendas imiscíveis, apesar de compatíveis.

Resultados semelhantes foram encontrados por Zhang *et al.* (2013), Liu *et al.* (2014), Acosta *et al.* (2015) e Corat (2016). Aliás, de acordo com Acosta *et al.* (2015), essa característica heterogênea foi observada em blendas 75A/25G e 50A/50G. Os autores sugeriram que, apesar de ambas as matérias-primas utilizadas serem macroscopicamente compatíveis, proveniente do seu caráter hidrofílico parecido, houve a separação em duas fases, uma rica em amido e a outra rica em gelatina. Resultado que pode ser explicado pela ausência de interações específicas e fortes entre o amido e a gelatina, ou ainda, que as taxas de encolhimento foram distintas durante a secagem (LIU *et al.*, 2014). Para mais, segundo Zhang *et al.* (2013) e Liu *et al.* (2014), normalmente a gelatina se apresenta como fase contínua e o amido como fase dispersa, em concordância com o observado nesta pesquisa.

A gelatina apresenta grande capacidade de resposta à mudanças de pH (GMIA, 2012). Em função disso, quando em pH afastado do pI da proteína, há cargas em excesso. De forma específica, em pH acima do pI ou quando há formação de complexo e coacervação, as cadeias de moléculas de gelatina tendem a se esticar devido a grande força repulsiva eletrostática. Isso possivelmente causará a quebra das ligações de hidrogênio das moléculas da proteína. Além do mais, essas moléculas esticadas podem penetrar e se enredar com as moléculas de amido, promovendo uma interação limitada entre a gelatina e o amido (SU *et al.*, 2008). Fato que provavelmente ocorreu com base nas microestruturas obtidas. Ademais, a razão proteína/polissacarídeo na mistura pode influenciar no balanço de carga elétrica, afetando no comportamento final da blenda (YE, 2008). Portanto, o excesso de um dos polímeros leva a uma quantidade de cargas excedentes, podendo comprometer a formação do complexo e

causar um aumento da solubilidade, como mencionado por Cheftel *et al.* (1989). Aliás, isso foi observado no presente trabalho, pois quando blendas em diferentes proporções de gelatina/amido (20:80 e 80:20), os resultados referentes às características higroscópicas foram comprometidos.

Embora as blendas de gelatina/amido sejam, na grande maioria, imiscíveis (ZHANG *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014; ACOSTA *et al.*, 2015; CORAT, 2016), há trabalhos que apontam para miscibilidade desse tipo de blendas (ZHONG, XIA, 2008; AL-HASSAN, NORZIAH, 2012; SOLIMAN, FURUTA, 2014). Soliman, Furuta (2014) estudaram blendas de amido e gelatina, via *Casting*, em que verificaram a miscibilidade das blendas. Resultado que provocou um aumento da resistência à tração. De forma similar, Fakhouri *et al.* (2013) produziram blendas de amido de milho e gelatina por diferentes técnicas de processamento, incluindo *casting*, prensagem, extrusão e sopro. As micrografias obtidas por *Casting* mostraram uma superfície homogênea, sem rachaduras, sugerindo uma matriz coesa. Ademais, Corat (2016) investigou a adição de diferentes concentrações de extrato da casca de camu-camu, fruta amazônica, com a finalidade de tornar suas blendas mais homogêneas, na qual obteve interessantes resultados em todas as concentrações estudadas. Da mesma forma, Zhong, Xia (2008) investigaram os efeitos e interações do amido de mandioca, gelatina e glicerol nas propriedades de filmes à base de quitosana, na qual os resultados indicaram miscibilidade molecular entre os componentes.

Diante disso, com base nas microestruturas obtidas, há um forte indicativo de que as blendas obtidas neste trabalho apresentaram estruturas heterogêneas como consequência de interações repulsivas entre o amido e a gelatina. Ademais, foi verificada a presença de riscos, principalmente nas microestruturas da blenda 20:80 e 50:50, estes são originários das plaquinhas utilizadas como molde. Essas plaquinhas são de poliestireno e acabam arranhando facilmente.

