

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
DOUTORADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

FERNANDA GABRIELA HENNING

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE TRIGO MOURISCO (*Fagopyrum
esculentum*): PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO UTILIZANDO A TÉCNICA DE
CASTING COM ADIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS.**

PONTA GROSSA

2024

FERNANDA GABRIELA HENNING

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE TRIGO MOURISCO (*Fagopyrum
esculentum*): PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO UTILIZANDO A TÉCNICA DE
CASTING COM ADIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS.**

Tese de Doutorado apresentada como requisito para obtenção do Título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos, do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda.

PONTA GROSSA

2024

H517 Henning, Fernanda Gabriela
Filmes biodegradáveis de amido de trigo mourisco (*Fagopyrum esculentum*) : produção e caracterização utilizando a técnica de *Casting* com adição de ácidos orgânicos / Fernanda Gabriela Henning. Ponta Grossa, 2024.
83 f.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Área de Concentração: Ciências e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda.

1. Esterificação policarboxílica. 2. Ligações cruzadas. 3. Embalagem - alimentos. 4. Trigo sarraceno. I. Lacerda, Luiz Gustavo. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ciências e Tecnologia de Alimentos. III.T.

CDD: 664

TERMO DE APROVAÇÃO

FERNANDA GABRIELA HENNING

"Filmes biodegradáveis de amido de trigo mourisco (*Fagopyrum esculentum*): produção e caracterização utilizando a técnica de Casting com adição de ácidos orgânicos".

Tese aprovada como requisito para obtenção do grau de Doutor(a) no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda - UEPG-PR



Documento assinado digitalmente

LUIZ GUSTAVO LACERDA

Data: 26/08/2024 11:15:29 -0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda - UEPG-PR - Presidente



Documento assinado digitalmente

MARIA GIOVANA BINDER PAGNONCELLI

Data: 26/08/2024 11:12:08 -0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Maria Giovana Binder Pagnoncelli - UTFPR-PR - Membro Titular Externo



Documento assinado digitalmente

GUSTAVO HENRIQUE COUTO

Data: 26/08/2024 12:05:04 -0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Gustavo Henrique Couto - UTFPR-PR - Membro Titular Externo



Documento assinado digitalmente

IVO MOTTIN DEMIATE

Data: 26/08/2024 13:43:23 -0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate - UEPG-PR - Membro Titular Interno



Documento assinado digitalmente

RENATA DINNIES SANTOS SALEM

Data: 26/08/2024 14:16:02 -0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Renata Dinnies Santos Salem - UEPG-PR - Membro Titular Interno

Ponta Grossa, 28 de agosto de 2024.

*Dedico este trabalho a minha tia, Silvia
Riesenberg (in memoriam), que cheia de
orgulho me viu entrar na carreira científica,
e de cima torceu pelas minhas conquistas.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força para permitir conduzir este trabalho em meio a tantas outras funções e circunstâncias.

A minha família: Vilma, Oilson e Marcelo Henning e Suzelly Ribaski, pelo incentivo incessável aos estudos, por acreditarem em minha capacidade e vibrarem a cada conquista.

Ao Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda pela amizade, confiança, oportunidade e direcionamento.

Ao Prof. Dr. Ivo Demiate e a Prof. ^a Dra. Renata Dinnies Salem pelo direcionamento do trabalho.

A minha amiga Fernanda Barbosa dos Santos, que me auxiliou nas etapas preliminares do projeto e que sempre me deu força nos momentos difíceis.

A Elisete Ziomek pelo auxílio em análises mecânicas de embalagens.

A Vanessa Soltes Almeida, Luane Maior e Vanessa Chagury pelo auxílio nas análises de caracterização do amido e desenvolvimento de filmes.

Ao CLAB-MU pelas análises de caracterização de amido e filmes biodegradáveis.

A Mondelez International, e a Silvana Clara de Freitas pelo apoio e confiança.

Aos colegas do Grupo Boticário pelo incentivo.

*“And all the lives we ever lived and all the
lives to be are full of trees and changing leaves.”*

Virginia Woolf

RESUMO

Os materiais de embalagem são cruciais para garantir a segurança e qualidade dos alimentos ao longo da vida de prateleira. Plásticos e filmes flexíveis à base de petróleo representam a grande maioria das embalagens comercializadas, entretanto o seu amplo uso reúne desvantagens relevantes para o meio ambiente. O interesse da indústria por filmes biodegradáveis vem aumentando em um contexto em que a crescente preocupação com o descarte de plásticos no meio ambiente tem direcionado a decisão dos consumidores. O capítulo I destaca o estudo e aplicação de filmes biodegradáveis de amido de fontes não convencionais no contexto de alimentos, onde tem se destacado como uma opção que se encaixa nos modelos de descarte de resíduos convencionais, ao mesmo tempo que visa agregar valor a cultivos subutilizados. O estudo de fontes não convencionais de amido para produção de filmes comestíveis é uma tendência constante na área da ciência e tecnologia de alimentos assim como estudos para melhorar as propriedades mecânicas e a sensibilidade à água para se aproximar da eficiência dos plásticos sintéticos. O objetivo do capítulo II foi investigar a influência da incorporação de ácidos orgânicos (cítrico, málico e tartárico) em filmes de amido de trigo mourisco (uma fonte não convencional) obtidos por *casting*. O amido de trigo mourisco foi extraído por metodologia alcalina e os efeitos de diferentes ácidos e concentrações nas propriedades dos filmes foi avaliado. Os filmes obtidos foram caracterizados por suas propriedades mecânicas e de resistência à umidade, permeabilidade ao vapor de água (WVP), bem como resistência térmica por meio da análise termogravimétrica (TG), morfologia através da microscopia eletrônica de varredura com fonte por emissão de campo (FEG-SEM) e propriedades químicas através da espectroscopia no infravermelho (FTIR). A incorporação de ácidos orgânicos resultou na redução da umidade (até 21 %), WVP (até 2 vezes) e aumento da estabilidade térmica, sugerindo a ocorrência de reações de ligações cruzadas com esterificação policarboxílica. Dos ácidos orgânicos estudados, os filmes preparados com ácido tartárico e ácido cítrico resultaram em melhoras na resistência mecânica e à água, enquanto o ácido málico em geral forneceu filmes com propriedades mecânicas e homogeneidade de superfície pouco desejadas, especialmente em concentrações mais altas, provavelmente devido a sua característica de promover interações intramoleculares. Os filmes de amido de trigo mourisco com ácido tartárico apresentaram melhoras significativas em WVP e na estabilidade térmica, mantendo a resistência mecânica e com maior alongamento, quando comparados aos filmes sem ácidos orgânicos. Com base nos resultados deste estudo, a incorporação de ácido tartárico em filmes de amido de trigo mourisco demonstrou ter potencial de aplicação, especialmente em situações em que o produto deve ser protegido da umidade do ambiente, mas com dissolução na aplicação final (ou seja, filmes comestíveis ou produtos a serem dissolvidos em água). Por outro lado, a incorporação de ácido cítrico formou um filme com propriedades intermediárias e melhoradas em comparação aos filmes sem ácidos orgânicos. O amido de trigo mourisco é uma fonte pouco estudada para fins de produção de filme, e até o momento não foram identificados estudos publicados referentes a sua interação com diferentes ácidos orgânicos, sendo esta a base do ineditismo desta tese.

Palavras-chave: esterificação policarboxílica, ligações cruzadas, embalagem para alimentos, trigo sarraceno.

ABSTRACT

Packaging materials are crucial to ensure the safety and quality of food throughout its shelf life. Petroleum-based plastics and flexible films represent the vast majority of packaging sold; however, their widespread use has significant disadvantages for the environment. The industry's interest in biodegradable films has been increasing in a context in which there is a growing concern about the disposal of plastics in the environment. Chapter I highlights the study and application of biodegradable starch films from non-conventional sources in the context of food, where it has stood out as an option that fits into conventional waste disposal models while aiming to add value to underutilized crops. The study of non-conventional sources of starch for the production of edible films is a constant trend in the area of food science and technology, as well as studies to improve mechanical properties and sensitivity to water, in order to close the gap to synthetic plastics efficiency. The objective of chapter II was to investigate the influence of the incorporation of organic acids (citric, malic, and tartaric) in buckwheat starch films obtained by casting. Buckwheat starch was extracted using alkaline methodology and the impact of different acids and concentrations on film properties was evaluated. The films obtained were characterized by their mechanical properties and moisture resistance, water vapor permeability (WVP), as well as thermogravimetric analysis (TG), field emission source scanning electron microscopy (FEG-SEM) and infrared spectroscopy (FTIR). The incorporation of organic acids resulted in reduced moisture content (up to 21%), WVP (up to 2 times) and increased thermal stability, suggesting the occurrence of crosslinking reactions with polycarboxylic esterification. From the organic acids studied, films prepared with tartaric acid and citric acid resulted in improvements in mechanical and water resistance, while malic acid in general provided films with undesirable mechanical properties and surface homogeneity - especially at higher concentrations - probably due to its characteristic to promote the intramolecular interactions. Buckwheat starch films with tartaric acid showed significant improvements in WVP and thermal stability, maintaining mechanical resistance and with greater elongation when compared to films without organic acids. Based on the results of this study, the incorporation of tartaric acid into buckwheat starch films has demonstrated application potential, especially in situations where the product needs to be protected from environment humidity, but with high dissolution upon final application (i.e. edible films or products to be dissolved in water). On the other hand, the incorporation of citric acid formed a film with intermediate and improved properties compared to films without organic acids. A few studies applying buckwheat starch as a source for film production are found in literature, and to date no published studies have been identified regarding its interaction with different organic acids, therefore the novelty of this thesis.

Keywords: Polycarboxylic esterification, crosslinking, food packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 -	Resumo dos efeitos da fonte de amido, origem botânica e ambiente nas características de filmes à base de amido	23
Figura 2.1 -	Resultados gráficos dos testes de umidade, permeabilidade solubilidade.....	68
Figura 2.2 -	Resultados gráficos dos testes mecânicos.....	71
Figura 2.3 -	Espectros ATR-FTIR de filmes de amido de trigo mourisco (a) sem ácidos orgânicos e com adição de ácidos orgânicos: (b) TA12, (c) TA8.5, (d) TA5, (e) MA12, (f) MA8.5, (g) MA5, (h) CA12, (i) CA8.5 e (j) CA5	74
Figura 2.4 -	Curvas termogravimétricas dos filmes de amido de trigo mourisco...	76
Figura 2.5 -	Micrografia de superfície (10000 X) dos filmes de amido de trigo mourisco (a) sem ácidos orgânicos e com adição de ácidos orgânicos: (b) CA5, (c) CA8.5, (d) CA12, (e) MA5, (f) MA8.5, (g) MA12, (h) TA5, (i) TA8.5 e (j) TA12	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 -	Propriedades mecânicas e relacionadas à água de estudos recentes com fontes não-convencionais de amido para filmes biodegradáveis.....	25
Tabela 1.2 -	Resultados de FTIR para estudos recentes com o uso de amido não-convencional para filmes biodegradáveis.....	31
Tabela 1.3 -	Estudos recentes da aplicação de filme de amido de fonte não convencional em alimentos.....	43
Tabela 2.1 -	Planejamento experimental.....	62
Tabela 2.2 -	Resultados de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água para filmes de amido de trigo mourisco.....	69
Tabela 2.3 -	Propriedades mecânicas dos filmes.....	70
Tabela 2.4 -	Resultados termogravimétricos para filmes de amido de trigo mourisco com e sem ácidos orgânicos.....	75

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AE	Amido de ervilha
ATR-FTIR	Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada
CBEO	Óleo essencial de cravo
CFU	Unidades formadoras de colônia
EB	Alongamento na ruptura
FEG-MEV	Microscopia eletrônica de varredura com fonte por emissão de campo
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
OMPS	Extrato de ervilha modificado com anidrido de octenilsuccínico
OSAM	Anidrido octenilsuccínico
PE	Polietileno
PLA	Ácido poliláctico
POV	Valor de peróxido
SAF	Filmes estruturados como sanduíche
TG	Análise termogravimétrica
TS	Resistência à tração
UR	Umidade relativa
WVP	Permeabilidade ao vapor de água
WVTR	Taxa de transmissão de vapor de água
YM	Módulo de Young

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
OBJETIVOS	15
CAPÍTULO 1 – FILMES BIODEGRADÁVEIS DE FONTES NÃO CONVENCIONAIS DE AMIDO: UMA REVISÃO COM FOCO NA CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES RECENTES EM ALIMENTOS	16
1.1 INTRODUÇÃO	17
1.2 COMPOSIÇÃO DE FILMES DE AMIDO	18
1.2.1 Amido	18
1.2.2 Filmes de Amido	19
1.3 FILMES DE FONTES NÃO CONVENCIONAIS DE AMIDO	21
1.3.1 Fontes Convencionais de Amido	21
1.3.2 Fontes Não Convencionais de Amido	22
1.4 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE FONTES NÃO CONVENCIONAIS DE AMIDO	24
1.4.1 Propriedades Mecânicas	35
1.4.1.1 Resistência à tração (TS)	35
1.4.1.2 Alongamento na ruptura (EB)	36
1.4.2 Propriedades Relacionadas a Água	37
1.4.2.1 Solubilidade em água (WS)	37
1.4.2.2 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)	39
1.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	41
1.5 APLICAÇÕES	42
1.6 CONCLUSÃO	48
REFERÊNCIAS	49
CAPÍTULO 2 – EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS COMO ADITIVOS EM FILMES DE AMIDO DE TRIGO MOURISCO PRODUZIDOS POR CASTING	57
2.1 INTRODUÇÃO	58

2.2	MATERIAIS E MÉTODOS	59
2.2.1	Materiais	59
2.2.2	Extração do Amido	60
2.2.3	Preparo dos Filmes	60
2.2.4	Caracterização do Amido	61
2.2.5	Caracterização dos Filmes	62
2.2.5.1	Umidade e solubilidade	62
2.2.5.2.	Permeabilidade ao vapor de água	62
2.2.5.3	Propriedades mecânicas	62
2.2.5.4	Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR)	63
2.2.5.5	Análise termogravimétrica (TG)	63
2.2.5.6	Análise morfológica	63
2.2.5.7	Análise estatística	63
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
2.3.1	Propriedades do Amido	64
2.3.2	Caracterização dos Filmes	64
2.3.2.1	Umidade e solubilidade	64
2.3.2.2	Permeabilidade ao vapor de água	65
2.3.2.3	Propriedades mecânicas	68
2.3.2.4	Espectroscopia ATR-FTIR	72
2.3.2.5	Análise termogravimétrica (TG)	74
2.3.2.6	Análise morfológica	77
2.4	CONCLUSÃO	78
	REFERÊNCIAS	79
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	83

INTRODUÇÃO

Os materiais de embalagem são cruciais para garantir a segurança e qualidade dos alimentos ao longo da vida de prateleira. Plásticos e filmes flexíveis à base de petróleo representam a grande maioria das embalagens comercializadas globalmente pois possuem boas propriedades de processamento, boa barreira ao vapor d'água, transparência e baixo custo. Entretanto o seu amplo uso reúne desvantagens relevantes para o meio ambiente (Mukurumbira; Mellen; Amonsou, 2017; Hasan *et al.*, 2020a), como emissão de CO₂ e acúmulo ao longo prazo, uma vez que o processo de reciclagem de embalagens sintéticas ainda apresenta desafios (Nawab *et al.*, 2017b).

O interesse da indústria por filmes biodegradáveis vem aumentando em um contexto em que a crescente preocupação com o descarte de plásticos no meio ambiente tem direcionado a decisão dos consumidores. Filmes biodegradáveis de amido têm se destacado como uma opção que se encaixa nos modelos de descarte de resíduos convencionais (Guillard *et al.*, 2018), porém podem apresentar desvantagens, como a baixa resistência mecânica e alta permeabilidade à água. Modificações físicas e químicas, na última se destacando o *crosslinking* ou ligações cruzadas, assim como combinações com outros polímeros e tecnologia de nanopartículas, têm sido amplamente estudadas para mitigar estes problemas. Dentre as fontes de amido, grande destaque tem sido dado as fontes não convencionais, buscando novas propriedades, reaproveitamento de resíduos vegetais, sustentabilidade e aplicação de tecnologia para espécies vegetais subutilizadas como forma de aumentar a diversificação dos recursos agrícolas (Falguera *et al.*, 2011; Gutiérrez *et al.*, 2018; Lalnunthari *et al.*, 2019).

Dentro do contexto de fontes botânicas alternativas, o presente estudo busca o desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido de trigo mourisco, também conhecido como trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum*), fonte botânica pouco estudada para a aplicação de filmes. O trigo mourisco (*Fagopyrum esculentum*) é uma erva dicotiledônea, pertencente à família Polygonaceae e gênero *Fagopyrum*. É um pseudocereal originário da China, e produzido principalmente na China, Rússia, França, Ucrânia e Polônia (Suvorova; Zhou, 2018; Sinkovič; Sinkovič; Meglič, 2021). Seu cultivo é considerado ecológico, por ser facilmente adaptável, reduzindo a necessidade de uso de agrotóxicos (Wronkowska; Haros, 2014). Apesar de por muitos anos ser notado um declínio no consumo e produção deste vegetal, seu consumo tem aumentado por ser considerado um aliado a uma dieta balanceada uma vez que possui alto teor de proteínas (alto teor de lisina e albumina), carboidratos (amido), minerais e fibras, além de conter flavonóides como a quercitina e a rutina. O amido de trigo mourisco é reconhecido por

estar entre as fontes de amido com maior teor de amilose, juntamente com trigo (28-33%) e milho (28-32%) (Nordin *et al.*, 2020)

Foi utilizada a técnica de casting com a adição ácidos orgânicos para a obtenção de filmes biodegradáveis de propriedades melhoradas, uma vez que ácidos orgânicos promovem esterificação policarboxílica com as cadeias de amido. Foram realizados testes para a caracterização estrutural, morfológica, mecânica e de permeabilidade destes materiais visando a identificação do filme de melhor potencial tecnológico, tendo como objetivo a aplicação na indústria de alimentos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Produzir filmes biodegradáveis de amido de trigo mourisco com adição de ácidos orgânicos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair e caracterizar o amido de trigo mourisco com relação às suas propriedades físico-químicas;
- Produzir filmes de amido de trigo mourisco pela técnica de *casting*, adicionando ácidos orgânicos (ácidos cítrico, tartárico e málico);
- Caracterizar os diferentes filmes produzidos com relação às suas propriedades mecânicas, permeabilidade, físico-químicas, térmicas, estruturais e morfológicas;
- Identificar as diferenças entre os filmes produzidos com ácidos cítrico, málico e tartárico, em diferentes concentrações, e comparar resultados com os filmes de amido de trigo mourisco (sem ácidos orgânicos).

CAPÍTULO 1

FILMES BIODEGRADÁVEIS DE FONTES NÃO CONVENCIONAIS DE AMIDO: UMA REVISÃO COM FOCO NA CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES RECENTES EM ALIMENTOS

O conteúdo deste capítulo foi publicado na revista Carbohydrate Polymers Technologies and Applications
(10.1016/j.carpta.2021.100157)

RESUMO

O aumento do consumo e descarte incorreto de plásticos não biodegradáveis é cada vez mais preocupante. A busca por plásticos biodegradáveis tem crescido, sendo os filmes de amido uma opção atraente devido ao seu custo relativamente baixo e abundância. Estudos de fontes não convencionais de amido têm o potencial de descobrir novas propriedades e alternativas para diversificar os recursos agrícolas utilizados para a produção de bioplásticos. Esta revisão discute avanços recentes em relação ao desenvolvimento e aplicação de fontes não convencionais de amido utilizadas em filmes produzidos por *casting* para aplicações em embalagens de alimentos. Dados sobre sensibilidade à umidade e propriedades mecânicas e estruturais, bem como as principais descobertas de estudos com aplicação em alimentos são discutidos. Os resultados demonstram que os filmes de amido derivados de fontes não convencionais (quando a composição e as condições de produção são otimizadas) podem alcançar propriedades semelhantes e até melhoradas em comparação com o amido convencional. As tendências incluem o estudo de novas fontes de amido, com ênfase em propriedades aprimoradas, produções em escala piloto e industrial e aplicações em alimentos.

Palavras-chave: FTIR, propriedades mecânicas, permeabilidade, prazo de validade, *solvent casting*.

ABSTRACT

The increased consumption and incorrect discharge of non-biodegradable plastics is increasingly concerning. The search for biodegradable plastics has grown, with starch films being an attractive option due to their relatively low cost and abundance. Studies of non-conventional starch sources have the potential to discover novel properties and alternatives to

diversify agricultural resources used to produce bioplastics. This review discusses recent advances in relation to the development and application of non-conventional starch sources used in films produced by casting for food packaging applications. Data regarding moisture sensitivity, mechanical and structural properties, and the key findings of applied food studies, are discussed. The results demonstrate that starch films derived from non-conventional sources (when composition and production conditions are optimized) can achieve similar and even improved properties compared to conventional starch. Trends include studying new starch sources, emphasizing improved properties, industrial scale-up, and food applications.

Keywords: FTIR, mechanical properties, permeability, shelf life, solvent casting.

1.1 INTRODUÇÃO

Os materiais que compõe a embalagem são cruciais para garantir a segurança e a qualidade dos alimentos durante o prazo de validade. Plásticos e materiais à base de petróleo representam a grande maioria das embalagens comercializadas globalmente. Estes têm boas propriedades de processamento, juntamente com outros fatores positivos, como propriedades desejáveis de barreira ao vapor d'água, transparência e baixo custo. No entanto, o uso desses materiais resulta em consequências ambientais negativas (Mukurumbira; Mellem; Amonsou, 2017; Hasan *et al.*, 2020a), como emissões de CO₂ e acúmulo em longo prazo, uma vez que existem dificuldades associadas à reciclagem deste tipo de embalagens (Nawab *et al.*, 2017b).

De acordo com a Organização Europeia de Bioplásticos (2020), apenas 1% das 368 milhões de toneladas de plástico produzidas globalmente anualmente são bioplásticos, dos quais 18,7% são materiais à base de amido, que são predominantemente aplicados em embalagens flexíveis e bens de consumo. Espera-se um crescimento de 36% na produção mundial de bioplásticos até 2025. No entanto, estudos sobre o potencial tecnológico de fontes alternativas de amido podem fornecer uma alternativa às principais fontes tradicionais de amido (Menzel *et al.*, 2020). O interesse industrial por filmes biodegradáveis vem crescendo devido à preocupação dos consumidores quanto ao descarte do plástico no meio ambiente: a capacidade de modular fatores-chave na deterioração dos alimentos, como oxigênio, água e dióxido de carbono, juntamente com a possibilidade de combinar biomoléculas antimicrobianas e funcionais, criou múltiplas possibilidades em relação às soluções de tecnologia de filmes para a indústria de alimentos (Haghighi *et al.*, 2020; Romero-Bastida *et al.*, 2005). Filmes biodegradáveis e comestíveis podem ser produzidos a partir de lipídios, proteínas,

polissacarídeos e amido. O amido é amplamente utilizado devido às suas ótimas propriedades de formação de filme, propriedades organolépticas neutras, custo relativamente baixo e abundância (Requena; Vargas; Chiralt, 2018; Sudheesh *et al.*, 2020; Valencia-Sullca *et al.*, 2018). Os filmes biodegradáveis são bioassimilados ou mineralizados no meio ambiente por meio de um processo no qual as cadeias poliméricas são quebradas em fragmentos menores de monômeros ou dímeros, o que leva à decomposição (Zoungranan *et al.*, 2020).

