

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

VANESSA SOLTES DE ALMEIDA

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FILMES
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANGARITO (*Xanthosoma sp.*)
INCORPORADOS COM NANOCELULOSE DE EUCALIPTO (*Eucalyptus sp.*) e
PINUS (*Pinus sp.*)**

PONTA GROSSA

2024

VANESSA SOLTES DE ALMEIDA

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FILMES
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANGARITO (*Xanthosoma sp.*)
INCORPORADOS COM NANOCELULOSE DE EUCALIPTO (*Eucalyptus sp.*) e
PINUS (*Pinus sp.*)**

Tese apresentada como requisito para
a obtenção do título de doutora na
Universidade Estadual de Ponta
Grossa.

Área de Ciência e Tecnologia de
Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo
Lacerda

Coorientador: Prof. Dr. Luis Antonio
Pinheiro

PONTA GROSSA

2024

A447

Almeida, Vanessa Soltes de

Produção, caracterização e aplicação de filmes biodegradáveis de amido de mangarito (*Xanthosoma sp.*) incorporados com nanocelulose de eucalipto (*Eucalyptus sp.*) / Ponta Grossa, 2024.

90 p.

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda.

Coorientador: Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro.

1. Casting. 2. Fonte não convencional. 3. PANC'S. 4. Nanocelulose. 5. Embalagem alimentícia. I. Lacerda, Luiz Gustavo (Orient.). II. Pinheiro, Luis Antonio (Coorient.). III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Educação Inclusiva. IV.T.

CDD: 664

TERMO DE APROVAÇÃO

VANESSA SOLTES DE ALMEIDA

“Produção, caracterização e aplicação de filmes biodegradáveis de amido de mangarito (*Xanthosoma* sp.) incorporados com nanocelulose de eucalipto (*Eucalyptus* sp.) e pinus (*Pinus* sp.)”

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



Documento assinado digitalmente
LUIZ GUSTAVO LACERDA
Data: 13/03/2024 20:01:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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



Documento assinado digitalmente
MARIA GIOVANA BINDER PAGNONCELLI
Data: 14/03/2024 07:53:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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



Documento assinado digitalmente
IVAN VENSON
Data: 14/03/2024 13:51:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ivan Venson - UFPR-PR - Membro Titular



Documento assinado digitalmente
ALINE ALBERTI
Data: 14/03/2024 14:55:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Aline Alberti - UEPG-PR - Membro Titular

Prof. Dr. Egon Schnitzler - UEPG-PR - Membro Titular

Ponta Grossa, 13 de março de 2024.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida e saúde, por me guiar nesta trajetória, sempre conduzindo os meus passos.

Ao meu esposo Nestor, meu filho Davi, minha mãe Maria Helena, minha irmã Vania que sempre me apoiaram e me incentivaram a investir nos estudos e a ir atrás dos meus sonhos.

Ao professor orientador Luiz Gustavo Lacerda e ao professor coorientador Luís Antônio Pinheiro que contribuíram com o desenvolvimento desta pesquisa e me apoiaram no crescimento profissional e pessoal.

Aos professores Ivo Mottin Demiate, Egon Schnitzler, Ivan Venson, Aline Alberti e Maria Giovana Binder Pagnoncelli, por participarem como membros da banca examinadora contribuindo com suas considerações e conhecimentos.

A parceria com a Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba-PR, no Laboratório de Tecnologia Industrial do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, coordenado pelo Professor Dr. Ivan Venson.

Ao CTA, Laboratório Multiusuário da UEPG e ao departamento de Engenharia de Materiais, pelo auxílio com as análises prestadas para o desenvolvimento deste projeto.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas de Nível Superior, pela concessão da bolsa e também pelo financiamento do projeto de pesquisa.

A todos que de certa forma contribuíram para a finalização e realização deste projeto.

RESUMO

Fontes naturais, biodegradáveis, e de ampla disponibilidade como o amido, são excelentes opções a serem utilizadas no desenvolvimento de filmes plásticos, apresentando-se como uma alternativa ao uso dos derivados petroquímicos, o que contribui com a preservação do meio ambiente. O mangarito é uma fonte amilácea não convencional, que pode ser usada como matéria-prima apropriada para formular filmes biodegradáveis. A nanocelulose fibrilada de eucalipto e de pinus também sendo uma fonte altamente disponível e renovável; além de fazer reforço mantém as características de biodegradabilidade dos compósitos. No presente estudo, filmes formulados com amido de mangarito foram produzidos pela técnica de *casting* e incorporados com nanocelulose de eucalipto e de pinus nas seguintes concentrações: 0%, 0.5%, 1% e 1.5% em 7 g de amido, utilizando glicerol como plastificante. A caracterização do amido foi realizada em teor de amilose: 24,58%; variação de entalpia de gelatinização 7.8 J/g; e cristalinidade relativa 38%. Para a nanocelulose de eucalipto o tamanho da partícula e a carga superficial foram de 14.34 nm e -38.70 mV, respectivamente, já para a de pinus foram 18.99 nm e -33.10 mV respectivamente. A susceptibilidade a umidade, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água dos filmes melhoraram com a adição do reforço nanométrico. Em relação às propriedades mecânicas, a incorporação das nanofibras aumentou a resistência à tração dos filmes. O amido de mangarito apresentou eficácia na incorporação das nanocelulose tanto de eucalipto quanto de pinus devido às interações entre o polímero e a nanopartícula, resultados confirmados pelas propriedades mecânicas, susceptibilidade a umidade, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água. Para conservação pós-colheita de cenouras, os filmes incorporados de nanofibras apresentaram os melhores resultados para manutenção de massa fresca, teor de sólidos solúveis e preservação da cor, contribuindo para o prolongamento da vida útil do alimento.

Palavras chave: *Casting*; Fonte não convencional; PANC'S; Nanocelulose; Embalagem alimentícia.

ABSTRACT

Natural, biodegradable and widely available sources such as starch are excellent options to be used in the development of plastic films, presenting themselves as an alternative to the use of petrochemical derivatives, which contributes to the preservation of the environment. Mangarito is an unconventional amylaceous source, which can be used as a raw material that presents an appropriate biomatrix to support several bioactive substances when formulating biodegradable films. Eucalyptus and pine nanocellulose is also a highly available and renewable source, in addition to reinforcing and maintaining the biodegradability characteristics of the composites. In the present study, films formulated with mangarite starch were produced by the casting technique and incorporated with eucalyptus and pine nanocellulose at the following concentrations: 0%, 0.5%, 1% and 1.5% in 7g of polymer, using glycerol as plasticizer. Starch characterization was analyzed in amylose content: 24.58%; gelatinization enthalpy 7.8 J/g; relative crystallinity 38%. Regarding eucalyptus nanocellulose, particle size and surface charge were 14.34 nm and -38.70 mV, respectively, while for pine nanocellulose they were 18.99nm and -33.10 mV, respectively. The moisture susceptibility, water solubility and water vapor permeability of the films improved with the addition of reinforcement. Regarding the mechanical properties, the incorporation of nanofibers increased the tensile strength of the films. The mangarito starch showed a good response in the incorporation of both eucalyptus and pine nanocellulose due to the interactions between the polymer and the nanoparticle, results confirmed by the mechanical properties, susceptibility to moisture, water solubility and permeability to water vapor. For post-harvest conservation of carrots, nanofiber incorporated films showed the best results for maintaining fresh mass, soluble solids content and color preservation, contributing to extending the shelf life of the food.

Keywords: *Casting*; Non-conventinal source; PANC'S; Nanocellulose; Food packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Propriedades gerais requeridas para as embalagens de alimentos.....	15
Figura 2	Imagem do Mangarito.....	19
Figura 3	Processamento de filmes de amido com adição de nanocelulose pela técnica de <i>casting</i>	28
Figura 4	Gráfico do perfil de viscosidade do amido de mangarito.....	50
Figura 5	Curva de termogravimetria do amido de mangarito.....	52
Figura 6	Curva DSC do amido de mangarito.....	54
Figura 7	Difratometria de raios X do amido de mangarito.....	55
Figura 8	Imagem morfológica dos grânulos de amido de mangarito.....	56
Figura 9	Curvas termogravimétricas dos filmes de amido de mangarito.....	61
Figura10	Imagem morfológica dos filmes de amido de mangarito.....	63

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Afinidade de iodo para análise de amilose.....	37
Equação 2	Cálculo de titulante para análise de amilose.....	38
Equação 3	Cálculo da cristalinidade relativa.....	39
Equação 4	Cálculo da solubilidade em água.....	42
Equação 5	Cálculo da Permeabilidade ao vapor de água.....	42
Equação 6	Cálculo da resistência máxima à tração.....	44
Equação 7	Cálculo da elongação à ruptura.....	44
Equação 8	Cálculo do Módulo Young.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Efeito da incorporação de nanopartículas em filmes elaborados com diferentes fontes amiláceas.....	18
Tabela 2	Características de cristalinidade em diferentes fontes amilácea.....	30
Tabela 3	Valores encontrados antes e após a adição de reforço na matriz polimérica de filmes a base de amido.....	32
Tabela 4	Formulações dos filmes de amido de mangarito.....	41
Tabela 5	Dados de viscoamilografia do amido de mangarito.....	49
Tabela 6	Dados de termogravimetria da matéria prima, obtidos a partir das curvas TG/DTG.....	52
Tabela 7	Valores de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água dos filmes.....	57
Tabela 8	Valores de termogravimetria dos filmes de amido de mangarito.....	60
Tabela 9	Valores dos ensaios mecânicos para os filmes de amido de mangarito.....	65
Tabela 10	Médias de perda de massa (g) de cenoura minimamente processada.....	69
Tabela 11	Valores de sólidos solúveis totais (Brix°).....	71
Tabela 12	Valores médios de a^* , b^* e L^* das cenouras.....	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1	EMBALAGENS DE ALIMENTOS.....	15
3.1.1	Embalagens Biodegradáveis.....	16
3.2	PRINCIPAS MATÉRIAS-PRIMAS PARA ELABORAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO.....	17
3.2.1	Amido.....	17
3.2.1.1	Fontes não convencionais de amido.....	19
3.2.1.1.1	<i>Mangarito</i>	20
3.2.2	Agentes Plastificantes.....	22
3.2.3	Fibras de Dimensões Nanométricas.....	23
3.2.3.1	Fontes celulósicas para obtenção de nanofibras.....	25
3.2.3.1.1	<i>Eucalipto (Eucalyptus sp.)</i>	25
3.2.3.1.2	<i>Pinus (Pinus sp.)</i>	26
3.3	PRINCIPAIS MÉTODOS E TÉCNICAS INSTRUMENTAIS PARA CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS.....	27
3.3.1	Técnica de Casting.....	27
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo - MEV / FEG.....	29
3.3.3	Termogravimetria – TG.....	29
3.3.4	Difratometria de Raios X (DRX).....	30
3.3.5	Umidade, Solubilidade e Permeabilidade ao Vapor de Água em Filmes Biodegradáveis.....	31
3.3.6	Propriedades de Tração.....	31
3.3.7	Medições Reológicas de Soluções de Formação de Filme (FFS).....	33
3.4	APLICAÇÕES DOS FILMES COM NANOFIBRAS EM ALIMENTOS.....	34

4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO.....	36
4.1.1	Extração Aquosa do Amido de Mangarito.....	36
4.1.2	Determinação do Teor de Amilose e Amilopectina.....	37
4.1.3	Propriedades de Pasta – Viscoamilografia - RVA.....	38
4.1.4	Termogravimetria (TG).....	39
4.1.5	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....	39
4.1.6	Difratometria de Raios X – DRX.....	39
4.1.7	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo -MEV/FEG.....	40
4.1.8	Análise Estatística.....	40
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	40
4.2.1	Desenvolvimento dos Filmes de Amido de Mangarito.....	40
4.2.2	Umidade.....	41
4.2.3	Determinação da Espessura.....	41
4.2.4	Solubilidade em Água.....	41
4.2.5	Permeabilidade a Vapor de Água (PVA).....	42
4.2.6	Termogravimetria -TG.....	43
4.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo - MEV/FEG.....	43
4.2.8	Propriedades Mecânicas.....	43
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	45
4.3.1	Obtenção das Nanofibrilas de Celulose da Polpa de Eucalipto e de Pinus.....	45
4.3.2	Potencial Zeta e Distribuição do Tamanho de Partículas por Dispersão Dinâmica da Luz.....	46
4.4	CONSERVAÇÃO PÓS-COLHEITA DE CENOURA PROTEGIDA POR FILMES DE AMIDO DE MANGARITO....	46
4.4.1	Preparação e Avaliação das Cenouras.....	46
4.4.2	Perda de Massa Fresca.....	47
4.4.3	Teor de Sólidos Solúveis.....	47
4.4.4	Parâmetro de Cor.....	47

5	RESULTADO E DISCUSSÃO.....	48
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA – PRIMA.....	48
5.1.1	Rendimento da Extração de Amido de Mangarito (<i>X. riedelianum</i>).....	48
5.1.2	Teor de Amilose e Amilopectina.....	48
5.1.3	Propriedade de Pasta.....	49
5.1.4	Termogravimetria – TG.....	51
5.1.5	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....	53
5.1.6	Difratometria de Raios X – DRX.....	54
5.1.7	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo -MEV-FEG.....	56
5.2	FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	57
5.2.1	Umidade, Solubilidade e Permeabilidade ao Vapor de Água.....	57
5.2.2	Termogravimetria.....	59
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo - MEV-FEG.....	63
5.2.4	Propriedades Mecânicas.....	64
5.3	NANOPARTÍCULA.....	67
5.3.1	Potencial Zeta e Distribuição do Tamanho de Partículas por Dispersão Dinâmica da Luz.....	67
5.4	CONSERVAÇÃO PÓS-COLHEITA DE CENOURA PROTEGIDA POR FILMES DE AMIDO DE MANGARITO....	68
5.4.1	Perda de Massa Fresca.....	68
5.4.2	Teor de Sólidos Solúveis – SST.....	70
5.4.3	Parâmetro de Cor.....	72
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	75
	REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

A embalagem de alimentos atua como uma barreira, preferencialmente inerte, entre o produto e o meio ambiente, proporcionando segurança alimentar e permitindo armazenamento e distribuição. Trata-se de um recurso, portanto, essencial para a proteção e conservação dos alimentos e segurança do consumidor. Por isso, deve ser avaliado e projetado de acordo com cada característica de produto para garantir durabilidade e também a manutenção de sua qualidade (Landim *et al.*, 2016).

No entanto, após o seu uso regular, a embalagem comumente é descartada, gerando preocupação com o meio ambiente. Isso aumenta o interesse pelo uso de materiais menos agressivos na sua produção. Fontes naturais, biodegradáveis, e de ampla disponibilidade como o amido, são excelentes opções a serem utilizadas no desenvolvimento de filmes plásticos alternativos (Versino; García, 2014). Esses são uma classe de polímeros biodegradáveis que estão se tornando muito promissores no mercado, apresentando-se como uma alternativa ao uso dos derivados petroquímicos encontrados nas atuais embalagens e contribuindo assim com a preservação do meio ambiente (Rhim; Park; Ha, 2013).

De acordo com a Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública (ABRELPE), nas últimas décadas houve um aumento dos resíduos sólidos urbanos no país. Em 2022 foram gerados no Brasil $81,8 \times 10^6$ t de resíduos e mais de 40% do lixo coletado teve destino inadequado (Abrelpe, 2022).

Segundo a European Bioplastics (EUBP), os bioplásticos podem ser encontrados em diversos segmentos de mercado como: de embalagem, serviços alimentícios, agricultura/horticultura, eletrônicos de consumo, automotivo, bens de consumo e eletrodomésticos. Em 2019, as capacidades globais de produção de plásticos biodegradáveis totalizaram quase 53% do volume destinado ao mercado de embalagens - o maior segmento de mercado desta indústria. A capacidade global de produção de polímeros biodegradáveis deve aumentar de cerca de $2,11 \times 10^6$ t em 2019 para aproximadamente $2,43 \times 10^6$ t em 2024 (EUBP, 2020).

Por apresentar propriedades ideais para uma boa formação de filme e estar disponível em diversas fontes botânicas, o amido é amplamente estudado para ser utilizado na produção de embalagens termoplásticas (Fan *et al.*, 2016; Gutiérrez *et al.*, 2015; Karimi *et al.*, 2014a).

O mangarito, planta nativa do Brasil, é uma hortaliça herbácea, tuberosa e perene, que apresenta alto teor amiláceo. É uma fonte não convencional de amido que apresenta potencialidade como matéria-prima apropriada para formular filmes biodegradáveis (PÉREZ *et al.*, 2012). O interesse pelo uso desses amidos oriundos, por exemplo, de tubérculos e raízes já é relatado em outros estudos e pode permitir discussões sobre a viabilidade de sua extração e comercialização. Esses amidos podem ser utilizados de forma sustentável e contribuir à renda local em países cujo clima e solo são adequados (Barros *et al.*, 2021).

Filmes elaborados apenas de amido apresentam pobres propriedades térmicas, mecânicas e de barreira, com tendência a serem materiais fracos e quebradiços. A utilização de uma fibra lignocelulósica de elevada resistência e durabilidade incorporada ao filme, tem como objetivo fazer o reforço e melhorar essas propriedades em virtude do tamanho nanométrico e da alta cristalinidade da celulose (Machado *et al.*, 2014).

As fibras naturais são produzidas em bilhões de toneladas anualmente em todo o mundo e, portanto, são abundantes, baratas e prontamente disponíveis. Sua estrutura nanocelulósica incorporada nas matrizes poliméricas torna os filmes mais resistentes e mantém-os ainda sustentáveis e ambientalmente amigáveis (Karimi *et al.*, 2014).

Destaca-se o fato de que, após buscas na literatura, a abordagem do uso de mangarito para produção de filmes com a incorporação de nanofibras não foi investigada. Diante do exposto, este projeto tem por objetivo desenvolver filmes de amido de mangarito reforçados com nanocelulose de eucalipto e de pinus e verificar as propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas, de barreira do material e aplicá-lo como embalagem alimentícia.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Elaborar e caracterizar filmes de amido de mangarito incorporados com nanofibras de celulose, bem como avaliar sua aplicação como embalagem alimentícia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- *Caracterizar* as propriedades de pasta, térmicas, estruturais e morfológicas do amido extraído de mangarito.
- *Adicionar* as nanofibras, obtidas a partir de eucalipto e de pinus, na elaboração de filmes de amido de mangarito e caracterizar as propriedades estruturais, morfológicas, térmicas e mecânicas.
- *Avaliar* a qualidade pós-colheita de cenouras embaladas com filmes de amido de mangarito e também incorporados com nanocelulose.