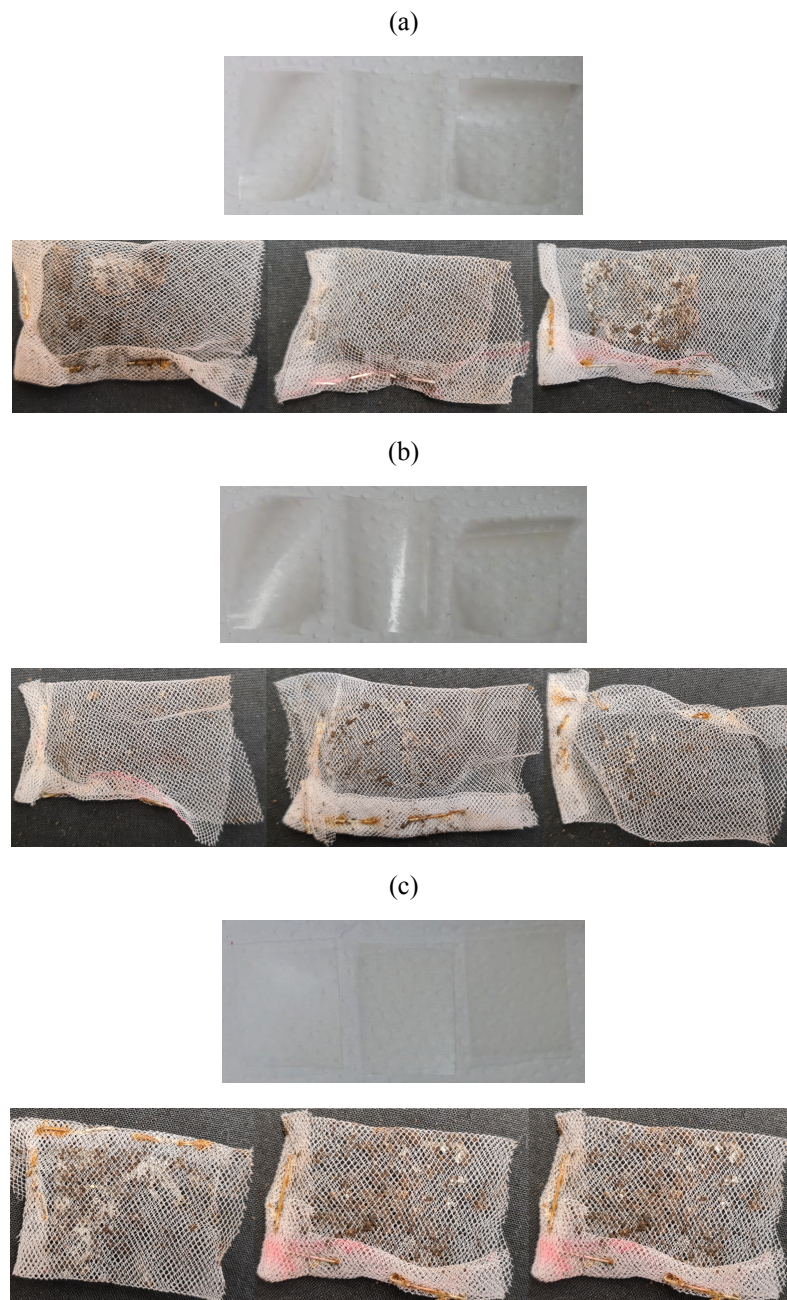
5.3.12 Degradação em solo

Devido à origem natural das duas matérias-primas utilizadas neste trabalho, espera-se que o processo de biodegradação ocorra naturalmente e, mais do que isso, que seja rápido. Segundo Lucena *et al.* (2017), o processo de biodegradação de filmes pode ser complexo e

depende das condições do meio (calor, umidade, luz, oxigênio, nutrientes orgânicos e minerais), dos tipos de microorganismos e da estrutura do polímero.

A Figura 33 mostra os filmes iniciais de blendas, antes de serem colocados nas redes de nylon e no solo e, na sequência as blendas, nas redes, após 5 dias depositadas no solo. Foram estudadas blendas em diferentes proporções de gelatina/amido, em pH 5 e com 20 % de glicerol.

Figura 33 - Degradação em solo das blendas (a) 20:80, (b) 50:50 e (c) 80:20 antes e após 5 dias



Fonte: própria

Mediante a Figura 33 foi possível notar que o processo de degradação das blendas teve início, em pelo menos, 5 dias. Já a biodegradação completa, provavelmente, aconteceu nos próximos dias. Durante o período em que as blendas permaneceram enterradas, a umidade do solo permaneceu entre 20 % e 30 % e o pH entre 6,5 e 7,5. Em razão da fragmentação das amostras não foi possível realizar a medição da massa final.

Em decorrência dos resultados obtidos anteriormente nesta pesquisa, aliado às características intrínsecas destes polímeros, sabe-se que as blendas de gelatina/amido apresentam certa higroscopicidade. Característica que possivelmente contribuiu para alta degradabilidade destas blendas. Além disso, é importante lembrar que a incorporação de grupos hidroxila proporcionados pela adição do glicerol acaba aumentando a polaridade das moléculas e com isso o aumento do caráter hidrofílico. Fatores que favorecem para o ataque biológico das moléculas, como sugerido por Brandalise (2017).

Gomes (2008) estudou blendas com amido e verificou que os filmes com 100 % e 80 % de amido degradaram-se totalmente a partir do 3º dia, com exceção do amido de feijão verde, que foi no 6º e no 12º dia. A autora também percebeu que os filmes com 60 % e 40 % de amido, após serem retirados do solo, mostraram-se escuros e frágeis, o que sugere degradação microbiana, principalmente por leveduras. Resultado semelhante ao obtido por Brandalise (2017), em filmes com gelatina comercial e extraída do resíduo de couro curtido ao cromo III, em que não foi possível determinar a perda de massa final após 24 h de ensaio. Para mais, Brandalise (2017) verificou que para ambos os filmes de gelatina (comercial e extraída), o tratamento enzimático realizado atuou de forma a manter a estrutura do material mais intacta e isso, conseqüentemente, aumentou o tempo de degradação dos filmes em solo simulado quando comparado ao filme sem o tratamento enzimático. De forma parecida, Moraes (2018) observou que nas primeiras 24 h de ensaio blendas de gelatina e quitosana perderam em torno de 66 % de sua massa. Essa variação foi mais expressiva em blendas sem a presença da enzima lisozima, pressupondo que a enzima agiu de forma a proteger a blenda, aumentando o seu tempo de degradação.