Os pesquisadores têm estudado o potencial de fontes de amido não convencionais para a produção de filmes biodegradáveis à base de amido. Alguns destes estudos centram-se em questões como a procura de novas propriedades, a reutilização de resíduos vegetais e a aplicação sustentável e tecnológica de espécies vegetais subaproveitadas como forma de aumentar a diversificação dos recursos agrícolas (Falguera *et al.*, 2011; Gutiérrez *et al.*, 2018; Lalnunthari *et al.*, 2019). Diferentemente dos amidos convencionais – amplamente produzidos em todo o mundo – as fontes botânicas não convencionais são geralmente consumidas como alimento básico por populações locais e culturas indígenas nas áreas rurais de países emergentes, onde a dieta é rica em vegetais e a produção agrícola familiar é comum (Costa *et al.*, 2020; Galindez *et al.*, 2019; Tapia *et al.*, 2012).

Portanto, o objetivo deste estudo foi fornecer uma revisão da literatura de estudos recentes sobre o uso de amido não convencional para a produção de filmes biodegradáveis por *casting* (principal tecnologia em escala de laboratório para o desenvolvimento de novos filmes). Além disso, esta revisão se concentra na caracterização das propriedades dos filmes de amido, como mecânica (resistência à tração e alongamento na ruptura), sensibilidade à água (solubilidade e permeabilidade ao vapor de água) e estrutural (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier – FTIR), bem como sua aplicação como embalagens de alimentos.

1.2 COMPOSIÇÃO DE FILMES DE AMIDO

1.2.1 Amido

O amido é um polissacarídeo de fonte vegetal que é encontrado nas folhas e nos tecidos de armazenamento de energia. Nos cereais, é armazenado principalmente no endosperma dentro dos amiloplastos e está presente nas raízes tuberosas. Diferentes fontes de amido, bem como estágios de desenvolvimento, levarão a formatos, tamanhos e composições variadas de grânulos (Tagliapietra *et al.*, 2021; Zabot *et al.*, 2019).

O amido é composto principalmente por dois polissacarídeos, amilopectina e amilose, ambos compostos por α -D-glicose conectados por ligações glicosídicas α -(1 $\rightarrow$ 4). A amilopectina é largamente ramificada, com o lado redutor conectado por ligações α -(1 $\rightarrow$ 6), representando 70-80% do amido. Embora a amilose possa ocasionalmente apresentar ramificações, ela é predominantemente um polímero linear, é ligeiramente solúvel em água e está disposta em estrutura helicoidal nos grânulos de amido; na maioria dos casos representa 20 a 25% da composição do amido (Eliasson, 2004; Li; Gilbert, 2018; Molavi *et al.*, 2015).

Embora as descrições das estruturas de amilopectina e amilose em estudos sejam muitas vezes semelhantes, ainda há dúvidas sobre a estrutura da amilopectina (estrutura semelhante a uma árvore ou espinha dorsal). Além do mais, pequenas alterações estruturais podem ter um grande impacto nas propriedades do amido. Tais incertezas nas pesquisas sobre amido tornam as propriedades de formação de filme de amido difíceis de prever considerando apenas sua composição (Hamaker, 2021). A amilose apresenta uma estrutura linear e longa, e padrão cristalino, permitindo a formação de filmes por meio de interações poliméricas. Por outro lado, a amilopectina possui cadeias curtas e ramificadas, que conferem ligações intermoleculares mais fracas e propriedades quebradiças ao filme (Dularia *et al.*, 2019).

1.2.2 Filmes de Amido

Existem muitos processos usados para produzir plásticos à base de amido, como fita fundida, moldagem por compressão, moldagem por injeção, extrusão e *casting*. Embora o *casting* seja considerado uma técnica cara para aumento de escala – principalmente devido ao alto custo da longa etapa de secagem – é a principal técnica usada em escala de bancada para estudar e desenvolver novas composições de filmes usando fontes alternativas de amido. Isso permite a avaliação das propriedades formadoras de filme a baixo custo, usando aparelhos de laboratório simples (Siqueira *et al.*, 2021).

No processo de *casting* industrial, uma solução do polímero (em um solvente volátil) é aplicada em uma matriz plana fixada a uma correia de aço inoxidável. Viscosidade e temperatura são parâmetros críticos na solução de *casting*, pois afetam a espessura; uma etapa de filtragem pode ser aplicada para remover bolhas e impurezas. O ar seco é então aplicado para remover o solvente e, posteriormente, o filme é resfriado e removido da correia (Biron, 2013). Embora este seja um procedimento aparentemente simples, existem vários mecanismos interativos que dependem das condições do processo e das propriedades dos grânulos de amido.

A produção de filmes de amido começa com o aquecimento de uma dispersão de amido em água. Durante esse processo, os grânulos de amido se hidratam lentamente e incham até o ponto em que amilose e amilopectina se infiltram na solução, formando uma pasta sem estrutura em um processo irreversível denominado gelatinização. Esse processo é dividido em duas etapas, a primeira acontece entre 60 e 70 °C quando ocorre a dissolução com um leve aumento da viscosidade, o que é chamado de birrefringência. A segunda etapa ocorre acima de 90 °C, com o completo inchamento e solubilização; há um aumento significativo da viscosidade, característica que afeta a cristalização nas etapas seguintes (Thakur *et al.*, 2019).

No estágio de resfriamento, e acima da temperatura de transição vítrea, a amilopectina e a amilose apresentam alta mobilidade molecular, facilitando a organização das cadeias e a formação das ligações intermoleculares de hidrogênio para um estado semicristalino; um processo chamado de retrogradação (Hafizan *et al.*, 2016). Durante a retrogradação, a estrutura ramificada da amilopectina se reorganiza a uma taxa menor que a da amilose (linear); sendo a última responsável pela cristalinidade do filme de amido. As condições de gelatinização do amido determinam o resultado da retrogradação, que por sua vez afeta a cristalinidade do filme, juntamente com a temperatura de secagem, umidade relativa do ambiente onde o filme é armazenado e o tempo de armazenamento.

O amido por si só não possui propriedades termoplásticas; portanto, para aumentar a flexibilidade do filme e melhorar o desempenho da formação do filme, os agentes plastificantes são frequentemente aplicados na solução filmogênica. Os plastificantes são substâncias de baixa volatilidade com a capacidade de reduzir as interações intermoleculares entre as partes adjacentes das cadeias poliméricas, principalmente nas regiões amorfas, aumentando assim a flexibilidade e facilitando a remoção do filme do molde de suporte (Nawab *et al.*, 2017b).

Outro papel importante dos plastificantes é prevenir a retrogradação do amido durante o armazenamento do filme (Domene-López *et al.*, 2019). Os melhores plastificantes são aqueles que possuem em sua estrutura grupos hidroxila, que restringem a interação entre os grupos hidroxila do amido no filme, reduzindo a densidade molecular e aumentando o volume livre e a mobilidade molecular.

Dependendo da natureza, molécula e conformação do plastificante, diferentes resultados são alcançados em relação às propriedades dos filmes. Temperaturas de fusão e degradação, solubilidade, permeabilidade, resistência à tração e alongamento à ruptura são apenas algumas das várias propriedades afetadas pela natureza e concentração do plastificante (Maniglia *et al.*, 2019). Os plastificantes mais comumente aplicados são a água, que é inerente aos filmes de amido, e o glicerol, que é uma substância não tóxica e alimentar. O glicerol é

atualmente o plastificante mais utilizado por apresentar grande compatibilidade com a amilose. A estrutura molecular do glicerol é considerada excelente para separar as cadeias de amilose e amilopectina, reduzindo as interações intermoleculares.

Por fim, as condições de armazenamento dos filmes de amido, principalmente a umidade relativa, são parâmetros importantes, pois podem afetar a absorção de água e a umidade do filme. Conforme discutido anteriormente, a água também atua como plastificante em filmes. Suh *et al.* (2020) observaram uma diminuição na cristalinidade e melhor selagem a quente de filmes com aumento da umidade, gerada pelo armazenamento em condições de umidade relativa alta. Por outro lado, temperaturas de armazenamento acima da transição vítrea podem afetar a retrogradação do amido, aumentando o volume livre devido à expansão térmica (Thakur *et al.*, 2019).

1.3 FILMES DE FONTES NÃO CONVENCIONAIS DE AMIDO

1.3.1 Fontes Convencionais de Amido

O milho é a cultura amilácea mais amplamente produzida para alimentação humana e animal em todo o mundo; é a fonte de 80% do amido produzido no mundo e é a principal fonte de amido para bioplásticos (FAOSTAT, 2019; Rodrigues *et al.*, 2020). O plantio generalizado de milho, trigo e soja tem resultado em impactos ambientais, como o esgotamento do solo, o aumento da incidência de pragas e ervas daninhas e, conseqüentemente, o aumento do uso de agrotóxicos (Roesch-McNally; Arbuckle; Tyndall, 2018; Yoshida *et al.*, 2019). A falta de diversificação nas lavouras agrícolas pode acarretar prejuízos econômicos devido às mudanças climáticas e meteorológicas, resultando em maior vulnerabilidade para os pequenos produtores. Além disso, fatores como a produção em larga escala, bem como os baixos preços e o alto nível de tecnologia empregado pelos grandes produtores, desestimulam os pequenos produtores devido ao baixo nível de competitividade. Nesse contexto, pequenos produtores têm investido cada vez mais na diversificação de cultivos devido à melhor adaptação ao clima e às espécies locais, melhor gerenciamento de riscos econômicos e uma estratégia reativa ao choque climático (Bohan *et al.*, 2021; Paul; Nehring, 2005; Piedra-Bonilla; Cunha; Braga, 2020; Waha *et al.*, 2018).

Assim, estudos que explorem usos tecnológicos para cultivos não convencionais são relevantes no que diz respeito à descoberta de novos materiais, e também pelo suporte econômico que pode ser dado aos pequenos produtores. Em termos de sustentabilidade, as

culturas nativas tendem a exigir baixos níveis de tecnologia, pois são mais adaptadas aos climas locais e resultam em menor impacto ambiental nas fases iniciais do cultivo. Um maior rendimento de extração, combinado com o uso de plastificantes ecologicamente corretos, como o glicerol, são fatores relevantes para uma produção sustentável (Rojas-Bringas; De-la-Torre; Torres, 2021).

1.3.2 Fontes Não Convencionais de Amido

As fontes não convencionais de amido são caracterizadas como culturas em que a extração do amido e os seus usos tecnológicos são atípicos. Fontes de amido não convencionais são geralmente culturas ou vegetais nativos que são comumente produzidos para outros fins que não a extração do amido; apresentando assim uma produção global muito menor do que as fontes convencionais. O interesse tecnológico pelas novas propriedades do amido, bem como as preocupações ambientais e o movimento em direção à diversificação agrícola, levaram a estudos que caracterizaram o amido de fontes não convencionais, além do desenvolvimento de filmes biodegradáveis que são desenvolvidos principalmente para aplicações na indústria alimentícia.

No desenvolvimento e produção de filmes biodegradáveis, diferentes propriedades do amido afetam as características dos filmes. O teor de amilose é uma característica importante em termos de propriedades de formação de filme, assim como a forma e o tamanho dos grânulos também são relevantes; todas essas propriedades dependem da origem botânica (Roy *et al.*, 2020; Sharma *et al.*, 2020).

Das fontes convencionais de amido, o amido de milho tem o maior teor de amilose (28-33%), seguido por trigo (30-32%), batata (18-20%) e fécula de mandioca (16-19%) (Nordin *et al.*, 2020). Fontes de amido não convencionais apresentam uma ampla gama de teor de amilose, como amadumbe (7%), caroço de manga (15%), castanha d'água e batata-doce (22%), semente de nêspira (26%), araruta e feijão mungo (30%), ulluco (35%) e kithul (39%) (Cao; Song, 2019; Galindez *et al.*, 2019; Mukurumbira *et al.*, 2017; Nawab *et al.*, 2017b; Oliveira *et al.*, 2020; Sudheesh *et al.*, 2020; Suh *et al.*, 2020).

Além do teor de amilose, o comprimento da cadeia da amilopectina, a cristalinidade, as propriedades de pasta, os teores de amido resistente, bem como a presença de outros nutrientes, afetarão a aplicação tecnológica do amido, que é dependente da fonte (Tagliapietra *et al.*, 2021). Portanto, a grande variedade na composição de amido de fontes não convencionais – onde o teor de amilose é um fator importante – permite o desenvolvimento de materiais de

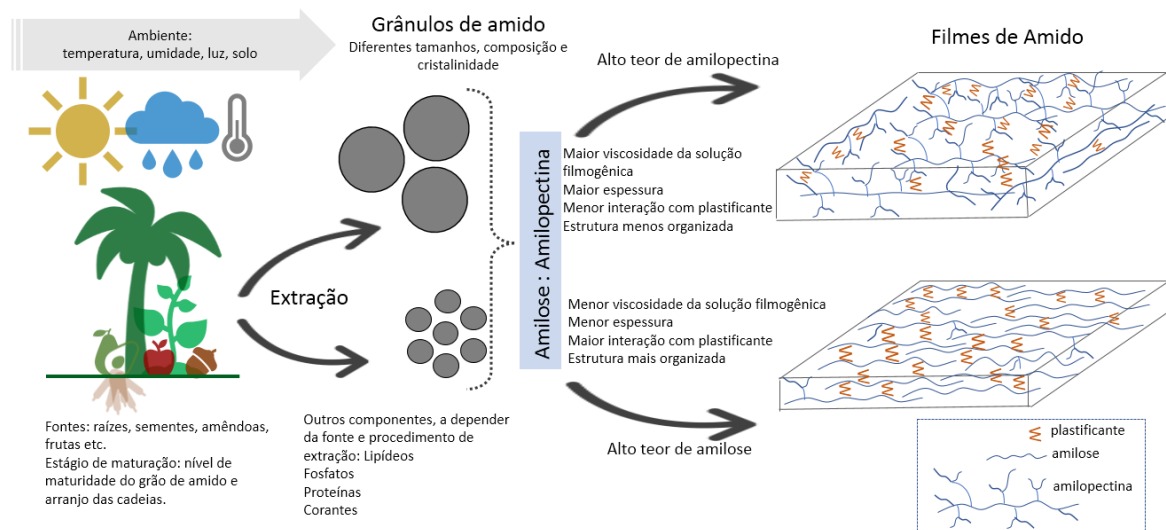
embalagem com propriedades distintas e mais versáteis do que com fontes de amido convencionais.

O amido pode ser extraído de frutas, gramíneas, polpas, sementes, colmos e pseudocereais. A fração amilácea dos vegetais também contém fosfatos, lipídios e outros componentes, dependendo da fonte, sendo que o amido proveniente dos tubérculos costuma apresentar alta pureza por ser mais facilmente processado. As propriedades do amido podem variar mesmo entre diferentes espécies de uma mesma fonte, assim como suas condições de cultivo. O estágio de amadurecimento/germinação e a região (luminosidade, chuva, nutrientes do solo) de cultivo também são fatores importantes. Quando cultivado em temperaturas mais altas, há uma tendência de os grânulos terem um tamanho de partícula menor, que por sua vez apresenta cadeias de amilopectina com menor grau de polimerização.

O estágio de amadurecimento influencia como os plastídios e estruturas membranosas afetam o arranjo de amilopectina e amilose nos grânulos, com tendência a maior teor de amilose em grânulos mais maduros (Kunle, 2020). Em termos de condições de processamento, a extração neutra (água) é comumente aplicada para extrair o amido de fontes não convencionais, não apenas por ser simples, mas também para evitar modificações indesejadas do amido, que podem prejudicar a pureza e suas propriedades. Além disso, moagem excessiva ou temperaturas superiores a 30 °C podem afetar a estrutura dos grânulos de amido. Assim, técnicas de extração suaves são fundamentais para a obtenção precisa de uma nova fonte de amido.

O amido de diferentes fontes apresenta diferentes propriedades de grânulos, proporções de amilose-amilopectina e comprimentos de cadeia. Como consequência, amidos de diferentes origens apresentarão diferentes temperaturas de gelatinização, bem como dinâmicas de interação entre amilose e amilopectina. Diferentes proporções de amilopectina e amilose também terão impacto na viscosidade da solução filmogênica e, consequentemente, na organização da cadeia durante a secagem e cristalização (Narváez-Gómez *et al.*, 2021; Tagliapietra *et al.*, 2021). A Figura 1.1 resume o impacto da fonte botânica, ambiente de cultivo e composição do amido em filmes à base de amido.

Figura 1.1 – Resumo dos efeitos da fonte de amido, origem botânica e ambiente nas características de filmes à base de amido.



Fonte: A autora.

Embora tenham baixo custo, sejam inodoros, transparentes e apresentem baixa permeabilidade ao oxigênio, os filmes à base de amido apresentam alta solubilidade em água e baixa resistência mecânica, levando a baixa estabilidade em condições de alta umidade relativa e rachaduras e rupturas. Essas características restringem a ampla aplicação de filmes compostos exclusivamente por amido. Por esse motivo, vários estudos tentaram melhorar as propriedades dos filmes à base de amido, combinando-os com outros componentes orgânicos ou tecnologias de partículas (Rojas-Bringas *et al.*, 2021; Zoungranan *et al.*, 2020).

1.4 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE FONTES NÃO CONVENCIONAIS DE AMIDO

Nos últimos anos diversos estudos de desenvolvimento e aplicação de filmes utilizando fontes não convencionais de amido têm sido publicados. A caracterização dos filmes foi avaliada em relação às propriedades mecânicas e de sensibilidade a água (Tabela 1.1), bem como às propriedades estruturais por FTIR (Tabela 1.2), conforme demonstrado nas seções seguintes (1.4.1, 1.4.2 e 1.4.3).

Tabela 1.1 – Propriedades mecânicas e relacionadas à água de estudos recentes com fontes não-convencionais de amido para filmes biodegradáveis.

(continua)

Fonte	Composição do filme	Principais conclusões	Resistência a tração RT (MPa)	Alongamento na ruptura EB (%)	Solubilidade em água WS (%)	Permeabilidade de vapor de água WVP (g/m s Pa)	Referências
Inhame roxo	2% m/v amido + quitosana (0, 0,5 and 1% m/v) + 2% m/v glicerol	Umidade reduzida e WVP com alto nível de quitosana (0,5% na solução final do filme).	-	-	-	$1,31 - 1,94 \times 10^{-10}$	(Costa <i>et al.</i> , 2020)
Castanha de água	Misturas de amido: 0.5, 1, 2, 5, 10% de nanoamido em amido nativo. Filmes: 5% mistura de amido + 2,5% m/m glicerol + óleo (2 g L ⁻¹).	A incorporação de nanopartículas reduz a permeabilidade e quantidade de umidade, e aumenta a resistência ao rompimento, atribuída à maior compactação dos filmes.	-	-	32,15 – 35,71	-	(Dularia <i>et al.</i> , 2019)
Khitul	10% amido + 5% m/v glicerol + tratamento com 5, 10, 15 ou 20 W de átomos neutros energéticos de nitrogênio (ENA).	Tratamento ENA aumentou a cristalinidade dos filmes devido à reorganização da dupla hélice. Tratamento com ENA melhorou as propriedades mecânicas, barreiras e hidrofobicidade dos filmes de amido de khitul (20 W-10 min).	~2,2 – 3,2	~22 – 45	13,89 – 17,81	$\sim 1,7 - 2,2 \times 10^{-6}$	(Sudheesh <i>et al.</i> , 2020)
Amido de cúrcuma	Solução de amido: 5% Amido Solução de queratina: 5% em 0,1 mol L ⁻¹ NaOH Soluções dos filmes: 30:0, 30:1, 30:3 e 30:5 (amido:queratina, v/v) + 5% m/v glicerol.	Queratina aumentou TS e EB, devido a interação dos grupos hidroxilas do amido com carboxilas e grupos amino da queratina. A hidrofobicidade da queratina e aumento da compactação da estrutura do filme cause uma menor solubilidade.	2,1 – 21,8	5,3 – 35,1	~40 – 70	-	(Oluba; Osayame; Shoyombo, 2021)

Tabela 1.1 – Propriedades mecânicas e relacionadas à água de estudos recentes com fontes não-convencionais de amido para filmes biodegradáveis.

(continuação)

Fonte	Composição do filme	Principais conclusões	Resistência a tração RT (MPa)	Alongamento na ruptura EB (%)	Solubilidade em água WS (%)	Permeabilidade de vapor de água WVP (g/m s Pa)	Referências
Milheto pérola	Amido: 0,98 – 6,92% Goma de carragena: 0,15 – 4,35% Glicerol: 8,18– 41,85%	Quanto maior a concentração de amido e carragena, menor o WVP. Os filmes compósitos apresentaram menor WVP e EB do que filme de amido nativo, mas baixo TS.	8,9 – 28	-	32 – 50	$6,5 \times 10^{-11}$ – $3,3 \times 10^{-10}$	(Sandhu <i>et al.</i> , 2020)
Ulluco	2, 2,5, 3% amido + 1% m/m glicerol	Baixa temperatura de secagem do filme produzido com alto EB e baixo WVP, devido a uma melhor reorganização do polímero na secagem.	10,6 – 15,1	-	14,1 – 26,7	$4,14 – 4,84 \times 10^{-11}$	(Galindez <i>et al.</i> , 2019)
Abóbora (âmbar, hokaido e amazonka)			8,98 – 12,41	3,35 – 4,17	14,32 – 15,96	$1,56 – 1,67 \times 10^{-10}$	
Lentilha (verde, vermelha e amarela)	2% m/m amido + 0,5% m/m glicerol	Filmes de amido de fontes não convencionais dão WVP mais alto e EB mais baixo do que filme de amido de batata. Nenhuma relação foi observada entre o teor de amilose e WVP. Valores de TS foram similares a plásticos sintéticos.	11,31 – 12,16	3,95 – 4,44	11,05 – 11,99	$1,39 – 1,58 \times 10^{-10}$	(Pajak; Przetaczek-Roznowska; Juszczak, 2019)
Quinoa (preta, vermelha e branca)			9,42 – 13,85	3,72 – 4,10	20,05 – 20,83	$1,45 – 1,94 \times 10^{-10}$	

Tabela 1.1 – Propriedades mecânicas e relacionadas à água de estudos recentes com fontes não-convencionais de amido para filmes biodegradáveis.

(continuação)

Fonte	Composição do filme	Principais conclusões	Resistência a tração RT (MPa)	Alongamento na ruptura EB (%)	Solubilidade em água WS (%)	Permeabilidade de vapor de água WVP (g/m s Pa)	Referências
Amadumbe	3% m/v amido + 30% m/m glicerol (base de amido) + 0,2, 2,5, 5 ou 10% de nanocristais.	Filmes de amido de amadumbe apresentam melhores WVP e TS do que amido de batata. A inclusão de nanocristais em baixa concentração (2,5%) melhorou as propriedades físico-químicas.	2,09 – 8,11	-	34,4 a 35	$1,17 \times 10^{-9}$ – $5,00 \times 10^{-9}_a$	(Mukurumbira; Mellen; Amansou, 2017)
Amêndoa de manga	2% m/v amido + goma guar ou goma xantana (10-30% de massa de amido) + 40% glicerol (base de amido)	A adição de gomas guar e xantana aumentou a solubilidade e WVP dos filmes compósitos. Filmes contendo 10% (m/m) de goma xantana apresentaram valores mais baixos para solubilidade e WV, enquanto filmes contendo 20% de goma guar mostraram boas propriedades mecânicas.	3,57 – 10,24	6,28 a 17,78	37,69 – 44,63	$1,58 \times 10^{-10}$ – $4,29 \times 10^{-10}$	(Nawab <i>et al.</i> , 2017b)
Lótus	3, 4 ou 5% amido + 1,75% glicerol. Filme compósito: 3% amido + 2% concentrado de proteína de soro + 0,04% <i>Psyllium husk</i> + 1,75% glicerol.	Filme compósito apresentou melhores propriedades mecânicas, barreira, térmica e morfológica comparada ao filme de amido do rizoma de lótus. Baixos valores de WVP e solubilidade dos filmes compósitos foram atribuídos a interações mais fortes entre a cadeias de amido, os grupos sulfidrilas livres de soro de leite e interações dos grupos hidroxila e carboxila do <i>Psyllium</i> .	2,38 – 6,06	29,61 – 46,10	15,90 – 23,67	$2,51 \times 10^{-10}$ – $7,78 \times 10^{-10}_a$	(Sukhija; Singh; Riar, 2016)

Tabela 1.1 – Propriedades mecânicas e relacionadas à água de estudos recentes com fontes não-convencionais de amido para filmes biodegradáveis.