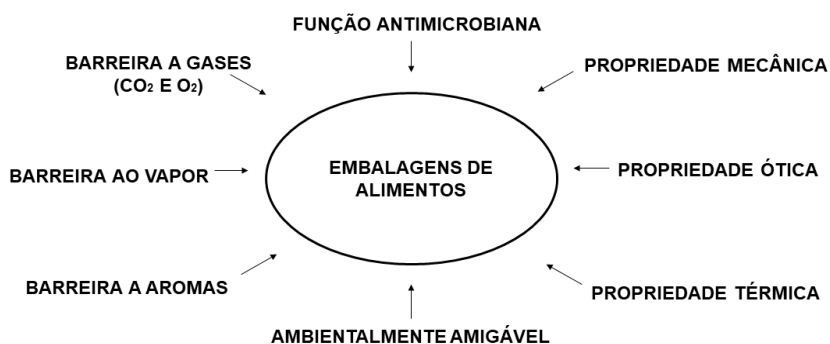
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EMBALAGENS DE ALIMENTOS

As embalagens desempenham um papel importante na contenção e conservação dos produtos em toda a cadeia de fornecimento e proporcionam muitas conveniências para a vida das pessoas. Têm por objetivo armazenar, facilitar o transporte e distribuição, além de atuar no aumento da vida útil prolongando o período de comercialização (Fazeli; Keley; Biazar, 2018; Li *et al.*, 2019; Vikman *et al.*, 2015).

Além disso, também têm por finalidade garantir a segurança alimentar e por isso, devem ser projetadas de acordo com cada característica do produto para garantir sua durabilidade e também a manutenção de sua qualidade (Landim *et al.*, 2016). A Figura 1 ilustra as propriedades gerais requeridas para as embalagens de alimentos (Rhim; Park; Ha, 2013).

Figura 1: Propriedades gerais requeridas para as embalagens de alimentos



Fonte: Adaptado de: RHIM; PARK; HA, 2013.

Com essas funções, os materiais de embalagem fornecem proteção física e criam condições físico-químicas adequadas para os produtos. São essenciais para obter uma vida útil satisfatória evitando fatores ou condições desfavoráveis, como

microrganismos deteriorantes, contaminantes químicos, físicos oxigênio, umidade, luz, força externa (Rhim; Park; Ha, 2013).

3.1.1 Embalagens Biodegradáveis

As indústrias de embalagens têm tido uma grande preocupação com a inovação e com a preservação do meio ambiente. As barreiras alimentícias convencionais representam parte dos resíduos sólidos urbanos gerados, uma grave preocupação do ponto de vista ambiental. A busca por alternativas viáveis à substituição de polímeros não biodegradáveis, como os derivados de petróleo, se faz necessário (Rhim; Park; Ha, 2013; Versino; García, 2014).

Por conceito, os materiais biodegradáveis são produzidos a partir de fontes renováveis e conferem uma alternativa a aquelas derivadas de petroquímicos. Portanto, são considerados biopolímeros ou plásticos biodegradáveis os materiais poliméricos que apresentem pelo menos uma etapa de degradação por meio da ocorrência natural do metabolismo de microrganismos. Sob condições apropriadas de umidade, temperatura e disponibilidade de oxigênio, a biodegradação leva à fragmentação ou a desintegração do plástico sem a geração de nenhum resíduo tóxico ou ambientalmente prejudicial (Rhim; Park; Ha, 2013).

Pesquisas têm relatado nos últimos anos a respeito do desenvolvimento de novas embalagens para alimentos baseadas em polímeros naturais como a celulose, proteína e alginatos. Destaca-se também o amido que tem sido amplamente utilizado, devido à sua natureza abundante e renovável, baixo custo, baixa densidade e biodegradabilidade (López-Córdoba *et al.*, 2017; Saberi *et al.*, 2018).

Vários estudos destinam o foco desses bioplásticos de diferentes fontes para aplicação como proteção de frutos, demonstrando atuarem como membranas semipermeáveis restringindo a troca de gases e vapores de água entre o meio externo e o interno, além de reduzir a taxa de respiração do vegetal e sua perda de massa (Sabari *et al.*, 2018).

3.2 PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS PARA ELABORAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO

3.2.1 Amido

O amido é considerado um biopolímero promissor para ser utilizado como fonte natural biodegradável com aplicações variadas, como por exemplo em embalagens, pelo fato de ser uma matéria prima versátil, baixo custo e abundante na natureza (Li *et al.*, 2015; Ríos-Soberanis *et al.*, 2016).

Esse homopolissacarídeo está presente nos vegetais superiores e tem função de reserva energética. Na sua forma pura apresenta coloração branca e é insolúvel em água fria. Sua quantidade presente nas fontes botânicas varia e corresponde de 50-85% do peso do vegetal (base seca) e na dieta humana fornece mais de 70% das calorias consumidas (Ajiya *et al.*, 2017b). Esse carboidrato é considerado a fonte mais importante de energia encontrada na alimentação humana, está presente em cereais como: trigo, milho, arroz, centeio, aveia e cevada, em raízes como a mandioca, tubérculos como a batata e em frutas como a banana verde (Ajiya *et al.*, 2017b; Silva *et al.*, 2006).

Quimicamente o amido é constituído por duas estruturas naturais de glicose: a amilose, apresenta cadeia linear formada por ligações glicosídicas do tipo α -1,4 e a amilopectina, que possui ligações glicosídicas do tipo α -1,4 e α -1,6, sendo esta última de cadeia ramificada (Andrade *et al.*, 2017; Šárka; Dvořáček, 2017a).

Esses componentes não apenas diferem entre si por sua estrutura molecular mas em suas proporções em que se apresentam nas fontes vegetais (Tester; Karkalas; Qi, 2004). A amilose contribui principalmente pela fase ou região amorfa do grânulo de amido, ao passo que a amilopectina contribui predominantemente à organização cristalina periférica de grânulos de amido (Thakur *et al.*, 2019).

A destruição da estrutura semicristalina original do grânulo por processo de gelatinização ocorre sob aquecimento em presença de água em excesso. Para que quando resfriado haja a formação de um filme resistente e translúcido, semelhante a estrutura de uma película fina de celulose com grande possibilidade de utilização desse material em embalagens de alimentos (Corradini *et al.*, 2005; Pauli *et al.*, 2011; Avérous; Halley, 2009; Mali; Grossmann; Yamashita, 2010).

A Tabela 1 mostra trabalhos em que se utilizou amido para a produção de filmes biodegradáveis e nanopartícula como material de reforço:

Tabela 1: Efeito da incorporação de nanopartículas em filmes elaborados com diferentes fontes amiláceas

Fonte polimérica	Plastificante	Origem reforço	Resultado	Referência
Batata, mandioca e quitosana	glicerol	Cúrcuma	Aumento significativo na resistência à tração.	(Gopi <i>et al.</i> , 2019)
Milho	glicerol	Poliéster e algodão	Resistência à tração e estabilidade térmica foram significativamente melhoradas.	(Cheng <i>et al.</i> , 2019)
Milho regular e ceroso	glicerol	Nano eucalipto	Resistência à tração, estabilidade térmica, PVA e solubilidade.	(Almeida <i>et al.</i> , 2020)
Inhame	glicerol	concentrado de proteína de soro de leite e casca de psílio	Maior resistência à tração, menor permeabilidade ao vapor de água e solubilidade.	(Sukhija; Singh; Riar, 2018)
Mandioca ou quitosana	glicerol	montmorilonita ou bambu	Aumento da resistência à tração e do alongamento na ruptura.	(Lianos; Tadini, 2018)
Arroz	glicerol	Fibra de celulose	Maior estabilidade térmica e menor absorção de água.	(Suwanprateep; Kumsapaya; Sayan, 2019)
Banana	glicerol	nanofibra de casca de banana	Aumento da resistência à tração, módulo de Young, resistência à água, opacidade e cristalinidade.	(Pelissari <i>et al.</i> , 2017)
Trigo	glicerol	nanocristais de celulose de arroz, aveia e eucalipto	Aumento da resistência à tração.	(Bruni <i>et al.</i> , 2020)
Ervilha	glicerol	amido de milho ceroso	Aumento da resistência à tração e diminuição do teor de umidade, permeabilidade ao vapor d'água	(Li <i>et al.</i> , 2015)

Fonte: O autor

3.2.1.1 Fontes não convencionais de amido

O Brasil é um dos maiores detentores da biodiversidade vegetal do mundo. Muitas dessas espécies apresentam grande potencial tecnológico, no entanto, estima-se que menos de 10% delas sejam utilizadas. Muitas dessas plantas, são conhecidas por Plantas Alimentícias Não Convencionais (PANC's). Em geral as PANC's não fazem parte do cardápio diário da maior parte das pessoas e não costumam ser encontradas em mercados convencionais (EMBRAPA, 2010).

As pesquisas realizadas com amidos não convencionais estão relacionadas com à produção sustentável, uso de subprodutos, disponibilidade regional, importância cultural e social da fonte de amido, bem como as vantagens tecnológicas que podem haver sobre os amidos comuns. Os amidos não convencionais podem apresentar propriedades semelhantes ou diferentes dos amidos comerciais. Por este motivo, deve-se realizar uma análise detalhada desses amidos para propor a aplicação tecnológica mais adequada (Tagliapietra *et al.*, 2020).

O fato de comunidades regionais apresentarem economia autossuficiente é bastante desejável e isso pode ser facilitado com a busca por novas fontes de amido por exemplo. Assim, a extração de amidos de fontes não convencionais pode ter maior valor agregado em relação às comerciais, representando uma alternativa para melhorar a condição econômica local (Barros *et al.*, 2021).

Nesse contexto, amidos nativos e modificados de fontes não convencionais podem ser usados como matérias-primas que representam biomatrizes apropriadas para suportar diversas substâncias bioativas ao formular filmes biodegradáveis (Pérez *et al.*, 2012).

Algumas fontes não convencionais que já foram estudadas incluem, amido de inhame (Pérez *et al.*, 2012), o amido de ervilha (Cano *et al.*, 2015), amido do caroço da manga (Nawab *et al.*, 2017), amido de feijão mungo (ROMPOTHI *et al.*, 2017), amido de sorgo (Biduski *et al.*, 2017), amido de banana (PELLISSARI *et al.*, 2017), amido de sagu (Gutiérrez; Alvarez, 2017; Nouri; Nafchi, 2014), amido de quinoa (Pagno *et al.*, 2015), e amido de inhame chinês (Wang; Liu; Wang, 2017).

A dimensão e a formas dos grânulos de amido de fontes convencionais e não convencionais variam com o grau de cristalinidade e teor de amilose (Sukhija; Singh; Riar, 2016). Amidos de fontes diversificadas podem resultar em filmes com propriedades distintas. A relação amilose/amilopectina e o comprimento da cadeia

ramificada da amilopectina são fatores que influenciam definitivamente as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes a base de fontes amiláceas (García *et al.*, 2009).

O interesse por amidos não convencionais extraídos de tubérculos e raízes já é relatado em outros estudos o que pode permitir discussões sobre a viabilidade de sua extração e comercialização. Esses amidos podem ser extraídos de forma sustentável e contribuir à renda local em países cujo clima e solo são adequados (Barros *et al.*, 2021).

A América Latina, Sudeste Asiático e Continente Africano são os maiores produtores de tubérculos. Tubérculos e raízes são fáceis de plantar e produzir ao longo do ano na Amazônia brasileira, mas são pouco estudados. Compreender as relações entre estrutura e propriedades funcionais de novos amidos são desejáveis para novas aplicações em vários setores industriais, especialmente na indústria de alimentos bem como na produção de filmes biodegradáveis (Barros *et al.*, 2021).

3. 2.1.1.1 *Mangarito*

Dentro do grupo de Plantas Alimentícias Não Convencionais faz parte as hortaliças não-convencionais, onde pode-se citar o mangarito, nativo do Brasil, uma hortaliça herbácea, tuberosa e perene, que apresenta alto teor amiláceo (EMBRAPA, 2010). Trata-se de uma cultura de rizoma tropical que pertence à família *Araceae*, a mesma família da taioba (*Xanthosoma sagittifolium*) e do taro (*Colocasia esculenta*, conhecido no Brasil por inhame). Alguns autores referem-se ao mangarito pelo nome científico de *Xanthosoma mafaffa*, mas as evidências morfológicas indicam ser *Xanthosoma riedelianum* (Madeira; Botrel, 2020;Torales *et al.*, 2019).

Originada na América tropical, essa planta é frequentemente cultivada como alimento básico em muitas partes da África, América, Ilhas do Pacífico e Ásia. É uma planta rústica popularmente conhecida por mangarito, taioba ou tannia (Caxito *et al.*, 2015; Jackix *et al.*, 2013). É uma hortaliça não convencional de interesse alimentar que por apresentar alto teor amiláceo é classificada como calórica. A planta é utilizada como alimento há muitos anos pelos indígenas no período pré-colombiano, e atualmente na gastronomia é considerada uma iguaria culinária (Torales *et al.*, 2019). Seu índice calórico é em torno de 100 kcal/100g, teor de matéria seca entre 17 e 20%

e cerca de 3 a 3,5% de proteína, o que constitui uma importante fonte de energia e de nutrientes na dieta (Madeira; Botrel, 2020).

A Figura 2 mostra a imagem do mangarito.

Figura 2: Imagem do mangarito



Fonte: O autor

As principais partes economicamente importantes da planta são o rizoma subterrâneo principal (mãe ou primário) com brotações laterais (rizomas filhos ou secundários) e as folhas, embora o uso das folhas seja menos difundido (Jackix *et al.*, 2013).

O mangarito é frequentemente vendido em mercados na forma de vegetal cru. O rizoma é o produto mais valorizado e uma importante fonte de amido utilizado na dieta alimentar da região amazônica (Caxito *et al.*, 2015; Torales *et al.*, 2019). Seu valor nutricional é comparável ao da batata. Pode ser consumido cozido, ensopado e ao molho (Torales *et al.*, 2019). As folhas, uma fonte potencial de nutrientes como cálcio, fósforo, ferro e vitaminas, também são consumidas como alimento na América do Sul, especialmente no Brasil (Caxito *et al.*, 2015).

As folhas apresentam todos os polissacarídeos vegetais que não podem ser hidrolisados pelas enzimas endógenas no intestino delgado de humanos, formando a maior parte da fibra dietética. A fibra dietética consiste em carboidratos não digeríveis e lignina que são intrínsecas e intactas nas plantas. Ao longo do trato gastrointestinal, propriedades de fibra resultam em diferentes efeitos fisiológicos que podem resultar

em redução do colesterol sérico e glicemia e produção de ácidos graxos de cadeia curta, que podem ser protetores contra o cólon câncer e doenças cardiovasculares (Jackix *et al.*, 2013).

Como resultado da globalização e da urbanização o mangarito é quase desconhecido. Esporadicamente é encontrado em feiras no interior de Minas Gerais ou em quintais do interior de Goiás, São Paulo e outros estados. Em Santa Catarina tem aumentado a produção. Não é incomum relatos de agricultores de não ver mangarito há décadas, sempre com saudosismo e sentimento de perda (Madeira; Botrel, 2020).

O mercado de comercialização ainda é pequeno, porém promissor, visto seu destaque na alta gastronomia. O baixo custo de produção, composição rica em nutrientes, o clima favorável e a facilidade de cultivo de mangarito na América Latina, pode tornar essa planta uma alternativa viável ao agronegócio brasileiro, principalmente para a agricultura familiar (Jackix *et al.*, 2013; Torales *et al.*, 2019).

O resgate de espécies botânicas não convencionais, como o mangarito, apresenta alta relevância para o mercado e para estudos na área de produção devido as limitações sobre informações sobre o seu cultivo. Pesquisas com essas espécies podem impulsionar sua produtividade e qualidade comercial bem como encontrar alternativas para melhorar a funcionalidade dessa matéria-prima e verificar sua aplicabilidade em alimentos, produtos farmacêuticos, têxteis e indústrias de embalagens (Madeira; Botrel, 2020).

O amido de mangarito apresenta potencial para ser utilizado para a elaboração de filmes biodegradáveis de acordo com suas características físico-químicas, produzindo filmes com propriedades funcionais diferenciadas, principalmente, aquelas com rápida biodegradação, tornando-os vantajosos frente às embalagens de origem petroquímicas.

3.2.2 Agentes Plastificantes

A adição de uma substância ou agente plastificante na elaboração de filmes a base de amido reduz as forças intermoleculares entre as cadeias do polímero e aumenta a tenacidade do filme, que é a capacidade do material de absorver energia mecânica, sendo uma medida de resistência à formação e propagação de trincas que

levam à ruptura do filme, melhorando assim o processamento na produção de embalagens (Mali *et al.*, 2004; Rocha *et al.*, 2014).

O plastificante mais importante e fundamental que sempre é utilizado na fabricação de filmes de amido é a água, chamado de agente primário. Os agentes plastificantes secundários mais utilizados são os polióis, que são compostos orgânicos com múltiplos grupos hidroxilas, não tóxicos e considerados seguros para uso na indústria de alimentos (Thakur *et al.*, 2019).

O glicerol é um aditivo muito usado na produção de embalagens biodegradáveis, dentro da classe dos polióis se destaca como o mais importante por desempenhar papel vital na indústria de polímeros. É o plastificante mais utilizados na produção de filmes a base de amido, ele altera a interface entre as moléculas adjacentes na cadeia polimérica amilácea. Outros polióis que também se destacam na sua utilização são o xilitol e o sorbitol (Ajiya *et al.*, 2017b).

Nos interstícios dentro da molécula de amido, o plastificante substitui a ligação de hidrogênio intra e intermolecular no sistema pela do seu grupo funcional, aumentando assim o espaçamento intermolecular (Ajiya *et al.*, 2017b). A fase menos organizada do amido (fase amorfa) é a mais propensa a essas fortes interações (Thakur *et al.*, 2019). Essa ação resulta em uma maior extensão da matriz do amido, que melhora as propriedades funcionais e produz filmes menos frágeis e menos rígidos mas diminui a resistência mecânica dos mesmo (Ajiya *et al.*, 2017b; Manoel *et al.*, 2017).

A concentração e o tipo de plastificante empregado na elaboração de filmes tem efeito significativo nas suas propriedades pois afeta todo o seu processo de plastificação, físico e mecânico (Manoel *et al.*, 2017).

Os plastificantes têm a importância de manter a integridade do material e são necessários para a formação de poros e fendas, fatores esses que influenciam na fragilidade dos filmes. A elaboração de filmes com a adição de plastificantes está diretamente relacionada com a capacidade de se tornarem produtos mais intactos (Manoel *et al.*, 2017; Thakur *et al.*, 2019).

3.2.3 Fibras de Dimensões Nanométricas

As fibras são materiais de base biológica, o que a torna uma fonte totalmente biodegradável. Quando em escala nanométrica essas fibras apresentam

características de serem altamente resistentes e cristalinas. Em compósitos com amido, a nanocelulose apresenta propriedades promissoras como o aumento do desempenho mecânico e transparência notavelmente alta. As nanofibras também podem alterar as propriedades de barreira do filme, pois aumentam a tortuosidade dos permeantes, dificultando a sua difusão no filme. Essas características dão aos filmes termoplásticos potenciais para inúmeras aplicações (Almeida *et al.*, 2013; Ghaderi *et al.*, 2014).