Lucena *et al.* (2017) observaram que suas blendas de xilana e gelatina biodegradaram completamente em até 15 dias, também apresentando alta biodegradabilidade. Similarmente, Martucci e Ruseckaite (2009) desenvolveram blendas de gelatina de origem bovina e amido

dialdeído (81,8 % de oxidação de amido) plastificadas com glicerol. O ensaio de biodegradação foi realizado em até duas semanas. Após este tempo, as amostras não puderam ser testadas devido à sua deterioração macroscópica. Nesse contexto, a característica de alta biodegradabilidade faz com que blendas de polissacarídeo/proteína sejam consideradas como uma alternativa interessante aos materiais oriundos de fontes não renováveis, pois o seu descarte reduz os impactos ambientais. Aliás, de acordo com Lucena *et al.* (2017), quando os filmes de gelatina são utilizados como cobertura de solos, há o fornecimento de nutrientes em razão da presença de nitrogênio na estrutura polimérica da proteína. Com isso, esses materiais apresentam potencial como alternativa não poluente para a indústria de embalagens.

5.3.13 Conclusão parcial referente às blendas das etapas I e II

Com base nos resultados obtidos, as blendas mostraram boa aparência, claras, coloração atraente e baixa opacidade, além de uma espessura adequada para possíveis aplicações como embalagem. As blendas apresentaram imiscibilidade, o que prejudicou o seu desempenho mecânico, pois as blendas não se mostraram mais resistentes à tração do que os filmes individuais de gelatina. Apesar disso, apresentaram características menos hidrofílicas, comparadas aos filmes iniciais, e até mesmo hidrofóbicas, dependendo do pH e das razões de gelatina/amido estudadas. As blendas se apresentaram hidrofóbicas em todos os pH's avaliados, porém, quando em diferentes proporções de gelatina/amido (20:80 e 80:20), os resultados referentes às características higroscópicas foram inferiores. Em pH 5 a blenda se mostrou menos sensível à umidade e, na proporção de 50:50 se manteve mais estável e com menor absorção de umidade, além de hidrofóbica. Todas as blendas apresentaram início de degradação em até 5 dias.

6 CONCLUSÕES FINAIS

No presente trabalho foram desenvolvidos filmes e blendas biodegradáveis a partir de fontes naturais renováveis, uma proteína e um polissacarídeo. Foi utilizada a gelatina comercial, uma proteína de origem animal e, o polissacarídeo foi o amido extraído de cascas de batatas. Assim, esse resíduo agrícola teve um novo destino e aplicação, contribuindo para o meio ambiente e o desenvolvimento de novos produtos.

Estudou-se a influência de diferentes teores (0, 10 %, 20 % e 30 %) do plastificante glicerol nas propriedades dos biofilmes. A adição do glicerol afetou as propriedades mecânicas, ópticas, assim como umidade e ângulo de contato, em que o efeito de 30 % foi mais expressivo. E, com base nos resultados obtidos, o teor de 20 % se mostrou mais adequado para desenvolver blendas de gelatina/amido, variando os pH's e as proporções dos componentes da mistura.

Na etapa I foram produzidas blendas em diferentes pH's (5, 7, 10 e 12) em que o pH ácido de mostrou mais promissor, de acordo com as análises de umidade, ângulo de contato e MEV. Já na etapa II foram desenvolvidas blendas em razões distintas (20:80; 50:50 e 80:20) de gelatina/amido em que a blenda 80:20 apresentou potencial para embalagem de alimentos. E, supondo uma aplicação em que seja interessante que a embalagem apresente alguma sensibilidade à água e à umidade, a blenda 80:20 se mostrou mais interessante, pois foi mais resistente mecanicamente, com brilho, luminosidade e transparência interessantes, além de umidade e ângulo de contato adequados para esta aplicação. Além disso, todas as blendas estudadas apresentaram alta biodegradabilidade.

Finalmente, foi possível desenvolver biofilmes e blendas biodegradáveis a partir de amido extraído de cascas de batatas e de gelatina comercial, capazes de serem utilizadas no setor de embalagens de filmes flexíveis. De acordo com os resultados, o glicerol, assim como os diferentes pH's e as proporções de gelatina/amido estudados influenciaram nas propriedades dos materiais, principalmente nas mecânicas e higroscópicas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dos resultados deste estudo surgiram algumas sugestões de futuros trabalhos:

- Estudo mais completo a respeito do amido extraído de cascas de batatas.
- Testar algum lipídio ou ácido graxo no lugar do plastificante ou como aditivo, de modo a obter materiais finais menos hidrofílicos.
- Testar agentes compatibilizantes a fim de estabilizar a interface entre as fases de misturas imiscíveis, com potencial de melhorar as propriedades da blenda polimérica.
- Fazer permeabilidade ao vapor de água (PVA) e permeabilidade ao oxigênio (PVO) e assim obter características que podem ser interessantes tendo em vista um estudo mais completo a respeito dos filmes.
- Fazer potencial zeta para avaliar a magnitude da repulsão ou atração eletrostática entre as cargas da proteína. Isso afeta a estabilidade e pode ser aplicado para melhorar a formulação de dispersões, emulsões e suspensões.
- Visando aplicação como embalagem alimentícia, analisar a absorção de umidade em várias temperaturas e umidades relativas diferentes, simulando diversos ambientes de armazenamento dessas embalagens.
- Teste piloto de embalagem para alimentos e posteriormente avaliá-los quanto às suas características sensoriais.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHÃO, M. F. C. **Desenvolvimento de blendas reticuladas de gelatina e PVA para uso em *phantoms* para treinamento em procedimentos médicos guiados por ultrassom.** 2017, 71 p. Dissertação de Mestrado em Ciências. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2017.