(continuação)

Fonte	Composição do filme	Principais conclusões	Resistência a tração RT (MPa)	Alongamento na ruptura EB (%)	Solubilidade em água WS (%)	Permeabilidade de vapor de água WVP (g/m s Pa)	Referências
Feijão Mungo		O nível de solubilidade dos filmes de amido foi associado com a cristalinidade – filmes de amido com alto teor de amilose	3.7	~70	~17	-	
Castanha de água	5% m/v amido + 2,5% m/v glicerol	mostraram maior cristalinidade. Maior teor de umidade nos filmes aumentou a mobilidade molecular e como resultado, a superfície dos filmes apresentou melhor integração.	3.0	~110	~18	-	(Suh <i>et al.</i> , 2020)
Batata doce			2.5	~120	~20	-	
Araruta	2% m/m amido + 5, 10 ou 15% de micro ou nanoemulsão de cera de carnaúba.	A cera reduziu os filmes de WVP e a permeabilidade ótica foi obtida com tecnologia de nanoemulsão. O filme incorporado com 15% de nanoemulsão exibiu a melhor de todas as propriedades para aplicações de embalagem de alimento. A cera liga as moléculas de amido, prevenindo interação com a água. Reduzido TS foi atribuído a descontinuidade da rede, e maior EB para melhorar a plastificação.	1,8 – 6,9	119,0 – 246,4	22,5 – 60,7	1,00 – 1,86x10 ⁻¹⁰ _a	(Oliveira <i>et al.</i> , 2020)
Sagu	4% m/m amido + 30 m/m glicerol + 0, 10, 20 ou 30% m/m de extrato de gengibre-tocha.	Os filmes mostraram habilidade de mudar de cor (rosa para o verde) frente uma ampla faixa de pH (4-9). O extrato de gengibre promoveu aumento de EB e reduziu WVP, comportamentos ligados à presença de antocianinas no extrato de gengibre as quais podem limitar a interação do amido com a água, e com a presença do extrato agindo como plastificante na matriz do filme.	4,36 – 5,00	48,55 – 82,86	26,09 – 37,92	3,01 – 3,82x10 ⁻¹⁰ _a	(Mei <i>et al.</i> , 2020)

Tabela 1.1 – Propriedades mecânicas e relacionadas à água de estudos recentes com fontes não-convencionais de amido para filmes biodegradáveis.

(continuação)

Fonte	Composição do filme	Principais conclusões	Resistência a tração RT (MPa)	Alongamento na ruptura EB (%)	Solubilidade em água WS (%)	Permeabilidade de vapor de água WVP (g/m s Pa)	Referências
Tapioca	100/0, 100/5, 100/10, 100/15, 100/20 ou 100/25 m/m, gelatina de pele de galinha: amido + 30% m/m glicerol.	Amido de tapioca age como um agente de ligação reticulada, melhorando propriedades mecânicas de filmes baseados em gelatina, como: aumento na espessura, resistência à água, propriedades térmicas, cristalinidade, propriedades de barreira de UV e estrutura interna.	~1,5 – 3,3	~50 – 90	83 – 94	5,28 – 1,61x10 ⁻⁸ _a	(Loo; Sarbon, 2020)
Batata doce	6% m/v amido + 10 a 50% m/m glicerol ou sorbitol (base de amido).	Maiores concentrações de plastificante aumentaram WS, EB e WVP. Empregando 50% de plastificante foram alcançadas ótimas propriedades para filmes comestíveis para aplicação em alimentos.	-	1,82 – 13,24	14,25 – 37,51	3,70 – 13,24x10 ⁻¹⁰	(Ballesteros-Mártinez; Pérez-Cervera; Andrade-Pizarro, 2020)
Fava	Nativo: 4% amido + 1% m/m glicerol Reticulado: 1, 3 ou 5% amido de fava reticulado + 1% m/m glicerol.	Os filmes com maior concentração de amido reticulado aumentaram TS e reduziram EB, a solubilidade e WVP.	8,25 – 14,28	25,62 – 39,27	33,05 – 49,34	1,10 – 1,34	(Sharma <i>et al.</i> , 2020)
Feijão-Mungo	Nativo: 5% m/v amido + 2,5% m/m glicerol + 2 g L ⁻¹ óleo vegetal Amido composto: 0,5, 1, 2, 5 e 10% m/m nano amido em nativo. Filmes compósitos: 5% m/m amido composto + 2,5% m/m glicerol + óleo 2,5 g L ⁻¹ .	Com o aumento de concentrações de nano amido, o teor de umidade, taxa de transmissão de vapor de água e solubilidade reduziram.	-	-	34,11 – 38,49	-	(Roy <i>et al.</i> , 2020)

Tabela 1.1 – Propriedades mecânicas e relacionadas à água de estudos recentes com fontes não-convencionais de amido para filmes biodegradáveis.

(conclusão)

Fonte	Composição do filme	Principais conclusões	Resistência a tração RT (MPa)	Alongamento na ruptura EB (%)	Solubilidade em água WS (%)	Permeabilidade de vapor de água WVP (g/m s Pa)	Referências
Palma de açúcar	Solução de amido: 3% m/m amido Solução de quitosana: 3% m/m quitosana Formulação de filmes: 70% a 100% solução de quitosana + 0 a 30% solução de amido + 1 a 5% azeite de oliva + 0 a 30% glicerol.	2% m/m de azeite de oliva extravirgem causou os maiores TS e EB bem como a melhor atividade antioxidante.	0,79 – 2,58	25,98 – 84,34	-	3,39 – 4,53x10 ⁻⁹	(Hasan <i>et al.</i> , 2020b)
Semente de nêspera	3,5 % m/v amido + 40% m/m sorbitol (base de amido) + Goma Karaya (10, 15 ou 20%) + óleo essencial de orégano (0,6, 1,2 ou 1,8%) + Tween 80 (10, 15 ou 20%).	Aumento no TS e hidrofobicidade com adição de goma, e menor EB devido ao maior empacotamento da estrutura polissacarídica. Goma Karaya age como um estabilizante em filmes de amido contendo óleo essencial no lugar de Tween 80.	12,96 – 21,45	10,21 – 22,71	44,06 – 45,92	2,54 – 3,32x10 ⁻⁹	(Cao; Song, 2019)

Nota: WS (Solubilidade em água); WVP (Permeabilidade de vapor de água); EB (Alongamento na ruptura); TS (Resistência a tração); ~ (valor aproximado); a (unidade original foi transformada); - (resultados não disponíveis).

Tabela 1.2 – Resultados de FTIR para estudos recentes com o uso de amido não-convencional para filmes biodegradáveis.

(continua)

Fonte de Amido	Composição dos filmes	Ligações típicas	Resultados	Referências
Amido de ervilha (AE)	Filmes de duas camadas: Camada 1: 8% m/v amido + 25% m/m mistura de glicerol e sorbitol 1:1; Camada 2: 10% m/m PLA em cloreto de metileno. Filmes variaram em 100, 85, 75, 65, 50 e 0% da camada 1.	3250 – 2975 cm ⁻¹ : Grupo ácido carboxílico do PLA (C–H e O–H); 1712 cm ⁻¹ : Carbonila do PLA; 3150 – 3400 cm ⁻¹ : Estiramento O–H do glicerol, água e amido; 1620 cm ⁻¹ : Interações água e amido; 1120 cm ⁻¹ : Anidroglicose do amido.	Filmes de duas camadas com PLA não apresentaram novas bandas de absorção comparadas àquelas observadas em PLA 100% e AE 100%, indicando interações fracas entre as camadas (nenhuma ligação química).	(Zhou <i>et al.</i> , 2019)
Inhame roxo	2% m/v amido + quitosana (0, 0,5 e 1% m/v) + 2% m/v glicerol.	3384 cm ⁻¹ , O–H do amido; 2930 cm ⁻¹ : estiramento C–H; 1645 cm ⁻¹ : água em regiões amorfas e C=O; 1410 cm ⁻¹ : dobramento –CH ₂ e estiramento –COO; 1160 cm ⁻¹ : ligações glicosídicas C–O–C; 900– 1120 cm ⁻¹ : região de absorção típica de polissacarídeos.	3384 cm ⁻¹ deslocou para 3284 cm ⁻¹ devido às interações entre amido e quitosana por ligações de hidrogênio.	(Costa, <i>et al.</i> , 2020)
Anchote (<i>Coccinia abyssinica</i>)	3% m/v amido + 30% ou 40% m/m plastificante (base de amido). Plastificante: acetato de 1–etil–3–metilimidazolio, glicerol, sorbitol e trietilenoglicol.	3300 cm ⁻¹ : vibração de estiramento O–H; 1350 cm ⁻¹ : dobramento C–H; 1000 cm ⁻¹ : estiramento C–O.	Sinal reduzido em 3300 cm ⁻¹ indicando interação alta em filmes plastificados, com exceção para o trietilenoglicol. Filmes plastificados de glicerol e sorbitol com alta absorção em 3290 cm ⁻¹ , foram atribuídos para alto teor de grupos OH. Filmes com acetato de 1–etil– 3–metilimidazolio apresentaram altos picos de absorção em 3150, 1400 e 1000 cm ⁻¹ como uma indicação de baixa interação por ligação hidrogênio e maior mobilidade.	(Abera, <i>et al.</i> , 2020)

Tabela 1.2 – Resultados de FTIR para estudos recentes com o uso de amido não-convencional para filmes biodegradáveis.

(continuação)

Fonte de Amido	Composição dos filmes	Ligações típicas	Resultados	Referências
Milheto pérola	Amido: 0,98 – 6,92% Goma de carragena: 0,15 – 4,35% Glicerol: 8,18 – 41,85%	3272 cm ⁻¹ : estiramento OH; 2900 cm ⁻¹ : estiramento CH; 1647 cm ⁻¹ : presença de água; 1341 cm ⁻¹ : vibração de estiramento em ligação glicosídica; 998– 1148 cm ⁻¹ : ligação C–O do glicerol.	Com adição de goma: deslocamento de 3280 e 2922 cm ⁻¹ com a blenda; 1385 cm ⁻¹ atribuído aos sulfatos presentes na goma; Pico em 1727 cm ⁻¹ indica interação forte e reticulação entre o amido, goma de carragena e glicerol.	(Sandhu <i>et al.</i> , 2020)
Araruta	2% m/m amido + 5, 10 ou 15% de micro ou nanoemulsão de cera de carnaúba.	3000– 3700 cm ⁻¹ : glicerol e água; 3600– 3000 cm ⁻¹ : estiramento hidroxila; 2928– 2884 cm ⁻¹ : estiramento assimétrico –CH do CH ₂ ; 1444– 1300 cm ⁻¹ : deformação angular –C–O–; 1000 cm ⁻¹ : ligações glicosídicas.	Estreitamento e redução da intensidade das bandas de hidroxila em 3700 – 3000 cm ⁻¹ , atribuídas a redução de PVA e hidrofobicidade dos filmes com cera. Mudanças gerias de bandas e comprimento de onda foram atribuídos a formação da blenda; Aumento da intensidade em 2916– 2848 cm ⁻¹ : estiramento CH ₂ atribuído a longa cadeia alquila de álcoois e alquenos, típica de cera.	(Oliveira <i>et al.</i> , 2020)
Sagu	8,7% m/m amido + 50% m/m glicerol (base amido). Soluções gelatinizadas foram submetidas a 0, 2,5, 5 e 10 minutos de ultrassom.	3500– 3200 cm ⁻¹ : estiramento O–H; 2927 cm ⁻¹ : estiramento C–H; 1647 cm ⁻¹ : O–H de água absorvida.	Aumento da intensidade em 3300 cm ⁻¹ corrobora com aumento na hidrofobicidade depois do ultrassom.	(Abral <i>et al.</i> , 2019)
Castanha de caju	Amido (5, 7,5 e 10% m/v) + 1,25% m/m glicerol. Amido 7,5% + 1,25% glicerol + goma acácia (7 e 8% m/v) ou goma xantana (0,25 e 0,5% m/v) ou goma guar (0,25 e 0,5% m/v) ou celulose (1, 2, 3, 4, e 5% m/v)	3369 cm ⁻¹ : estiramento O–H do amido; 2930 cm ⁻¹ : estiramento CH ₂ ; 1636 e 1074 cm ⁻¹ : aminas.	Ausência do pico de absorção em 2900 cm ⁻¹ indicou a presença de celulose amorfa; 871 cm ⁻¹ : estiramento C–O–C da ligação β-(1– 4)-glycosídica na celulose.	(Harini <i>et al.</i> , 2018)

Tabela 1.2 – Resultados de FTIR para estudos recentes com o uso de amido não-convencional para filmes biodegradáveis.

(continuação)

Fonte de Amido	Composição dos filmes	Ligações típicas	Resultados	Referências
Ulluco	2, 2,5, 3% m/v amido + 1% m/m glicerol	3300 cm ⁻¹ : grupo hidroxila; 1650 cm ⁻¹ : interação do amido com água por ligação intermolecular; 924 and 1091 cm ⁻¹ : estrutura cristalina; 1002 cm ⁻¹ : região amorfa.	Filme com 3% de amido apresentou um aumento na intensidade de absorção em 3300 cm ⁻¹ devido à alta concentração de grupos hidroxila; Deslocamento da banda em 330 cm ⁻¹ por causa de interações de hidrogênio.	(Galindez <i>et al.</i> , 2019)
Sagu	4% m/m amido + 30% m/m glicerol + 0, 10, 20 ou 30% m/m de extrato de gengibre-tocha	3200– 3500 cm ⁻¹ estiramento de O-H; 3300 cm ⁻¹ : grupos hidroxila; 2931 cm ⁻¹ : estiramento assimétrico de C–H da unidade de glicose; 1645 cm ⁻¹ : estiramento da ligação O–H livre.	A adição de extrato de gengibre-tocha não afetou a absorção de bandas indicando que este não afeta a estrutura dos filmes.	(Mei <i>et al.</i> , 2020)
Palma de açúcar	Amido: 3% m/m; Quitosana: 3% m/m; Formulação dos filmes: 70%-100% quitosana + 1%-30% amido + plastificante: 30% glicerol ou 1-5% azeite de oliva.	3700– 3000 cm ⁻¹ : vibração de estiramento do O–H da quitosana e amido; 2924 cm ⁻¹ : vibração de estiramento C–H; 1648 cm ⁻¹ : C=O; 1551 cm ⁻¹ : dobramento N–H; 1405 cm ⁻¹ : estiramento C–N; 1021 cm ⁻¹ : vibração de estiramento C–O–C.	A adição de azeite de oliva reduziu a intensidade dos picos em 3000– 3300 cm ⁻¹ , relacionados a formação de ligações hidrogênio entre a quitosana, amido a azeite de oliva; Aumento na intensidade da banda em 2924 cm ⁻¹ foi atribuída ao aumento das interações moleculares com a adição do azeite de oliva.	(Hasan <i>et al.</i> , 2020b)
Ervilha	Solução de amido (modificado ou nativo): 8% m/v amido +12,5% m/m glicerol + 12,5% m/m sorbitol; solução de PLA: 10% m/v em cloreto de metileno Formulação dos filmes: PLA 100%; AE40/OMPS10/PLA50%; AE52/OMPS13/PLA35%; AE60/OMPS15/PLA25%; AE68/OMPS17/PLA15%; AE80/OMPS20%	PLA 100%: 3450 cm ⁻¹ : estiramento CH ₃ –C–H; 2975 cm ⁻¹ : –COOH; 1745 cm ⁻¹ : –C=O; 1421 e 1182 cm ⁻¹ : vibração de estiramento C–O–C.	A banda do amido de ervilha modificado em 1725 cm ⁻¹ deslocou para 1674 cm ⁻¹ nos filmes, confirmando a formação de ligações de hidrogênio entre as camadas modificadas de amido com o amido nativo e camadas de PLA.	(Zhou <i>et al.</i> , 2021)

Tabela 1.2 – Resultados de FTIR para estudos recentes com o uso de amido não-convencional para filmes biodegradáveis.

(conclusão)				
Fonte de Amido	Composição dos filmes	Ligações típicas	Resultados	Referências
Inhame	Amido (2 ou 3% m/v) + glicerol (5 e 15% m/m base de amido). Nativo, reticulado, oxidado ou amido modificado duplo	3000 – 3900 cm ⁻¹ :estiramento hidroxila; 2930 cm ⁻¹ : estiramento do anel glicopiranoze C–H; 932 – 1151 cm ⁻¹ : estiramento C–O; 991 e 1158 cm ⁻¹ : regiões cristalinas e amorfas do amido.	3000 – 3900 cm ⁻¹ : Maior intensidade com o aumento do teor de água e glicerol; Amido oxidado não apresentou os picos em 529– 582 cm ⁻¹ dos filmes de amido nativo atribuídos a formação de novos grupos funcionais (carbonila de NaOCl), detectados em 900 – 1200 cm ⁻¹ (aumento na intensidade). Pico em 582 cm ⁻¹ foi observado para reticulação e modificação dupla, atribuída ao anel pirenóide.	(Narváez– Gómez <i>et al.</i> , 2021)
<i>Spondias 34urpúrea</i> L.	Amido 2,5% m/v + 30% glicerol (base amido) + extrato bruto (5, 10, 15 ou 20% de base de amido)	3000-3400 cm ⁻¹ : vibração de estiramento O–H do glicerol, fenol e amido; 2920-2930 cm ⁻¹ : vibração de estiramento metila; 900-200 cm ⁻¹ : característico dos picos do anel piranoze do amido.	Os filmes com adição do extrato bruto apresentaram bandas de absorção de 1600 a 1500 cm ⁻¹ correspondendo aos anéis aromáticos; 1690 cm ⁻¹ : vibração de estiramento C=O de ácido carboxílico.	(Rodrigues <i>et al.</i> , 2021)
Feijão traça	3% m/v amido + 25% m/v sorbitol + extrato de manjerição a 5, 10, 15 ou 20%.	3285 cm ⁻¹ : estiramento –OH; 2890 cm ⁻¹ : estiramento –CH; 1637 cm ⁻¹ , 1737 cm ⁻¹ : hidratação do amido e esterificação.	Não houve surgimento de novos picos com o aumento de extrato de manjerição, mas o aumento nas bandas em 1350 cm ⁻¹ e 1000 cm ⁻¹ foram atribuídas a ligações de hidrogênio fracas entre o extrato e a matriz do amido.	(Kumar; Ghoshal; Goyal, 2021)

Nota: PLA (ácido polilático); OMPS (extrato de ervilha modificado com anidrido de octenilsuccínico); AE (amido de ervilha)

1.4.1 Propriedades Mecânicas

1.4.1.1 Resistência à tração (TS)

A resistência à tração é definida como a tensão máxima gerada em um filme durante um teste de tração (Liu *et al.*, 2021). Quanto maiores as interações moleculares e mais fortes as ligações de hidrogênio, maior a resistência à tração. No entanto, uma resistência à tração muito alta pode levar a filmes rígidos com baixa flexibilidade. A adição de outras substâncias a uma matriz de filme pode limitar essa interação e reduzir a resistência à tração, porém pode causar heterogeneidade na estrutura do filme (Evangelho *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2021).

As condições da formação do filme, como temperatura, pH ou aplicação de emulsificantes, podem melhorar a solubilidade e miscibilidade dos componentes do filme, bem como a interação entre os grupos hidroxila, resultando assim em maior resistência à tração (Liu *et al.*, 2021; Oliveira *et al.*, 2020). A concentração de sólidos também melhora a resistência à tração porque reforça a estrutura do filme. Por outro lado, um aumento da concentração de plastificante pode resultar em uma matriz de filme com uma estrutura menos ordenada, com maior mobilidade, mas menor rigidez, diminuindo assim a resistência à tração (Narváez-Gómez *et al.*, 2021; Oliveira *et al.*, 2020).

Vários estudos sobre o desenvolvimento de filmes derivados de amido não convencional utilizam a análise de resistência à tração para confirmar as melhorias conferidas por ingredientes/tratamentos específicos, ou para apoiar a determinação da formulação ideal entre os protótipos. Além disso, a resistência à tração pode ser melhorada por tratamentos físicos. A Tabela 1.1 fornece os valores de resistência à tração de estudos recentes nesta área, bem como as composições do filme e as principais descobertas.

Outra tecnologia que tem recebido atenção dos pesquisadores é a adição de nanopartículas de amido a filmes de amido. Os nanocristais de amido são produzidos pela hidrólise ácida do amido, que ocorre principalmente na região amorfa. Menores tamanhos de partícula e baixo teor de amilose são propriedades desejadas no amido para a produção de nanocristais, uma vez que a amilose impede o ataque do ácido na matriz.

Mukurumbira *et al.* (2017) desenvolveram filmes de amido de amadumbe reforçados com nanocristais de amido da mesma fonte; foi observado um aumento significativo da resistência à tração em concentrações de até 2,5%; acima deste valor a agregação de nanocristais apresentou efeito negativo. O amido de amadumbe contém 7% de amilose e baixo tamanho de partícula, o que proporcionou um alto rendimento na produção de nanocristais. No

mesmo estudo, uma comparação com filme de amido de batata reforçado com nanocristais de amido de amadumbe forneceu valores de resistência à tração significativamente maiores, o que foi atribuído a uma rede tridimensional rígida que se formou entre os nanocristais de amido de amadumbe e o filme nativo.

A presença de grânulos de amido fantasma, devido à solubilização incompleta dos grânulos gelatinizados, também pode ter um impacto na resistência à tração dos filmes de amido. Os grânulos fantasmas são gerados por ligações cruzadas entre as cadeias de amido internas do grânulo, conferindo uma superfície heterogênea e opaca ao filme de amido.

Abral *et al.* (2019) estudaram o impacto da ultrasonicação na solução de amido de sagu e seu efeito nos filmes resultantes. Um aumento na resistência à tração foi observado para os filmes submetidos a este processo; esse comportamento foi atribuído a uma superfície mais homogênea, o que foi confirmado por microscopia. A ultrasonicação quebra as cadeias de amido em cadeias menores que possuem maior mobilidade, gerando uma solução filmogênica de baixa viscosidade que é capaz de diminuir a presença de poros e irregularidades.

1.4.1.2 Alongamento na ruptura (EB)

O alongamento na ruptura avalia a flexibilidade e elasticidade dos filmes; representa o alongamento do filme desde o comprimento inicial até o ponto de ruptura. É uma propriedade importante porque avalia a capacidade de um filme de esticar e resistir durante a manipulação mecânica no processo industrial. Os valores de alongamento na ruptura obtidos em estudos recentes para filmes de fontes não convencionais de amido são apresentados na Tabela 1.1.

Os plastificantes podem aumentar o alongamento na ruptura porque fornecem mobilidade molecular, o que causa o deslocamento das moléculas de amido. Um efeito semelhante pode ser alcançado com a adição de outros componentes que podem limitar a interação intermolecular do amido e a organização molecular, aumentando o volume da macromolécula e aumentando o alongamento na ruptura (Liu *et al.*, 2021; Nieto-Suaza *et al.*, 2019). Como a água atua como um plastificante, o teor de umidade pode afetar as propriedades mecânicas dos filmes, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, aumentando o alongamento na ruptura (Menzel *et al.*, 2020).

Uma melhor organização molecular durante a secagem pode causar uma redução no alongamento na ruptura devido à uma maior compacidade da matriz do filme (Galindez *et al.*, 2019). Ballesteros-Mártinez, Pérez-Cervera e Andrade-Pizarro (2020) compararam o alongamento na ruptura de filmes de amido de batata-doce usando diferentes plastificantes

(sorbitol e glicerol) e variando as concentrações. Os maiores valores de alongamento na ruptura foram obtidos para os filmes com glicerol. Esse comportamento foi atribuído ao menor tamanho das moléculas de glicerol, que podem entrar mais facilmente na rede polimérica do amido, causando melhor mobilidade nos filmes.