A composição das fibras lignocelulósicas é bastante dependente da fonte das fibras. Basicamente é composta por celulose que representa a porção cristalina e de uma porção amorfa correspondente a lignina e a hemicelulose, além de outros compostos presentes em menor proporção como pectina, cinzas e ceras (Kim; Lee; Kim, 2015; Yue *et al.*, 2015).

A utilização de fibras naturais de origem vegetal, tem destaque na conscientização e estímulo para incentivar a ações sustentáveis empresariais a explorarem mais esta matéria-prima devido a enorme variedade de espécies passíveis de serem pesquisadas (Silva *et al.*, 2009).

Fibras vegetais podem ser encontradas espontaneamente na natureza, cultivadas na agricultura ou ainda as resultantes de processos agroindustriais caracterizadas como resíduos ou subprodutos, e muitas delas são designadas como materiais lignocelulósicos (Silva *et al.*, 2009).

Pode-se isolar de fontes celulósicas dois tipos de nanocelulose de acordo com o método adotado de elaboração: a celulose nanofibrilada que são fibras únicas contendo região amorfa e região cristalina que são produzidas por desfibrilação mecânica e a celulose nanocristalina que apresentam estrutura cristalina com características de alta rigidez elaboradas por hidrólise ácida (Chen *et al.*, 2016; Machado *et al.*, 2012; Nascimento *et al.*, 2016; Roman; Winter, 2004).

Um material é considerado nanométrico quando suas estruturas apresentam dimensões menores do que 100 nm. As nanofibras extraídas de fontes vegetais tem características potenciais por propiciar melhora das propriedades mecânicas como o aumento da rigidez, força e flexibilidade dos filmes, nas propriedades térmicas garantindo maior estabilidade térmica e por diminuir a sensibilidade a água pelo fato das nanofibras de celulose terem menor afinidade pela água (Pelissari *et al.*, 2017).

O tamanho das nanopartículas (1–100 nm) e sua área de superfície aumentada favorece na melhoria para as propriedades dos filmes nanocompósitos. As melhorias

podem ser explicadas devido à interação mais substancial das nanopartículas tanto com a matriz polimérica como com o plastificantes (Almeida *et al.*, 2021).

O uso de fibras naturais extraídas a partir de fontes vegetais tem atraído a atenção nos recentes estudos. Além da característica inerente da biodegradabilidade, apresenta também baixa densidade, baixo custo, biocompatibilidade e apresenta propriedades mecânicas ideais para reforços estruturais. Muitos estudos tem demonstrado seu potencial para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira de filmes a base de amido que apresentam uso limitado por exibirem pobre resistência mecânica e elevado caráter hidrofílico resultando em alta taxa de permeabilidade ao vapor d' água (Fan *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2015; Machado *et al.*, 2012; Versino; García, 2014).

3.2.3.1 Fontes celulósicas para obtenção de nanofibras

3.2.3.1.1 *Eucalipto (Eucalyptus sp.)*

De acordo com o relatório anual da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ), o setor de árvores plantadas teve impacto relevante na economia com faturamento de R\$ 97,4 bilhões em 2019. A área de árvores plantadas equivale a 9 milhões de ha sendo elas de eucalipto, pinus e demais espécies (acácia, araucária, paricá e teca), para os seguintes segmentos: 36% celulose e papel, 12% siderurgia e carvão vegetal, 6% painéis de madeira e pisos laminados, 10% investidores financeiros, 29% produtores independentes, 4% produtos sólidos de madeira e 3% para outros segmentos (IBÁ, 2022).

Ainda de acordo com o IBÁ, em 2017, o país liderou a ranking global na produtividade florestal com média de 35,7 m³/ha ao ano no plantio de eucalipto, o total de área plantada desta espécie ocupa 5,7 milhões de ha, 72% do total da área plantada por árvores. A Região Sudeste se destaca como a maior produtora sendo o estado de Minas Gerais detentor de 24% e São Paulo de 17% (IBÁ, 2017).

Os países da América do Sul utilizam a madeira de eucalipto para a produção de celulose e papel, sendo esta espécie de árvore a principal fonte de fibras. O Brasil se destaca na fabricação mundial de fibra de eucalipto, em 2008 atingiu 31% da capacidade global do produto (Zanuncio *et al.*, 2013).

O uso de fibras naturais e biodegradáveis extraídas a partir de fonte vegetal tem demonstrado potencial para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira de filmes a base de amido que apresentam uso limitado por exibirem pobre resistência mecânica e elevado caráter hidrofílico resultando em alta taxa de permeabilidade ao vapor d' água (Fan *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2015; Machado *et al.*, 2012; Versino; García, 2014).

As nanofibras extraídas de fontes vegetais tem características potenciais por propiciar melhora das propriedades mecânicas como o aumento da rigidez, força e flexibilidade dos filmes, nas propriedades térmicas do amido garantindo maior estabilidade térmica e por diminuir a sensibilidade a água (Pelissari *et al.*, 2017).

A celulose de fibra curta é encontrada nas árvores folhosas, como o eucalipto, de onde são derivados produtos de papéis mais finos, já que geram materiais bastante macios e de boa absorção. Com comprimento de 0,5 a 2 milímetros, a partir da celulose de fibra curta se originam os papéis utilizados em cadernos, blocos de notas, lenços, papéis higiênicos, guardanapos e papéis especiais (Vidal; Hora, 2014).

3.2.3.1.2 *Pinus* (*Pinus sp.*)

Segundo IBÁ (2022), as plantações de árvores brasileiras são as mais produtivas do mundo. Em 2019, o plantio de pinus teve um aumento de produtividade de 30,3 m³ ha⁻¹ para 31,3 m³ ha⁻¹ que pode estar relacionado a alguns fatores: programas de melhoramento genético e fertilidade do solo, de nutrição de plantas de viveiro e a mecanização de plantios que antes eram semimecanizados. Os plantios de pinus concentram-se na região Sul, com 87% do total, sendo o Paraná o principal produtor. Em 2021, o Brasil apresentou uma produtividade média de 38,9 m³ ha⁻¹ para o plantio de eucalipto, a maior desde 2014, enquanto a de pinus foi de 29,7 m³ ha⁻¹. Números que superam as médias globais e demonstram, a partir do Brasil, que conhecimento e tecnologia são propulsores de uma silvicultura moderna.

Madeira do gênero *Pinus* fornece materiais de alta qualidade para a produção de celulose. Além disso, os avanços tecnológicos adequados os tornaram ideais para uso em serrarias. O processamento mecânico da madeira resulta em grande quantidade de resíduos. A viabilidade de compósitos produzidos por fibras ou partículas naturais tem sido pesquisado por várias décadas com um longo histórico de aceitação e aplicação (Lima; Iwakiri; Lomelí-Ramírez, 2015).

O Pinus engloba mais de 100 espécies com grande potencial a ser explorado. É uma árvore de fácil plantio e adaptação, além disso, cresce rapidamente e não exige solos extremamente férteis, ricos em matéria orgânica. Sendo indicada para diversas condições ambientais, incluindo solos rasos e pedregosos, áreas encharcadas e sujeitas às inundações periódicas e geadas (EMPRAPA, 2011).

De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMPRAPA), as espécies mais plantadas no Brasil são a *Pinus taeda* e a *Pinus elliotti*. O *Pinus taeda* é a principal conífera plantada para produção de papel, celulose e madeira serrada no Brasil, principalmente na Região Sul do país. A *Pinus elliottii* var. *elliottii* é a segunda conífera mais plantada para fins industriais, nas Regiões Sul e Sudeste. Apesar de apresentar menor produtividade que *P. taeda*, em termos de volume de madeira, essa espécie possui características de extrema importância tais como: madeira de boa qualidade física e mecânica para processamento e uso em estruturas, marcenaria, embalagens e construção civil (EMPRAPA, 2011).

A celulose de fibra longa é extraída de árvores como o pinus. Têm filamentos que variam entre 2 e 5 mm e é especialmente usada na produção de materiais que exigem bastante resistência, como o papelão ondulado, sacos de papel e o papel cartão (Vidal; Hora, 2014).

3.3 PRINCIPAIS MÉTODOS E TÉCNICAS INSTRUMENTAIS PARA CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS

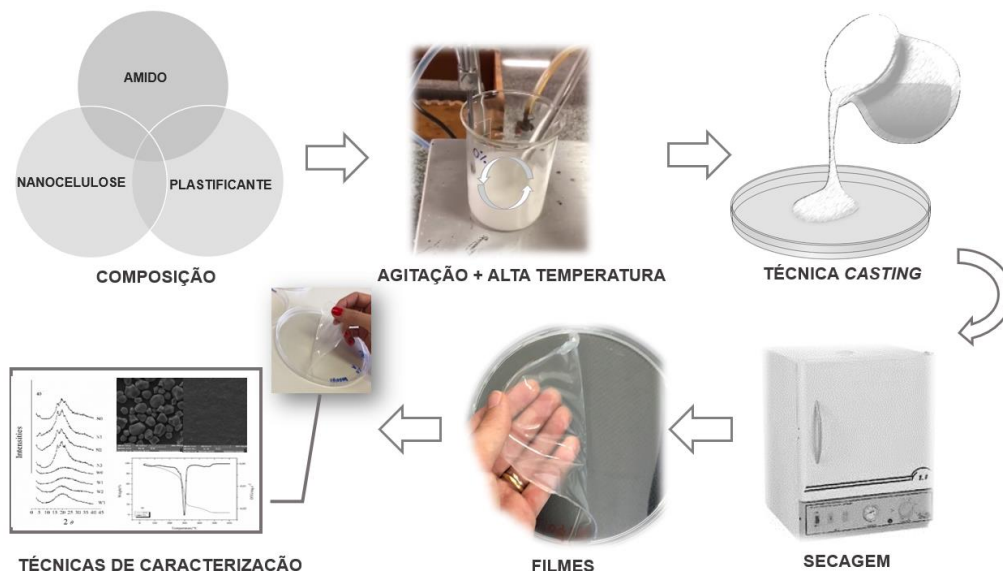
3.3.1 Técnica de *Casting*

Os filmes de amido geralmente são obtidos pela dispersão do amido em água com adição de um plastificante, como os polióis. Essa mistura segue para o aquecimento com agitação, controlados, para que ocorra o processo de gelatinização e a formação da solução filmogênica.

A técnica de *casting* é uma técnica muito utilizada na produção de filmes biodegradáveis de amido. O processo consiste em verter a solução filmogênica em um molde para posterior secagem para que ocorra a evaporação do solvente. No processo de secagem o tempo e a temperatura devem ser controlados (Kim; Jane; Lamsal, 2017; Martinez-Pardo et al., 2017).

A Figura 3 ilustra o processamento de filmes de amido com adição de nanocelulose pela técnica de *casting*.

Figura 3: Processamento de filmes de amido com adição de nanocelulose pela técnica de *casting*



Fonte: O autor

Para a obtenção dos filmes é necessário misturar o amido com o agente plastificante, água deionizada e fibra nanométrica. Todos os componentes devem ser pesados e misturados em um béquer. A suspensão é aquecida em uma chapa aquecedora com controle de temperatura até atingir 95 °C, para garantir a gelatinização do amido. A agitação ocorre de forma manual e constante por aproximadamente 5 min. Após, o material filmogênico deve ser vertido em molde e seco em estufa a 40°C por aproximadamente 7 h (Pelissari *et al.*, 2017). Posteriormente, o molde é armazenado em dessecador com umidade controlada e segue para as análises de caracterização.

O que definirá a espessura final do filme será a quantidade de solução filmogênica vertida no molde. Após a secagem completa, os filmes devem ser armazenados em local com umidade relativa controlada para facilitar a remoção sem danificar a estrutura e formato do filme (Martinez-Pardo *et al.*, 2017).

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo - MEV / FEG

A microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo é uma técnica utilizada para visualizar a morfologia de um material por meio de imagens ampliadas com alta profundidade de foco e resolução (Copeland *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2013). A técnica consiste na emissão de um feixe fino de elétrons (<1 nm) de alta energia, em linhas paralelas, focalizado na superfície da amostra (Bet, 2017).

Por meio das imagens a estrutura da amostra pode ser visualizada. Essa análise estrutural é capaz de observar a homogeneidade e possíveis irregularidades quando se tratar de amostras de filmes biodegradáveis (Schönherr *et al.*, 2016).

3.3.3 Termogravimetria – TG

A análise termogravimétrica é uma técnica experimental adequada para fornecer informações importantes em polímeros expostos ao aquecimento. Informações tais como sobre a estabilidade térmica, decomposição térmica, identificação de impurezas e umidade. O equipamento mensura a diferença de temperatura entre a amostra e um padrão e a perda de massa em função do tempo e/ou da temperatura para monitorar mudanças físicas e químicas (Tsanaktsis *et al.*, 2015).

A curva termogravimétrica resultante da análise fornece dados relativos as perdas de massa das amostras sendo possível quantificar a variação de massa ocorrida em função do aumento da temperatura (Ionashiro; Caires; Gomes, 2014).

Em filmes esses dados incluem a evaporação de constituintes voláteis, como a água e volatilização do glicerol, secagem, umidade, decomposição e despolimerização de substâncias orgânicas. Os principais parâmetros utilizados são a taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), a atmosfera do forno (gás inerte ou oxidante) e o tipo de cadinho utilizado (Tsanaktsis *et al.*, 2015).

O teor de amilose de filmes a base de amido está positivamente relacionado com a estabilidade térmica. Esse comportamento pode ser atribuído aos cristalitos compactos produzidos a partir de amilose que necessitam de mais calor para atingir a despolimerização e ruptura de ligações químicas, se comparados com a agregação amorfa (Fu *et al.*, 2018).

3.3.4 Difractometria de Raios X (DRX)

O semicristalino do amido varia com o tipo de planta e com as condições de processamento. A difração de raios X é um método que permite distinguir os diferentes tipos de padrões de amido (A, B ou C) (Lekjing; Venkatachalam, 2020). A análise se baseia no princípio da interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons do material a ser estudado. São detectados fótons difratados ao incidir a radiação na amostra, e o fenômeno ocorre nas direções de espalhamento (GOBBO, 2009). Essa técnica é utilizada para estudar as diferenças entre o comportamento semicristalino em amidos e para identificação de traços de fases cristalinas dos filmes (Mbougoueng *et al.*, 2012).

A Tabela 2 mostra amidos de diferentes fontes botânicas e a cristalinidade relativa (CR%) encontrada em vários estudos.

Tabela 2: Características de cristalinidade em diferentes fontes amiláceas

Fonte amilácea	Padrão de cristalinidade	CR%	Referência
Lentilha	C	28,00	(Chung; Liu; Hoover, 2009)
Milho regular	A	33,43	(Almeida <i>et al.</i> , 2020)
Milho ceroso	A	37,70	(Almeida <i>et al.</i> , 2020)
Amaranto orgânico	A	32,26	(Bet <i>et al.</i> , 2018)
Mandioca	A	25,57	(Pineda-Gómez <i>et al.</i> , 2014)
Ervilha	C	25,00	(Chung; Liu; Hoover, 2009)
Banana	B	21,11	(Pineda-Gómez <i>et al.</i> , 2014)
Arroz negro	A	22,00	(Ito <i>et al.</i> , 2018)
Batata	B	17,28	(Pineda-Gómez <i>et al.</i> , 2014)

Fonte: O autor

As diferenças encontradas nas cristalinidades relativas nas diversas fontes podem ser atribuídas ao maior teor de amilopectina que é a molécula que apresenta maior organização estrutural granular (Bet *et al.*, 2018; Chung; Hoover; Liu, 2009; Pineda-Gómez *et al.*, 2014).

3.3.5 Umidade, Solubilidade e Permeabilidade ao Vapor de Água em Filmes Biodegradáveis

A análise de umidade permite verificar a quantidade de água presente nos filmes, enquanto que a análise de solubilidade em água indica o comportamento dos filmes em ambientes aquosos (Llanos; Tadini, 2018; Mali *et al.*, 2004). A permeabilidade ao vapor de água é uma importante propriedade avaliada nos termoplásticos, pois permite prever o ganho ou a perda de água de um produto, visto que uma das principais funções da embalagem de alimentos é evitar ou reduzir a transferência de umidade do ambiente externo para o interior da embalagem (Gutiérrez *et al.*, 2015).

Inúmeros estudos apontam a redução dos valores nesses parâmetros após a incorporação de algum preenchimento na matriz polimérica de filmes a base de amido. Almeida e colaboradores (2020), encontraram queda nos valores de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água em filmes a base de amido de milho regular e ceroso após a incorporação de nanocelulose de eucalipto na matriz polimérica.

3.3.6 Propriedades de Tração

Os parâmetros mais analisados em testes de tração para avaliar a resistência de termoplásticos são tensão de tração (TS), o módulo elástico ou de Young (MY) e o alongamento à ruptura (Mali; Grossmann; Yamashita, 2010a; Pagno *et al.*, 2015; Valença *et al.*, 2015). O módulo de elasticidade ou Young avalia o grau de rigidez do material. É equivalente à razão entre a tensão de tração e a deformação na região elástica. É uma medida do esforço mecânico para deformar a amostra: quanto maior seu valor, maior será a rigidez do material (Shankar; Rhim, 2016).

A tensão de tração, também chamada de resistência à tração final, é a tensão máxima suportada por uma amostra em um esforço de tração. Por outro lado, o alongamento na ruptura é uma razão percentual (%) entre o alongamento da amostra e seu comprimento inicial no momento da ruptura (Dai *et al.*, 2015; Shankar; Rhim, 2016). Esse parâmetro determina o ponto em que o filme quebra sob o teste de tração e reflete a flexibilidade e capacidade de alongamento do material. O alongamento também pode estar relacionado à tenacidade do material porque os materiais

resistentes são capazes de absorver energia mecânica, deformando-se. Quanto maior a porcentagem de alongamento na ruptura, mais resistente o material (Dai *et al.*, 2015; Pagno *et al.*, 2015; Shankar; Rhim, 2016; Valença *et al.*, 2015).

A Tabela 3 mostra, respectivamente, os valores encontrados antes e depois da adição do reforço na matriz polimérica de filmes à base de amido.

Tabela 3: Valores encontrados antes e após a adição de reforço na matriz polimérica de filmes a base de amido

Amido/reforço	Umidade (%)	Solubilidade (%)	WPS (g/msPa)	TS (MPa)	Referência
Milho regular/ Eucalipto	29,06-25,87	22,86-16,02	1,39-1,16	3,99-6,58	(Almeida <i>et al.</i> , 2020)
Milho ceroso/ Eucalipto	27,54-24,70	32,85-27,02	1,42-1,11	2,06-2,42	(Almeida <i>et al.</i> , 2020)
Trigo/arroz	27,03-24,43	37,87-30,71	4,74-2,81	2,65-3,67	(Bruni <i>et al.</i> , 2020)
Trigo/aveia	27,03-16,03	37,87-31,42	4,74-2,42	2,65-5,07	(Bruni <i>et al.</i> , 2020)
Trigo/ Eucalipto	27,03-20,81	37,87-34,57	4,74-2,54	2,65-4,32	(Bruni <i>et al.</i> , 2020)
Mandioca/ Bambu	13,40-6,30	34,20-33,90	2,56-2,45	1,60-2,40	(Llanos; Tadini, 2018)
Mandioca/ Argila	13,40-6,10	34,20-31,30	2,56-2,60	1,60-2,10	(Llanos; Tadini, 2018)
Ervilha/milho ceroso	38,74-23,17	não realizada	11,18- 4,26	5,76-9,96	(Li <i>et al.</i> , 2015)
Milho/açúcar de beterraba	não realizada	não realizada	4,73-3,00	21,90- 28,87	(Li <i>et al.</i> , 2018)
Milho/nanopartíc ula de amido	24,40-20,40	não realizada	4,21-3,04	2,32-4,48	(Fan <i>et al.</i> , 2016)
Banana/casca de banana	15,90-14,50	32,30-23,90	10,70- 3,50	7,30-11,10	(Pelissari <i>et al.</i> , 2017)
Arroz/casca de arroz	13,80-9,50	não realizada	não realizada	10,00- 26,80	(Agustin <i>et al.</i> , 2014)

Fonte: O autor

Nota: WPS= permeabilidade ao vapor de água; TS= tensão de tração.