ACHET, D.; HE, X. W. Determination of renaturation level in gelatin films. **Polymer**, v. 36, n.4, p.787-791, 1995.

ACOSTA, S. et al. Physical properties and stability of starch-gelatin based films as affected by the addition of esters of fatty acids. **Food Hydrocolloids**, v. 49, p. 135-143, 2015.

AIDER, M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n.6, p. 837-842, 2010.

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 108-117, 2012.

ALLEONI, A. C. C.; JACOMINO A. P.; ROSA, A. S. Recobrimento de laranja 'Pêra' com filme de concentrado protéico de soro de leite associado a plastificantes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, n. 8, p. 1221-1226, 2006.

ALMEIDA, D. M. et al. Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata. **Polímeros**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2013.

ANKER, M.; STADING, M.; HERMANSSON, A. M. Effects of pH and the Gel State of the Mechanical properties, Moisture Contents, and Glass Transition Temperatures of Whey Protein Films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 1878-1886, 1999.

ANKER, M.; STADING, M.; HERMANSSON, A. M. Aging of Whey Protein Films and the Effect on Mechanical and Barrier Properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 989-995, 2001.

ARVANITOYANNIS, M.; BLANSHARD J. M. Study of diffusion and permeation of gases in undrawn and uniaxially drawn biofilms made from potato and rich starch conditioned at different relative humidities. **Carbohydrate Polymers**, v. 24, p. 1-15, 1994.

ASTM D2244 American Society for Testing Materials. ASTM D2244 Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates, 11p., 2015.

ASTM D77334-08. American Society for Testing Materials. ASTM D77334-08 Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement, 3 p., Reapproved 2013.

ASTM D882-2012 American Society for Testing Materials. ASTM D882-12 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, 11 p., 2012.

ASTM E104-02 American Society for Testing Materials. ASTM E104-02 Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions, 5 p., 2002.

ASTM E1131 - 08. American Society for Testing Materials. ASTM E1131 - 08 Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, 5 p., 2010.

ASTM E1252 American Society for Testing Materials. ASTM E1252-98 Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis, 13 p., Reapproved 2013.

ASTM G130 - 03 Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial, 3 p., Reapproved 2009.

AVARO, M. R. A. et al. Two Alternative Methods to Predict Amylose Content of Rice Grain by Using Tristimulus CIE Lab Values and Developing a Specific Color Board of Starch-iodine Complex Solution. **Plant Production Science**, v. 14, n. 2, p. 164-168, 2011.

AVELLA, M. et al. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**, v. 93, n. 3, p. 467-474, 2005.

ÁVILA, A. C. et al. Ocorrência de vírus em batata em sete estados do Brasil. **Horticultura Brasileira**, v. 27, n. 4, 2009.

AYRANCI, E.; TUNC, S. A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative reactions in fresh foods. **Food Chemistry**, v. 80, p. 423–431, 2003.

BANDEIRA, E. I. **Desenvolvimento e caracterização de micropartículas de amido reticuladas com agente fosfatado e avaliação da adsorção do azul de metileno**. 2016, 114 p. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

BATISTA, J. A.; TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Efeito da adição de ácidos graxos em filmes à base de pectina. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 781-788, 2005.

BERGO, P.; MORAES, I. C. F.; SOBRAL, P. J. A. Effects of plasticizer concentration and type on moisture content in gelatin films. **Food Hydrocolloids**, v. 32, p. 412–415, 2013.

BERTAN, L. C. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos à base de polímeros de fontes renováveis e sua aplicação no acondicionamento de pães de forma**.

2008, 203 p. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

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

BIALOPIOTROWICZ, T. Wettability of starch gel films. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 2, p. 141-147, 2003.

BRANDALISE, E. B. **Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis de gelatina recuperada de resíduo do couro curtido ao cromo (III) com tratamento enzimático**. 2017, 98 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2017.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BRITO, L.; TAVARES, M. I. B. Desenvolvimento de Nanocompósitos à Base de Amido de Batata. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 6, p. 771-777, 2013.

CANEVAROLO, JR. S. V. Ciência dos polímeros, 3ª edição. **Artliber**, São Paulo, p. 1-280, 2010.

CHEFTEL, J. C.; CUQ, J. L.; LORIENT, D. Proteínas alimentares. bioquímica, propiedades funcionales, valor nutritivo, modificaciones químicas. **Acribia**, Zaragoza, cap. 3, p. 27-36, 1989.

CHEN, C. C.; WHITE, J. L. Compatibilizing Agents in Polymer Blends: Interfacial Tension, Phase Morphology, and Mechanical Properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 33, n. 14, 1993.

CHEN, D. et al. Biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals derived from potato peel waste. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 709– 716, 2012.

CHO, S. Y. , RHEE, C. Sorption Characteristics of Soy Protein Films and their relation to mechanical properties. **Elsevier Science**, v. 35, n. 2, 2002.

COLE, C. G. B. Gelatine: its properties and its applications in dairy products. **Dairy symposium, Gordons Bay**, South Africa, 2001.

CORAT, M. **Avaliação da estabilidade das antocianinas presentes na casca do fruto camu-camu (Myrciaria dúbia) em matrizes a base do amido e gelatina**, 2016, 78 p. Dissertação de Mestrado em Ciências, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.

CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados de milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.