No caso dos filmes de amido derivados da casca da jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*), houve diminuição da resistência à tração associada ao aumento da concentração de glicerol; este comportamento foi justificado pela matriz ser menos densa com resistência reduzida. Por outro lado, um maior valor de alongamento na ruptura foi obtido para a mesma amostra devido à interação intermolecular reduzida (Sanches *et al.*, 2021).

Como a água atua como plastificante, o teor de umidade também desempenha um papel importante no alongamento à ruptura. Pajak, Przetaczek-Roznowska e Juszczak (2019) encontraram uma correlação linear entre o teor de umidade e o alongamento na ruptura de filmes preparados com amidos de diferentes fontes e seus teores de amilose (lentilha, quinoa e abóbora) nas mesmas condições de processamento. Maiores valores de alongamento na ruptura também podem estar relacionados à organização molecular e à superfície de filmes homogêneos e sem imperfeições (Sudheesh *et al.*, 2020).

1.4.2 Propriedades Relacionadas a Água

1.4.2.1 Solubilidade em água (WS)

Espera-se que embalagens, principalmente para aplicações alimentícias, protejam os produtos contra o ambiente externo. Para este tipo de aplicação, a solubilidade do filme deve ser baixa o suficiente para evitar a deterioração da embalagem em contato com o ambiente ou umidade do produto (principalmente para alimentos frescos), ou intermediária quando o filme será ingerido com o alimento (cobertura comestível), como vegetais minimamente processados.

Maior solubilidade pode ser uma propriedade desejável quando se espera que o filme comestível seja ingerido com o alimento ou medicamento, dissolvendo-se rapidamente na boca (Ballesteros-Mártinez; Pérez-Cervera; Andrade-Pizarro, 2020). A natureza linear e hidrofílica da amilose, atribuída a uma maior concentração de grupos hidroxila, a torna mais solúvel do que a amilopectina. Além disso, a organização molecular de um filme terá um grande impacto em sua solubilidade. Um arranjo de rede mais organizado, juntamente com o aumento da cristalinidade, pode potencialmente reduzir a hidrofobicidade dos filmes devido à maior densidade molecular. A maior solubilidade acelera o processo de biodegradabilidade e facilita

o gerenciamento de resíduos após o descarte (Domene-López *et al.*, 2019; Sudheesh *et al.*, 2020).

A hidrofiliçidade, derivada da alta polaridade dos grupos hidroxila do amido, é certamente uma das principais desvantagens dos filmes à base de amido. Para mitigar este efeito, os agentes plastificantes podem ser adicionados para limitar a interação dos grupos hidroxila com a água, reduzindo a interação intermolecular com a água. No entanto, a adição de outros componentes, que possuem menores níveis de interação com os grupos hidroxila, pode limitar a interação efetiva com o plastificante, além de aumentar a sensibilidade à umidade.

A Tabela 1.1 mostra os resultados de solubilidade de estudos recentes para diferentes fontes de amido, bem como as composições do filme e as principais descobertas. Foi relatado que o uso de hidrocoloides, como goma xantana e goma guar, na composição de filmes de amido aumenta a solubilidade destes (Cao; Song, 2019; Kim *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2021; Nandi; Guha, 2018; Nawab *et al.*, 2017b).

Um efeito positivo em relação à solubilidade foi obtido usando uma combinação de amido de milho painço e goma carragena. A goma carragena apresenta alta concentração de sulfatos, que se originam das galactanas. Sandhu, Sharma, Kaur e Kaur (2020) atribuíram a solubilidade reduzida e a permeabilidade ao vapor de água dos filmes compósitos de goma carragena e amido de milho painço às ligações cruzadas entre amido, glicerol e a goma carragena (confirmado por FTIR).

Ballesteros-Mártinez *et al.* (2020) identificaram um maior aumento na solubilidade do filme de batata-doce com sorbitol comparado com o de glicerol. Em baixas concentrações, o glicerol tem maior solubilidade em água do que o sorbitol; no entanto, a estrutura molecular anelar do sorbitol atinge um limite em altas concentrações (> 30%) fazendo com que a molécula solubilize na solução. Além disso, a estrutura linear do glicerol que possui uma estrutura linear faz com que seja inserido entre as cadeias poliméricas. Em filmes de amido nativo um maior teor de amilose pode fornecer maiores valores de solubilidade devido a uma maior concentração de grupos hidroxila, como foi observado para o amido de ulluco (35% de amilose) (Galindez *et al.* 2019).

Um dos métodos para reduzir a hidrofiliçidade dos filmes de amido é combiná-los com lipídios. Essa combinação requer que a solução do filme seja emulsificada para que ocorra a dispersão homogênea das gotículas lipídicas no interior da matriz. Emulsificantes, como polidimetilsiloxano, ou surfactantes comerciais como o polissorbato podem ser aplicados. Eles interagem com a rede de amido (processo altamente dependente da qualidade da emulsão) e sua

natureza hidrofóbica impede a interação entre o amido e a água (Cao; Song, 2019; Evangelho et al., 2019; Hasan et al., 2020b; Kang; Song, 2019).

Oliveira *et al.* (2020) estudaram o efeito da cera de carnaúba no filme de amido de araruta. Eles observaram uma redução na permeabilidade ao vapor de água, principalmente para nanoemulsões, o que melhorou a hidrofobicidade dos filmes e reduziu a descontinuidade na estrutura dos filmes em comparação aos filmes de microemulsão e filmes sem a cera.

1.4.2.2 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

A permeabilidade ao vapor de água é um parâmetro crítico para embalagens porque regula a taxa de difusão de água através do filme. É normalmente medido através de uma técnica em que o filme é colocado em uma célula de permeabilidade em um ambiente com temperatura e umidade relativa (UR) controlados, e preenchida com água. O peso da célula é monitorado ao longo do tempo, e os resultados expressam a quantidade de água transferida através do filme por tempo e área (Galindez *et al.*, 2019). Outra metodologia é preencher a célula com sílica (0% UR) e colocar a célula em um dessecador com água (100% UR) (Sanches *et al.*, 2021).

Em filmes à base de amido, as moléculas de água no ambiente circundante penetram e permeiam a estrutura do filme por interação com os grupos hidroxila do amido e outros compostos, como plastificantes. Bolhas, rachaduras, morfologia irregular, reduzido grau de organização e densidade molecular, bem como maiores concentrações de grupos hidroxila disponíveis, são os principais fatores que levam ao aumento da permeabilidade ao vapor de água (Oluba; Osayame; Shoyombo, 2021; Sudheesh *et al.*, 2020).

Para alimentos frescos, geralmente são necessários baixos níveis de permeabilidade para reduzir a perda de água dos alimentos durante o prazo de validade, pois esse é um parâmetro importantíssimo ligado à qualidade e frescor do produto. Para alimentos secos, como misturas em pó ou frutas desidratadas, a entrada de água proveniente do ambiente externo, bem como o equilíbrio da atividade de água entre o ambiente interno e externo, pode acelerar a absorção indesejada de água, favorecendo o crescimento de microrganismos ou ocasionando alteração de textura, como aglomeração e crocância reduzida.

Assim, a permeabilidade ao vapor de água é fundamental para prolongar a vida de prateleira de alimentos (Cruz-Tirado *et al.*, 2021; Nawab *et al.*, 2018; Pellá *et al.*, 2020) e, consequentemente, é uma das principais propriedades avaliadas durante a caracterização dos filmes. Os dados relacionados à permeabilidade ao vapor de água encontrados em estudos recentes sobre filmes desenvolvidos com fontes não convencionais de amido são mostrados na

Tabela 1.1. A permeabilidade ao vapor de água depende da micro e macroestrutura de um filme, do tipo de polímero, concentração, plastificante, composição e condições do processamento; todas essas propriedades, também afetarão a espessura dos filmes. A espessura está relacionada à densidade dos sólidos presentes na matriz e, por isso, um caminho mais longo e tortuoso para a água permear. Em termos de composição do amido, a cristalização da amilose durante o processo de secagem do filme afetará consideravelmente a permeabilidade do filme porque dificulta a difusividade da água. No entanto, a relação entre amilose e permeabilidade pode não ser linear. Pajak, Przetaczek-Roznowska e Juszczak (2019) estudaram as propriedades de filmes de amido de quinoa, lentilha, abóbora e batata preparados nas mesmas condições; nenhuma relação foi encontrada entre o teor de amilose e a permeabilidade ao vapor de água do filme. Os autores atribuíram sua descoberta à fonte e estrutura do amido, uma vez que as outras variáveis foram mantidas.

Os plastificantes são fundamentais para a flexibilidade do filme e melhores propriedades mecânicas; no entanto, um aumento no volume intermolecular representa uma rota fácil para a permeação de água no filme. É por esta razão que os plastificantes com pequeno volume molecular podem ser mais interessantes neste contexto (Sifuentes-Nieves *et al.*, 2020). A concentração de plastificante mostrou-se proporcional aos valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de batata-doce por estabelecer uma rede menos densa com maior volume livre, facilitando a difusão da água (Ballesteros-Mártinez *et al.*, 2020). No entanto, a ausência de plastificantes também pode prejudicar a permeabilidade ao vapor de água dos filmes, pois a estrutura do filme pode apresentar microporos ou trincas que causam alta permeabilidade por caminhos preferenciais. Por esse motivo, fatores morfológicos também afetam a difusão da água através de uma matriz de filme, como espaços vazios, poros e caminhos preferenciais (Andretta *et al.*, 2019). Galindez *et al.* (2019) relataram menores valores de permeabilidade ao vapor de água para filmes de amido de ulluco que foram secos em baixas temperaturas; isso foi associado a uma melhor organização das moléculas durante a retrogradação, formando uma estrutura mais densa que reduz a permeação de água.

Para melhorar a permeabilidade ao vapor de água, bem como a resistência à água em geral, várias técnicas podem ser aplicadas em filmes de amido visando aumentar a hidrofobicidade. A incorporação de outros componentes (como fibras, nanocelulose, quitosana e óleos essenciais), bem como reações e modificações térmicas, químicas ou de ligações cruzadas, são as principais estratégias utilizadas para superar esse desafio. Sharma *et al.* (2020) estudaram as propriedades de filmes de amido de fava com trimetafosfato de sódio. A formação

de ligações cruzadas reduziu significativamente a solubilidade em água, sendo que quanto maior o grau de ligações cruzadas, menor foi a permeabilidade.

A modificação do amido de inhame por ligações cruzadas e oxidação (simples e dupla) foi estudada por Narváez-Gómez *et al.* (2021), com resultados indicando uma redução de 50% da permeabilidade ao vapor de água para o amido oxidado. Este efeito foi atribuído à formação de grupos carboxila e carbonila pela oxidação, bem como à adição de grupos fosfato, que podem substituir grupos hidroxila e limitar a interação com a água.

Uma redução na permeabilidade ao vapor de água também foi observada por Cao e Song (2019) para a adição de óleo essencial de orégano ao filme de amido de nêspera. A melhoria na permeabilidade ao vapor de água também foi relatada com a adição de nanocristais de amido à matriz nativa de amido de amadumbe. A presença dos nanocristais em uma matriz de filme cria um caminho tortuoso para a difusividade da água e estabelece um forte reforço para a matriz, dificultando a afinidade do amido com a água (Mukurumbira *et al.*, 2017).

1.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

O FTIR é usado para elucidar as interações químicas e ligações de grupos funcionais no amido e outros componentes do filme. Também é usado para avaliar a energia liberada na flexão, alongamento e vibração das ligações. Ligações fracas podem indicar interações físicas ou interações químicas reduzidas, enquanto bandas de absorção nítidas e fortes significam ligações químicas e interações fortes entre moléculas.

Cada componente de um filme de amido apresentará bandas de absorção típicas que estão relacionadas a grupos químicos específicos, e algumas delas podem ser ocultadas por outras se forem absorvidas no mesmo comprimento de onda (Hasan *et al.*, 2020b; Kumar; Ghoshal; Goyal, 2021; Mei *et al.*, 2020). Os resultados de espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier de estudos recentes de filmes de fontes não convencionais de amido, bem como as composições e as ligações típicas, são mostrados na Tabela 1.2.

A espectroscopia de infravermelho geralmente é realizada na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} . As seguintes bandas típicas são observadas para filmes de amido: (a) bandas de absorção de 3900 a 3000 cm^{-1} atribuídas ao alongamento das hidroxilas do amido, água e plastificantes. A região de 3500 a 3200 cm^{-1} é relacionada a grupos hidroxila de álcoois; (b) 2800 a 3000 cm^{-1} é atribuído ao estiramento do grupo metil da glicose no anel da glicopirranose, incluindo o estiramento hidroxila de grupos carboxílicos de ácidos orgânicos em 2900 cm^{-1} ; (c) 1650 cm^{-1} é atribuída à ligação intermolecular entre amido e água; (d) bandas de 1000 a 1400 cm^{-1}

correspondem ao estiramento C—O de ligações glicosídicas e deformação angular; (e) bandas entre 1002–1047 cm^{-1} são relacionadas a região amorfa; e a região de 1021–1091 cm^{-1} denota a região cristalina, que está associada ao grau de rearranjo molecular após o processo de plastificação (Costa *et al.*, 2020; Sandhu *et al.*, 2020; Sifuentes-Nieves *et al.*, 2020; Zhou *et al.*, 2019).

No caso de filmes compósitos, uma mudança nas bandas do espectro ocorre quando duas ou mais substâncias são misturadas alterando propriedades físicas e químicas (Sukhija; Singh; Riar, 2016). Amidos de diferentes fontes botânicas apresentam diferenças na cristalinidade, o que pode apresentar variações nas bandas presentes nos espectros de FTIR. Suh *et al.* (2020) observaram uma diminuição na intensidade da banda em 1022 cm^{-1} para amido de mandioca menos cristalino e com maior teor de umidade em comparação com outras fontes de amido (feijão mungo, castanha d'água e batata-doce). Menor cristalinidade e maior teor de umidade contribuem para maior flexibilidade.

A natureza e a concentração dos plastificantes afetam as bandas típicas de hidroxila em menor intensidade, como no caso de interações entre esses e grupos hidroxila; no entanto, plastificantes com mais grupos hidroxilas podem impedir esse efeito (Nawab *et al.*, 2017b). Efeitos semelhantes de redução da intensidade e estreitamento das bandas foram observados quando cera de carnaúba foi adicionada aos filmes de amido de araruta; isso foi atribuído à menor disponibilidade de grupos hidroxila do amido para interação com a água, levando a filmes mais hidrofóbicos (Oliveira *et al.*, 2020).

1.5 APLICAÇÕES

A aplicação de filmes de amido para aumentar a vida útil de alimentos tem sido amplamente estudada e com resultados positivos na melhora da qualidade dos alimentos, principalmente alimentos perecíveis (Fasciglione *et al.*, 2020; Francisco *et al.*, 2020; Kumar *et al.*, 2021; Merlo *et al.*, 2019; Rajinipriya *et al.*, 2018; Rodriguez *et al.*, 2020). A Tabela 1.3 resume diversos estudos recentes sobre a aplicação de filmes de fontes não convencionais de amido em alimentos, incluindo suas composições, e parâmetros chave para o prazo de vida de prateleira de alimentos, como perda de peso, aspectos microbiológicos, características sensoriais, de textura, cor e nutricionais, bem como as principais conclusões.

Tabela 1.3 - Estudos recentes da aplicação de filme de amido de fonte não convencional em alimentos.

(continua)										
Fonte/ Aplicação	Composição do filme	Tipo	Perda de massa	Microbiologia	Sensorial	Textura	Cor	Nutricional	Resultados	Referências
Amêndoa de manga / Tomate	Amido 4%, plastificante 50% massa de amido (sorbitol, glicerol, 1:1 sorbitol + glicerol)	Revestimento	Em 20 dias: Controle: 12% Revestimento: 6,5 a 10%	Decaimento em 20 dias: Controle: 100 Revestimento: 7 - 19	Aceitabilidade total em 20 dias: Controle: 1,2 Revestimento: 4,8 – 8,1	Sensorial, em 20 dias: Controle: não aceitável Teste: 5,3 a 8,2	Sensorial, em 20 dias: Controle: 1,2 Revestimento: 4,2 – 7,4	Em 20 dias Ácido Ascórbico: Controle: 8 mg/100g Teste: 10 - 16 mg/100g	Sorbitol apresentou melhor barreira em propriedades de respiração; Sorbitol apresentou melhor aceitabilidade sensorial.	(Nawab; Alam; Hasnain, 2017)
Amido modificado de ervilha / morango	Filmes estruturados como sanduiche (SAF), variação: a. Amido 8%, sorbitol 12,5% base amido (0 a 80% em SAF) b. anidrido octenilsuccínico (OSAM) amido 8%, sorbitol 12,5% base amido (0 a 100% em SAF) c. PLA 10% em cloreto de metileno (0 a 100% em SAF)	Vasos selados com o filme	Em 6 dias: PE: 4 Teste: 5 - 7,5 Não selado:25	-	Decaimento visual em 6 dias: PE com melhor resultado. Teste da embalagem com camada de 15% OSAM com resultados próximos ao PE.	Em 6 dias: Firmeza (N) PE: 1,5 Teste: 1- 1,5 Não selado: 1	-	Em 6 dias, Ácido ascórbico: PE: 37 Teste: 23 - 33 Não selado: 17	Filmes de OMPS15 podem aliviar o processo metabólico do morango e atraso do amadurecimento do morango, contribuindo para a extensão da vida de prateleira.	(Zhou <i>et al.</i> , 2021)
Lágrima de Job / Barriga de porco	Amido 2,5%, Sorbitol 40% (base amido) e óleo essencial de cravo (CBEO) em 0,5%. Tween 80 foi adicionado em 10% m/m de CBEO.	Envólucro + PE de baixa densidade	-	-	-	-	-	Oxidação lipídica em 7 dias (POV) Controle: 0,2 meq/kg Teste: 0,8 -0,15 meq/kg	A aplicação de CBEO reduziu a oxidação lipídica em uma maior extensão do que o filme de amido – ambos com resultado melhor do que o controle (não embalado).	(Kang; Song, 2019)

Tabela 1.3 - Estudos recentes da aplicação de filme de amido de fonte não convencional em alimentos.

(continuação)

Fonte/ Aplicação	Composição do filme	Tipo	Perda de massa	Microbiologia	Sensorial	Textura	Cor	Nutricional	Resultados	Referências
Amido de ervilha / Tomate cereja	Filmes de duas camadas composto por 50% de: a. Amido 8% e 25% de 1:1 sorbitol/glicerol (base amido); b. PLA 10% em cloreto de metileno	Vasos selados com o filme	Em 18 dias: Controle: 16% Teste: 15%	-	-	-	-	Em 18 dias: Controle: 23 mg/100g Teste: 25 mg/100g	Reduziu perda de massa e manutenção do ácido ascórbico e ácidos orgânicos quando comparado ao não selado.	(Zhou <i>et al.</i> , 2019)
Amido de tapioca/frango	Filme nano compósito composto de 8% de extrato de bagaço de uva e 10% de nanocristal de celulose.	Cobertura	-	Em 10 dias: Controle: 3,7 log CFU/cm ² Teste: 2 – 2,7 log CFU/cm ²	-	-	ΔE do tempo de armazenamento: Nenhuma diferença	-	Extrato de bagaço de uva mostrou efeito antibacteriano durante o tempo de prateleira, reduzindo a concentração de bactéria inoculada sob o tempo de prateleira.	(Xu <i>et al.</i> , 2018)
Amido de ervilha / laranja	Mono e bicamadas compostas de: a. amido 2,5%, 0,3% de goma guar, glicerol 25% (base amido). b. Ácido oleico (1% amido e massa de goma), Tween 20 (0,3 mL) e Shellac (40% de amido e massa de goma) – adicionado a “a”.	Revestimento	4 semanas a 20 °C: Controle: 3,5% Teste: 2 – 2,5%	Índice de decaimento de fruta, 4 semanas a 20 °C: Controle: 6% Teste: 1 – 3,5%	Sabor geral, 4 semanas a 20 °C: Controle: 4,5 Teste: 5 - 6	Firmeza (N), 4 semanas a 20 °C: Controle: 35 Teste: 37 - 40	Aceitação visual, 4 semanas a 20 °C: Controle: 75 Teste: 85 - 95	-	Revestimento afetou a atmosfera interna da fruta frente a altos índices de CO ₂ ; Revestimento de duas camadas causou barreira gasosa exagerada, aumentou o álcool <i>off- note</i> ; filme de amido de ervilha com adição de Shellac, em aplicação como monocamada, ofereceu os melhores resultados.	(Saber <i>et al.</i> , 2018)

Tabela 1.3 - Estudos recentes da aplicação de filme de amido de fonte não convencional em alimentos.

(continuação)

Fonte/ Aplicação	Composição do filme	Tipo	Perda de massa	Microbiologia	Sensorial	Textura	Cor	Nutricional	Resultados	Referências
Amêndoa de manga / pimenta em pó	Amido 2%; Glicerol, Sorbitol ou Glicerol: Sorbitol a 40 - 70% (base amido).	Pacotes selados a quente	-	-	-	-	Cor extraída: Controle: 68,4 Teste: 82,86 – 101,24	Capsaicinoides: Controle (PE): 2,02 mg/g Teste: 2,38 – 3,30 mg/g	Filme com sorbitol forneceu melhores propriedades de barreira e melhores resultados de cor/pungência, uma vez que moléculas menores e a estrutura do filme limitam a entrada de oxigênio, e a interação com caroteno e capsaicinoides.	(Nawab <i>et al.</i> , 2018)
Amido de pinhão / maçã	Amido 2%; pectina cítrica 3%; glycerol 2%; farinha de casca de feijoa variando de 0 a 4%.	Embalagem / embrulho	15 dias: Controle (nenhuma embalagem): 50% Teste: 30%	-	-	-	-	-	Apesar da adição de farinha de casca de feijoa ao filme aumentar as atividades antioxidante e antimicrobiana, somente a perda de massa foi avaliada para a aplicação do estudo com maçã, com bons resultados.	(Sganzerla <i>et al.</i> , 2020)
Amêndoa de manga / Amêndoas	Amido 4%, plastificante 50% (base amido) (sorbitol, glicerol, 1:1 - sorbitol:glicerol)	Revestimento	-	-	Aceitabilidade geral Controle (não revestido): 2,55 Revestido: 4,43 – 6,04	Aceitabilidade sensorial Controle: 3,11 Teste: 4,15 – 4,88	Valor L, 100 dias: Controle: 27 Teste: 35 a 45	Valor de peróxido, 80 dias Controle: 39 meq O ₂ /kg Revestido: 30 meg O ₂ /kg	Filmes com sorbitol conferiram menor oxidação e melhoraram a performance da aceitabilidade sensorial, atribuída a ótima barreira ao oxigênio deste plastificante.	(Nawab <i>et al.</i> , 2017a)

Tabela 1.3 - Estudos recentes da aplicação de filme de amido de fonte não convencional em alimentos.