A utilização de um material de preenchimento de elevada resistência e durabilidade incorporada na matriz polimérica, tem como objetivo fazer o reforço e melhorar as propriedades mecânica e de barreira do filme termoplástico.

3.3.7 Medições Reológicas de Soluções de Formação de Filme (FFS)

As medidas reológicas podem estar relacionadas a diversos atributos do filme. As propriedades do fluxo dependem da estrutura e das interações dos materiais. A viscosidade é uma medida da resistência ao fluxo. Sua dependência com tensão de cisalhamento revela o comportamento do material em situações de fluxo: newtoniano, dilatante ou pseudoplástico. É importante o conhecimento desse comportamento para fins de processabilidade (El Miri *et al.*, 2015; PACHECO *et al.*, 2019; Silva-Weiss *et al.*, 2013).

Propriedades oscilatórias como o módulo de cisalhamento são importantes para verificar o comportamento viscoelástico dos materiais, de forma que as frações elástica e viscosa possam ser determinadas. As relações entre módulo de armazenamento (relacionado à porção elástica), módulo de perda (relacionado à porção viscosa) e frequência angular de deformação consistem na medição da massa molar, distribuição da massa molar, interação molecular e formação de estrutura reticulada, por exemplo (El Miri *et al.*, 2015; Pacheco *et al.*, 2019).

Além disso, as propriedades permanentes, como tensão normal e viscosidade elongacional, podem ser usadas para inferir se o material é troutoniano, espessamento por cisalhamento ou diluição por cisalhamento. Esses atributos são indicativos se o material pode ser conformado em forma de filme, por exemplo (EL MIRI *et al.*, 2015).

Todas essas medidas reológicas sofrem influência da temperatura e do tempo, pois podem alterar o estado de relaxamento molecular e fluência. Além disso, outros parâmetros podem exercer o mesmo efeito, como presença de aditivos e grau de cristalização (Silva-Weiss *et al.*, 2013).

3.4 APLICAÇÕES DOS FILMES COM NANOFIBRAS EM ALIMENTOS

Nas últimas décadas, vários estudos foram feitos com biopolímeros para aplicações em embalagens de alimentos. Embalagens alimentícias devem garantir com eficiência a segurança e preservar a qualidade dos produtos, desde a produção, manuseio, armazenamento e, finalmente, chegar ao consumidor. A ausência da embalagem ou qualquer dano na mesma, ocasionará a perda da qualidade e da segurança do alimento, levando perdas comerciais e bem como prejuízo para o consumidor (Sanyang; Sapuan, 2015).

De acordo com as pesquisas realizadas com embalagens, os materiais bioplásticos podem ser divididos em grupos, com base em sua origem. O amido, a celulose e as proteínas são uma categoria de materiais que se enquadram no grupo de polímeros diretamente extraídos ou removidos da biomassa (Mangaraj *et al.*, 2019).

Os polímeros citados apresentam a particularidade de serem hidrofílicos e com uma certa cristalinidade o que pode gerar dificuldades na produção. Uma das fragilidades quando se trata de bioplásticos a base de amido, é sua fraca performance quando essas embalagens são destinadas para produtos alimentares com alto teor de umidade e propriedades mecânicas ruins (Mangaraj *et al.*, 2019; Thakur *et al.*, 2019). Em contrapartida apresentam excelente barreira de gás, capacidade ópticas e organolépticas, propriedades essas que se adequam para aplicação em embalagens na indústria de alimentos (Del Valle *et al.*, 2014; Mangaraj *et al.*, 2019; Thakur *et al.*, 2019; Trinetta, 2016).

Para superar as limitações encontradas, vários estudos apontam que a adição de co-biopolímeros ou outros aditivos secundários podem melhorar as propriedades mecânicas e de tração dos filmes, a adição de nanopartículas de celulose se mostra muito promissora (Thakur *et al.*, 2019). Além da melhora das propriedades mecânicas, a incorporação de nanofibras vegetais pode melhorar a estabilidade térmica do material e ainda reduzir o teor de umidade e permeabilidade ao vapor de água, pelo fato das nanofibras serem menos hidrofílicas (Pelissari *et al.*, 2017).

As propriedades dos filmes elaborados à base de polissacarídeo podem ser influenciadas por inúmeros fatores, tais como o tipo de amido e do aditivo secundário, temperatura e tempo durante a formação e secagem dos filmes, plastificante utilizado, e condições de armazenamento (Thakur *et al.*, 2019). O entendimento dos

mecanismos de todos esses fatores é de suma importância para os estudos futuros sobre o desenvolvimento de filmes à base de amido incorporados de fibras vegetais. Com isso, a seguir serão apresentados materiais e a metodologia a ser empregada para realização do presente projeto.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O mangarito utilizado nos experimentos foi adquirido de produtor local na cidade de Joinville, SC, Brasil. O plastificante utilizado foi o políálcool glicerol e os demais reagentes utilizados no presente projeto foram de grau analítico. A nanocelulose de eucalipto (NCE) e a nanocelulose de pinus (NCP) em suspensão aquosa a 1%, foram desenvolvidas em parceria com a Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba-PR, no Laboratório de Tecnologia Industrial do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, coordenado pelo Professor Dr. Ivan Venson.

As cenouras foram adquiridas em mercado local na cidade Ponta Grossa - PR, Brasil, e imediatamente submetidas ao armazenamento. O vegetal foi devidamente higienizado, pesado e colocado em recipiente de polipropileno (50 mL, 4 cm de *headspace*) e analisados em três diferentes tratamentos: M0: vegetal embalado com filme de amido; ME: vegetal embalado com o melhor tratamento de filme de amido com nanocelulose de eucalipto e MP: vegetal embalado com o melhor tratamento de nanocelulose de pinus.

As análises foram realizadas no C-LabMu, laboratórios do CTA e de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa -UEPG.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO

4.1.1 Extração Aquosa do Amido de Mangarito

Primeiramente, foi feita a lavagem do mangarito em água corrente. As amostras foram maceradas em liquidificador durante 5 min com adição de água deionizada em uma proporção de 4:1 (volume/volume), e com metabissulfito a 0,016 Mol/L para prevenir a oxidação.

A suspensão foi passada por tamis de 60 mesh, com abertura nominal de 250 µm, e posteriormente por tamis de 150 mesh, com abertura nominal de 105 µm. Em seguida, lavada com água deionizada para redução dos resíduos no amido.

O resíduo sólido que não ultrapassou a peneira foi novamente submetido à trituração e o processo foi repetido. Posteriormente, a pasta de amido dispersa foi centrifugada em uma centrífuga Rotina 420R (Hetiich, Tuttlingen, Alemanha) a 25°C,

a 2268 x g (8000 rpm) por 10 min. Excesso de água e resíduos de menor densidade foram descartados.

A pasta foi seca em estufa (Tecnal, TE 394/1) com circulação de ar na temperatura de 40 °C durante 24 h. As amostras secas foram moídas até um pó fino e peneiradas a fim de atingir partículas homogêneas e armazenada em dessecador contendo sílica em gel até a execução das análises (Pineda-Gómez *et al.*, 2014).

4.1.2 Determinação do Teor de Amilose e Amilopectina

O teor de amilose e amilopectina do amido de mangarito foi obtido por análise potenciométrica conforme metodologia descrita por Schoch (1964). O amido foi previamente desengordurado seguindo a metodologia de determinação de extrato etéreo da AOAC (2005), método 920.85.

A umidade da amostra foi aferida, utilizando um analisador de umidade Startorius MA 150 (Sartorius, Goettingen, Alemanha). Reagentes utilizados para a análise foram: solução de Iodeto de potássio – KI (0,5N), ácido clorídrico – HCl (0,5N), Hidróxido de potássio – KOH (1,0N) e solução estoque (KI + KCl).

Pesou-se 100 mg de amostra previamente desengordurada em um béquer de 250 mL e adicionou-se 1 mL de água deionizada e 5 mL de KOH (1N).

Essa mistura foi agitada por 30 min à temperatura ambiente até a gelatinização química do amido. O indicador de pH utilizado foi o laranja de metila. Após adicionar três gotas do mesmo, foi adicionado HCl (0,5N) até ocorrer a mudança de cor, para neutralizar a solução. Em seguida, foi adicionado 10mL de KI (0,5N) e completado com água até totalizar a massa de 100,9 g. A titulação ocorreu por meio de um equipamento (Titrimo Plus, Metrohm, Suíça) auto-titulador com eletrodo, bureta e software de titulação.

A afinidade do iodo na análise de amilose foi calculada de acordo com a equação 1.

$$AI (\%) = \frac{T \cdot VEQ \cdot c \cdot z \cdot M \cdot 100}{m} \quad (1)$$

Onde:

AI = Afinidade de iodo (%);

VEQ = volume do titulante;

T = Titulante;

c = Concentração nominal do titulante (0,5);

z = fator estequiométrico da produção de I₂;

M = peso molecular de I₂ (254 g.mol⁻¹);

m = massa de amostra seca (mg).

O cálculo de titulante para análise de foi realizado de acordo com a equação 2.

$$T = \frac{m \cdot 1000}{VEQ \cdot c \cdot M \cdot z} \quad (2)$$

4.1.3 Propriedades de Pasta - Viscoamilografia - RVA

A propriedade de pasta das amostras foi avaliada por equipamento *Rapid Visco Analyser* RVA-4 (Newport Scientific, Austrália), para verificar as variações da viscosidade da dispersão de amido durante o aquecimento (gelatinização) e resfriamento (retrogradação). A umidade de cada amostra foi aferida previamente utilizando um analisador de umidade Sartorius MA 35 (Sartorius, Goettingen, Alemanha) para que a umidade intrínseca fosse descontada.

Uma suspensão de 25,76 g de água deionizada e 2,24 g de amido em base seca foi preparada e submetida a um ciclo de aquecimento de 95 °C e resfriamento controlado sob agitação circular constante de 160 rpm. A temperatura foi mantida a 50 °C por 2 min, seguido de aquecimento até 95 °C a uma razão de aquecimento de 6 °C min⁻¹, a temperatura foi mantida a 95 °C durante 5 min, seguido de arrefecimento até 50 °C a 6 °C min⁻¹. Ao fim do ciclo a temperatura foi mantida por 2 min a 50 °C. Os experimentos foram realizados em duplicata (Lacerda *et al.*, 2014).

4.1.4 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas pelo sistema de análise térmica DTG-60 (Shimadzu, Japão). Aproximadamente 6,0 mg de cada amostra foram pesadas em cadinhos de alumina abertos e aquecidos de 30-600 °C sob um fluxo de ar comprimido com vazão de 100 mL min⁻¹ e uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

¹. O equipamento foi calibrado conforme especificação do fabricante. Variações de massa em função do aquecimento foram determinadas com auxílio do software de análise de dados TA-60 WS. O mesmo software foi utilizado para determinar a termogravimetria derivada (DTG) (Colman; Demiate; Schnitzler, 2014a).

4.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A calorimetria exploratória diferencial foi realizada utilizando-se um equipamento DSC-60 (Shimadzu, Japão) com a finalidade de caracterizar o amido de mangarito. As condições utilizadas foram: fluxo de ar de 50 mL min⁻¹, faixa de aquecimento de 30 a 100 °C e razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Uma massa de aproximadamente 2 mg de cada amostra foi pesada e homogeneizada em 8 µL de água deionizada em cadinhos de alumínio seláveis. O aparelho foi previamente calibrado com índio de alto grau de pureza de 99,99%, ponto de fusão em 156,6 °C e $\Delta H_{\text{fusão}} = 28.56 \text{ J g}^{-1}$, conforme as especificações do fabricante (Lacerda *et al.*, 2015).

4.1.6 Difractometria de Raios X – DRX

A difratometria de Raios X método pó foi realizada em equipamento Difractômetro Ultima IV (Rigaku, Japão) destinado para identificação de traços de fases cristalinas dos grânulos de amido constituintes na amostra. O equipamento emprega radiação CuK α ($\lambda = 1,541\text{\AA}$), com tensão de 40 kV e corrente elétrica de 20mA. A radiação dispersa é detectada em um intervalo angular de 3 ° a 40 ° a 2(θ) com velocidade de escaneamento de 2 °min⁻¹, e um passo de 0,02 ° (Colman; Demiate; Schnitzler, 2014a). A cristalinidade relativa CR% foi estimada de acordo com a Equação 3 (Nara; Komiya, 1983).

$$CR(\%) = \frac{A_c}{(A_c + A_a)} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

CR = Cristalinidade relativa,

A_c = Área cristalina,

A_a = Área amorfa no difratograma.

4.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo -MEV/FEG

A análise dos grânulos do amido de mangarito foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Mira3 (TESCAN, Czech Republic). As imagens foram adquiridas com um aumento de 3500 x, a tensão do feixe de elétrons será de 15 kV no canhão de emissão de campo, gerada por uma lâmpada com filamento de tungstênio. As amostras são colocadas sobre uma fita de carbono e metalizadas com ouro (6 min; 15 mA) para promover a passagem de elétrons (Bet *et al.*, 2016).

4.1.8 Análise Estatística

Para análise estatística dos resultados obtidos para os amidos e para os filmes, foi empregado o programa computacional SASM – Agri, os dados são apresentados como média $\pm$ desvio padrão e comparadas pelo teste de Tukey com nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.2.1 Desenvolvimento dos Filmes de Amido de Mangarito

Os filmes de amido de mangarito, foram produzidos utilizando a técnica de *casting* de acordo com Fan *et al.*, (2016), com modificações.

Foi preparada uma solução filmogênica, misturando o amido em água deionizada, utilizando o glicerol como agente plastificante e adição de suspensão de nanocelulose de eucalipto e nanocelulose de pinus como reforço.

Para a obtenção dos filmes foi utilizado 7,0 g de amido em base seca, 3,0 g de glicerol e 100 mL de água deionizada. Todos os componentes foram pesados e misturados em um béquer. A suspensão foi aquecida em uma chapa aquecedora com controle de temperatura até alcançar 95 °C para garantir a gelatinização, sob agitação manual e constante por 5 min.

Foram estudadas três concentrações de nanocelulose de eucalipto (0,5%; 1% e 1,5%) e três concentrações com nanocelulose de pinus (0,5%; 1% e 1,5%) em relação a massa de amido, além da amostra controle que não continha adição de nanocelulose (Pelissari *et al.*, 2017).

A nanocelulose foi adicionada em 50 mL de água deionizada, e então incorporadas na dispersão sob agitação por 2 min. Foram vertidos 30g da solução filmogênica em placas de poliestireno de 15cm de diâmetro que foram secas em estufa (Tecnal, TE 394/1) com circulação de ar a 40 °C durante 7 h. Posteriormente, as placas ficaram armazenadas por 7 dias em dessecador com umidade controlada (UR=53%), utilizando uma solução supersaturada de nitrato de magnésio $Mg(NO_3)_2$.

A Tabela 4 ilustra as formulações dos filmes de amido de mangarito.

Tabela 4: Formulações dos Filmes de Amido de Mangarito

Formulação	Água (mL)	Amido (g)	Glicerol (g)	Nanocelulose%
M0	100	7	2	0
ME1	100	7	2	0,5
ME2	100	7	2	1
ME3	100	7	2	1,5
MP1	100	7	2	0,5
MP2	100	7	2	1
MP3	100	7	2	1,5

Fonte: O autor

4.2.2 Umidade

As amostras foram cortadas com 4 cm² e o teor de umidade dos filmes determinado por gravimetria, por secagem em estufa a 105 °C como descrito no método 935.29, da AOAC (2005). A análise foi executada em triplicata.

4.2.3 Determinação da Espessura

A espessura foi mensurada com micrômetro digital (Mitutoyo, Japão) com precisão de 0,001 mm, pela média de 10 medições em posições aleatórias para cada filme. O valor médio da espessura de cada filme foi utilizado para calcular as propriedades de tração e a permeabilidade ao vapor de água dos filmes produzidos.

4.2.4 Solubilidade em Água

A solubilidade (S) dos filmes foi determinada de acordo com Pelissari *et al* (2017), com modificações. Amostras de 4 cm² de cada filme foram secas em estufa com circulação de ar a 105 °C durante 24 h. Após, as amostras foram pesadas em

balança analítica (*Shimadzu*, modelo AY 220, Kyoto Japão) para obter a massa seca inicial (M_i) e colocadas em frasco erlenmeyer contendo 50 mL de água deionizada, e então agitadas em mesa com agitação orbital em Incubadora orbital (*Novatecnica*, modelo 714, Piracicaba Brasil) na velocidade de 60 rpm, aceleração de 5 segundos em temperatura ambiente, 25 °C, pelo período de 24 h. Após a água foi cuidadosamente filtrada e o material insolúvel seco a 105 °C por 24 h e pesados para obter os valores da massa seca final (M_f). Os experimentos foram realizados em triplicata. A solubilidade em água é expressa em porcentagem calculada pela Equação 4.

$$S = \frac{M_i - M_f}{M_i} \quad (4)$$

Onde:

M_i = massa seca inicial da amostra, em gramas

M_f = massa seca final da amostra, em gramas

4.2.5 Permeabilidade a Vapor de Água (PVA)

As amostras foram caracterizadas pelo método gravimétrico. Cada amostra de filme foi cortada em formato de disco com diâmetro de 3 cm. Em seguida, cada amostra foi fixada em frascos de vidro, vedados nas extremidades com silicone para garantir que a migração de umidade ocorra por meio do filme. O interior dos frascos foi previamente preenchido com 3,75 g de cloreto de cálcio anidro (0% UR) e o sistema condicionado em dessecador contendo solução salina de cloreto de sódio (75% UR) a 25 °C. Sucessivas pesagens foram realizadas num período de 4 dias (Basiak; Debeaufort; Lenart, 2016; Fan *et al.*, 2016; Galdeano *et al.*, 2013).