CORREIA, D. M. et al. Thermal and hydrolytic degradation of electrospun fish gelatin membranes. **Polymer Testing**, v. 32, n. 5, p. 995-1000, 2013.

COUPLAND, J. N. et al. Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 43, p. 25-30, 2000.

DAVANÇO, T., TANADA-PALMU, P., GROSSO, C. Filmes compostos de gelatina, triacetina, ácido esteárico ou capríico: efeito do pH e da adição de surfactantes sobre a funcionalidade dos filmes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 408-416, 2007.

D'AVILA, V. D. L. **Biofilmes à base de gelatina, aplicados na conservação de frutos de mirtilo (*Vaccinium ashei* Reade)**. 2010, 117 p. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

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

DINAND, E.; CHANZY, H.; VIGNON, M. R. Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: Preparation and properties. **Cellulose**, v. 3, p. 183–188, 1996.

DONHOWE, I. G.; FENNEMA, O. The effect of relative humidity on water vapor permeance of lipid-hydrocolloid bilayer films. **JAOCs**, v. 69, n. 1, p. 1081-1087, 1992.

DUVVURI, K.; RICHERT R. Binary Glass-Forming Materials: Mixtures of Sorbitol and Glycerol. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 29, p. 10451-10456, 2004.

ELLIS, R. P. et al. Starch production and industrial use (Review). **Journal of Science Food and Agriculture**, v. 77, n. 3, p. 289-311, 1998.

FAKHOURI, F. M. et al. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amido nativo e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 369-375, 2007.

FAKHOURI, F. M. et al. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin e Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **Food Science and Technology**, v. 49, p. 149–154, 2012.

FAKHOURI, F. M. et al. Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, p. 681–689, 2013.

FAKHOURI, F. M. et al. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 109, p. 57-64, 2015.

FAMÁ, L. et al. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. **Food Science and Technology**, n. 38, p. 631-639, 2005.

FARAJPOUR, R. et al. Structural and physico-mechanical properties of potato starch-olive oil edible films reinforced with zein nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 149, p. 941-950, 2020.

FARIAS, S. S. et al. Biopolímeros: uma alternativa para promoção do desenvolvimento sustentável. **Geonorte**, v.7, n. 26, p. 61-77, 2016.

FERNANDES, A. F. **Utilização da farinha de casca de batata inglesa (*Solanum Tuberosum L.*) na elaboração de pão integral**. 2006, 127 p. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2006.

FERNANDES, A. P. S. et al. Aplicação de filmes biodegradáveis produzidos a partir de concentrado proteico de soro de leite irradiado. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 45, n. 2, p. 192-199, 2015.

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

GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 532–538, 2009.

GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-based Films and Coatings. **Food Chemistry and Toxicology**, v. 65, n. 6, p. 941-947, 2000.

GARMUS, T. T. et al. Elaboração de biscoitos com adição de farinha de casca de batata (*Solanum tuberosum L.*). **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**. v. 3, n. 3, p. 56-65, 2009.

GARRIDO, M. A. **Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis de gelatina incorporados com argila bentonita ionicamente modificada**, 2019, 51 p. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Pau dos Ferros, 2019.

GAUDIN, S. et al. Antiplasticization and oxygen permeability of starch-sorbitol films. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, n. 1, p. 33-37, 2000.

GENNADIOS, A.; BRANDENBURG, A. H.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. F. Effect of pH on Properties of Wheat Gluten and Soy Protein Isolate Films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n. 11, p. 1835-1839, 1993.

GENNADIOS, A.; McHUGH, T. H.; WELLER, C. L.; KROCHTA, J. M. Edible coatings and films based on proteins. In: KROCHTA, J. M., BALDWIN, E. A., NISPEROS-CARRIEDO,

M. (eds). **Edible coatings and films to improve food quality**. Technomic Publishing Co, Inc. Lancaster USA, 1994.

GHOSH, P. Polymer Blends and Composites. In: (Ed.). **Polymer Science and Technology: Plastics, Rubbers, Blends and Composites, Third Edition**. India: McGraw Hill Education, 2011.

GMIA members. Gelatin Handbook: Gelatin Manufacturers Institute of America. **GMIA**, 2012.

GOMES, A. A. M. **Preparação, caracterização e avaliação da biodegradabilidade de blendas de amido/quitosana/PVA**, 2088, 176 p. Tese de Doutorado em Química Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

GUERRERO, P. et al. Films based on proteins and polysaccharides: Preparation and physical–chemical characterization. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 3713–3721, 2013.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; CUQ, B. Technology and application of edibles films. In: M. Mathlouthi. **Food Packaging and Preservation**, Elsevier Applied Science Publishers, p. 371-394, 1986.

HU, G.; CHEN, J.; GAO, J. Preparation and characteristics of oxidized potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p.291-298, 2009.

HUILLCA, P. V. P. **Propriedades superficiais de filmes à base de gelatina**, 2015, 85 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

IGOE, R. S. Dictionary of Food Ingredients. **Van Nostrand Reinhold**. New York, USA. 1983.

ISO, International Organization for Standardization. Rice — Determination of amylose content. ISO 6647, 1987.

JAGANNAT, J. H. et al. Mechanical and barrier properties of edible starch–protein-based films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 64–71, 2003.

JOHNSTON, J. W.; BANKS, N. H. Selection of a surface coating and optimization of its concentration for use on “Hass” avocado (*Persea americana* Mille) fruit. **New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science**, v. 26, p. 143-151, 1988.