(conclusão)

Fonte/ Aplicação	Composição do filme	Tipo	Perda de massa	Microbiologia	Sensorial	Textura	Cor	Nutricional	Resultados	Referências
<i>Spondias purpurea</i> L. / Manga	Amido 2,5% m/v + 30% glicerol (base amido) + extrato bruto (5, 10, 15 ou 20% de base amido)	Revestimento	-	-	-	-	ΔE em 10 dias: Amostras com revestimento: 53,6-62,9 Não revestidas:63,8	Sólidos solúveis em 10 dias: Revestidos: 9,46-11,36 Brix Não revestido: 11,04 Brix	A cobertura de filme de amido retardou o escurecimento de mangas minimamente processadas.	(Rodrigues <i>et al.</i> , 2021)
Feijão traça / berinjela	Amido 3% + sorbitol 25% + extrato de manjeriço a 5, 10, 15 ou 20%.	Revestimento	Perda de massa em 16 dias: Revestido: 6 Não revestido: 20	-	-	Firmeza (N) em 16 dias: Revestido: 5,5 Não revestido: 4	L em 16 dias: Revestido: 85 Não revestido: 65	Sólidos solúveis em 16 dias: Revestido: 12% Não revestido: 16%	Tempo de prateleira aumentou para mais de 16 dias; Melhor manutenção do nível de sólidos solúveis para amostras revestidas, devido a respiração limitada; Menor perda de massa, e cor similar ao controle para amostras revestidas.	(Kumar; Ghoshal; Goyal, 2021)

Nota: PLA (ácido polilático), PE (polietileno), POV (valor de peróxido).

Frutas cítricas comumente são submetidas a aplicação de cobertura de cera para manutenção das suas propriedades. No entanto, esta cobertura pode ser facilmente removida durante o manuseio e limita a respiração da fruta, favorecendo processos anaeróbicos que podem afetar o sabor da fruta (Saber *et al.*, 2018). Durante a vida de prateleira dos vegetais, os filmes de amido atuam como proteção semipermeável, o que pode limitar a interação do oxigênio, dióxido de carbono e umidade com o produto, reduzindo assim a perda de água, a oxidação e a respiração, além de retardar o amadurecimento dos vegetais.

A respiração limitada resulta em redução do oxigênio na fruta, redução da produção de etileno, redução dos sólidos solúveis que são consumidos para gerar energia para atividades fisiológicas, maior conservação dos ácidos orgânicos usados na respiração e maior manutenção dos níveis de ácido ascórbico. É relevante ressaltar que um certo nível de permeabilidade é importante para a preservação da fruta, caso contrário, a baixa pressão de oxigênio pode levar à geração de acetaldeído e álcool, resultando em um sabor indesejável de álcool em frutas com altos níveis de umidade (Zhou *et al.*, 2021).

Nawab, Alam e Hasnain (2017) estudaram a aplicação de filme comestível derivado de amido de caroço de manga (*Mangifera indica* L.) em tomates (*Solanum lycopersicum* L.). A combinação de amido (4% p/v) com sorbitol (50% p/p à base de amido) proporcionou melhorias significativas nos atributos sensoriais, menor perda de peso e aumento da firmeza ao longo do período de vida útil.

Costa *et al.* (2020) demonstraram melhora na vida útil de maçãs por meio da aplicação de filme de amido de inhame roxo e quitosana. Os resultados indicaram redução da perda de peso e melhora do aspecto visual após quatro semanas de vida de prateleira; comportamento que foi atribuído à permeabilidade limitada de oxigênio e dióxido de carbono, bem como perda limitada de vapor de água entre a fruta e o ambiente.

A aplicação de filmes multicamadas de amido de ervilha em morangos (armazenados em recipientes de vidro cobertos com o filme), proporcionou valores de perda de massa ligeiramente superiores aos recipientes cobertos com polietileno, e níveis semelhantes de ácido ascórbico e acidez titulável ao longo dos seis dias de vida de prateleira. Zhou *et al.* (2021) e Saber *et al.* (2018) observaram que filmes de amido de ervilha com permeabilidade intermediária postergaram o aparecimento de manchas na casca de laranja.

A aplicação de filme de amido de amêndoa de manga com sorbitol em pimenta vermelha em pó, resultou em melhor cor e pungência em relação à embalagem de polietileno. Os autores atribuíram esse efeito à alta barreira de oxigênio, que é o principal fator para a oxidação de carotenoides e capsaicinoides (Nawab *et al.*, 2018).

Nos produtos cárneos, a deterioração começa na superfície, que também é a área onde ocorrem as contaminações. Consequentemente, uma embalagem eficiente é fundamental para a vida de prateleira e a segurança alimentar. A aplicação de filme de amido pode retardar a oxidação lipídica, reduzindo a formação de substâncias como peróxido de hidrogênio e ácido tiobarbitúrico. Kang e Song (2019) observaram diminuição dos valores de oxidação em barriga de porco envolvida com filmes de amido derivados de amido de lágrimas de Jó (*Coix lachrym-jobi* L.) e enriquecida com óleo essencial de cravo-da-índia. A oxidação lipídica também ocorre em alimentos ricos em gordura, resultando em sabor rançoso e qualidade nutricional reduzida. Em amêndoas, o filme de amido de amêndoa de manga reduziu os níveis de peróxido de hidrogênio e alcançou maiores pontuações em termos de aceitabilidade geral em comparação com o controle sem o revestimento (Nawab *et al.*, 2017a).

1.6 CONCLUSÃO

O aumento no número de pesquisas sobre a aplicação tecnológica de filmes de fontes não convencionais de amido é fundamentado, mas não limitado à descoberta de novas propriedades de amido que podem conter algumas vantagens em comparação com fontes de amido convencionais. O estudo de fontes não convencionais de amido visa também agregar valor a cultivos subutilizados e muitas vezes em risco de extinção, bem como o reaproveitamento de resíduos industriais vegetais, com maiores benefícios em termos de sustentabilidade e para as economias locais.

Estudos têm demonstrado que o uso de amido não convencional em filmes biodegradáveis (nativos, modificados ou mesmo combinados) pode gerar materiais com aplicações tecnológicas relevantes em embalagens de alimentos ou como revestimentos. Esses materiais têm vantagens tecnológicas que muitas vezes superam as dos amidos convencionais.

Como as propriedades do filme dependem de fatores como espessura, natureza e concentração do plastificante, concentração e composição do amido e temperaturas de processamento e secagem, a atribuição de resultados simplesmente à fonte de amido é limitada. Mais pesquisas são necessárias quanto à comparação de diferentes fontes de amido, inclusive convencionais, para enriquecer a discussão e facilitar a associação de propriedades com as fontes de amido.

O estudo de fontes não convencionais de amido para produção de filmes comestíveis é uma tendência constante na área da ciência e tecnologia de alimentos. Além da exploração de novas fontes de amido, há também a necessidade de mais estudos para melhorar as propriedades

mecânicas e a sensibilidade à água para se aproximar da eficiência dos plásticos sintéticos, bem como aumentar a escala para aplicação industrial e aumentar o conhecimento sobre outras tecnologias de formação de filme.

REFERÊNCIAS

- ABERA, G.; WOLDEYES, B.; DEMASH, H. D.; MIYAKE, G. The effect of plasticizers on thermoplastic starch films developed from the indigenous Ethiopian tuber crop Anchote (*Coccinia abyssinica*) starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 155, p. 581-587, 2020.
- ABRAL, H.; BASRI, A.; MUHAMMAD, F.; FERNANDO, Y.; HAFIZULHAQ, F.; MAHARDIKA, M.; SUGIARTI, E.; SAPUAN, S. M.; ILYAS, R. A.; STEPHANE, I. A simple method for improving the properties of the sago starch films prepared by using ultrasonication treatment. **Food Hydrocolloids**, v. 93, p. 276-283, 2019.
- ANDRETTA, R.; LUCHESE, C. L.; TESSARO, I. C.; SPADA, J. C. Development and characterization of pH-indicator films based on cassava starch and blueberry residue by thermocompression. **Food Hydrocolloids**, v. 93, p. 317-324, 2019.
- BALLESTEROS-MÁRTINEZ, L.; PÉREZ-CERVERA, C.; ANDRADE-PIZARRO, R. Effect of glycerol and sorbitol concentrations on mechanical, optical, and barrier properties of sweet potato starch film. **NFS Journal**, v. 20, p. 1-9, 2020.
- BIRON, M. **Thermoplastics and Thermoplastic Composites**. 2. ed. New York: Elsevier, 2013.
- BOHAN, D. A.; SCHMUCKI, R.; ABAY, A. T.; TERMANSEN, M.; BANE, M.; CHARALABIDIS, A.; CONG, R. G.; DEROCLES, S. A. P.; DORNER, Z.; FORSTER, M.; GIBERT, C.; HARROWER, C.; OUDOIRE, G.; THEROND, O.; YOUNG, J.; ZALAI, M.; POCKOCK, M. J. O. Designing farmer-acceptable rotations that assure ecosystem service provision in the face of climate change. **Advances in Ecological Research**, v. 65, p. 169-244, 2021.
- CAO, T. L.; SONG, K. B. Effects of gum karaya addition on the characteristics of loquat seed starch films containing oregano essential oil. **Food Hydrocolloids**, v. 97, 105198, 2019.
- COSTA, J. C. M.; MIKI, K. S. L.; RAMOS, A. S.; TEIXEIRA-COSTA, B. E. Development of biodegradable films based on purple yam starch/chitosan for food application. **Helyon**, v. 6, n. 4, e03718, 2020.
- CRUZ-TIRADO, J. P.; MARTINS, J. P.; OLMOS, B. D. F.; CONDOTTA, R.; KUROSZAWA, L. E. Impact of glass transition on chemical properties, caking and flowability of soymilk powder during storage. **Powder Technology**, v. 386, p. 20-29, 2021.
- DOMENE-LÓPEZ, D.; DELGADO-MARÍN, J. J.; MARTIN-GULLON, I.; GARCÍA-QUESADA, J. C.; MONTALBÁN, M. G. Comparative study on properties of starch films

obtained from potato, corn and wheat using 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate as plasticizer. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 845-854, 2019.

DULARIA, C.; SINHMAR, A.; THORY, R.; PATHERA, A. K.; NAIN, V. Development of starch nanoparticles based composite films from non-conventional source - Water chestnut (*Trapa bispinosa*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 136, p. 1161-1168, 2019.

ELIASSEN, A. C. **Starch in Food - Structure, Function and Applications**. New York: Elsevier, 2004.

EVANGELHO, J. A.; DANNENBERG, G. S.; BIDUSKI, B.; HALAL, S. L. M.; KRINGEL, D. H.; GULARTE, M. A.; FIORENTINI, A. M.; ZAVAREZE, E. R. Antibacterial activity, optical, mechanical, and barrier properties of corn starch films containing orange essential oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 222, 114981, 2019.

FALGUERA, V.; QUINTERO, J. P.; JIMÉNEZ, A.; MUÑOZ, J. A.; IBARZ, A. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 6, p. 292-303, 2011.

FASCIGLIONE, G.; GOÑI, M. G.; YOMMI, A. K.; PEREZ-BRAVO, J. J.; ORTUETA, R.; SCAMPINI, A.; BUFFA, L.; ANDREU, A. B.; CREUS, C. M. Revaluation of waste from fishing industry through generation of chitosan coatings to improve quality and extend shelf-life of minimally processed lettuce. **Postharvest Biology and Technology**, v. 170, n. 12, p. 1-9, 2020.

FAOSTAT. **Database**. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, Italy: FAO, 2019.

FRANCISCO, C. B.; PELLÁ, M.; G.; SILVA, O. A.; RAIMUNDO, K. F.; CAETANO, J.; LINDE, G. A.; COLAUTO, N. B.; DRAGUNSKI, D. C. Shelf-life of guavas coated with biodegradable starch and cellulose-based films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 152, p. 272-279, 2020.

GALINDEZ, A.; DAZA, L. D.; HOMEZ-JARA, A.; EIM, V. S.; VÁQUIRO, H. A. Characterization of ulluco starch and its potential for use in edible films prepared at low drying temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, p. 143-150, 2019.

GUILLARD V.; GAUCEL, S.; FORNACIARI, C.; ANGELLIER-COUSSY, H.; BUCHE, P.; GONTARD, N. The next generation of sustainable food packaging to preserve our environment in a circular economy context. **Frontiers in Nutrition**, v. 5, 2018.

GUTIÉRREZ, T. J.; HERNIOU-JULIEN, C.; ÁLVAREZ, K.; ALVAREZ, V. A. Structural properties and in vitro digestibility of edible and pH-sensitive films made from guinea arrowroot starch and wastes from wine manufacture. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 135-143, 2018.

HAFIZAN, M. N.; YAAKUB, A.; HAMDAN, A.; ASMAH, D. Commercialization of Sago through Estate Plantation Scheme in Sarawak: The Way Forward. **International Journal of Agronomy**, ID 8319542, p. 1-6, 2016.

HAGHIGHI, H.; LICCIARDELLO, F.; FAVA, P.; SIESLER, H. W.; PULVIRENTI, A. Recent advances on chitosan-based films for sustainable food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, 2020.

HAMAKER, B. R. Current and future challenges in starch research. **Current Opinion in Food Science**, 40, 46-50, 2021.

HARINI, K.; MOHAN, C. C.; RAMYA, K.; KARTHIKEYAN, S.; SUKUMAR, M. Effect of Punica granatum peel extracts on antimicrobial properties in Walnut shell cellulose reinforced Bio-thermoplastic starch films from cashew nut shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 231-242, 2018.

HASAN, M.; GOPAKUMAR, D. A.; OLAIYA, N. G.; ZARLAIDA, F.; ALFIAN, A.; APRINASARI, C.; ALFATAH, T.; RIZAL, S.; KHALIL, H. P. S. A. Evaluation of the thermomechanical properties and biodegradation of brown rice starch-based chitosan biodegradable composite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 156, p. 896-905, 2020a.

HASAN, M.; RUSMAN, R.; KHALDUN, I.; ARDANA, L.; MUDATSIR, M.; FANSURI, H. Active edible sugar palm starch-chitosan films carrying extra virgin olive oil: Barrier, thermo-mechanical, antioxidant, and antimicrobial properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 163, p. 766-775, 2020b.

KANG, J. -H.; SONG, K. B. Characterization of Job's tears (*Coix lachryma-jobi* L.) starch films incorporated with clove bud essential oil and their antioxidant effects on pork belly during storage. **LWT- Food Science and Technology**, v. 111, p. 711-718, 2019.

KIM, S. R. B.; CHOI, Y. G.; KIM, J. Y.; LIM, S. T. Improvement of water solubility and humidity stability of tapioca starch film by incorporating various gums. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 475-482, 2015.

KUMAR, R.; GHOSHAL, G.; GOYAL, M. Effect of basil leaves extract on modified moth bean starch active film for eggplant surface coating. **LWT- Food Science and Technology**, v. 145, 111380, 2021.

KUNLE, O. O. **Starch source and its impact on pharmaceutical applications**. In EMEJE, M. (Eds.), Chemical properties of starch. London: Intechopen. p. 1-14, 2020.

LALNUNTHARI, C.; DEVI, L. M.; AMAMI, E.; BADWAIK, L. S. Valorisation of pumpkin seeds and peels into biodegradable packaging films. **Food and Bioproducts Processing**, v. 118, p. 58-66, 2019.

LI, H.; GILBERT, R. G. Starch molecular structure: The basis for an improved understanding of cooked rice texture. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, p. 9-17, 2018.

LIU, C.; YU, B.; TAO, H.; LIU, P.; ZHAO, H.; TAN, C.; CUI, B. Effects of soy protein isolate on mechanical and hydrophobic properties of oxidized corn starch film. **LWT- Food Science and Technology**, v. 147, 111529, 2021.

LOO, C. P. Y.; SARBON, N. M. Chicken skin gelatin films with tapioca starch. **Food Bioscience**, v. 35, 2020.

MANIGLIA, B. C.; TESSARO, L.; RAMOS, A. P.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Which plasticizer is suitable for films based on babassu starch isolated by different methods? **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 143-152, 2019.

MENZEL, C.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; VILAPLANA, F.; DIRETTO, G.; CHIRALT, A. Incorporation of natural antioxidants from rice straw into renewable starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 146, p. 976-986, 2020.

MERLO, T. C.; CONTRERAS-CASTILLO, C. J.; SALDAÑA, E.; BARANCELLI, G. V.; DARGELIO, M. D. B.; YOSHIDA, C. M. P.; RIBEIRO, E. E., MASSARIOLI J, A.; VENTURINI, A. C. Incorporation of pink pepper residue extract into chitosan film combined with a modified atmosphere packaging: Effects on the shelf life of salmon fillets. **Food Research International**, v. 125, 108633, 2019.

MOLAVI, H.; BEHFAR, S.; SHARIATI, M. A.; KAVIANI, M.; ATAROD, S. A review on biodegradable starch based film. **Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences**, v. 4, n. 5, p. 456-461, 2015.

MUKURUMBIRA, A. R., MELLEM, J. J.; AMONSOU, E. O. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 142-148, 2017.

MEI, L. X.; NAFCHI, A. M.; GHASEMIPOUR, F.; EASA, A. M.; JAFARZADEH, S.; AL-HASSAN, A. A. Characterization of pH sensitive sago starch films enriched with anthocyanin-rich torch ginger extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 4603-4612, 2020.

NANDI, S.; GUHA, P. Modelling the effect of guar gum on physical, optical, barrier and mechanical properties of potato starch based composite film. **Carbohydrate Polymers**, v. 200, p. 498-507, 2018.

NARVÁEZ-GÓMEZ, G.; FIGUEROA-FLÓREZ, J.; SALCEDO-MENDOZA, J.; PÉREZ-CERVERA, C.; ANDRADE-PIZARRO, R. Development and characterization of dual-modified yam (*Dioscorea rotundata*) starch-based films. **Heliyon**, v. 7, n. 4, e06644, 2021.

NAWAB, A.; ALAM, F.; HASNAIN, A. Mango kernel starch as a novel edible coating for enhancing shelf- life of tomato (*Solanum lycopersicum*) fruit. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 581-586, 2017.

NAWAB, A.; ALAM, F.; HAQ, M. A.; LUTFI, Z.; HASNAIN, A. Effect of mango kernel starch coatings on the shelf life of almond (*Prunus dulcis*) kernels. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 2, 2017a.

NAWAB, A.; ALAM, F.; HAQ, M. A.; LUTFI, Z.; HASNAIN, A. Mango kernel starch-gum composite films: Physical, mechanical and barrier properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 869-876, 2017b.

- NAWAB, A.; ALAM, F.; HAQ, M. A.; HAIDER, M. S.; LUTFI, Z.; KAMALUDDIN, S.; HASNAIN, A. Innovative edible packaging from mango kernel starch for the shelf life extension of red chili powder. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 626-631, 2018.
- NIETO-SUAZA, L.; ACEVEDO-GUEVARA, L.; SÁNCHEZ, L. T.; PINZÓN, M. I.; VILLA, C. C. Characterization of Aloe vera-banana starch composite films reinforced with curcumin-loaded starch nanoparticles. **Food Structure**, v. 22, 100131, 2019.
- OLIVEIRA F, J. G.; BEZERRA, C. C. O. N.; ALBIERO, B. G.; OLDONI, F. C. A.; MIRANDA, M.; EGEA, M. B.; AZEREDO, H. M. C.; FERREIRA, M. D. New approach in the development of edible films: The use of carnauba wax micro- or nanoemulsions in arrowroot starch-based films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, 100589, 2020.
- OLUBA, O. M.; OSAYAME, E.; SHOYOMBO, A. O. Production and characterization of keratin-starch bio-composite film from chicken feather waste and turmeric starch. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 33, n. 2, 101996, 2021.
- PAJAK, P.; PRZETACZEK-ROŻNOWSKA, I.; JUSZCZAK, L. Development and physicochemical, thermal and mechanical properties of edible films based on pumpkin, lentil and quinoa starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 138, p. 441-449, 2019.
- PAUL, C. J. M.; NEHRING, R. Product diversification, production systems, and economic performance in U.S. agricultural production. **Journal of Econometrics**, v. 126, n. 2, p. 525-548, 2005.
- PELLÁ, M. C. G.; SILVA, O. A.; PELLÁ, M. G.; BENETON, A. G.; CAETANO, J.; SIMÕES, M. R.; DRAGUNSKI, D. C. Effect of gelatin and casein additions on starch edible biodegradable films for fruit surface coating. **Food Chemistry**, v. 309, 125764, 2020.
- PIEDRA-BONILLA, E. B.; CUNHA, D. A. da; BRAGA, M. J. Climate variability and crop diversification in Brazil: An ordered probit analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, n. 8, 120252, 2020.
- RAJINIPRIYA, M.; NAGALAKSHMAIAH, M.; ROBERT, M.; ELKOUN, S. Homogenous and transparent nanocellulosic films from carrot. **Industrial Crops and Products**, v. 118, p. 53-64, 2018.
- REQUENA, R.; VARGAS, M.; CHIRALT, A. Obtaining antimicrobial bilayer starch and polyester-blend films with carvacrol. **Food Hydrocolloids**, v. 83, p. 118-133, 2018.
- RODRIGUES, F. A. M.; SANTOS, S. B. F.; LOPES, M. M. A.; GUIMARÃES, D. J. S.; SILVA, E. O.; SOUZA F, M. S. M.; MATTOS, A. L. A.; SILVA, L. M. R.; AZEREDO, H. M. C.; RICARDO, N. M. P. S. Antioxidant films and coatings based on starch and phenolics from *Spondias purpurea* L. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 182, p. 354-365, 2021.
- RODRIGUES, S. C. S.; SILVA, A. S. da; CARVALHO, L. H. de; ALVES, T. S.; BARBOSA, R. Morphological, structural, thermal properties of a native starch obtained from

babassu mesocarp for food packaging application. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 15670-15678, 2020.

RODRIGUEZ, G. M.; SIBAJA, J. C.; ESPITIA, P. J. P.; OTONI, C. G. Antioxidant active packaging based on papaya edible films incorporated with Moringa oleifera and ascorbic acid for food preservation. **Food Hydrocolloids**, v. 103, 105630, 2020.

ROESCH-MCNALLY, G. E.; ARBUCKLE, J. G.; TYNDALL, J. C. Barriers to implementing climate resilient agricultural strategies: The case of crop diversification in the U.S. Corn Belt. **Global Environmental Change**, v. 48, p. 206-215, 2018.

ROJAS-BRINGAS, P. M.; DE-LA-TORRE, G. E.; TORRES, F. G. Influence of the source of starch and plasticizers on the environmental burden of starch-Brazil nut fiber biocomposite production: A life cycle assessment approach. **Science of the Total Environment**, v. 15, n. 769, 144869, 2021.

ROMERO-BASTIDA, C. A.; BELLO-PÉREZ, L. A.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; SOLORZA-FERIA, J.; ZARITZKY, N. E. Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 2, p. 235-244, 2005.

ROY, K.; THORY, R.; SINHMAR, A.; PATHERA, A. K.; NAIN, V. Development and characterization of nano starch-based composite films from mung bean (*Vigna radiata*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 144, p. 242-251, 2020.

SABERI, B.; GOLDING, J. B.; MARQUES, J. R.; PRISTIJONO, P.; CHOCKCHASAWASDEE, S.; SCARLETT, C. J.; STATHOPOULOS, C. E. Application of biocomposite edible coatings based on pea starch and guar gum on quality, storability and shelf life of 'Valencia' oranges. **Postharvest Biology and Technology**, v. 137, p. 9-20, 2018.

SANCHES, M. A. R.; CAMELO-SILVA, C.; TUSSOLINI, L.; TUSSOLINI, M.; ZAMBIAZI, R. Z.; PERTUZATTI, P. B. Development, characterization and optimization of biopolymers films based on starch and flour from jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) peel. **Food Chemistry**, v. 343, 128430, 2021.

SANDHU, K. S.; SHARMA, L.; KAUR, M.; KAUR, R. Physical, structural and thermal properties of composite edible films prepared from pearl millet starch and carrageenan gum: Process optimization using response surface methodology. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 15, n. 143, p. 704-713, 2020.

SGANZERLA, W. G.; ROSA, G. B.; FERREIRA, A. L. A.; ROSA, C. G.; BELING, P. C.; XAVIER, L. O.; HANSEN, C. M.; FERRAREZE, J. P.; NUNES, M. R.; BARRETO, P. L. M.; VEECK, A. P. L. Bioactive food packaging based on starch, citric pectin and functionalized with *Acca sellowiana* waste by-product: Characterization and application in the postharvest conservation of apple. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 147, p. 295-303, 2020.