A permeabilidade ao vapor de água é calculada a partir da Equação 5.

$$PVA = \frac{\Delta m}{(\Delta t \times A \times \Delta P)} \times e \quad (5)$$

Onde:

PVA = Permeabilidade ao vapor de água ($\text{g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$);

e = Espessura média do corpo-de-prova (m);

Δm = Ganho de massa de água (g);

Δt = Tempo (s);

A = Área de permeação do corpo de prova (m^2),

ΔP = diferença de pressão parcial de vapor de água ao longo do filme = 1753,5 Pa.

4.2.6 Termogravimetria -TG

Para a análise termogravimétrica dos filmes, foi utilizada a mesma metodologia descrita no subitem 4.1.4. O único parâmetro que variou foi a massa de cada amostra, que foi em média 7,0 mg.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo - MEV/FEG

A análise da superfície dos filmes por MEV/FEG foi realizada como descrito anteriormente no subitem 4.1.7.

4.2.8 Propriedades Mecânicas

Os ensaios mecânicos foram realizados de acordo com a norma ASTM D-882, em equipamento Shimadzu AG-I 10 KN. Os filmes foram cortados nas dimensões de 7,0 x 0,5 cm totalizando 10 tiras para cada filme produzido, a espessura dos corpos de prova foi determinada com micrômetro digital e as tiras condicionadas em dessecador contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio $Mg(NO_3)_2$ até o momento da análise. Os corpos de prova foram tracionados a uma velocidade de 25 mm min⁻¹. A distância inicial entre as garras é de 50 mm. As propriedades determinadas por meio do ensaio foram: resistência máxima à tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de elasticidade ou de Young (MPa) (Basiak; Debeaufort; Lenart, 2016; Shankar; Rhim, 2016).

4.2.8.1 Resistência Máxima à Tração

A resistência máxima à tração ($R_{m\acute{a}x}$) é a relação entre a força máxima ($F_{m\acute{a}x}$) medida e a área (A) inicial do corpo de prova, a qual é calculada com os valores de largura (L) e espessura (e) do corpo de prova, utilizando a Equação 6.

$$R_{m\acute{a}x} = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A_{min}} = \frac{F_{m\acute{a}x}}{L \cdot e_{min}} \quad (6)$$

$R_{m\acute{a}x}$ = resistência máxima à tração (Mpa)

$F_{m\acute{a}x}$ = força máxima (N)

A_{min} = Área mínima

L = largura (m)

e_{min} = espessura mínima (m)

4.2.8.2 Elongação na Ruptura (E)

Relação percentual entre a elongação (E_{rup}) em m do corpo de prova na ruptura e o seu comprimento inicial, que corresponde à distância entre as garras (D_{garras}) em m, calculado pela Equação 7.

$$E = \frac{E_{rup}}{D_{garras}} \quad (7)$$

4.2.8.3 Módulo de Young

O módulo de Young (MY) é determinado a partir da região linear da curva de tensão versus deformação, conhecida como região elástica, calculado pela Equação 8.

$$MY = \frac{F_x}{(e \times L)} \times \frac{DG}{Ax} \quad (8)$$

Onde:

MY = Módulo de Young (MPa)

F_x = Força registrada no ponto x, da região linear (N)

e = Espessura do corpo de prova (m)

L = Largura inicial do corpo de prova (m)

DG = Distância entre as garras (m)

Ax = Alongamento registrado no ponto x (m)

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

4.3.1 Obtenção das Nanofibrilas de Celulose da Polpa de Eucalipto e de Pinus

A obtenção de CNF foi iniciada a partir de um produto comercial: a placa de celulose branqueada de Eucalipto (fibra curta) e a placa de celulose branqueada de Pinus (fibra longa), que são disponibilizadas prensadas e secas.

As fibras branqueadas de cada tratamento foram dispersas em água (1,0 g /100 ml) para hidratação e agitadas por cinco minutos a 1500 rpm em um desintegrador com lâminas lisas para que as fibras fossem desagregadas sem corte, mantendo assim suas estruturas inalteradas.

Imediatamente após a homogeneização, as suspensões foram submetidas a desfibrilação mecânica em um moedor coloidal (Supermass Colloider MKCA6-3, Masuko Sangyo Co. Ltd., Kawaguchi, Japão). As suspensões foram recirculadas 10 vezes enquanto os discos do moinho rodavam em uma velocidade de rotação de 1500 rpm e uma distância de 0,1 mm. No final do processo, o produto nanofibrilado foi uma suspensão coloidal na consistência de 1%, que foi armazenado até a caracterização.

Os parâmetros utilizados foram determinados com base em estudos realizados por (Abe; Iwamoto; Yano, 2007; Abe; Yano, 2010; Kang; Paulapuro, 2006; Okahisa *et al.*, 2009; Subramanian *et al.*, 2008; Uetani; Yano, 2011).

É importante reforçar que os processos químicos realizados na indústria, em particular o branqueamento, modifica as fibras. Ocorre a remoção de praticamente toda a lignina e de grande parte da hemicelulose. Assim, o material que é submetido a desfibrilação no moinho é constituído por quase a totalidade de celulose e uma pequena parte de hemicelulose.

4.3.2 Potencial Zeta e Distribuição do Tamanho de Partículas por Dispersão Dinâmica da Luz

O potencial zeta e a distribuição do tamanho de partícula das suspensões de nanocelulose foram analisados utilizando equipamento Zetasizer Nano (ZS90, Malvern Instruments, Worcestershire, UK). O tamanho de partícula foi determinado por espalhamento dinâmico da luz (DLS) medindo-se o diâmetro esférico equivalente.

4.4 CONSERVAÇÃO PÓS-COLHEITA DE CENOURA PROTEGIDA POR FILMES DE AMIDO DE MANGARITO

4.4.1 Preparação e Avaliação das Cenouras

As cenouras selecionadas foram adquiridas em comércio local na cidade de Ponta Grossa-PR, e foram mantidas em estufa incubadora BOD (SP-500, SP Labor, Presidente Prudente, Brasil) a 8 °C e avaliadas por 9 dias, em duplicata.

As análises foram realizadas segundo Fai *et al.* (2015), com modificações, nos tempos 0, 3, 6 e 9.

Os filmes ME3 e MP3 que obtiverem os melhores resultados nas análises de caracterização, foram estudados e comparados com a amostra padrão M0.

As cenouras foram lavadas em água corrente, foram descascadas e cortadas em rodela, as extremidades foram descartadas. Em seguida foram sanitizadas com solução de hipoclorito de sódio a 2,5% durante 15 min e após enxaguadas (Fai *et al.*, 2016).

Após esta etapa, as cenouras minimamente processadas foram pesadas e armazenadas em copos de poliestireno com abertura de 4,5 cm de diâmetro e revestidos com os filmes de mangarito. Cada copo continha a massa de 8g de amostra. As características avaliadas foram: a perda de massa fresca, teor de sólidos solúveis e parâmetro de cor.

4.4.2 Perda de Massa Fresca

A perda de massa fresca foi determinada gravimetricamente em duplicata e os resultados expressos em porcentagem de perda de massa, considerando a diferença entre a massa inicial e a massa encontrada no último dia de amostragem (FAI et al., 2016).

4.4.3 Teor de Sólidos Solúveis

O teor de sólidos solúveis foi avaliado em duplicata e determinado com refratômetro de bancada (N-1 α , ATAGO, Japão) (Silva et al., 2019).

4.4.4 Parâmetro de Cor

As medições de cor foram realizadas usando um colorímetro MiniScan EZ (Hunter Lab, Reston, Virginia, USA). O parâmetro de cor durante o armazenamento foi realizado por meio de um colorímetro que fornece os valores de L*, a* e b*. O coeficiente L* (luminosidade) varia de 0 (preto) a 100 (branco), a* com variação de verde (negativo) a vermelho (positivo) e b* de azul (negativo) a amarelo (positivo). As análises foram realizadas em duplicatas e cada ensaio foi medido duas vezes pelo instrumento, para registrar o valor médio (Fai et al., 2016; Piazzolla et al., 2016).

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA – PRIMA

5.1.1 Rendimento da Extração de Amido de Mangarito (*X. riedelianum*)

A extração do amido de mangarito foi realizada por meio de extração aquosa e apresentou rendimento de 6,91% em base seca. Valor similar ao encontrado em outro estudo relacionado com a mesma matéria prima, onde o valor foi de aproximadamente 7,89% (Martins *et al.*, 2020).

Em outra pesquisa com a espécie de araruta, também conhecida como uma hortaliça não convencional, os percentuais também foram próximos aos do presente estudo, os valores variaram de 6,61 a 11,81% (Souza *et al.*, 2019).

Quando comparado com o rendimento da extração de amido de mandioca na indústria brasileira, os valores encontrados tornam-se muito inferiores. Esses valores na indústria podem chegar a 33,5% (Branco; Cereda; Naka, 2020; Madeira; Botrel, 2020).

5.1.2 Teor de Amilose e Amilopectina

A aplicabilidade do amido é diretamente influenciada pelo seu teor de amilose. As diferentes proporções de amilose e amilopectina diferenciam os tipos de fontes botânicas e sugerem diferentes aplicações entre elas (Klein *et al.*, 2013).

Embora a amilose seja o componente de menor proporção na maioria dos grânulos, ela tem uma grande influência nas propriedades do amido. Na análise, a amilose interage fortemente com o iodo, adquirindo uma coloração conhecida como azul profundo. A cor e a intensidade do complexo dependem do comprimento da cadeia da amilose (Vamadevan; Bertoft, 2015a).

Os valores encontrados para o teor de amilose e de amilopectina da amostra em nosso estudo foi de aproximadamente 24,58% e 75% respectivamente.

Em pesquisa com amido de milho regular os valores de amilose foram de 27% e para amido de milho ceroso 0,8% (ALMEIDA *et al.*, 2020). Para o amido de mandioca o valor de amilose foi de 25% (Travalini *et al.*, 2019).

Alguns fatores como a fonte botânica, condições de cultivo, local e estágio de maturação vão influenciar na proporção desses componentes na composição do amido. A maioria dos amidos apresentam o teor de amilose entre 20 e 30% (Corzana *et al.*, 2004; Simkova *et al.*, 2013). Já os amidos considerados cerosos consistem quase que exclusivamente de amilopectina (Šárka; Dvořáček, 2017b).

Complexos mais estáveis e cristalinos são formados quando o amido apresenta maior teor de amilose o que possibilita um grande empacotamento de cadeias lineares e dificulta a interação com outros compostos como proteínas e lipídios e o amido se torna mais puro (Seo; Kim; Lim, 2015).

O teor de amilose e suas propriedades físicas, químicas e funcionais estão relacionada com a capacidade de formar gel, sendo assim, quanto maior seu conteúdo na fonte amilácea melhor será a formação de filmes biodegradáveis (Mali; Grossmann; Yamashita, 2010b).

5.1.3 Propriedade de Pasta

Amidos de diferentes fontes botânicas apresentam diferentes pontos de formação de pasta, resfriamento e retrogradação. Esses parâmetros podem ser observados nas curvas de viscosidade obtidas por RVA. É importante determinar o comportamento funcional do amido durante seu aquecimento e resfriamento para garantir sua aplicabilidade de forma correta (Lacerda; Demiate, 2015).

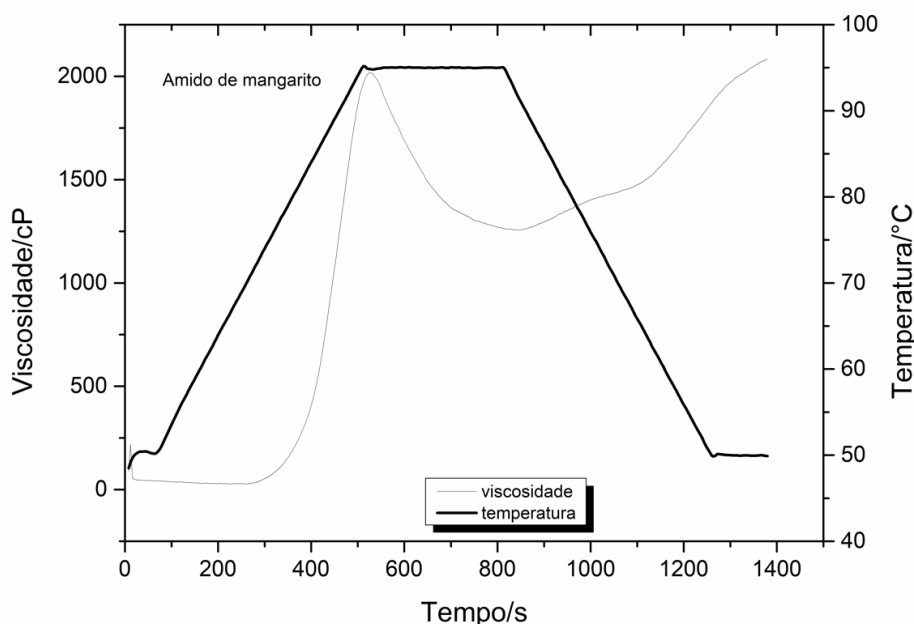
Os resultados referentes a análise viscoamilográfica do amido de mangarito estão apresentados na Tabela 5 e o gráfico da propriedade de pasta está ilustrado na Figura 4.

Tabela 5: Dados de viscoamilografia do amido de mangarito

Amostr a	Viscosidade de pico (mPa.s)	Viscosidade mínima (mPa.s)	Quebra (mPa.s)	Viscosida de final (mPa.s)	Tendência à Retrogradaç ão (mPa.s)	Temp. de pasta (°C)
AM	2034,50 ± 0,61	1319,00 ± 0,55	715,50 ± 0,76	2281,50 ±0,57	962,5 ± 039	80,22 ±0,44

Nota: AM=amido de mangarito; mPa.s= milipascal segundo; s= segundos.

Figura 4: Gráfico do perfil de viscosidade do amido de mangarito



A maioria dos amidos apresenta temperatura de gelatinização entre 60° e 80°C. A temperatura de pasta do amido de mangarito apresentou temperatura de 80,22°C. Martins *et al* (2020), ao estudar a mesma matéria-prima encontrou valor próximo, de 77,9°C.

Ao comparar com a temperatura de pasta do amido de milho, 67.6–77.6 °C, pode-se concluir que o amido de mangarito necessita de uma temperatura relativamente alta para ser gelatinizado, o que indica alta resistência a expansão e ruptura, exigindo maior gasto energético e maior tempo de cozimento. Valores maiores dessa temperatura também pode estar relacionado com menor poder de inchamento, o que vai requerer mais tempo e calor para a disrupção dos grânulos e formação da pasta (Martins *et al.*, 2020; Shaikh *et al.*, 2019).

Para a viscosidade de pico o valor foi de 2034,50 mPa.s, valores maiores para esse parâmetro pode indicar que a fonte apresenta um maior nível de organização molecular (Maluceli *et al.*, 2015).

O cálculo para a obtenção do resultado da quebra da viscosidade é dado pela diferença entre a viscosidade máxima e mínima e indica o grau de desintegração do grânulo após o inchaço. Esse parâmetro apresentou um baixo valor, e quanto menor o valor de quebra maior será a resistência ao cisalhamento e a estabilidade do amido em processos que envolvem aquecimento (Martins *et al.*, 2020).

A viscosidade final do amido de mangarito apresentou valor de 2281,50 mPa.s. Valor maior do que o encontrado para os amidos de mandioca e de batata que apresentaram respectivamente 1934,30 mPa.s e 1703,00 mPa.s. Amidos com perfil semelhante ao do mangarito podem ser indicados para produtos que requerem maior aderência e tenacidade, como os pudins e alimentos infantis (Colman; Demiate; Schnitzler, 2014a; Xu *et al.*, 2018).

Quando resfriado as moléculas se reorganizam e retrogradam para um estado semicristalino diferente do estado inicial, a viscosidade aumenta com a formação de um gel devido a interação entre as moléculas de amilose e de amilopectina. O resfriamento controlado do amido ocasiona a reorganização das moléculas do polímero por meio de ligações de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina, este fenômeno é conhecido como tendência à retrogradação, e ocasiona o aumento da viscosidade de pasta (Molavi; Razavi; Farhoosh, 2018; Šárka; Dvořáček, 2017b).

Neste estudo para a tendência a retrogradação foi encontrado o valor de 962,5 mPa.s. A retrogradação é um processo contínuo que ocorre durante o armazenamento. A amilose tem uma maior velocidade podendo retrogradar em questão de minutos a horas enquanto a amilopectina pode levar de horas a dias (Copeland *et al.*, 2009).

Em relação a tendência a retrogradação, o amido estudado tem comportamento intermediário e se aproxima com o da batata com 804 mPa.s (Martins *et al.*, 2020; Souza *et al.*, 2019).

Quando se deseja produzir produtos com uma consistência menor, dá-se preferência à fécula de batata. Portanto, supõe-se que o amido de mangarito pode ser bem utilizado em processos nos quais a retrogradação não ocorra com tanta facilidade, especificamente em produtos para os quais se deseja a menor viscosidade durante e após o resfriamento (Martins *et al.*, 2020).

5.1.4. Termogravimetria – TG

A análise de termogravimetria permite observar o comportamento térmico da matéria prima. A amostra de amido de mangarito apresentou perdas de massa em três etapas do evento e um período de estabilidade entre a primeira e a segunda etapa, o que é comportamento característico para amido. Por meio das curvas obtidas

na DTG é possível observar os picos referentes às variações de massa, esse recurso matemático auxilia na identificação das variações de massa.

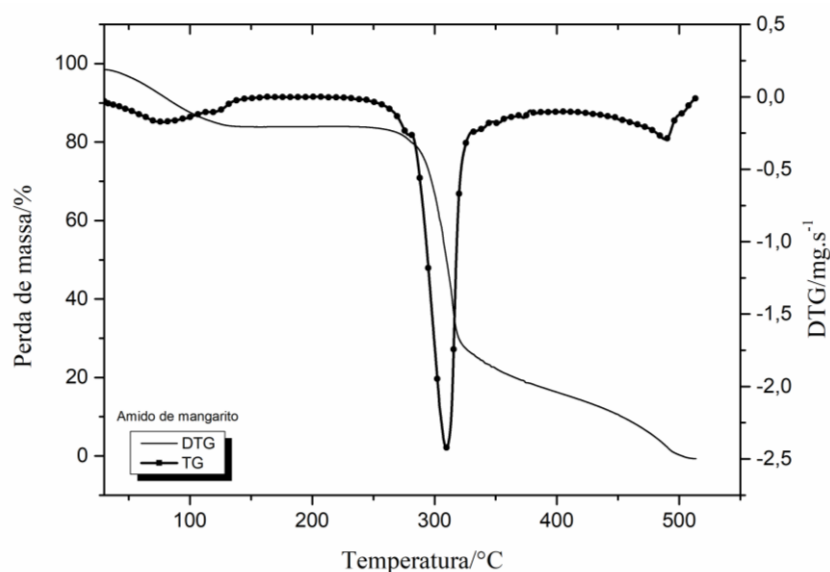
Os dados de termogravimetria da matéria prima estão apresentados na Tabela 6 e a curva termogravimétrica está ilustrada na Figura 5.