JUNIOR, M. D. M. **Caracterização de biofilmes obtidos a partir de amido de ervilha (*Pisum sativum*) associado à goma xantana e glicerol**. 2009, 111 p. Dissertação de Mestrado em Ciências. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

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

KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J.; SEETHARAMAN, K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 3912-3918, 2002.

KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIERO, M. O. Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. **A Technomic Publishing Co.**, 1994.

KROCHTA, J. M. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, n. 2, p.60-74, 1997.

KUMAR, M. et al. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 21, 2010.

KYRAS, G. Z.; DELIYANNI, E. A.; MATIS, K. A. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 490, n. 5 p. 74-83, 2016.

LAFARGUE, D.; LOURDIN, D.; DOUBLIER, J. L. Film forming properties of a modified starch/ κ -carrageenan mixture in relation to its rheological behaviour. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, n. 1, p. 101-111, 2007.

LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, n. 26, p. 82-92, 2016.

LAROTONDA, F. D. S. **Desenvolvimento de biofilmes a partir da fécula de mandioca**. 2002, 77 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

LAURINDO, J. B.; PELEG, M. Mechanical measurements in puffed rice cakes. **Journal of Texture Studies**, v. 38, p. 619-634, 2007.

LEAVER, J.; HORNE, D. S.; LAW, A. J. R. Interactions of proteins and surfactants at oil-water interfaces: influence of a variety of physical parameters on the behaviour of milk proteins. **International Dairy Journal**, v. 9, p. 319-322, 1999.

LEONEL, M. Processamento de batata: fécula, flocos, produtos de extrusão. In: Seminário Brasileiro sobre Processamento de Batatas, Pouso Alegre, Minas Gerais. EPAMIG, 2005.

LI, D. et al. Biological properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin-PEG composite hydrogel fibers for wound dressings. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 508-514, 2016.

LI, X. et al. Gelatin films incorporated with thymol nanoemulsions: Physical properties and antimicrobial activities. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 150, p. 161-168, 2020.

- LIN, S. Y.; CHEN, K.S.; RUN-CHU, L. Organic esters of plasticizers affecting the water absorption adhesive property, glass transition temperature and plasticizer permanence of Eudragit acrylic films. **Journal of Controlled Release**, v. 68, p. 343-350, 2000.
- LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 12, p. 1348-1368, 2009.
- LIU, X. et al. Morphology and Phase Composition of Gelatin-Starch Blends. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 32, n. 1, p. 108-114, 2014.
- LOPES, J. et al. Potato peel phenolics as additives for developing active starch-based films with potential to pack smoked fish fillets. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 28, n. 100644, 2021.
- LÓPEZ, O. V.; VERSINO, F.; VILLAR, M. A.; GARCÍA, M. A. Agro-industrial residue from starch extraction of *Pachyrhizus ahipa* as filler of thermoplastic corn starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 324-332, 2015.
- LUCENA, C. A. A. et al. Desenvolvimento de biofilmes à base de xilana/gelatina para produção de embalagens biodegradáveis. **Polímeros**, n. 27, p. 35-41, 2017.
- LUCHESE, C. L. et al. Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-based films. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 46564, 2018.
- MACHADO, B. A. S. et al. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.
- MACIEL, V. B. V.; FRANCO, T. T.; YOSHIDA, C. M. P. Sistemas Inteligentes de Embalagens Utilizando Filmes de Quitosana como Indicador Colorimétrico de Temperatura. **Polímeros**, v. 22, n. 4, p. 318-324, 2012.
- MAHECHA, M. M. A. **Elaboração e caracterização de biofilmes de farinha de biri (Canna indica L.)**, 2009, 182 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2009.
- MAJID, I.; THAKUR, M.; NANDA, V. Biodegradable Packaging Materials. In: **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. 2018. doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.10356-x.
- MALI, S. et al. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch biofilms. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 129-135. 2004.
- MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283–289, 2005.

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

MARTUCCI, J. F.; RUSECKAITE R. A. Tensile Properties, Barrier Properties, and Biodegradation in Soil of Compression—Molded Gelatin-Dialdehyde Starch Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 2166–2178, 2009.

MATHEW A. P.; DUFRESNE, A. Morphological Investigation of Nanocomposites from Sorbitol Plasticized Starch and Tunicin Whiskers. **Biomacromolecules**, v. 3, p. 609-617, 2002.

MATTA Jr., M. D. et al. Propriedades de Barreira e Solubilidade de Filmes de Amido de Ervilha Associado com Goma Xantana e Glicerol. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 67-72, 2011.

McCORMICK, R. Exploiting the Novel Properties of Pectin and Gelatin Gels. **Prepared Foods**, v. 5, p. 204-205, 1987.

McWILLIAMS, M. Foods-Experimental Perspectives. 4^a ed. **Englewood Cliffs**. New Jersey, USA. 2001.

MENDÉZ, M. A. A. et al. Application of Differential Scanning Calorimetry to Evaluate Thermal Properties and Study of Microstructure of Biodegradable Films. **Int. J. Thermophys**, v. 31, p. 595-600, 2010.

MOHANTY, A. K. et al. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. **Boca Raton: Taylor & Francis**, 2005.

MOORE, G. R. P. et al. Obtenção de Biofilmes a partir de Queratina de Penas de Frango. **Revista Matéria**, v. 10, n. 1, p. 8-13, 2005.

MORAES, G. S. Desenvolvimento de tubos bioabsorvíveis de gelatina/quitosana, 2018, 73 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2018.