SIFUENTES-NIEVES, I.; FLORES-SILVA, P. C.; GALLARDO-VEGA, C.; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, E.; NEIRA-VELÁZQUEZ, G.; MENDEZ-MONTEALVO, G.;

VELAZQUEZ, G. Films made from plasma-modified corn starch: Chemical, mechanical and barrier properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 237, 116103, 2020.

SHARMA, V.; KAUR, M.; SANDHU, K. S.; GODARA, S. K. Effect of cross-linking on physico-chemical, thermal, pasting, in vitro digestibility and film forming properties of Faba bean (*Vicia faba* L.) starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, p. 243-249, 2020.

SIQUEIRA, L. V.; ARIAS, C. I. L. F.; MANIGLIA, B. C.; TADINI, C. C. Starch-based biodegradable plastics: methods of production, challenges and future perspectives. **Current Opinion in Food Science**, v. 38, p. 122-130, 2021.

SUDHEESH, C.; SUNOOJ, K. V.; SASIDHARAN, A.; SABU, S.; BASHEER, A.; NAVAF, M.; RAGHAVENDER, C.; SINHA, S. K.; GEORGE, J. Energetic neutral N₂ atoms treatment on the kithul (*Caryota urens*) starch biodegradable film: Physico-chemical characterization. **Food Hydrocolloids**, v. 103, 105650, 2020.

SUH, J. H.; OCK, S. Y.; PARK, G. D.; LEE, M. H.; PARK, H. J. Effect of moisture content on the heat-sealing property of starch films from different botanical sources. **Polymer Testing**, v. 89, 106612, 2020.

SUKHIJA, S.; SINGH, S.; RIAR, C. S. Analyzing the effect of whey protein concentrate and psyllium husk on various characteristics of biodegradable film from lotus (*Nelumbo nucifera*) rhizome starch. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 128-137, 2016.

SUVOROVA, G.; ZHOU, M. Distribution of Cultivated Buckwheat Resources in the World. Buckwheat Germplasm in the World (capítulo 3). **Cambridge: Academic Press**. 2018.

TAGLIAPIETRA, B. L.; FELISBERTO, M. H. F.; SANCHES, E. A.; CAMPELO, P. H.; CLERICI, M. T. P. S. Non-conventional starch sources. **Current Opinion in Food Science**, v. 39, p. 93-102, 2021.

TAPIA, M. S.; PÉREZ, E.; RODRÍGUEZ, P. E.; GUZMÁN, R.; DUCAMP-COLLIN, M. N.; TRAN, T.; ROLLAND-SABATÉ, A. Some properties of starch and starch edible films from under-utilized roots and tubers from the Venezuelan Amazons. **Journal of Cellular Plastics**, v. 48, n. 6, p. 526-544, 2012.

THAKUR, R.; PRISTIJONO, P.; SCARLETT, C. J.; BOWYER, M.; SINGH, S. P.; VUONG, Q. V. Starch-based films: Major factors affecting their properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1079-1089, 2019.

VALENCIA-SULLCA, C.; VARGAS, M.; ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Thermoplastic cassava starch-chitosan bilayer films containing essential oils. **Food Hydrocolloids**, v. 75, p. 107-115, p. 2018.

WAHA, K.; VAN WIJK, M. T.; FRITZ, S.; SEE, L.; THORNTON, P. K.; WICHERN, J.; HERRERO, M. Agricultural diversification as an important strategy for achieving food security in Africa. **Global Change Biology**, v. 24, p. 3390-3400, 2018.

XU, Y.; REHMANI, N.; ALSUBAIE, L.; KIM, C.; SISMOUR, E.; SCALES, A. Tapioca starch active nanocomposite films and their antimicrobial effectiveness on ready-to-eat chicken meat. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 86-91, 2018.

YOSHIDA, S.; YAGI, H.; KIMINAMI, A.; GARROD, G. Farm diversification and sustainability of multifunctional peri-urban agriculture: entrepreneurial attributes of advanced diversification in Japan. **Sustainability**, v. 11, n. 10, 2887, 2019.

ZABOT, G. L.; SILVA, E. K.; EMERICK, L. B.; FELISBERTO, M. H. F.; CLERICI, M. T. P. S.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical, morphological, thermal and pasting properties of a novel native starch obtained from annatto seeds. **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 321-329, 2019.

ZHOU, X.; YANG, R.; WANG, B.; CHEN, K. Development and characterization of bilayer films based on pea starch/polylactic acid and use in the cherry tomatoes packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 222, 114912, 2019.

ZHOU, X.; CHENG, R.; WANG, B.; ZENG, J.; XU, J.; LI, J.; KANG, L.; CHENG, Z.; GAO, W.; CHEN, K. Biodegradable sandwich-architected films derived from pea starch and polylactic acid with enhanced shelf-life for fruit preservation. **Carbohydrate Polymers**, v. 251, 117117, 2021.

ZOUNGRANAN, Y.; LYNDIA, E.; DOBI-BRICE, K. K.; TCHIRIOUA, E.; BAKARY, C.; YANNICK, D. D. Influence of natural factors on the biodegradation of simple and composite bioplastics based on cassava starch and corn starch. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 5, 2020.

CAPÍTULO 2

EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS COMO ADITIVOS EM FILMES DE AMIDO DE TRIGO MOURISCO PRODUZIDOS POR *CASTING*

O conteúdo deste capítulo foi submetido à revista *Starch – Stärke* e aceito para publicação.
DOI: 10.1002/star.202400030

RESUMO

Filmes biodegradáveis de amido têm sido estudados como uma alternativa a plásticos derivados de petróleo – porém devido à algumas desvantagens como alta permeabilidade a água e baixa resistência mecânica, diferentes métodos e composições têm sido estudadas visando sobrepor estas desvantagens. O objetivo desta pesquisa foi investigar a influência da incorporação de ácidos orgânicos em filmes de amido de trigo mourisco obtidos por *casting*. O amido de trigo mourisco foi extraído por metodologia alcalina e as consequências de diferentes ácidos e concentrações nas propriedades dos filmes foram avaliadas. Os filmes obtidos foram caracterizados por suas propriedades mecânicas e de resistência à umidade, permeabilidade ao vapor de água (WVP), bem como análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura com fonte por emissão de campo (FEG-SEM) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). A incorporação de ácidos orgânicos resultou na redução da umidade, WVP e aumento da estabilidade térmica, sugerindo a ocorrência de reações de ligações cruzadas. Dos ácidos orgânicos estudados, os filmes preparados com ácido tartárico e ácido cítrico resultaram em melhoras na resistência mecânica e à água, enquanto o ácido málico demonstrou ter menor capacidade de formação de ligações cruzadas.

Palavras-chave: extração de amido, ligações cruzadas, ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico, filmes biodegradáveis

ABSTRACT

Biodegradable starch films have been studied as an alternative to petroleum-derived plastics – however, due to some disadvantages such as high water permeability and low mechanical resistance, different methods and compositions have been studied in order to overcome these drawbacks. This research aimed to investigate the influence of organic acids incorporation in buckwheat starch films obtained by casting. Buckwheat starch was extracted via the alkaline methodology, and the consequences of different acids and concentration in film properties were

evaluated. The obtained films were characterized by mechanical and moisture resistance properties, water vapor permeability (WVP) as well as thermogravimetry analysis (TG), field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM) and FTIR spectroscopy. The incorporation of organic acids showed film moisture reduction, WVP, and increased thermal stability, suggesting the occurrence of crosslinking reactions. From the organic acids studied, films prepared using tartaric acid and citric acid provided the most positive impact in films mechanical and water resistance, while malic acid demonstrated to have less efficient crosslinking capacity.

Keywords: starch extraction, crosslinking, citric acid, malic acid, tartaric acid, biodegradable films.

2.1 INTRODUÇÃO

As embalagens são fundamentais para garantir a segurança e a qualidade dos alimentos durante toda a vida de prateleira. Os plásticos e filmes flexíveis à base de petróleo representam a maior parte das embalagens comercializadas globalmente, uma vez que apresentam ótimas propriedades de processamento, boa barreira ao vapor de água, transparência e baixo custo. Por outro lado, estes materiais reúnem desvantagens relevantes para o meio ambiente, como emissão de CO₂ e acúmulo a longo prazo, já que o processo de reciclagem de embalagens sintéticas pode ser complexo dependendo da região geográfica e das tecnologias disponíveis, resultando na contaminação do meio ambiente (Nawab *et al.* 2017).

O interesse da indústria por filmes biodegradáveis vem crescendo – segundo a *European Bioplastics Organization* (2020), é esperado um aumento de 36% da produção de bioplásticos até 2025, sendo o material à base de amido representando atualmente 18,7% da produção de bioplásticos. A indústria tem estabelecido e comunicado estratégias e metas de sustentabilidade, atender às demandas do consumidor e criar vantagem competitiva são os principais impulsionadores para o desenvolvimento de embalagens inovadoras e sustentáveis (Sundqvist-Andberg; Åkerman 2022). Os filmes biodegradáveis de amido surgiram como uma opção acessível para os modelos convencionais de descarte de resíduos, porém apresentam desvantagens, como baixa resistência mecânica e alta permeabilidade à água – características necessárias para boa processabilidade e maior vida útil dos alimentos (Guillard *et al.* 2018).

Modificações físicas e químicas têm sido amplamente estudadas em filmes biodegradáveis de amido para mitigar esses problemas. Dentre as modificações químicas, pode-

se destacar as reações de ligações cruzadas, nas quais diferentes ácidos orgânicos, em diferentes concentrações, são frequentemente aplicados para promover essas ligações cruzadas entre as cadeias de amido, melhorando a resistência à tração, a estabilidade térmica e diminuindo a permeabilidade ao vapor de água (Awadhiya; Kumar; Verma, 2016). As ligações cruzadas com esterificação policarboxílica consistem na introdução de grupos éster hidrofóbicos nos grupos hidroxila do amido, podendo assim reduzir seu caráter hidrofílico (Olivato *et al.* 2013). Temperaturas elevadas são necessárias para que a reação ocorra, porém ela deve ser controlada para evitar a hidrólise do amido - estudos relataram a ocorrência de hidrólise acima de 85 °C. Portanto, os estudos mais recentes têm adotado diferentes metodologias para evitar a hidrólise, como adicionar ácidos orgânicos durante a etapa de secagem (ex. 70 °C) (Jiang *et al.* 2020; Lipatova; Yusova 2021), ou adicionar ácidos orgânicos na etapa de gelatinização do amido, com temperatura controlada (Seligra *et al.* 2016; Wen *et al.* 2021).

Entre as fontes de amido, grande ênfase tem sido dada às fontes não convencionais, buscando novas propriedades, oportunidades de reaproveitamento, abastecimento sustentável e aplicação de tecnologia a espécies vegetais subutilizadas como forma de aumentar a diversificação dos recursos agrícolas (Falguera *et al.*, 2011; Gutiérrez *et al.*, 2018). O trigo mourisco (*Fagopyrum esculentum*), também conhecido como trigo sarraceno, é uma erva dicotiledônea pertencente à família Polygonaceae e ao gênero *Fagopyrum*. É um pseudocereal originário da China, produzido principalmente na China, Rússia, França, Ucrânia e Polônia (Sinkovič; Meglič 2021). O amido de trigo mourisco apresenta propriedades diferenciadas como ausência de glúten, baixa temperatura de gelatinização e alta concentração de amilose, embora tenha sido pouco estudado para fins de produção de filmes (Kim; Song 2018). Portanto, nosso interesse foi a investigação do efeito de ácidos orgânicos (cítrico, málico e tartárico) nas propriedades do filme de amido de trigo mourisco. A caracterização estrutural, morfológica, mecânica e permeabilidade destes materiais permitiu a avaliação do potencial tecnológico dos filmes, trazendo inovação e relevância tecnológica no contexto da indústria alimentícia.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 Materiais

Os grãos de trigo mourisco foram obtidos no mercado local (Curitiba, Paraná, Brasil). Glicerol (pureza $\geq 98\%$ e peso molecular = 92.09 g/mol), ácido málico (pureza $\geq 99\%$ e peso molecular = 134.09 g/mol), ácido cítrico (pureza $\geq 99\%$ e peso molecular = 182.12 g/mol) e

ácido tartárico (pureza $\geq 99,5\%$ e peso molecular = 150.09 g/mol) foram fornecidos por Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil).

2.2.2 Extração do amido

Os grãos de trigo mourisco foram moídos em um moinho de laboratório (Chopin Technologies, CD1 Mill) até se obter uma farinha. A farinha foi imersa em solução de NaOH $0,063 \text{ mol.L}^{-1}$ por 24 h à temperatura ambiente (23°C) (Brito, 2019). A camada marrom superior foi cuidadosamente removida e a farinha foi passada por tamises #140 e #325 (105 e $42 \mu\text{m}$). O amido foi suspenso em água e neutralizado com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, lavado com água destilada e centrifugado a $1000 \times g$ a 4°C . O amido de trigo mourisco foi seco a 45°C por 24 h e armazenado em dessecador.

2.2.3 Preparo dos Filmes

Os filmes foram preparados pela técnica de *casting*, seguindo o procedimento descrito por Seligra *et al.* (2016) com modificações. Uma suspensão de amido (3,5%) (m/m, base seca) e glicerol (40%, base amido) (150 mL) foi aquecida em um agitador magnético a 95°C e mantida por 5 min. A fim de evitar hidrólise, a solução foi resfriada até 75°C , e 50 mL da solução ácida (Tabela 2.1), também a 75°C , foram adicionados - no caso de uma amostra controle, foram adicionados 50 mL de água destilada. A solução foi agitada à mesma temperatura durante 15 min e deixada resfriar sob agitação até 50°C . A solução formadora de filme foi transferida para uma placa de petri de poliestireno ($0,24 \text{ g cm}^{-2}$) e seca em estufa de ar quente a 50°C por 24 h. Os filmes foram resfriados, retirados da placa de Petri e armazenados em dessecador a 55% de umidade relativa (UR) por 7 dias. As concentrações utilizadas no presente estudo foram selecionadas após testes de otimização variando diferentes parâmetros, visando obter filmes transparentes, contínuos e homogêneos.

Tabela 2.1 - Planejamento experimental.

Amostra	Ácido Orgânico	Concentração do ácido (%), base amido (m m⁻¹)
Controle	-	0
CA5	Ácido cítrico	5
CA8,5	Ácido cítrico	8,5
CA12	Ácido cítrico	12
MA5	Ácido málico	5
MA8,5	Ácido málico	8,5
MA12	Ácido málico	12
TA5	Ácido tartárico	5
TA8,5	Ácido tartárico	8,5
TA12	Ácido tartárico	12

2.2.4 Caracterização do Amido

O amido extraído foi submetido às seguintes análises: fibra bruta (AOAC 962,09), teor de proteína (AOAC 920,87, fator de conversão: 6,85), gordura (AOAC 920,85), umidade (AOAC 925,10) e cinzas (AOAC 923,03) (AOAC, 2000). O teor de carboidratos foi calculado como a diferença entre a composição total (100%) e a soma das fibras, cinzas, proteínas e lipídios, em base seca.

A amilose foi determinada pela metodologia potenciométrica de afinidade de iodo (Banks; Greenwood; Muir, 1974; Demiate et. al., 2016): Nesta metodologia, a amostra previamente desengordurada é submetida a gelatinização química e titulada potenciometricamente com uma solução de Iodo. A curva de titulação do amido é avaliada contra a curva de titulação de uma solução de iodeto de potássio (iodo livre). Como resultado desta diferença, obtém-se o volume de iodo ligado ao amido, o qual é dividido pelo índice de afinidade da amilose (20%).

2.2.5 Caracterização dos Filmes

2.2.5.1 Umidade e solubilidade

A umidade dos filmes foi determinada em triplicata, em pedaços de 2 x 2 cm, por meio de metodologia gravimétrica, a 105 °C por 24 h. Os pedaços de filme seco foram testados quanto à solubilidade em água (50 mL) a 25 °C por 24 h com agitação a 60 rpm (Shaker NT-714, Nova Tecnica, Sao Paulo, Brasil), e os sólidos remanescentes determinados com as mesmas condições da análise de umidade para o cálculo final da solubilidade (Almeida *et al.*, 2020).

2.2.5.2 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada selando os filmes sobre uma célula de permeação contendo CaCl₂ anidro (0% de umidade relativa), em um dessecador a 75% UR a 25 °C, em triplicata (Nouraddini; Esmaili; Mohtarami, 2018). As mudanças no peso da célula (devido ao gradiente de pressão de vapor ao longo do filme) foram registradas por 4 dias, e a permeabilidade ao vapor de água (WVP) e a taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) foram calculadas pelas equações 1 e 2:

$$WVTR = \Delta w / A \times \Delta t \quad (1)$$

$$WVP = (WVTR \times T) / \Delta P \quad (2)$$

onde, t é o tempo (h), w é o peso da célula (g), A é a área do filme (m²), T é a espessura do filme (m) e P é a pressão parcial de vapor d'água (Pa).

Durante o teste a temperatura foi mantida à 25°C.

2.2.5.3 Propriedades mecânicas

A resistência à tração (TS), o alongamento na ruptura (EB) e o módulo de Young (YM) foram determinados de acordo com a ASTM D882-12. Os testes foram realizados em uma máquina de tração (AG-I 10 KN, Shimadzu, Kyoto, Japão) configurada com distância inicial e

velocidade de 50 mm e 25 mm s⁻¹ respectivamente, em 10 réplicas de corpos de prova de 7 cm x 0,5 cm. A espessura do filme foi medida com um micrômetro digital com resolução de 0,001 mm (Mitutoyo, Mitutoyo, Japão).

2.2.5.4 Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR)

Os espectros de ATR-FTIR foram adquiridos usando um espectrofotômetro IR Prestige 21 FTIR (Shimadzu, Kyoto, Japão) com um acessório ATR. As medições foram registradas nos comprimentos de onda de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, 64 varreduras em uma resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram acondicionadas em dessecador a aproximadamente 0% de UR, 23 °C por 7 dias antes da análise.

2.2.5.5 Análise termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas foram determinadas com o equipamento SDT 2960 (TA Instruments, Newcastle, DE, EUA), analisando 5 ± 1 mg de amostra em cadinhos de α -alumina previamente tarados. A análise foi configurada com temperatura inicial de 30 °C; temperatura final de 600 °C; razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e ar sintético com vazão de 100 mL min⁻¹ (Almeida *et al.*, 2020).

2.2.5.6 Análise morfológica

A morfologia dos filmes foi conduzida por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-SEM) em um instrumento MIRA 3 (Tescan, Brno, República Tcheca). Filmes de amido de trigo mourisco foram metalizados com ouro (6 min, 15 mA), e as análises foram realizadas sob voltagem de 15 kV e aumento de aproximadamente 10 k $\times$.

2.2.5.7 Análise estatística

Os resultados são expressos como média ± desvio padrão e os dados foram analisados por meio do software estatístico Minitab 17. O teste de Tukey foi usado para determinar as diferenças entre as médias em um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Propriedades do Amido

O procedimento de extração apresentou rendimento de $43,23 \pm 1,25\%$ de fração de amido, cuja composição centesimal em base seca indicou $0,76 \pm 0,04\%$, $0,70 \pm 0,03\%$, $0,10 \pm 0,01\%$, $0,22 \pm 0,01\%$ e $98,22 \pm 3,10\%$ para proteína, fibra bruta, gordura, cinzas e carboidratos, respectivamente. Wronkowska e Haros (2014) relataram 48% de rendimento e 0,8% de proteína em amido de trigo mourisco usando o procedimento de extração por moagem úmida, o que indica eficiência semelhante aos resultados deste estudo. O teor de amilose de $28,00 \pm 2,25\%$ é semelhante a outros trabalhos, embora algumas variações sejam frequentemente encontradas em diferentes estudos, onde os teores de amilose encontrados variaram de 20 a 28% (Zhu, 2016). O amido de trigo mourisco é reconhecido por estar entre as fontes de amido com maior teor de amilose, juntamente com trigo (28-33%) e milho (28-32%) (Nordin *et al.*, 2020) - altos valores de amilose são reconhecidos por fornecerem maior organização molecular, melhor interação com glicerol e, como consequência, filmes biodegradáveis mais estáveis (Tagliapietra *et al.*, 2021).

2.3.2 Caracterização dos Filmes

2.3.2.1 Umidade e solubilidade

Os resultados de umidade e solubilidade dos filmes de amido de trigo mourisco com e sem ácidos orgânicos são apresentados na Tabela 2.1 e Figura 2.1. O filme de amido de trigo mourisco sem ácidos orgânicos apresentou maior umidade do que as amostras com ácidos orgânicos. Quando ácidos orgânicos são adicionados à solução formadora de filme em altas temperaturas, há a introdução de grupos carboxílicos aos grupos hidroxila do amido gelatinizado. Os grupos hidroxila livre têm afinidade com a água; por esse motivo, à medida que os grupos éster são introduzidos, uma redução na afinidade com a água resultará em um teor de umidade reduzido (Olivato *et al.*, 2012). Embora as amostras com ácidos orgânicos apresentem resultados de umidade diferentes, as diferenças não são estatisticamente relevantes.

Com um caráter hidrofílico menor devido à introdução dos grupos éster, se esperaria uma redução na solubilidade em água dos filmes de amido com ligações cruzadas, conforme observado em outros estudos (Awadhija *et al.*, 2016). No entanto, o efeito oposto foi observado,

onde as amostras com ácidos orgânicos apresentaram solubilidade significativamente maior. As moléculas de ácidos carboxílicos que não estão envolvidas em ligações com a cadeia de amido podem atuar como plastificantes, sendo este efeito evidenciado em situações aonde há o excesso de ácido orgânico, acarretando em um incremento nos resultados de solubilidade (Jiang *et al.*, 2020).

Os ácidos orgânicos são altamente solúveis em água, propriedade caracterizada pelo pKa, que indica a capacidade de dissociação de cada ácido, sendo que valores mais baixos indicam um ácido mais forte. Maiores resultados de solubilidade foram encontrados para filmes com ácido tartárico, comportamento que pode ser explicado pelo baixo pKa do ácido tartárico (menor que os ácidos cítrico e málico), o que significa que ele se dissocia mais facilmente em água. No mesmo raciocínio, o ácido málico - que possui o maior pKa - apresentou a menor solubilidade entre as amostras. Com base nisto, duas hipóteses são consideradas: 1) as moléculas de ácido não envolvidas nas reações de ligações cruzadas estão se dissociando e facilitando a permeação de água nos filmes, e 2) um pH mais baixo do meio de dissolução, como resultado da dissociação do ácido, poderia acelerar a dissolução do filme. Para investigar esse comportamento, o pH da água utilizada durante o teste de dissolução foi comparado entre amido nativo e com ácidos orgânicos, e enquanto a água exposta ao filme nativo manteve seu pH em torno de 7,0, a água exposta ao filme de amido com ácidos orgânicos teve seu pH reduzido logo no início do teste, atingindo pH 3,0, sendo um indicativo da presença de ácido livre na estrutura do filme. O filme de amido de trigo mourisco sem ácido orgânico foi então testado quanto à solubilidade em água em pH 3,0 – neste experimento sua solubilidade aumentou em 10%, indicando que o aumento da solubilidade do amido com ácidos orgânicos pode ser resultado de um pH mais baixo da água e presença de moléculas de ácido orgânico não envolvidas em reações ou interações fortes.