Tabela 6: Dados de Termogravimetria da matéria prima, obtidos a partir das curvas TG/DTG

Amostra	Resultados TG		Resultados DTG	
	Etapa	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$
AM	1 ^a	10,03	40-126	89
	2 ^a	69,90	268-392	347
	3 ^a	17,53	392-510	462
	Total	97,46		
	Cinzas	2,54		

Nota: AM=amido de mangarito; Δm = perda de massa; ΔT = variação de temperatura; T_p = temperatura de pico.

Figura 5: Curva de termogravimetria do amido de mangarito



Os dados representam as etapas de perda de massa, com o intervalo de temperatura que a amostra possui.

A primeira etapa corresponde a perda de água do material, ou seja, quanto maior os valores na primeira etapa, mais úmida é a amostra. Os dados obtidos nessa etapa corroboram com os encontrados na análise de umidade de Martins *et al* (2020), que estudaram a mesma matéria-prima e a amostra apresentou cerca de 9,66 % de umidade em sua composição.

O segundo evento ocorre devido à degradação térmica e representa à decomposição da matéria orgânica do amido, nessa etapa ocorre a despolimerização do material. A terceira etapa corresponde à oxidação da matéria orgânica, material mais resistente a temperatura, restando apenas a massa de cinzas (Lacerda *et al.*, 2015).

A segunda etapa do evento se deu em 268-392°C, fase aonde ocorre a degradação dos constituinte majoritários do amido, como amilose e amilopectina. Nessa fase, alguns derivados glicosídicos se formam e gases complexos são liberados. Esses valores são próximos ao encontrado no estudo de Martins *et al.*, (2020), que apresentou temperatura na faixa dos 257-326°C.

No presente estudo, o resíduo de cinzas representou 2,54% da massa total, essa quantidade mostra que o amido de mangarito foi bem extraído já que os amidos podem apresentar certas quantidades de minerais (Malucelli *et al.*, 2015; Martins *et al.*, 2020).

5.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

O DSC é uma técnica amplamente utilizada, consiste em medir a temperatura e o fluxo de calor em uma amostra associados a variação de tempo e/ou temperatura controlados. Esta análise permite, por exemplo, verificar a temperatura de início, de pico e de conclusão da gelatinização da amostra e aponta variações de entalpia com relação a um material de referência termicamente inerte (Colman; Demiate; Schnitzler, 2014b; Vamadevan; Bertoft, 2015b; Wang; Copeland, 2013).

A análise de DSC fornece medidas quantitativas de fluxo de calor necessário para que ocorra a gelatinização, a qual apresenta picos endotérmicos representados por meio de curvas em uma faixa característica para cada fonte botânica (Figuroa *et al.*, 2015).

A Figura 6 apresenta a curva de gelatinização do amido.

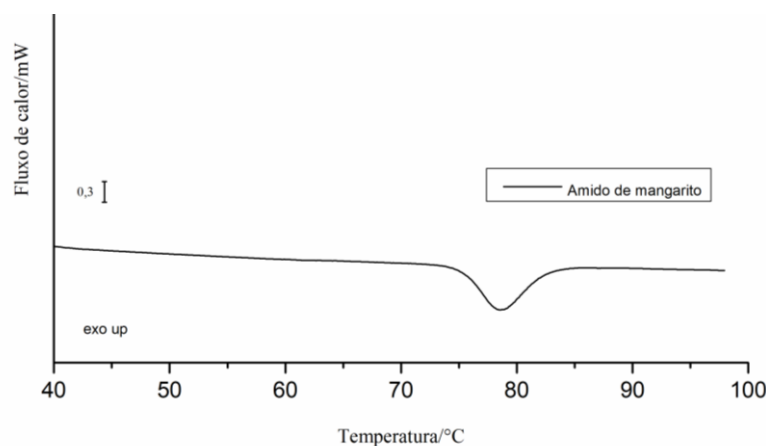
Os resultados obtidos pela análise de Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC foram: temperatura on set (T_o)= 73,9°C± 0,06, temperatura de pico (T_p)= 78,6°C± 0,08, temperatura final (T_f)= 84,3°C± 0,10 e entalpia de gelatinização ΔH_{gel} = 7,8 J.g⁻¹± 0,09.

Martins *et al.* (2020), encontraram valores próximos para as temperaturas T_o , T_p e T_f . Ao estudarem a Calorimetria Exploratória Diferencial do mangarito os valores encontrados foram $T_o=67,63$, $T_p=74,24$ e $T_f=80,90$.

A temperatura de gelatinização dos amidos nativos irão variar, podendo ser explicado pelas diferentes fontes botânicas e cultivares (Dudu *et al.*, 2019; Ma *et al.*, 2017).

Temperaturas de gelatinização maiores podem ser explicadas que esse parâmetro está correlacionado positivamente com o comprimento mais longo das ramificações das cadeias de amilopectina. (Zhou *et al.*, 2019).

Figura 6: Curva DSC do amido de mangarito



A variação de entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) do mesmo foi de $7,8 \text{ J g}^{-1}$, a qual é identificada pela integração da área do pico endotérmico em relação à linha base. Considerando que a variação de entalpia é uma transição relacionada à fase cristalina, ela está diretamente relacionada ao grau de cristalinidade do material (Colman; Demiate; Schnitzler, 2014b; Vamadevan; Bertoft, 2015b; Wang; Copeland, 2013).

5.1.6 Difratometria de Raios X – DRX

A técnica de difração de raios X é empregada para avaliar o comportamento semicristalino dos amidos, diferenciando-os entre si. Regiões cristalinas são ricas em amilopectina e a fase amorfa é composta pela amilose (Wang *et al.*, 2018; Zavareze; Dias, 2011).

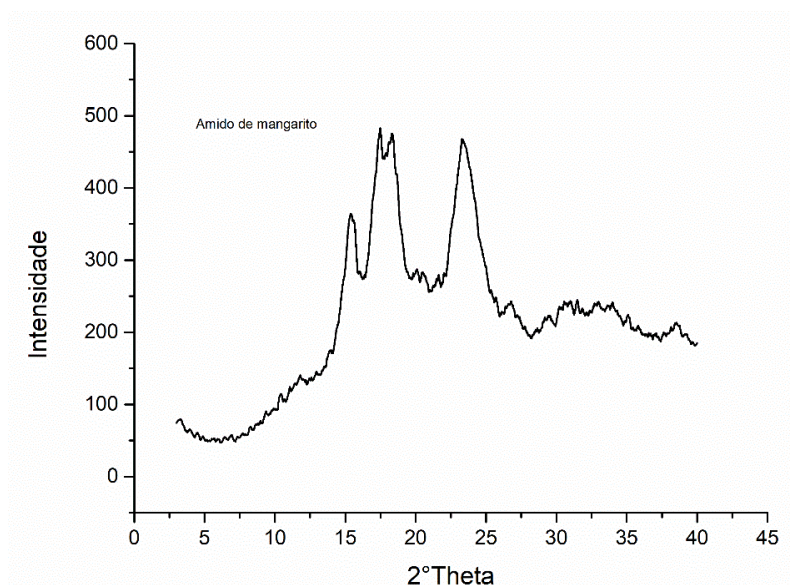
O difratograma de raios X é mostrado na Figura 7 e foi utilizado para verificar os principais picos e calcular o grau de cristalinidade relativa (%) da amostra. Neste estudo os valores encontrados para cristalinidade relativa do amido foi de 38%.

Em outros estudos com diferentes fontes amiláceas nativas pode-se observar a diferença na cristalinidade relativa: amido de amaranto orgânico (32,26%) (Bet *et al.*, 2018); lentilha (28%) e ervilha (25%)(Chung; Liu; Hoover, 2009); mandioca (25,57%), banana (21,11%) e batata (17,28%) (Pineda-Gómez *et al.*, 2014); arroz negro biodinâmico (22,0%) (Ito *et al.*, 2018).

O índice de cristalinidade é determinado a partir da área total de picos dos difratogramas de raios X, é um parâmetro importante e que influencia nas propriedades físicas, mecânicas e tecnológicas do amido. A cristalinidade encontrada nesta pesquisa é próxima ao de outro estudo com a mesma matéria-prima, que apresentou 41,20% (Martins *et al.*, 2020).

Essa cristalinidade é considerada alta, mas dentro da faixa sugerida para amidos nativos, entre 15 e 45%. Valores mais altos como o obtido, implicam em maior estabilidade granular, o que reduz a capacidade de inchamento do grânulo, tornando-o mais resistente ao processo de gelatinização. Esses resultados confirmam que o amido de *X. riedelianum* não é facilmente gelatinizado. Para a indústria alimentícia pode significar o uso de temperaturas mais altas e um maior gasto energético para esse processo (Martins *et al.*, 2020; Miranda *et al.*, 2019).

Figura 7: Difratometria de raios X do amido de mangarito



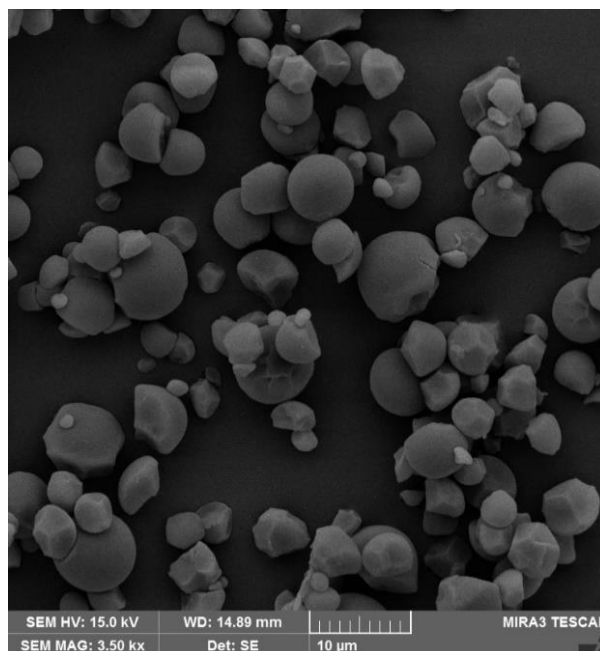
A difração de raios X é um método que permite distinguir os diferentes tipos de padrões de amido (A, B ou C). Amidos de cereais possuem a cristalinidade do tipo A como característica. O padrão “B” é característico por apresentar um pico de menor intensidade em $5,6^\circ$, encontrado na maioria dos amidos de tubérculos, raízes, frutas, arroz, milho com alto teor de amilose e amido retrogradado. Já o padrão “C” é intermediário entre o “A” e o “B”, característico de leguminosas, certas raízes e sementes, (He; Wei, 2017).

Ao observar o gráfico é possível notar as reflexões principais em $2\theta \approx 15^\circ$, 17° , 18° e 23° o que o caracteriza como amido de padrão tipo A. Outras matérias primas também com o mesmo padrão de cristalinidade tiveram valores angulares similares aos encontrados ao deste estudo (Minakawa; Faria-Tischer; Mali, 2019).

5.1.7 Microscopia Eletrônica De Varredura Por Emissão De Campo -MEV-FEG

A morfologia do amido de mangarito está representada na Figura 8. A imagem apresenta um aumento de 3500 X.

Figura 8: Imagem morfológica dos grânulos de amido de mangarito



A imagem analisada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, mostra que os grânulos do amido de mangarito apresentaram uma superfície

lisa e sem porosidade, de forma esférica ou semiesférica com base irregular, semelhante ao encontrado por Martins *et al.* (2020), que também estudaram a mesma matéria prima.

Os grânulos dos amidos podem variar de acordo com a fonte botânica, em amido de milho regular e ceroso foi observada forma irregular, esférica e elíptica, diferente tamanhos superfície lisa e com presença de poros (Liu *et al.*, 2014; Malucelli *et al.*, 2015; Minakawa; Faria-Tischer; Mali, 2019; Molavi; Razavi; Farhoosh, 2018). Em estudo sobre a fécula de batata nativa, os grânulos se mostraram elipsoides ou ovais, não uniforme em forma e tamanho e a superfície era plana e lisa (Zhang; Wang; Cheng, 2018).

A forma e tamanho dos grânulos são importantes para avaliar as propriedades tecnológicas da matéria-prima. A morfologia pode interferir nas propriedades de pasta, na solubilidade do amido e na suscetibilidade dos grânulos a ação enzimática. O grânulo de amido que apresenta superfície lisa, pode dificultar o acesso de enzimas e retardar ou dificultar a ação enzimática, aumentando a resistência à degradação (Vanier *et al.*, 2019).

5.2 FILMES BIODÉGRADÁVEIS

5.2.1 Umidade, Solubilidade e Permeabilidade ao Vapor de Água

Os valores de umidade, solubilidade e de permeabilidade ao vapor de água dos filmes com e sem adição nanocelulose estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água dos filmes

Amido de Mangarito e Nanocelulose de Eucalipto			
Amostra	Umidade (%)	Solubilidade (g/100g)	PVA (g.Pa ⁻¹ .s ⁻¹ .m ⁻¹)
M0	38,42 ^a ± 0,03	33,64 ^a ± 0,02	1,90 ^a x10 ⁻⁹ ± 0,03
ME1	35,36 ^b ± 0,03	31,19 ^b ± 0,03	1,73 ^b x10 ⁻⁹ ± 0,03
ME2	32,02 ^c ± 0,03	30,47 ^b ± 0,03	1,49 ^c x10 ⁻⁹ ± 0,04
ME3	31,46 ^c ± 0,02	28,88 ^c ± 0,03	1,44 ^c x10 ⁻⁹ ± 0,03
Amido de Mangarito e Nanocelulose de Pinus			
Amostra	Umidade (%)	Solubilidade (g/100g)	PVA (g.Pa ⁻¹ .s ⁻¹ .m ⁻¹)
M0	38,42 ^a ± 0,01	33,64 ^a ± 0,02	1,90 ^a x10 ⁻⁹ ± 0,03
MP1	31,79 ^b ± 0,08	28,13 ^b ± 0,03	1,76 ^b x10 ⁻⁹ ± 0,04
MP2	29,08 ^c ± 0,07	26,11 ^b ± 0,05	1,31 ^c x10 ⁻⁹ ± 0,05
MP3	26,34 ^d ± 0,05	22,65 ^c ± 0,06	1,19 ^d x10 ⁻⁹ ± 0,03

Nota: M0= filme de amido de mangarito com 0% de nanocelulose; ME1= filme de amido de mangarito com 0,5% de nanocelulose de eucalipto; ME2= filme de amido de mangarito com 1,0% de nanocelulose

de eucalipto; ME3= filme de amido de mangarito com 1,5% de nanocelulose de eucalipto; MP1= filme de amido de mangarito com 0,5% de nanocelulose de pinus; MP2= filme de amido de mangarito com 1,0% de nanocelulose de pinus; MP3= filme de amido de mangarito com 1,5% de nanocelulose de pinus. Valores apresentados como uma média de valores $\pm$ desvio padrão, Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

A quantidade de água presente nos filmes pode ser verificada pela análise de umidade. Todos os filmes apresentaram redução significativa no teor de umidade após a incorporação de ambas as nanofibras. Os menores valores foram encontrados para as amostras que continham a maior porcentagem de nanocelulose na composição. O resultado da diminuição pode ser justificado pelo fato das fibras serem menos hidrofílicas que o amido (Pelissari *et al.*, 2017).

Em estudo de filmes com amido de banana e amido de ervilha também foram encontrados o mesmo comportamento após adicionar nanofibras na composição (Li *et al.*, 2015; Pelissari *et al.*, 2017).

A análise de solubilidade em água indica o comportamento e a resistência dos termoplásticos em ambientes aquosos. É um parâmetro fundamental, uma vez que a grande maioria dos filmes elaborados a partir de carboidratos possui grande afinidade com a água, o que interfere diretamente nas suas aplicações (Llanos; Tadini, 2018; Mali *et al.*, 2004).

Os filmes de mangarito ficaram menos solúveis com o aumento da porcentagem de nanocelulose de eucalipto e de pinus. O que pode indicar que eles serão mais resistentes e íntegros quando estiverem em contato com meio aquoso (Zhang; Zhao, 2017). O mesmo comportamento foi relatado Jiang *et al.*, (2016), Pelissari *et al.*, (2017) e Al-Hassan e Norziah (2017), que obtiveram resultados similares ao estudarem filmes a base de amidos de batata, banana verde e milho, respectivamente.

Outra importante propriedade avaliada foi a permeabilidade ao vapor de água. Essa análise pode estimar o ganho ou perda de água de um material, possibilitando reduzir a transferência de umidade do meio externo para o interior de uma embalagem alimentícia. Esse parâmetro é de suma importância no desenvolvimento das embalagens, a fim de obter a vida de prateleira desejada, pois vários alimentos são susceptíveis à deterioração devido ao aumento do teor de umidade (Gutiérrez *et al.*, 2015).

A incorporação das nanopartículas teve efeito positivo na redução da permeabilidade dos filmes quando comparados com a amostra controle. O que indica

serem filmes menos permeáveis ao vapor de água. A diminuição desse parâmetro pode estar relacionada com uma melhora na propriedade de barreira dos filmes em estudo. Pois o tamanho nanométrico das fibras adicionadas facilita a dispersão na matriz do amido, o que torna o filme mais compacto. E com isso resulta em uma barreira para a passagem de água e um caminho tortuoso que dificulta a transferência de umidade (Fan *et al.*, 2016; Xia; Li; Gao, 2016).

Em estudo com filmes de amido de feijão, também foi observado melhora significativa para os parâmetros de umidade, solubilidade e permeabilidade após incorporar nanopartícula como material de reforço. A limitação mais relevante dos materiais à base de amido são as suas fracas propriedades mecânicas, principalmente devido à alta suscetibilidade do amido à umidade ambiente. Assim, um dos objetivos é incorporar cargas às matrizes de amido para superar essa limitação reforçando a estrutura do compósito (Sharma *et al.*, 2021).

A redução dos parâmetros analisados nesses estudo são promissores, pois indicam uma característica favorável para uso como embalagem. A incorporação da nanocelulose atuou como agente de barreira, o que poderia aumentar a vida útil de alimentos embalados.

5.2.2 Termogravimetria

Assim como nas matérias primas, a análise termogravimétrica indica a resistência térmica dos filmes. Para embalagens, é muito importante o conhecimento das características térmicas dos filmes formados, visto que, a temperatura elevada na confecção dos filmes exige uma grande estabilidade dos mesmos (Lorevice; De Moura; Mattoso, 2014).