MORAES, I. C. et al. Influência do grau de hidrólise do poli(vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli(vinil álcool) plastificados com glicerol. **Ciência e Tecnologia Alimentaria**, v. 28, n. 3, p. 738-745, 2008.

MORAES, J. O. **Produção e caracterização de filmes de amido-glicerol-fibras de celulose elaborados por Tape-Casting**. 2013. 175 p. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MÜLLER C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films, **Food Hydrocolloids**, v 23, p. 1328-1333, 2009.

MUSCAT, D. et al. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 02, p. 189-201, 2012.

NUNES, Y. L. **Preparação e caracterização de bioblendas poliméricas a partir de gelatina bovina e de tilápia com amido de milho**, 2014, 113 p. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

NUR HAZIRAH, M. A. S. P.; ISA, M. I. N.; SARBON, N. M. Effect of xanthan gum on the physical and mechanical properties of gelatin-carboxymethyl cellulose film blends, **Food Packaging Shelf Life**, v. 9, p. 55–63, 2016.

OMER, A. M. Energy, environment and sustainable development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.12, p. 2265-3000, 2008.

OTHMAN, S. H. et al. Water sorption and water permeability properties of edible film made from potato peel waste. **Food Science and Technology**, v. 37, p. 63–70, 2017.

PAGLIONE, I. S. et al. Efeito do glicerol como plastificante nas propriedades funcionais de filmes de proteína de soja e óleo essencial de orégano. **Segurança alimentar e nutricional**, v. 26, p. 1-8, 2019.

PAUL, D. R.; BARLOW, J. W.; KESKKULA, H. Polymer blends. In: Encyclopedia of polymer Science and engineering. 2 ed. Universidade de Texas, John Wiley & Sons, v. 12, p.399-461, 1988.

PELEG, M. An Empirical Model for the Prediction. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1216–1217, 1988.

PERITO, E. D. **Estudo de plastificantes alternativos ao Dióctilftalato (dop) para um composto de poli(cloreto de vinila) (pvc)**, 2011, 76 p. Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

PETRIKOSKI, A. P. **Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia**. 2013, 130 p. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2013.

PICCHIO, M. L. et al. Food Hydrocolloids Casein films crosslinked by tannic acid for food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 424–434, 2018.

POPPE, J. Gelatine, In: **Thickening and gelling agents for food**, N.Y., Ed. Alan Imeson, Blackie Academic & Professional, Ch. 7, p 144-168, 1987.

PUSCASELU, R.; AMARIEI, S. Application of Biopolymers in Designing Completely Soluble Materials For Food Product Packaging. **Journal of Applied Packaging Research**, p. 1-9, 2018.

QUADROS, D. A. et al. Composição Química de tubérculos de batata para processamento, cultivados sob diferentes doses e fontes de potássio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, p. 316-323, 2009.

RAGUSA, A. et al. Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. **Environment International**, v. 146, p. 1-8, 2021.

RAZZA, F.; INNOCENTI, F. D. Bioplastics from renewable resources: the benefits of biodegradability. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 7, p. 301-309, 2012.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 8, 2005.

RIGO, L. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis**. 2006, 130 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2006.

ROCHA, G. et al. Filmes Compostos Biodegradáveis a Base de Amido de Mandioca e Proteína de Soja. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 587-595, 2014.

SANTOS, A. R.; WADA, M. L. F. Polímeros biorreabsorvíveis como substrato para cultura de células e engenharia tecidual. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 308, 2007.

SCOTT, G. Mechanisms of polymer degradation and stabilisation. London; New York, NY, USA: Elsevier Applied Science; Sole distributor in the USA, **Elsevier Science Pub. Co.**, 1990.

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

SHI, C.; TAO, F.; CUI, Y. New starch ester/gelatin based films: Developed and physicochemical characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 863-871, 2018.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.

SHIN, F. F. Edible Films from rice protein concentrate and pullulan. **Cereal Chemistry**, v. 73, n. 3, p. 406-409, 1996.

SILVA, W. A. et al. Determinação da cor, imagem superficial topográfica e ângulo de contato de biofilmes de diferentes fontes de amido. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 1, p. 154-163, 2007.

SILVA, G. G. D. et al. Biodegradable Films Based on Blends of Gelatin and Poly (Vinyl Alcohol): Effect of PVA Type or Concentration on Some Physical Properties of Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v.16, p. 276–285, 2008.

SILVA, M. C. C.; FONTES, P. C. R.; MIRANDA, G. V. Índice SPAD e produção de batata, em duas épocas de plantio, em função de doses de nitrogênio. **Horticultura Brasileira**, v. 27, n. 1, p. 017-022, 2009.

SILVA, O. A. et al. Synthesis and characterization of a low solubility edible film based on native cassava starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 128, p. 290–296, 2019.

SOARES, I. F. O. et al. Síntese e caracterização de biofilme de amido plastificado com glicerol ou triacetina. **Foco**, v. 5, n. 7, p. 79-98, 2014.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 6, p. 1251-1259, 2000.

SOBRAL, P. J. A.; HABITANTE, A. M. Q. B. Phase transitions of pigskin gelatin. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 377-382, 2001.

SOBRAL, P. et al. Films Based on Biopolymer from Conventional and Non – Conventional Sources. **Food Engineering: Integrated Approaches**, p. 193-223, 2008.

SOBRAL, P. J. A. et al. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 423-432, 2001.