2.3.2.2 Permeabilidade ao vapor d'água

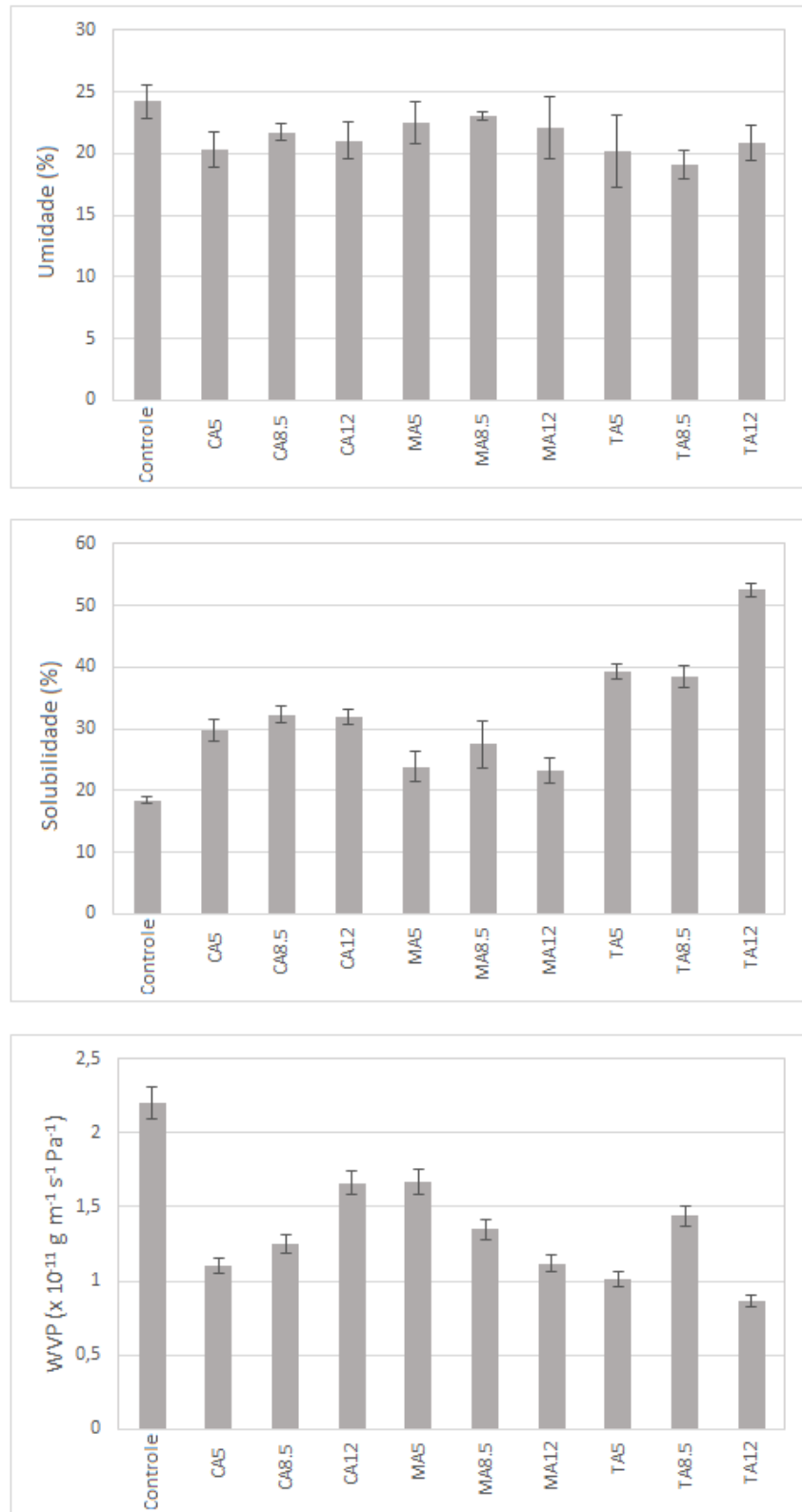
A permeabilidade ao vapor de água (WVP) é a propriedade que mede a transferência de vapor de água através de um material e é um dos principais parâmetros em embalagens para alimentos – a baixa permeabilidade é geralmente desejada, uma vez que o aumento da umidade e da atividade de água pode levar à deterioração e perda das propriedades do produto. Embora os filmes de amido apresentem baixa permeabilidade ao oxigênio, a permeabilidade ao vapor de água costuma ser uma desvantagem dessa tecnologia, considerando a afinidade do amido pela água – principalmente devido à ampla disponibilidade de grupos hidroxila. Os resultados

da permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de trigo mourisco com e sem ácidos orgânicos são apresentados na Tabela 2.2. Os resultados obtidos são inferiores aos valores usuais encontrados para amido de outras fontes, como inhame roxo (Costa *et al.*, 2020), milho painço (Sandhu *et al.*, 2020), caroço de manga (Nawab *et al.*, 2017), batata-doce (Ballesteros-Mártinez *et al.*, 2020) e até mesmo estudos com amido de milho (Almeida *et al.*, 2020) - portanto, os filmes de amido de trigo mourisco são uma fonte promissora de amido para filmes biodegradáveis. Neste estudo, resultados de WVP ainda mais baixos foram obtidos para filmes de amido de trigo mourisco com adição de ácidos orgânicos.

Para filmes com ácido tartárico, os resultados de WVP não foram proporcionais à concentração de ácido, apresentando a seguinte ordem: TA12<TA5<TA8,5. Olivato *et al.* (2012) observaram a mesma tendência para filmes de amido poliéster com ácido tartárico, onde os pontos de concentração inferior e médio não foram suficientes para a formação ótima das ligações cruzadas, e este último com notável efeito plastificante e efeito hidrolítico. Quando em concentração adequada, o ácido tartárico atua como compatibilizante na matriz do amido por meio de reações de transesterificação e/ou esterificação com as hidroxilas do amido – causando um efeito de “revestimento” nas hidroxilas por uma camada hidrofóbica, limitando a difusão da água (Olivato *et al.*, 2013).

Para os filmes com ácido cítrico e málico na composição, o resultado de WVP foi linear à concentração de ácido – porém enquanto para o ácido cítrico foi uma relação inversa, para o ácido málico foi uma relação proporcional. É possível que para esses filmes as concentrações propostas estivessem acima ou abaixo das condições ótimas para reações de esterificação, respectivamente – para o ácido cítrico, a redução no WVP com redução na concentração é provavelmente resultado de se usar a concentração acima da ótima e, portanto, obtendo um efeito plastificante. Para o ácido málico, no qual o WVP diminuiu com o aumento das concentrações de ácido, é provável que as concentrações utilizadas estivessem abaixo do ideal para um maior efeito de ligações cruzadas. Estudos relataram que o ácido málico apresenta menor capacidade de transesterificação quando comparado aos ácidos tartárico e cítrico (Olivato *et al.*, 2012) isso explica por que o ácido málico requer maior concentração para obter um WVP semelhante a outros ácidos orgânicos.

Figura 2.1 – Resultados gráficos dos testes de umidade, permeabilidade e solubilidade.



Fonte: A autora.

Tabela 2.2 - Resultados de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água para filmes de amido de trigo mourisco.

Amostra	Umidade (%)	Solubilidade (%)	WVP ($\times 10^{-11}$ g m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)
Controle	24,18 $\pm$ 1,35 ^b	18,34 $\pm$ 0,56 ^a	2,20 $\pm$ 0,11 ^f
CA5	20,31 $\pm$ 1,46 ^{ab}	29,84 $\pm$ 1,77 ^c	1,10 $\pm$ 0,05 ^{bc}
CA8.5	21,70 $\pm$ 0,66 ^{ab}	32,23 $\pm$ 1,39 ^c	1,25 $\pm$ 0,06 ^{cd}
CA12	21,05 $\pm$ 1,43 ^{ab}	31,87 $\pm$ 1,17 ^c	1,66 $\pm$ 0,08 ^e
MA5	22,46 $\pm$ 1,73 ^{ab}	23,86 $\pm$ 2,45 ^{ab}	1,67 $\pm$ 0,08 ^e
MA8.5	23,03 $\pm$ 0,33 ^{ab}	27,43 $\pm$ 3,86 ^{cb}	1,35 $\pm$ 0,07 ^d
MA12	22,11 $\pm$ 2,53 ^{ab}	23,20 $\pm$ 2,05 ^{ab}	1,12 $\pm$ 0,06 ^{bc}
TA5	20,11 $\pm$ 2,93 ^{ab}	39,25 $\pm$ 1,2 ^d	1,01 $\pm$ 0,05 ^b
TA8.5	19,06 $\pm$ 1,11 ^a	38,39 $\pm$ 1,76 ^d	1,44 $\pm$ 0,07 ^d
TA12	20,85 $\pm$ 1,45 ^{ab}	52,53 $\pm$ 1,10 ^e	0,87 $\pm$ 0,04 ^a

Legenda – WVP: permeabilidade ao vapor de água, CA: ácido cítrico, MA: ácido málico, TA: ácido tartárico.

Nota - Os resultados são expressos como média $\pm$ desvio padrão; Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os filmes. As diferenças significativas a um nível de 5% foram realizadas pelo teste de Tukey.

2.3.2.3 Propriedades mecânicas

Propriedades mecânicas como Módulo de Young (YM), Resistência à Tração (TS) e Alongamento na Ruptura (EB) são relevantes para determinar a resistência do material à deformação elástica, resistência à ruptura e capacidade de alongamento, respectivamente (Liu *et al.*, 2021). As propriedades mecânicas desejáveis para um filme vão depender do processo de produção e da aplicação final – em aspectos gerais, altos valores de resistência a tração e Módulo de Young podem levar a filmes rígidos com baixa flexibilidade, e altos valores de alongamento na ruptura podem levar a baixa resistência. Essas propriedades fornecem informações sobre como o material resistirá às condições de processamento e manuseio. Os resultados das propriedades mecânicas dos filmes de amido de trigo mourisco com e sem ácidos orgânicos são apresentados na Tabela 2.3 e Figura 2.2.

Tabela 2.3 - Propriedades mecânicas dos filmes.

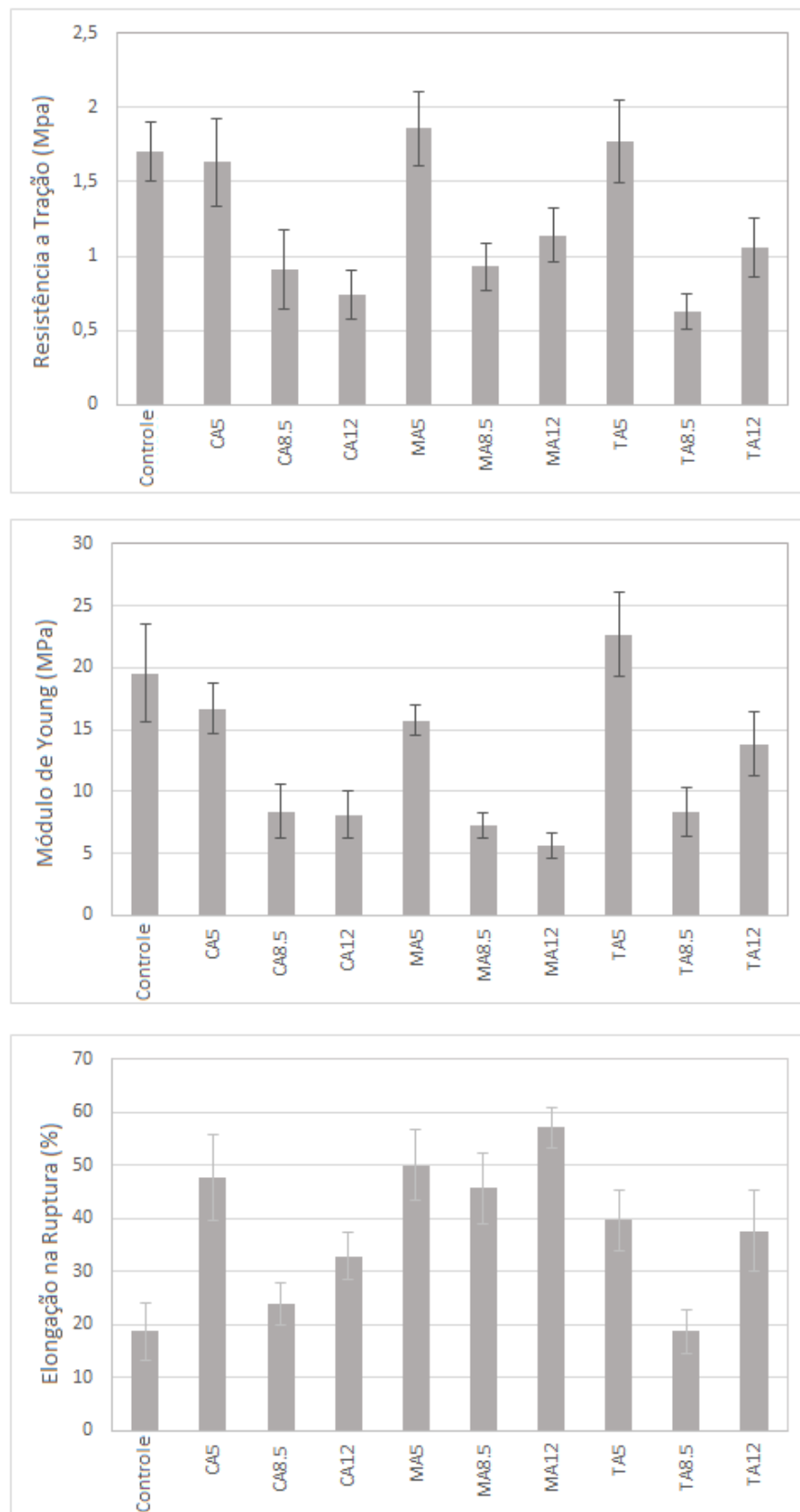
Amostra	YM (MPa)	TS (MPa)	EB (%)
Controle	19,52 ± 3,97 ^{dc}	1,70 ± 0,20 ^c	18,74 ± 5,30 ^a
CA5	16,70 ± 2,04 ^{bc}	1,63 ± 0,29 ^c	47,59 ± 8,06 ^{ef}
CA8.5	8,40 ± 2,20 ^a	0,91 ± 0,27 ^{ab}	23,85 ± 3,96 ^{ab}
CA12	8,12 ± 1,90 ^a	0,74 ± 0,16 ^a	32,85 ± 4,43 ^{bc}
MA5	15,73 ± 1,18 ^{bc}	1,86 ± 0,25 ^c	50,04 ± 6,58 ^{fg}
MA8.5	7,26 ± 1,05 ^a	0,93 ± 0,16 ^{ab}	45,73 ± 6,68 ^{def}
MA12	5,64 ± 1,00 ^a	1,14 ± 0,18 ^b	57,12 ± 3,83 ^g
TA5	22,67 ± 3,35 ^d	1,77 ± 0,28 ^c	39,67 ± 5,79 ^{cde}
TA8.5	8,35 ± 1,98 ^a	0,63 ± 0,12 ^a	18,78 ± 4,17 ^a
TA12	13,83 ± 2,56 ^b	1,06 ± 0,20 ^b	37,64 ± 7,68 ^{cd}

Legenda – YM: Módulo de Young; TS: Resistência a tração e EB: Alongamento na ruptura.

Nota - Os resultados são expressos como média ± desvio padrão; Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os filmes. As diferenças significativas a um nível de 5% foram realizadas pelo teste de Tukey.

Os resultados obtidos indicam a amostra controle como um dos filmes mais rígidos, resistentes e menos flexíveis. Das amostras com ácidos orgânicos, maiores YM e TS (e estatisticamente semelhantes ao filme sem ácido orgânico) foram obtidos para amostras com menor concentração de ácido, o que indica que em concentrações mais altas, há provavelmente ácido livre assumindo um papel plastificante na estrutura do filme, reduzindo a rigidez. Por outro lado, as mesmas amostras apresentaram maiores valores de EB mantendo YM e TS (em comparação ao filme sem ácido orgânico), representando um diferencial positivo como material para embalagem.

Figura 2.2 – Resultados gráficos dos testes mecânicos.



Fonte: A autora.

Com a adição de ácidos carboxílicos orgânicos e ocorrência de reações de transesterificação, espera-se um aumento de ligações entre as cadeias de amido e mobilidade limitada, resultando em um material mais rígido (Awadhiya; Kumar; Verma, 2016). Tais mudanças refletiriam em maiores valores de módulo de Young e resistência à tração, quando se trata de quanta força a amostra resiste antes de dobrar ou esticar. Por outro lado, a presença de moléculas de ácidos orgânicos afeta a retrogradação que ocorre durante a etapa de secagem dos filmes e muitas vezes resulta em redução da cristalinidade. A cristalinidade reduzida pode afetar negativamente a resistência mecânica do filme, conforme percebido em amostras com maior concentração de ácido, bem como aumentar a permeabilidade à água, conforme observado nos resultados de solubilidade para as mesmas amostras (Wen *et al.*, 2021).

Filmes produzidos com os três ácidos em diferentes concentrações apresentaram diferenças nas propriedades mecânicas. Os filmes com ácido málico apresentaram os maiores valores de alongamento na ruptura, e menores valores para o módulo de Young, principalmente em maiores concentrações - reforçando a reduzida capacidade de formar ligações cruzadas e relevante efeito plastificante. Dentre os filmes com ácido málico, MA5 apresentou maior resistência mecânica (YM e TS), o que pode ser justificado pela baixa concentração de ácido e consequente menor efeito plastificante. As amostras MA12 e MA8.5 apresentam resultados semelhantes para YM e TS, enquanto MA12 apresentou o maior EB de todas as amostras analisadas.

Entre as amostras de ácido cítrico, a amostra CA5 se destaca com os maiores resultados de YM e TS (semelhante ao filme sem ácidos orgânicos), mas também maiores valores de EB. Conforme discutido anteriormente, enquanto os ácidos orgânicos são capazes de aumentar as interações intermoleculares, com efeito positivo na resistência mecânica, eles podem afetar a cristalinidade, atuando como plastificantes, aumentando o EB. É provável que esses fenômenos estejam coexistindo em diferentes proporções nos filmes com ácidos orgânicos

Para os filmes com ácido tartárico, em uma tendência similar observada no WVP, não há relação linear entre concentração e propriedades mecânicas, dentre as quais o TA8.5 se destaca como o menos resistente (TS), menos rígido (YM) e com menor alongamento na ruptura (EB) – este fato está relacionado com o maior WVP observado para esta amostra, pela ocorrência do efeito hidrolítico. TA5 apresenta maior YM e TS do que outras amostras de com ácido tartárico, reforçando o menor efeito plastificante e possível efeito de ligações cruzadas – essa amostra também apresentou um dos maiores valores de YM e TS de todas as amostras testadas, e um valor intermediário de EB, sendo uma propriedade importante relacionada a

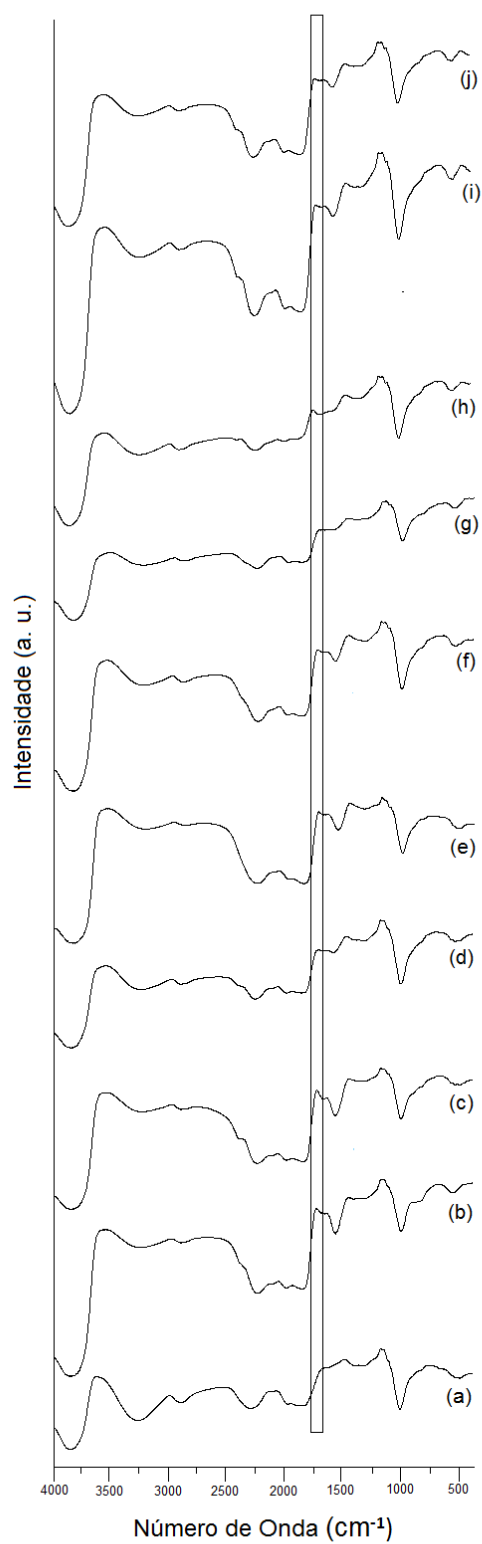
ductilidade. Sendo assim, a amostra TA5 apresentou propriedades mecânicas melhoradas dentre as amostras testadas.

2.3.2.4 Espectroscopia ATR-FTIR

A espectroscopia FTIR com reflectância total atenuada permite caracterizar diferenças químicas entre filmes de amido através das bandas de na região do infravermelho correspondentes a diferentes grupos químicos e ligações. Os filmes de amido de trigo mourisco, com e sem adição de ácidos orgânicos foram analisados - os espectros FTIR de diferentes filmes são mostrados na Figura 2.3.

Os filmes de amido apresentam bandas na região do infravermelho típicas de 3000 a 3700 cm^{-1} , que correspondem ao glicerol e à água; 2900 cm^{-1} que corresponde ao estiramento CH; 1342 cm^{-1} , que corresponde à vibração de alongamento da ligação glicosídica e 1000 cm^{-1} , que é atribuído à vibração de alongamento C-O-C (Zhou *et al.*, 2016). Os filmes com ácidos orgânicos, com exceção da amostra MA5, apresentaram uma banda de absorção ampla e relativamente fraca em 1729 cm^{-1} , não observada no filme de amido de trigo mourisco nativo. Este pico corresponde à vibração de alongamento C=O, também observado em outros estudos, e é atribuído ao grupo amido-citrato. Apesar desta banda de absorção ser típica de amido com ligações cruzadas, e frequentemente ser considerada uma evidência da reação de esterificação, o pico encontrado neste estudo pode estar coalescente com outras bandas típicas de ácidos orgânicos (estiramento da carbonila a 1715 cm^{-1} e carboxila a 1748 cm^{-1}). Outro pico foi observado em amostras com ácidos orgânicos, em 1650 cm^{-1} , e corresponde a ligações C=O dos ácidos orgânicos (Lipatova; Yusova 2021; Simões *et al.*, 2020). Conforme discutido anteriormente, o ácido málico não apresenta grande eficiência de esterificação – especialmente a baixas concentrações – devido as suas ligações intramoleculares de hidrogênio - característica que é confirmada pela ausência do pico em 1729 cm^{-1} para a amostra MA5 (Olivato *et al.*, 2012).

Figura 2.3 - Espectros ATR-FTIR de filmes de amido de trigo mourisco (a) sem ácidos orgânicos e com adição de ácidos orgânicos: (b) TA12, (c) TA8.5, (d) TA5, (e) MA12, (f) MA8.5, (g) MA5, (h) CA12, (i) CA8.5 e (j) CA5.



Fonte: A autora.

2.3.2.5 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada com o intuito de compreender o perfil de variação de massa das amostras relacionados a eventos como oxidação e degradação dos filmes, uma vez que a análise foi feita sob ar sintético. Com o DTG (análise termogravimétrica diferencial) foi possível identificar com precisão o início, pico e fim de cada evento termogravimétrico, possibilitando a avaliação e comparação da resistência térmica dos filmes com e sem ácidos orgânicos.