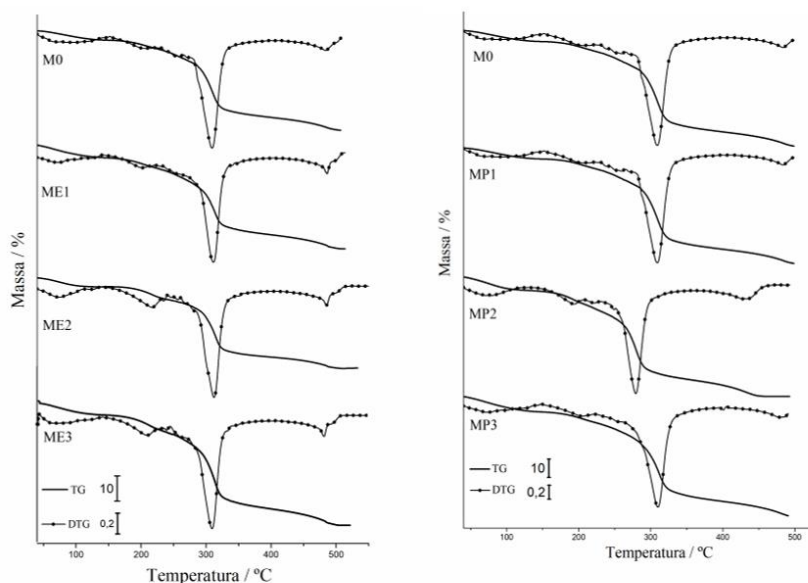
A análise termogravimétrica (TG) e as curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) que revelam o comportamento de degradação térmica dos filmes estão mostradas na Figura 9, suas temperaturas de degradação e perda de massa são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Valores de termogravimetria dos filmes de amido de mangarito

Filmes de amido de mangarito com NCE				
Amostra	Etapa	Resultados TG	Resultados DTG	
		$\Delta m / \%$	$\Delta T / ^\circ C$	$T_p / ^\circ C$
M0	1 ^a	10,17	30-128	87
	2 ^a	10,82	128-232	188
	3 ^a	59,12	232-351	331
	4 ^a	14,62	351-505	484
ME1	1 ^a	10,40	30-143	83
	2 ^a	13,88	143-247	185
	3 ^a	58,86	247-388	359
	4 ^a	12,35	388-508	491
ME2	1 ^a	10,64	30-130	83
	2 ^a	11,19	130-236	209
	3 ^a	59,50	236-391	311
	4 ^a	13,68	391-507	485
ME3	1 ^a	12,85	30-148	89
	2 ^a	10,63	148-238	210
	3 ^a	59,45	238-397	309
	4 ^a	14,18	397-509	481
Filmes de amido de mangarito com NCP				
Amostra	Etapa	Resultados TG	Resultados DTG	
		$\Delta m / \%$	$\Delta T / ^\circ C$	$T_p / ^\circ C$
M0	1 ^a	10,17	30-128	87
	2 ^a	10,82	128-232	188
	3 ^a	59,12	232-351	331
	4 ^a	14,62	351-505	484
MP1	1 ^a	12,29	30-131	86
	2 ^a	10,98	131-236	207
	3 ^a	58,43	236-388	308
	4 ^a	13,89	388-509	483
MP2	1 ^a	11,05	30-133	92
	2 ^a	10,52	133-235	211
	3 ^a	58,04	235-399	306
	4 ^a	14,93	399-512	484
MP3	1 ^a	12,50	30-135	90
	2 ^a	10,61	135-236	200
	3 ^a	58,99	236-392	309
	4 ^a	11,93	392-509	481

Nota: M0= filme de amido de mangarito com 0% de nanocelulose; ME1= filme de amido de mangarito com 0,5% de nanocelulose de eucalipto; ME2= filme de amido de mangarito com 1,0% de nanocelulose de eucalipto; ME3= filme de amido de mangarito com 1,5% de nanocelulose de eucalipto; MP1= filme de amido de mangarito com 0,5% de nanocelulose de pinus; MP2= filme de amido de mangarito com 1,0% de nanocelulose de pinus; MP3= filme de amido de mangarito com 1,5% de nanocelulose de pinus; NCE=nanocelulose de eucalipto; NCP=nanocelulose de pinus.

Figura 9: Curvas termogravimétricas dos filmes de amido de mangarito



Todas as amostras estudadas apresentaram comportamento similar para a perda de massa, independentemente das concentrações de nanopartículas adicionadas. Todas exibiram quatro eventos principais de perda de massa. Resultados também encontrados por Ahmad *et al.*, (2015) na elaboração de filmes de farinha de arroz com adição gelatina de peixe.

O pico inicial corresponde a vaporização de água e de compostos de baixo peso molecular. Os filmes tiveram uma perda de massa entre 20-24%, na mesma faixa de temperatura (30-250°C).

A adição de glicerol afeta as ligações intra e intermoleculares do amido devido às fortes ligações de hidrogênio formadas entre os grupos hidroxila das cadeias de amido e o glicerol. Portanto, é mais fácil degradar as cadeias poliméricas na presença de glicerol ou outro agente plastificante (García *et al.*, 2009; Karimi *et al.*, 2014b).

O segundo pico é atribuído a decomposição da fase rica em glicerol que também contém amido. Nesta etapa é possível observar uma evidente perda de massa. Foi relatado que amidos regulares apresentam uma extensão máxima de plastificação, devido ao seu menor conteúdo em cadeias lineares rígidas que ajudam na interação glicerol-amido (Kubiaki *et al.*, 2018).

Ajiya *et al.* (2017) explica a influência do glicerol nas propriedades térmicas do filme biodegradável. De acordo com os autores, na primeira etapa há a perda de água dos compostos, e na segunda, ocorre a degradação de água e glicerol contido nos

filmes. A adição de glicerol faz com que aumente o número de grupos hidroxilas disponíveis para interação, fazendo com que a atração entre as moléculas polares se fortaleça, causando uma maior retenção de volume de água na matriz. Essa retenção gera um aumento de temperatura necessária para degradação da água (Ajiya *et al.*, 2017a).

A ausência da fase de estabilidade e a ocorrência da segunda fase do evento justifica a correlação entre degradação da água e do agente plastificante, os quais apresentam diferentes transições térmicas e pontos de estabilidade (Mendes *et al.*, 2016).

O terceiro pico, o pico principal, é devido à oxidação do amido parcialmente decomposto, bem como a degradação das fibras (Ahmad *et al.*, 2015; Mendes *et al.*, 2016; Piñeros-Hernandez *et al.*, 2017).

Os dados obtidos mostraram que os filmes adicionados de nanofibras tendem a serem mais estáveis termicamente do que a amostra controle devido a boa interação entre as fibras e a matriz. A amostra controle apresentou temperatura máxima na terceira etapa de 351 °C e as amostras adicionadas de nanofibras alcançaram temperatura de até 399 °C.

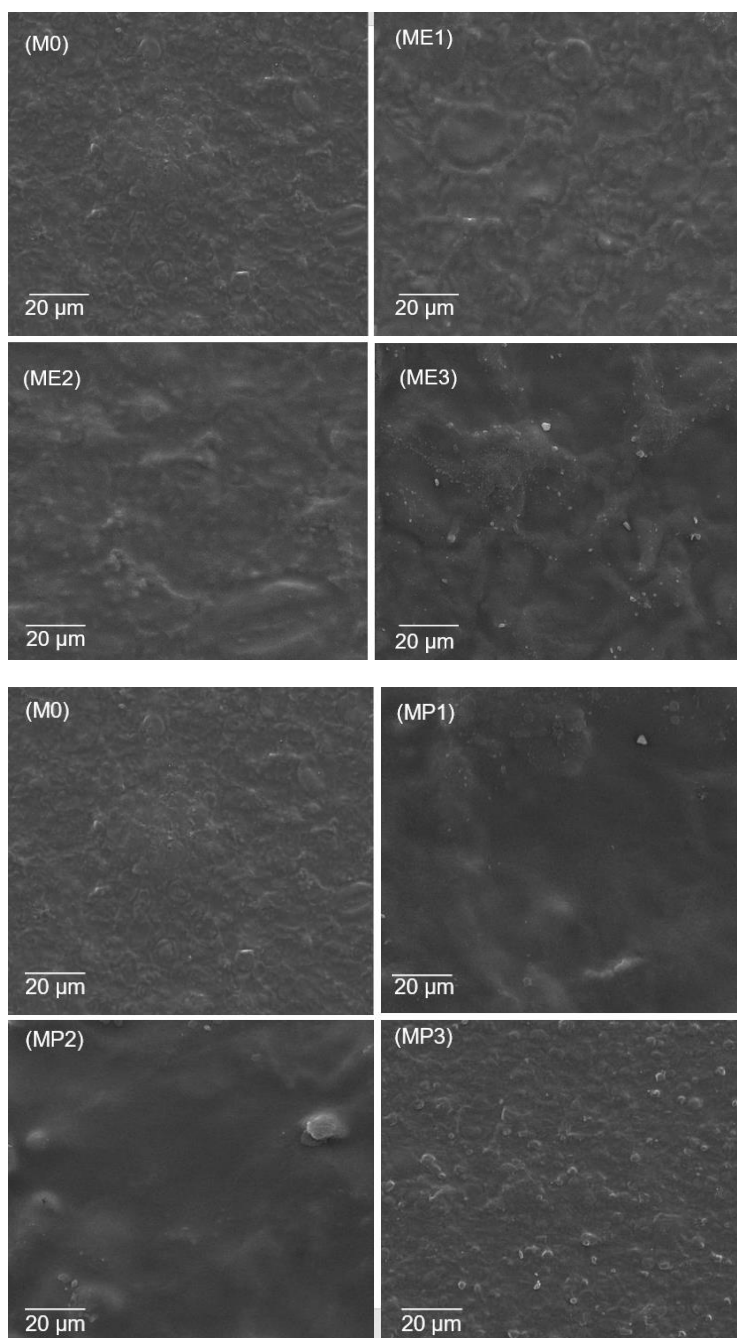
A perda de massa referente a terceira fase, está relacionada à decomposição da matriz do filme altamente interligada, devido a eliminação dos grupos hidroxila, decomposição e despolimerização das cadeias de carbono do amido e da celulose (Ahmad *et al.*, 2015; Teixeira *et al.*, 2009). A maior redução de massa dos filmes ocorre neste estágio devido a maior taxa de degradação térmica. Todas as amostras apresentaram perda de massa em torno de 58% nessa faixa de temperatura. As fibras fizeram com que a estabilidade térmica dos filmes aumentasse nessa etapa, fazendo com que a degradação ocorresse em temperaturas maiores. A decomposição de fibras lignocelulósicas e lignina ocorrem entre 200-530°C, a hemicelulose entre 240-310°C e a celulose entre 310-360°C (Corradini *et al.*, 2009).

Para a quarta e última etapa, entre 350 -512°C, foi observada uma perda de massa em torno de 12 a 15%, esta perda de massa pode estar associada à eliminação de componentes termicamente estáveis constituídos na matriz do filme, à despolimerização de macromoléculas e pela ruptura de ligações químicas (Ahmad *et al.*, 2015; Ajiya *et al.*, 2017a).

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo - MEV-FEG

A análise de microscopia eletrônica por varredura de todos os filmes produzidos está mostrada na Figura 10. Esta análise é útil para avaliar microscopicamente a uniformidade, homogeneidade e possíveis irregularidades dos filmes biodegradáveis (SCHÖNHERR *et al.*, 2016).

Figura 10: Imagem morfológica dos filmes de amido de mangarito



Os filmes apresentaram uma superfície homogênea, lisa e sem bolhas ou rachaduras e boas características de manuseio. As imagens exibem boa compatibilidade entre as nanopartículas e a matriz, como indicado pela uniformidade da superfície dos filmes.

Foi possível observar que os grânulos de amido foram gelatinizados e formaram uma fase contínua com o glicerol. Não foram observadas agregações óbvias de nanopartículas e separação por microfase nos filmes produzidos. Estrutura similar à encontrada por Basiak; Debeaufort e Lenart (2016), os quais ao analisar filmes de amido de trigo, notaram superfície morfológica similar.

5.2.4 Propriedades Mecânicas

A espessura dos filmes é definida como a distância perpendicular entre duas superfícies principais do material. Seu controle é de extrema importância e requer toda a atenção para se avaliar a uniformidade desses materiais, a repetibilidade da medida de suas propriedades e a validade das comparações entre os filmes.

Manter a uniformidade da espessura dos filmes é importante para se obter uma boa repetibilidade dos resultados dos ensaios. A espessura influencia diretamente várias propriedades funcionais, as mecânicas e a permeabilidade ao vapor de água, aumentam linearmente com a espessura dos corpos de prova (Fan *et al.*, 2016; Mali; Grossmann; Yamashita, 2010a; Moraes *et al.*, 2015)

Não houve diferença estatística para todas as amostras estudadas, pois a massa dos filmes que foi vertida nos moldes foi igual para todos os casos. As espessuras dos filmes variaram de 0,081 a 0,087 μm .

As propriedades de tração são as mais relatadas e dentre elas as mais estudadas estão a resistência máxima à tração, o alongamento máximo na ruptura e o módulo de elasticidade ou de Young.

A resistência dos filmes foi avaliada por meio de ensaios mecânicos. Ao analisar os resultados, foi observada uma melhora nas propriedades físicas dos filmes, quando adicionados de nanocelulose de eucalipto e de pinus.

É sabido que a boa dispersão e que a proporção ideal de nanocelulose incorporada na matriz polimérica é benéfica para aumentar a área de contato e formar mais interações de ligação de hidrogênio entre eles, o que também é um pré-requisito

para alcançar excelentes resultados nas propriedades mecânicas de termoplásticos (Cheng *et al.*, 2019).

A Tabela 9 apresenta os dados obtidos nos ensaios mecânicos.

Tabela 9: Valores dos ensaios mecânicos para os filmes de amido de mangarito

Filmes de amido de mangarito com NCE				
Amostra	Espessura (μm)	Resistência Máxima a Tração (N/mm^2)	Alongação à Ruptura (%)	Módulo Elástico (N/mm^2)
M0	$0,083^a \pm 0,01$	$2,28^b \pm 0,36$	$28,97^a \pm 2,66$	$584,62^a \pm 10,39$
ME1	$0,087^a \pm 0,01$	$2,76^a \pm 0,38$	$17,00^b \pm 5,88$	$620,40^a \pm 13,68$
ME2	$0,082^a \pm 0,01$	$2,84^a \pm 0,57$	$20,58^b \pm 3,64$	$600,99^a \pm 14,98$
ME3	$0,082^a \pm 0,01$	$3,03^a \pm 0,52$	$18,37^b \pm 3,01$	$521,04^a \pm 15,87$
Filmes de amido de mangarito com NCP				
Amostra	Espessura (μm)	Resistência Máxima a Tração (N/mm^2)	Alongação à Ruptura (%)	Módulo Elástico (N/mm^2)
M0	$0,083^a \pm 0,01$	$2,28^c \pm 0,36$	$28,97^a \pm 2,66$	$584,62^a \pm 10,39$
MP1	$0,085^a \pm 0,01$	$2,81^{bc} \pm 0,35$	$16,36^b \pm 13,61$	$677,02^a \pm 10,94$
MP2	$0,084^a \pm 0,01$	$2,85^b \pm 0,11$	$22,98^b \pm 7,63$	$587,02^a \pm 13,21$
MP3	$0,081^a \pm 0,01$	$3,21^a \pm 0,10$	$19,93^b \pm 2,63$	$671,65^a \pm 7,16$

Nota: R0= filme de amido de mangarito com 0% de nanocelulose; ME1= filme de amido de mangarito com 0,5% de nanocelulose de eucalipto; ME2= filme de amido de mangarito com 1,0% de nanocelulose de eucalipto; ME3= filme de amido de mangarito com 1,5% de nanocelulose de eucalipto; MP1= filme de amido de mangarito com 0,5% de nanocelulose de pinus; MP2= filme de amido de mangarito com 1,0% de nanocelulose de pinus; MP3= filme de amido de mangarito com 1,5% de nanocelulose de pinus. NCE=nanocelulose de eucalipto; NCP= nanocelulose de pinus. Valores apresentados como uma média de valores $\pm$ desvio padrão, Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Ao observar a tabela, nota-se que a resistência máxima a tração dos filmes com adição de nanocelulose tanto de eucalipto quanto de pinus, apresentou aumento significativo se comparado a amostra controle. Resultando em filmes mais rígidos e fortes.

Contudo não se observou diferença significativa entre as amostras incorporadas com nanocelulose de eucalipto indicando que o aumento da porcentagem de nanopartículas nesse estudo não foi o suficiente para aumentar ainda mais a resistência do material.

Já para as amostras incorporadas com nanocelulose de pinus, o maior valor encontrado para a resistência máxima a tração foi da amostra MP3 com $3,21 \text{ N/mm}^2$, o que indica que a concentração maior incorporada foi capaz de aumentar a resistência do material.

A resistência máxima à tração, como o próprio nome já diz, é a resistência máxima oferecida pelo material quando submetido à tração, expressa pela relação entre a força, medida pela área transversal inicial do corpo de prova. A adição de

nanocelulose na formulação reforça a matriz polimérica do amido o que leva ao aumento da resistência de filmes biodegradáveis (Li *et al.*, 2014).

O aumento desse parâmetro pode estar relacionado com fato das estruturas químicas das nanopartículas serem semelhantes a da matriz do amido (Fan *et al.*, 2016), existir boa dispersão de carga na matriz (Agustin *et al.*, 2014), força na interação formada pelas ligações de hidrogênio entre os nanocompostos e a matriz polimérica do amido, o que favoreceu a transferência de tensão da matriz para as nanopartículas, que se transportaram eficientemente e aumentaram a resistência dos filmes (Salaberria *et al.*, 2015; Salaberria; Labidi; Fernandes, 2014).

Em diversos estudos anteriores relacionados ao reforço de materiais compósitos com celulose nanométrica, também foi observado o aumento da resistência máxima a tração (Aila-Suárez *et al.*, 2013; Dai *et al.*, 2015; Fan *et al.*, 2016; Salaberria; Labidi; Fernandes, 2014; salaberria *et al.*, 2015).

Estudos anteriores indicaram que a incorporação de nanopartículas de fécula de mandioca hidrolisada resultou em maior reforço dos filmes de fécula de mandioca. A boa miscibilidade e forte adesão interfacial entre os componentes foram relatados (Almeida *et al.*, 2021).

O alongamento a ruptura é a relação percentual entre o alongamento do corpo de prova no teste e seu comprimento inicial. A presença de nanocompostos em filmes pode favorecer o aumento da resistência à tração e em geral a diminuição do alongamento na ruptura (Aila-Suárez *et al.*, 2013; Nafchi; Alias, 2013).

Foi observado a diminuição significativa a nível $p < 0,05$ do alongamento na ruptura das amostras incorporadas de nanocelulose em relação a amostra controle. Valores menores de alongamento indicam que os filmes obtidos são menos flexíveis (Fan *et al.*, 2016).

Em estudo com filmes de amido de mandioca com adição de nanocompostos, os filmes tornaram-se mais rígidos, apresentando menor alongamento na ruptura. As interações entre o amido e as nanopartículas forneceram reforço mecânico. Por isso, exigindo maior resistência à ruptura, aumentando a tensão e módulo de elasticidade, mas diminuindo o alongamento (Almeida *et al.*, 2021).

Para a análise do módulo de Young as amostras não apresentaram diferença significativa, o que indica que a incorporação das nanopartículas não interferiu nesse parâmetro. O módulo de Young é a relação entre a tensão de tração e a deformação na região elástica, em que a resposta do corpo de prova ao alongamento é crescente

e linearmente proporcional à tração imposta, ou seja, o módulo de Young é um indicador da rigidez do filme, sendo que, quanto maior o módulo, mais rígido é o filme (Shankar; Rhim, 2016).