SOLIMAN, E. A.; FURUTA, M. Influence of Phase Behavior and Miscibility on Mechanical, Thermal and Micro-Structure of Soluble Starch-Gelatin Thermoplastic Biodegradable Blend Films. **Food and Nutrition Sciences**, v. 5, p. 1040-1055, 2014.

SONG, F. et al. Biodegradable soy protein isolate-based materials: A review. **Biomacromolecules**, 2011.

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.

SU, R. et al. Phase Behavior and Properties of Polyvinyl Alcohol/Gelatin Blends with Novel pH-Dependence. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 47, p. 239–247, 2008.

TALJA, R. A. et al. 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.

TAWALI, M. A.; OMER, H. A. A.; Gad, S. M. Partial replacing of concentrate feed mixture by potato processing waste in sheep rations. *American–Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*, v. 4, n. 2, p. 156–164, 2008.

THIRÉ, R. M. S. M.; SIMÃO, R. A.; ANDRADE, C. T. High resolution imaging of the microstructure of maize starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 54, n. 2, p. 149-158, 2003.

THIRÉ, R. M. S. M. et al. Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido por meio de Polimerização por Plasma. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 1, p. 57-62, 2004.

THOMAZINE, M.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. *Journal of Food Science*, v. 70, n. 3, p.172-176, 2005.

TONGDEESOONTORN, W. et al. Mechanical and Physical Properties of Cassava Starch-Gelatin Composite Films. *International Journal of Polymeric Materials*, v. 61, p. 778-792, 2012.

UTRACKI, L. A. **Polymer blends handbook** P.O. Box 17, 3300 AA Dordrecht, The Netherlands.: Kluwer Academic Publishers, 2002.

VAN SOEST, 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.

VEIS, A. *The Macromolecular Chemistry of Gelatin*, New York, NY: **Academic Press**, Inc., 1964.

VICENTINI, N. M. et al. Prediction of Cassava Starch Edible Film Properties by Chemometric Analysis of Infrared Spectra. *Spectroscopy Letters*, v. 38, n. 6, p.749-767, 2005.

VILLADIEGO A. M. D. et al. Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios. *Ceres*, v. 52, n. 300, p. 221-244, 2005.

WANG, X.; YANG, K.; WANG, Y. Properties of starch blends with biodegradable polymers, *Journal of Macromolecular Science, Polymers Reviews*, v. 43, n 3, p. 385-409, 2003.

- WANG, C. et al. Granular size of potato starch affects structural properties, octenyl succinic anhydride modification and flowability. **Food Chemistry**, v. 212, p. 453–459, 2016.
- WERTZ, D. H.; SCHERAGA, H. Influence of water on protein structure. An analysis of the preferences of amino acid residues for the inside or outside and for specific conformations in a protein molecule. **Journal of Biological Macromolecules**, v. 11, n. 1, p. 9-15, 1978.
- WHITE, J. L.; MIN, K. Development of polymer blend phase morphology during processing. **Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia**, v. 16, n. 1, p. 19-39, 1988.
- WU, Q.; ZHANG, L. Properties and Structure of Soy Protein Isolate - Ethylene Glycol Sheets Obtained by Compression Molding. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 1879–1883, 2001.
- WU, Y. et al. Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 299–304, 2009.
- WURZBURG, O. B. Modified starches: properties and uses. **Boca Raton: CRC Press**, p. 41-53, 1986.
- WREGE, M. S. et al. Atlas climático da região Sul do Brasil: Estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. **Embrapa**, Brasília, 2012.
- YAN, M. et al. Physicochemical properties of gelatin gels from walleye pollock (*Theragra chalcogramma*) skin cross-linked by gallic acid and rutin. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 5, p. 907-914, 2011.
- 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.
- YE, A. Complexation between milk proteins and polysaccharides via electrostatic interaction: principles and applications - a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 43, p. 406-415, 2008.
- YU, L.; CHEN, L. Polymeric Materials from Renewable Resources. In: (Ed.). **Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources**: John Wiley & Sons, Inc., 2008. p.1-15. ISBN 9780470391501.
- ZANELA, J. et al. Laminados biodegradáveis de blendas de amido de mandioca e poli(vinil álcool): efeito da formulação sobre a cor e opacidade. **Polímeros**, v. 25, n. 3, p. 326-329, 2015.
- ZANON, L. G. **Filmes biodegradáveis de Zeína e Poli (álcool vinílico) utilizando ácido cítrico como compatibilizante**. 2016, 62 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016.
- ZAVAREZE, E. R. et al. Development of oxidised and heat–moisture treated potato starch film. **Food Chemistry**, v. 132, p. 344-350, 2012.

ZHANG, S. D. et al. High Carbonyl Content Oxidized Starch Prepared by Hydrogen Peroxide and Its Thermoplastic Application. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 646-655, 2009.

ZHANG, N. et al. Developing gelatin–starch blends for use as capsule materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 455– 461, 2013.

ZHONG, Q. P.; XIA, W. S. Physicochemical Properties of Edible and Preservative Films from Chitosan/Cassava Starch/Gelatin Blend Plasticized with Glycerol. **Food Technology and Biotechnology**, v. 46, n. 3, p. 262–269, 2008.

ZHOU X. et al. Biodegradable sandwich-architected films derived from pea starch and polylactic acid with enhanced shelf-life for fruit preservation. **Carbohydrate Polymers**, v. 251, n. 117117, 2021.