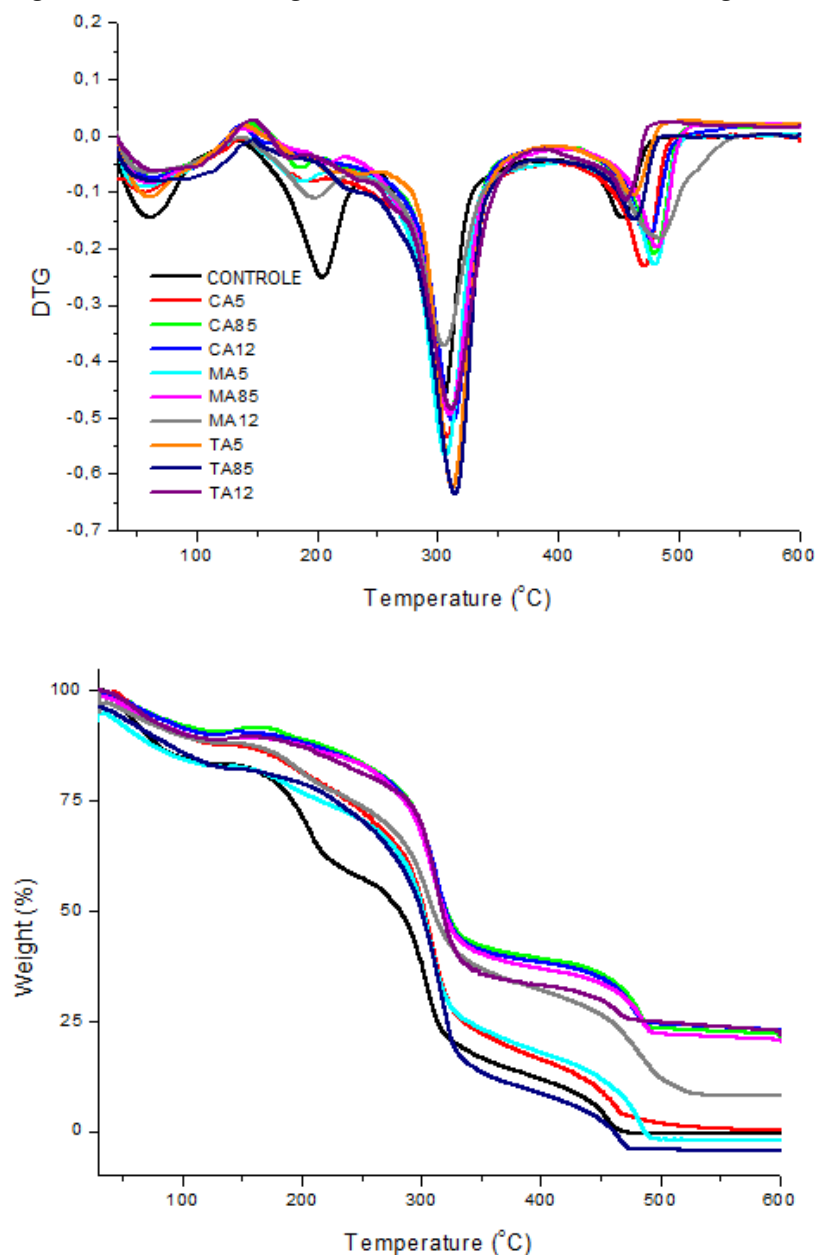
Através dos resultados de DTG e TG (Tabela 2.4 e Figura 2.4) dos filmes estudados, observa-se até quatro etapas de perda de massa: a primeira, abaixo de 100 °C, é atribuída à perda de água ; a segunda, de 100 °C a 250 °C, é atribuída à evaporação de moléculas de água fortemente ligadas na matriz glicerol-amido e à degradação do glicerol. Essas duas etapas de perda de massa também foram identificadas por Zhong e Li (2014) em filmes com concentração de glicerol acima de 20%. A terceira etapa de perda de massa, de 300 a 400 °C, é atribuída à decomposição do polímero e a quarta e última etapa, acima de 400 °C com pico em torno de 450 °C, é atribuída à oxidação da matéria orgânica remanescente (Zhong; Li, 2014).

Tabela 2.4 - Resultados termogravimétricos para filmes de amido de trigo mourisco com e sem ácidos orgânicos.

Amostra	Temperaturas de pico				Perda total de massa (%)
	1º evento (°C)	2º evento (°C)	3º evento (°C)	4º evento (°C)	
Controle	61,34	204,74	303,08	453,50	99,63
CA5	55,74	185,07	308,68	470,31	100,00
CA85	62,77	185,07	310,11	478,77	75,84
CA12	64,20	-	312,00	474,60	75,57
MA5	57,17	187,81	308,68	480,20	100,00
MA85	61,34	206,17	311,54	483,06	77,74
MA12	66,95	197,71	304,51	484,37	91,98
TA5	59,34	-	311,27	463,21	73,35
TA85	64,21	-	315,71	463,40	99,30
TA12	69,81	-	311,54	456,37	74,92

Fonte: A autora.

Figura 2.4 – Curvas termogravimétricas dos filmes de amido de trigo mourisco.



Fonte: A autora.

O filme sem ácidos orgânicos apresentou maior perda de massa no primeiro evento, quando comparado às amostras com ácidos orgânicos – os ácidos orgânicos reduzem as forças inter e intramoleculares entre as cadeias de amido, bloqueando grupos OH e dificultando a evaporação da água (Seligra *et al.*, 2016), resultando em perda de massa reduzida em baixas temperaturas. O segundo evento de perda de massa foi observado apenas em alguns dos filmes, não sendo distinguível para as amostras CA12, TA5, TA8.5 e TA12; provavelmente como resultado de uma sobreposição com o terceiro evento.

Os ácidos orgânicos utilizados apresentam diferentes temperaturas de degradação: de 160 °C até 180 °C (ácido tartárico); 212 °C (ácido cítrico) e 275 °C (ácido málico) (Bohnenstiehl *et al.*, 2011; Whitmore, 1951) - as temperaturas de degradação do ácido tartárico e do ácido cítrico estão entre o segundo e o terceiro evento, causando perda de massa na faixa intermediária de temperatura e eventualmente sobrepondo ao evento de decomposição do polímero. O ácido málico possui maior temperatura de degradação, portanto as quatro etapas de perda de massa foram identificadas nos filmes com ácido málico.

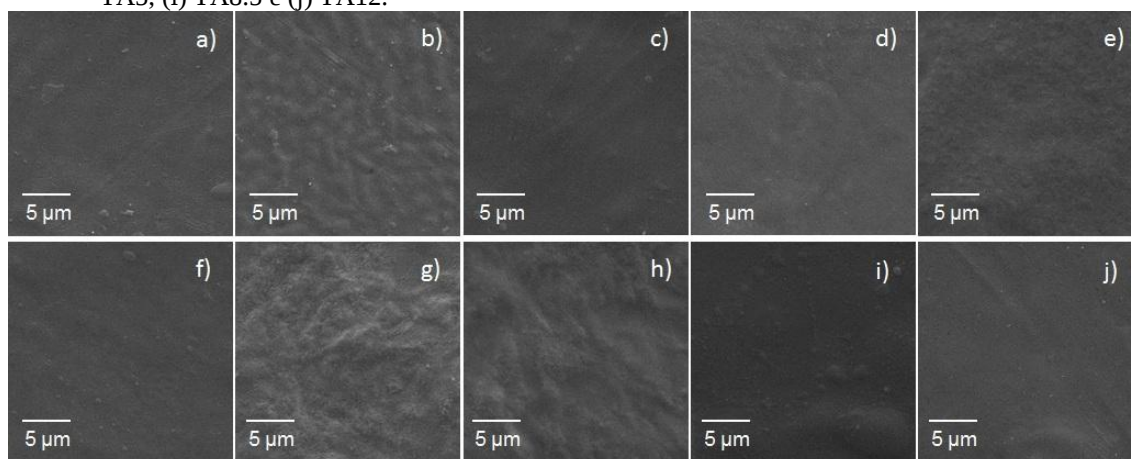
Considerando as temperaturas para o terceiro e quarto eventos, os filmes com ácidos orgânicos apresentaram maior estabilidade térmica que o filme nativo, pois foram encontradas temperaturas de degradação mais altas para esses filmes (Tabela 2.4). Esse comportamento é típico em sistemas de amido com ligações cruzadas, onde há maior estabilidade térmica (Gutiérrez *et al.*, 2018). Das amostras com ácidos orgânicos, notaram-se diferenças na temperatura do quarto evento, as maiores foram obtidas para as amostras com ácido málico. Conforme discutido anteriormente, embora o ácido málico não apresente uma grande eficiência de ligações cruzadas, ele apresenta uma grande capacidade antioxidante, ainda maior que os ácidos cítrico e tartárico (Papadopoulos *et al.*, 2001). É provável que durante o aquecimento, o ácido málico tenha proporcionado maior estabilidade térmica às cadeias de amido (além de sua maior temperatura de degradação), com posterior impacto positivo na oxidação da matéria orgânica.

Algumas amostras apresentaram massa remanescente significativa acima de 500 °C: CA8,5, CA12, MA8,5, MA12, TA5 e TA12, o que pode ser atribuído a diferentes causas, como menor degradabilidade causada pelas ligações cruzadas e/ou capacidade antioxidante de ácidos orgânicos /estabilidade térmica – também observado em outros estudos (Awadhiya *et al.*, 2016). Diferentes razões podem levar as demais amostras a não apresentarem massa remanescente relevante após a análise: ausência de ligações cruzadas/ligações éster no caso de filmes sem ácidos orgânicos e/ou menor efeito antioxidante dos ácidos orgânicos devido à menor concentração; e no caso de TA8.5, o efeito hidrolítico discutido anteriormente pode ter causado uma redução da estabilidade térmica.

2.3.2.6 Análise morfológica

O filme de amido de trigo mourisco nativo apresentou uma superfície lisa e regular, enquanto filmes com diferentes ácidos orgânicos e concentrações destes se comportaram de maneira diferente (Figura 2.5).

Figura 2.5 - Micrografia de superfície (10000 X) dos filmes de amido de trigo mourisco (a) sem ácidos orgânicos e com adição de ácidos orgânicos: (b) CA5, (c) CA8.5, (d) CA12, (e) MA5, (f) MA8.5, (g) MA12, (h) TA5, (i) TA8.5 e (j) TA12.



Fonte: A autora.

Por um lado, os filmes com ácido tartárico e ácido cítrico apresentaram superfícies mais lisas com o aumento da concentração de ácido, os filmes com ácido málico apresentaram tendência oposta. Enquanto as amostras MA5 e MA85 apresentaram superfícies relativamente lisas, MA12 apresentou superfície rugosa e irregular. Nandi e Guha (2021) observaram que o ácido málico aumenta as interações intramoleculares no amido, dificultando a manutenção das cadeias alongadas de amido, resultando em redução da eficiência de esterificação e superfície rugosa. Portanto, o aumento da concentração de ácido málico na amostra MA12 aumentou potencialmente as interações intramoleculares que afetaram a morfologia da superfície. Filmes com ácido cítrico e ácido tartárico apresentaram uma superfície rugosa em concentrações mais baixas, com melhorias visíveis principalmente com 12% de ácido. Os ácidos tartárico e cítrico estabelecem interações intermoleculares e reações de esterificação, causando o alongamento das cadeias de amido e, como consequência, uma superfície mais lisa (Henrique; Cereda; Sarmento, 2008). As diferentes concentrações molares dos diferentes ácidos também devem ser consideradas, e podem explicar as leves diferenças entre as micrografias das amostras de CA12 e TA12 (Olivato *et al.*, 2012).

2.4 CONCLUSÃO

Com a incorporação de ácidos orgânicos nos filmes de amido de trigo mourisco, observou-se uma diminuição do WVP e umidade, juntamente com o aumento da estabilidade térmica, sugerindo que as reações de ligações cruzadas podem ter ocorrido como resultado das interações intermoleculares dos ácidos orgânicos com os grupos hidroxila das cadeias de amido.

Dos ácidos orgânicos estudados, os ácidos tartárico e cítrico forneceram o impacto mais visível e positivo nas propriedades dos filmes de amido de trigo mourisco, enquanto o ácido málico em geral forneceu filmes com propriedades mecânicas e homogeneidade de superfície pouco desejadas, especialmente em concentrações mais altas, provavelmente devido à sua propriedade de favorecer interações intramoleculares. Para o ácido málico em menor concentração, a banda típica relacionada às ligações éster não foi identificada, reforçando a menor capacidade de formação de ligações cruzadas, conforme relatado por outros estudos.

Os filmes de amido de trigo mourisco com ácido tartárico apresentaram melhoras significativas em WVP e na estabilidade térmica, mantendo a resistência mecânica e com maior alongamento, quando comparados aos filmes sem ácidos orgânicos. Com base nos resultados deste estudo, a incorporação de ácido tartárico em filmes de amido de trigo mourisco demonstrou ter potencial de aplicação, especialmente em situações em que o produto deve ser protegido da umidade do ambiente, mas o filme deve se dissolver na aplicação final (ou seja, filmes comestíveis ou produtos a serem dissolvidos em água). Por outro lado, a incorporação de ácido cítrico, especialmente a 5%, trouxe melhorias em comparação aos filmes sem ácidos orgânicos (WVP, estabilidade térmica, umidade, alongamento na ruptura), com uma solubilidade intermediária. Uma vez que tanto o ácido cítrico quanto o tartárico apresentaram resultados potenciais, as perspectivas futuras deste trabalho incluem o estudo da mistura destes ácidos em filmes de amido.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, V. S.; BARRETTI, B. R. V.; ITO, V. C.; MALUCELLI, L.; CARVALHO F, M. A. S.; DEMIATE, I. M.; PINHEIRO, L. A.; LACERDA, L. G. Thermal, Morphological, and Mechanical Properties of Regular and Waxy Maize Starch Films Reinforced with Cellulose Nanofibers (CNF). **Materials Research**, v. 23, n. 2, e20190576, 2020.
- AOAC: Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 22a Ed. Gaithersburg, 2000.
- AWADHIYA, A.; KUMAR, D.; VERMA, V. Crosslinking of agarose bioplastic using citric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 60-67, 2016.
- BALLESTEROS-MÁRTINEZ, L; PÉREZ-CERVERA, C.; ANDRADE-PIZARRO, R. Effect of glycerol and sorbitol concentrations on mechanical, optical, and barrier properties of sweet potato starch film. **NFS Journal**, v. 20, p. 1-9, 2020.
- BANKS, W.; GREENWOOD, C. T.; MUIR, D. D. The characterization of starch and its components. **Starch**, v. 3, p. 73-104, 1974.
- BOHNENSTIEHL, S. D.; SUSNER, M. A.; YANG, Y.; COLLINGS, E. W.; SUMPTION, M. D.; RINDFLEISCH, M. A.; BOONE, R. Carbon doping of MgB₂ by toluene and malic-acid-in-toluene. **Physica C: Superconductivity**, v. 471, p. 108-111, 2011.
- BRITO, J. H. **Produção e caracterização estrutural, morfológica e térmica de filmes biodegradáveis utilizando amido de caroço de abacate (*Persea americana* Mill) e bagaço de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, p.37, 2019.
- COSTA, J. C. M.; MIKI, K. S. L.; RAMOS, A. S.; TEIXEIRA-COSTA, B. E. Development of biodegradable films based on purple yam starch/chitosan for food application. **Helyon**, v. 6, n. 4, e03718, 2020.
- DEMIATE, I. M.; FIGUEROA, A. M.; ZORTÉA GUIDOLIN, M. E. B.; RODRIGUES DOS SANTOS, T. P.; YANGCHENG, H.; CHANG, F.; JANE, J. LIN. Physicochemical characterization of starches from dry beans cultivated in Brazil. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 812-820, 2016.
- EUROPEAN BIOPLASTICS ORGANIZATION. **Bioplastics market development update**. 2020. <https://www.european-bioplastics.org/market-update-2020-bioplastics-continue-to-become-mainstream-as-the-global-bioplastics-market-is-set-to-grow-by-36-percent-over-the-next-5-years>.
- FALGUERA, V.; QUINTERO, J. P.; JIMÉNEZ, A.; MUÑOZ, J. A.; IBARZ, A. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 6, p. 292-303, 2011.
- GANI, A.; ASHWAR, B. A.; AKHTER, G.; SHAH, A.; WANI, I. A.; MASOODI, F. A. Physico-chemical, structural, pasting and thermal properties of starches of fourteen

Himalayan rice cultivars. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 95, p. 1101-1107, 2017.

GUILLARD V.; GAUCEL, S.; FORNACIARI, C.; ANGELLIER-COUSSY, H.; BUCHE, P.; GONTARD, N. The next generation of sustainable food packaging to preserve our environment in a circular economy context. **Frontiers in Nutrition**, v. 5, 2018.

GUTIÉRREZ, T. J.; HERNIOU-JULIEN, C.; ÁLVAREZ, K.; ALVAREZ, V. A. Structural properties and in vitro digestibility of edible and pH-sensitive films made from guinea arrowroot starch and wastes from wine manufacture. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 135-143, 2018.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M.P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 231-240, 2008.

JIANG, H.; SUN, J.; LI, Y.; MA, J.; LU, Y.; PANG, J.; WU, C. Preparation and characterization of citric acid crosslinked konjac glucomannan/surface deacetylated chitin nanofibers bionanocomposite film. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 2612-2621, 2020.

KIM, S.; SONG, K. B. Antimicrobial activity of buckwheat starch films containing zinc oxide nanoparticles against *Listeria monocytogenes* on mushrooms. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 6, 2018.

LIPATOVA, I. M.; YUSOVA, A. A. Effect of mechanical activation on starch crosslinking with citric acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 185, p. 688-695, 2021.

LIU, C.; YU, B.; TAO, H.; LIU, P.; ZHAO, H.; TAN, C.; CUI, B. Effects of soy protein isolate on mechanical and hydrophobic properties of oxidized corn starch film. **LWT- Food Science and Technology**, v. 147, 111529, 2021.

NANDI, S.; GUHA, P. Organic acid-compatible potato starch/guar gum blend films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 268, 124714, 2021.

NAWAB, A.; ALAM, F.; HAQ, M. A.; LUTFI, Z.; HASNAIN, A. Mango kernel starch-gum composite films: Physical, mechanical and barrier properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 869-876, 2017.

NOURADDINI, M.; ESMAILI, M.; MOHTARAMI, F. Development and characterization of edible films based on eggplant flour and corn starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1639-1645, 2018.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; BILCK, A. P.; YAMASHITA, F. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 159-164, 2012.

OLIVATO, J. B.; NOBREGA, M. M.; MÜLLER, C. M. O.; SHIRAI, M. A.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Mixture design applied for the study of the tartaric acid effect on starch/polyester films. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1705-1710, 2013.

PAJAK, P.; PRZETACZEK-ROŻNOWSKA, I.; JUSZCZAK, L. Development and physicochemical, thermal and mechanical properties of edible films based on pumpkin, lentil and quinoa starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 138, p. 441-449, 2019.

PAPADOPOULOS, K.; TRIANTIS, T.; DIMOTIKALI, D.; NIKOKAVOURAS, J. Evaluation of food antioxidant activity by photostorage chemiluminescence. **Analytica Chimica Acta**, v. 433, n. 2, p. 263-268, 2001.

SANDHU, K. S.; SHARMA, L.; KAUR, M.; KAUR, R. Physical, structural and thermal properties of composite edible films prepared from pearl millet starch and carrageenan gum: Process optimization using response surface methodology. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 15, n. 143, p. 704-713, 2020.

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.

SIMÕES, B. M.; CAGNIN, C.; YAMASHITA, F.; OLIVATO, J. B.; GARCIA, P. S.; OLIVEIRA, S. M.; GROSSMANN, M. V. E. Citric acid as crosslinking agent in starch/xanthan gum hydrogels produced by extrusion and thermopressing. **LWT – Food Science and Technology**, v. 125, 108950, 2020.

SINKOVIČ, L.; SINKOVIČ, D. K.; MEGLIČ, V. Milling fractions composition of common (*Fagopyrum esculentum* Moench) and Tartary (*Fagopyrum tataricum* (L.) Gaertn.) buckwheat. **Food Chemistry**, v. 365, 2021.

SUNDQVIST-ANDBERG, H.; ÅKERMAN, M. Collaborative governance as a means of navigating the uncertainties of sustainability transformations: The case of Finnish food packaging. **Ecological Economics**, v. 197, 107455, 2022.

TAGLIAPIETRA, B. L.; FELISBERTO, M. H. F.; SANCHES, E. A.; CAMPELO, P. H.; CLERICI, M. T. P. S. Non-conventional starch sources. **Current Opinion in Food Science**, v. 39, p. 93-102, 2021.

WEN, L.; LIANG, Y.; LIN, Z.; XIE, D.; ZHENG, Z.; XU, C.; LIN, B. Design of multifunctional food packaging films based on carboxymethyl chitosan/polyvinyl alcohol crosslinked network by using citric acid as crosslinker. **Polymer**, v. 230, 124048, 2021.

WHITMORE, F. C. **Hydroxy Dibasic Acids**. In: WHITMORE, F. C. Organic Chemistry. New York: Dover Publications, 1951, p. 375-405.

WRONKOWSKA, M.; HAROS, M. Wet-milling of buckwheat with hull and dehulled – The properties of the obtained starch fraction. **Journal of Cereal Science**, v. 60, n. 3, p. 477-483, 2014.

ZHONG, Y.; LI, Y. Effects of glycerol and storage relative humidity on the properties of kudzu starch-based edible films. **Starch**, v. 66, p. 524-532, 2014.

ZHOU, J.; TONG, J.; SU, X.; REN, L. Hydrophobic starch nanocrystals preparations through crosslinking modification using citric acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 1186-1193, 2016.

ZHU, F. Buckwheat starch: Structures, properties, and applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 49, p. 121-135, 2016.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta pesquisa foi realizado o estudo do efeito da adição de ácidos orgânicos de grau alimentício (cítrico, málico e tartárico) em filmes biodegradáveis de amido de trigo mourisco. O amido de trigo mourisco foi extraído através de extração alcalina, obtendo uma fração amilácea com baixo teor de proteína, lipídeos e fibras. Os filmes foram preparados conforme a técnica de “*casting*”, em escala laboratorial, e a adição dos ácidos em diferentes concentrações na solução filmogênica foi feita em temperatura reduzida visando reduzir efeitos hidrolíticos.

A adição de ácidos orgânicos reduziu significativamente a umidade e a permeabilidade ao vapor d'água dos filmes - sugerindo a ocorrência de reações policarboxílicas e introdução de grupos éster junto aos grupos hidroxila das cadeias do amido, efeito denominado “*crosslinking*”. A depender da formulação, os filmes também apresentaram maior elasticidade, e mantendo a resistência mecânica similar aos filmes sem adição de ácidos. Os filmes com adição de ácidos orgânicos também apresentaram maior estabilidade térmica, com maiores temperaturas de degradação e de oxidação de matéria orgânica. Por outro lado, a adição de ácidos aumentou a solubilidade dos filmes, efeito associado e presença de moléculas de ácido não envolvidas em ligações cruzadas, que podem exercer efeito plastificante - facilitando a permeação da água e reduzindo o pH do meio.

Dos ácidos testados, destacou-se o ácido tartárico, que apresentou maior estabilidade térmica do que o filme sem ácido orgânico – já quando comparado as demais amostras com ácidos orgânicos, este apresentou maior resistência mecânica, menor permeabilidade ao vapor d'água e maior solubilidade, sendo esta última propriedade um diferencial para aplicações aonde deseja-se a solubilização do filme no uso final.

Como perspectivas futuras deste estudo, pode-se considerar a aplicação de catalisadores para aumentar a eficiência das ligações de “*crosslinking*” e diminuição de efeito plastificante, o estudo de mistura de diferentes ácidos orgânicos, assim como a aplicação em alimentos como embalagem comestível, por exemplo balas e frutas, a fim de atender à crescente demanda da indústria de alimentos.