As propriedades mecânicas dos termoplásticos dependem além da forma, composição e natureza dos componentes, alinhamento, quantidade e tamanho das nanopartículas, também da capacidade da matriz polimérica em transferir o estresse (Llanos; Tadini, 2018; Ma *et al.*, 2014).

Todos os biocompósitos preparados neste estudo indicaram boas propriedades mecânicas devido ao reforço feito pela incorporação da nanocelulose de eucalipto e de pinus na matriz amilácea de mangarito. Sendo assim uma boa alternativa para serem utilizados como embalagens biodegradáveis em alimentos.

5.3 MATERIAL NANOMÉTRICO

5.3.1 Potencial Zeta e Distribuição do Tamanho de Partículas por Dispersão Dinâmica da Luz

O potencial zeta e a distribuição do tamanho de partícula das suspensões de NCP e de NCE foram analisados utilizando equipamento Zetasizer Nano (ZS90, Malvern Instruments, Worcestershire, UK). O tamanho de partícula foi determinado por espalhamento dinâmico da luz (DLS) medindo-se o diâmetro esférico equivalente.

Existe um grande interesse em incorporar nanopartículas em filmes biodegradáveis a base de compostos poliméricos, essas partículas nanométricas irão agir como um enchimento de reforço melhorando as propriedades mecânicas e físicas do termoplástico e ainda manterão a característica de biodegradável do compósito. Amido, celulose e quitina são algumas das fontes poliméricas do qual se pode obter as nanopartículas (Almeida *et al.*, 2021; Kim *et al.*, 2012).

As suspensões de nanopartículas estão carregadas eletricamente (negativa ou positivamente) e seus valores podem estar relacionados com sua estabilidade. Valores de potencial zeta baixo, de -11 a -20mV, indicam que a emulsão tem uma menor estabilidade física, as partículas podem flocular ou coagular sendo assim suspensões menos estáveis. Valores mais altos de potencial zeta e acima do citado tendem a apresentarem boa estabilidade (Almeida *et al.*, 2021; Lu; Gao, 2010).

Os valores do potencial zeta para a suspensão de nanopartícula de eucalipto foi de -38,7mV e para a suspensão de nanopartícula de pinus foi de -33,1mV. De acordo com Ditzel *et al* (2017), suspensões estáveis devem apresentar potencial zeta com valores absolutos, em módulo, maiores que 25mV, o valor encontrado neste estudo está acima do citado pelos autores (Ditzel *et al.*, 2017).

Para Lorevice *et al* (2014), e Melo *et al* (2017) a estabilidade de uma solução coloidal de nanopartículas é confirmada, uma vez que os valores de potencial zeta se apresentem superiores. De acordo com esses autores o valor de potencial zeta obtido é favorável para formação de suspensões de partículas estáveis.

Os valores do potencial zeta estão relacionados com os valores da estabilidade das suspensões, quanto maior o potencial Zeta maior será a repulsão eletrostática entre as nanopartículas, provocando menor tendência de agregação e maior estabilidade da suspensão (Lorevice;Moura;Mattoso,2014;Melo;Aouada;Moura, 2017).

A análise de distribuição do tamanho de partícula mostrou que as partículas da suspensão de nanocelulose de eucalipto e pinus estavam em tamanho nanométrico com valores em média de 14,34nm e de pinus 18,99nm respectivamente.

Minakawa (2019), ao estudar o tamanho das nanopartículas de diferentes fontes amiláceas obteve os seguintes resultados, para o amido de mandioca de 35 a 65nm, para o amido de inhame de 8 a 32nm e para o amido de milho valores entre 36 e 68nm.

5.4 CONSERVAÇÃO PÓS-COLHEITA DE CENOURA PROTEGIDA POR FILMES DE AMIDO DE MANGARITO

5.4.1 Perda de Massa Fresca

Controlar a perda de massa de vegetais por meio da aplicação de embalagem biodegradável é um dos principais objetivos da tecnologia de revestimentos (Silva *et al.*, 2019).

Um dos principais fatores relacionados com a perda da qualidade dos vegetais está relacionada com a perda excessiva de massa. A perda que ocorre em cenouras é decorrente do aumento do metabolismo, somatório de perda de água e de carbono

pela transpiração, processo que ocorre durante todo o período de armazenamento do produto (Becaro *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2019).

Todas as amostras estudadas continham inicialmente a massa de 8 g. A Tabela 10 mostra as médias de perda de massa (g) da cenoura minimamente processada, durante 9 dias de armazenamento.

Tabela 10: Médias de perda de massa (g) de cenoura minimamente processada

Amostra	Massa (g)		
	Dia 3	Dia 6	Dia 9
M0	6,98 ^b ± 0,35	6,35 ^b ± 0,42	6,12 ^a ± 0,11
ME3	7,73 ^a ± 0,84	6,94 ^a ± 0,10	6,67 ^b ± 0,02
MP3	7,51 ^a ± 0,10	6,90 ^a ± 0,40	6,50 ^b ± 0,38

Nota: M0= filme de amido de mangarito com 0% de nanocelulose; ME3= filme de amido de mangarito com 1,5% de nanocelulose de eucalipto; MP3= filme de amido de mangarito com 1,5% de nanocelulose de pinus. Valores apresentados como uma média de valores ± desvio padrão, Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey (p<0,05).

Observou-se efeito significativo para a perda de massa das cenouras minimamente processadas.

A perda para essa variável foi crescente para todas as amostras estudadas. Entretanto as amostras que continham nanofibras na formulação (ME3 e MP3) apresentaram menores perdas para todos os tempos estudados, indicando que as nanopartículas presentes nos filmes plásticos biodegradáveis melhoraram a propriedade de barreira e a perda de água do vegetal.

Silva *et al* (2019), também observaram o mesmo comportamento ao estudarem revestimentos comestíveis à base de pectina de maçã, nanocristais de celulose e óleo essencial de capim-limão, as amostras apresentaram perda máxima em torno de 35% melhorando a qualidade e a vida útil de morangos.

A mesma tendência de resultado foi relatado por Othman *et al* (2021), onde tomates cerejas exibiram uma menor porcentagem de perda de peso em comparação ao filme controle ao serem revestidos com filmes de amido de milho e nanopartículas de quitosana. A perda de peso foi aproximadamente 3,1% menor do que aquela embalada em filmes puros.

Saberi *et al* (2018), ao estudar a aplicação de revestimentos à base de amido de ervilha e goma guar na qualidade, armazenamento e vida útil de laranjas observaram que os revestimentos aplicados reduziram significativamente a perda de

água na maioria das temperaturas e tempos de armazenamento, o que é esperado e comercialmente o resultado é desejável.

Nossos resultados foram consistentes com outros estudos previamente relatados na literatura, mostrando diminuição da perda de peso das cenouras protegidas com embalagem biodegradável incorporadas de nanopartículas em comparação a amostra controle.

Neste experimento, as embalagens incorporadas promoveram a redução nas perdas de massa provavelmente devido à restrição da perda de umidade e na migração de umidade das células para a atmosfera circundante por meio da transpiração (Silva *et al.*, 2019).

A existência das nanopartículas é capaz de ocupar os espaços vazios na matriz pura dos filmes de amido o que permite a formação de um caminho tortuoso dentro da matriz amilácea. Assim, é mais difícil para as moléculas de água permearem devido ao tamanho relativamente compacto da estrutura dos filmes. As nanofibrilas de celulose são capazes de formar uma barreira hídrica entre o vegetal e o ambiente externo, minimizando assim a transferência externa de água (Othman *et al.*, 2021).

As nanopartículas atuam como uma barreira protetora que retarda a troca de gases entre o vegetal e o meio ambiente, reduzindo a respiração, a perda de água e as reações de oxidação e, assim, contribuindo para o prolongamento da vida útil do alimento (Silva *et al.*, 2019).

5.4.2 Teor de Sólidos Solúveis - SST

Os sólidos solúveis são compostos solúveis em água e importantes na determinação da qualidade dos produtos hortícolas.

As amostras avaliadas que foram revestidas com os filmes que continham nanocelulose na formulação, apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre os diferentes períodos avaliados quando comparadas com a amostra controle.

No primeiro dia de avaliação, todas as amostras apresentaram valor de SST característico de cenoura em torno de 7°Brix.

No último dia de avaliação a amostra controle apresentou o maior valor de SST ,15°Brix, enquanto que os menores valores foram obtidos para as amostras ME3 e MP3 onde ambas apresentaram 11°Brix.

A Tabela 11 apresenta os valores de sólidos solúveis totais (°Brix) das amostras analisadas.

Tabela 11: Valores de sólidos solúveis totais (Brix°)

Amostra	SST (°Brix)		
	Dia 3	Dia 6	Dia 9
M0	8,50 ^a ± 0,07	11,50 ^a ± 0,36	15,50 ^a ± 0,07
ME3	8,00 ^b ± 0,07	9,00 ^b ± 0,38	11,00 ^b ± 0,07
MP3	8,00 ^b ± 0,07	9,00 ^b ± 0,57	11,00 ^b ± 0,07

Nota: M0= filme de amido de mangarito com 0% de nanocelulose; ME3= filme de amido de mangarito com 1,5% de nanocelulose de eucalipto; MP3= filme de amido de mangarito com 1,5% de nanocelulose de pinus. Valores apresentados como uma média de valores ± desvio padrão, Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey (p<0,05).

As amostras ME3 e MPE3 apresentaram no final do armazenamento menores perdas para esse parâmetro.

Guimarães *et al* (2016), observaram o mesmo comportamento ao estudar a vida útil de cenoura minimamente processada protegida por filme à base de amido e micro/nanofibrilas de celulose.

Dados semelhantes também foram obtidos por Silva *et al* (2019), que estudaram revestimentos comestíveis à base de pectina de maçã, nanocristais de celulose e óleo essencial de capim-limão para melhorar a qualidade e a vida útil de morangos.

Becaro *et al* (2016), observaram a mesma tendência ao estudarem a qualidade pós-colheita de cenouras minimamente processadas protegidas em embalagem contendo nanopartículas de prata.

Os menores valores encontrados para SST podem ser justificados pelo menor consumo dos substratos no metabolismo respiratório do vegetal. Neste contexto, a aplicação de revestimento de amido incorporado de nanocelulose na superfície de cenouras, pode auxiliar na manutenção do SST. Pois a barreira protetora formada dificulta a ocorrência de trocas gasosas entre o vegetal revestido e a atmosfera externa, contribuindo para a manutenção do SST quando comparado com o controle, em função do tempo de armazenamento (Silva *et al.*, 2019;Guimarães *et al.*, 2016;Miranda *et al.*, 2017).

A perda significativa de peso representada pela perda de água ocorrida na amostra controle, podem ter contribuído para um aumento do valor de SST em comparação com as outras amostras.

Os valores mais baixos de SST para cenouras minimamente processadas podem ser consequência da menor permeabilidade dos filmes ME3 e MPE3, o que diminuiu a atividade metabólica do tecido da cenoura, levando também a uma diminuição na perda de massa.

Os teores de sólidos solúveis em vegetais, aumentam com o processo de amadurecimento dos vegetais, por biossíntese ou por degradação de polissacarídeos, aumento do teor de açúcares simples, ou pela perda de água. Esse comportamento pode indicar que os filmes com nanocelulose auxiliaram na manutenção da qualidade pós-colheita reduzindo a conversão de açúcares durante o armazenamento (Miranda *et al.*, 2017).

5.4.3 Parâmetro de Cor

Um dos principais problemas tecnológicos atribuídos ao processamento mínimo de cenouras é a mudança na cor superficial, impactando na escolha do consumidor que prefere produtos com aparência de cenoura fresca (Fai *et al.*, 2015).

Foram observadas diferenças significativas ($p > 0,05$) para todos os parâmetros cromáticos, entre as cenouras revestidas com plástico incorporado de nanopartícula e o controle. Esses dados são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12: Valores médios de a^* , b^* e L^* das cenouras

Cor				
Amostra	Tempo 0	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
a^*				
M0	33,37 ^a ± 0,48	29,17 ^b ± 0,16	26,57 ^b ± 0,46	24,04 ^b ± 0,22
ME3	32,77 ^a ± 0,34	32,42 ^a ± 0,38	28,58 ^a ± 0,58	26,33 ^a ± 0,23
MP3	32,20 ^a ± 0,29	32,28 ^a ± 0,37	28,50 ^a ± 0,34	26,59 ^a ± 0,13
b^*				
M0	45,27 ^a ± 0,31	41,44 ^b ± 0,56	38,66 ^b ± 0,36	36,57 ^b ± 0,26
ME3	44,74 ^a ± 0,19	43,37 ^a ± 0,13	42,01 ^a ± 0,18	39,54 ^a ± 0,36
MP3	44,99 ^a ± 0,79	43,06 ^a ± 0,57	41,83 ^a ± 0,24	39,49 ^a ± 0,55
L^*				
M0	45,41 ^a ± 0,63	53,56 ^a ± 0,54	56,10 ^a ± 0,81	57,24 ^a ± 0,20
ME3	45,17 ^a ± 0,91	48,58 ^b ± 0,34	53,04 ^b ± 0,17	55,04 ^b ± 0,06
MP3	45,26 ^a ± 0,39	48,20 ^b ± 0,80	51,81 ^b ± 1,03	54,06 ^c ± 0,10

Nota: M0= filme de amido de mangarito com 0% de nanocelulose; ME3= filme de amido de mangarito com 1,5% de nanocelulose de eucalipto; MP3= filme de amido de mangarito com 1,5% de nanocelulose de pinus. Valores apresentados como uma média de valores ± desvio padrão, Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Na presente pesquisa, os parâmetros cromáticos (L^* , a^* b^*) foram avaliados. Todas as amostras estudadas apresentaram uma tendência de reduzir a intensidade da cor vermelha (a^*) e amarela (b^*) ao longo do tempo de armazenamento para todos os tratamentos.

Os parâmetros a^* e b^* das amostras ME3 e MP3 foram significativamente maiores que o controle, indicando maior preservação da cor de cenoura fresca.

Observou-se também uma tendência de aumento da luminosidade (L^*) para todos os tratamentos, indicando um gradual aparecimento de componentes de cor mais clara na superfície da cenoura. Onde a amostra controle a qual não continha nanopartículas na formulação, apresentou significativamente os maiores valores.

O aumento do valor L^* em cenouras sugere o seu esbranquiçamento, desordem normalmente observada durante armazenamento da raiz fatiada, o que deixa o produto com aspecto envelhecido e não atraente (Fai *et al.*, 2016; Guimarães *et al.*, 2016).

Para alguns pesquisadores, o esbranquiçamento de cenouras minimamente processadas é devido à desidratação das células superficiais causada pelo processamento. Outra justificativa é que pode ocorrer a formação de lignina na superfície dos cortes (Guimarães *et al.*, 2016).

Em estudo para melhor a qualidade e a vida útil de morango, Silva *et al* (2019) avaliaram revestimentos comestíveis à base de pectina de maçã, nanocristais de celulose e óleo essencial de capim-limão. Foi relatado que as amostras não revestidas apresentaram maior concentração de pigmento vermelho (a^*), quando comparadas com amostras revestidas. A modificação da cor ocorre durante o amadurecimento pós-colheita e os morangos ficam mais vermelhos e mais escuro, quanto maior a taxa de respiração, mais o metabolismo aumenta, resultando em uma maior produção de pigmentos.

Leceta *et al* (2015), avaliaram a qualidade de mini cenouras prontas para consumo embaladas com revestimentos incorporados de quitosana. As amostras revestidas, no final do tratamento, exibiram valores de a^* e b^* mais elevados e valores de L^* mais baixos do que as amostras de controle. A desidratação das camadas externas do tecido tem sido proposta como o principal fator responsável pelo desenvolvimento do que é denominado “blush branco” nas superfícies das cenouras e outras formas de produtos hortícolas.

Fai *et al* (2016), ao estudarem revestimentos biodegradáveis obtidos a partir de resíduos de frutas e vegetais aplicados em cenoura minimamente processada, constataram que o valor de luminosidade (L^*) também aumentou durante o período de armazenamento, indicando uma mudança para mais componentes de cor branca. Uma ligeira, mas significativa, diminuição ($p < 0,05$) foi observada no valor L^* quando o filme foi aplicado tanto nas cenouras fatiadas quanto nas raladas.

O resultado obtido evidencia o uso potencial da incorporação de nanopartículas em filmes de amido de mangarito com o intuito de preservar a coloração fresca de cenouras minimamente processadas e de reduzir a formação de componentes de cor clara na superfície do vegetal, por funcionar como uma barreira à perda de água.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As informações científicas disponíveis para o amido de mangarito ainda são limitadas. Portanto, precisa ser mais explorado como uma fonte potencial. Neste estudo o amido de mangarito sendo uma fonte amilácea não convencional apresentou ótimas propriedades tecnológicas para a área de alimentos.

A adição de nanocelulose de eucalipto e de pinus na formulação dos filmes resultou em melhores propriedades do compósito. A presença do material de reforço reduziu os valores de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água. Além do mais, também aumentou a resistência térmica e a resistência máxima a tração dos filmes. Assim, a adição das fibras em tamanho nanométrico na porcentagem de 1,5% foi a que se mostrou mais vantagens para a elaboração de embalagens biodegradáveis mais resistentes.

Na conservação pós colheita de cenouras, a incorporação de nanopartículas nos filmes de amido de mangarito mostrou-se potencial. Apresentou os melhores resultados para manutenção de massa fresca, teor de sólidos solúveis, preservação da coloração fresca além da postergar a formação de componentes de cor clara na superfície do vegetal.

A utilização do amido de mangarito como matéria-prima para a desenvolvimento de filmes para embalagens de alimentos requer mais ênfase em pesquisas futuras.

REFERÊNCIAS

- ABRE, Associação Brasileira de Embalagem. **Setor de embalagem prevê crescimento de 2,96% em 2018, maior do que registrado em 2017**. Disponível em <https://www.abre.org.br/dados-do-setor/ano2019>>. Acesso em: 06 de dezembro de 2022.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS INTERNATIONAL - AOAC. **Official methods of analysis Chemists**. 16. ed. Washington, 2005.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS INTERNATIONAL - AOAC. **Official methods of analysis Chemists**. Arlington. c. 33, p. 10 – 12, 1995.
- IBÁ, Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório 2017**. Disponível em:< <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>>. Acesso em 15/12/2022.
- EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **O Pínus**. Disponível em:< <https://www.embrapa.br/florestas/transferencia-de-tecnologia/pinus>>. Acesso em 10/01/2022.
- EUBP, European Bioplastics. **Market drivers and development**. Disponível em:< <https://www.european-bioplastics.org/market/market-drivers/>>. Acesso em 10/01/2021.
- ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 3276–3278, 2007.
- ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates isolated from fiber and parenchyma cells of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*). **Cellulose**, v. 17, n. 2, p. 271–277, 2010.
- AGUSTIN, M. B.; AHMMAD, B.; ALONZO, S. M. M.; PATRIANA, F. M. Bioplastic based on starch and cellulose nanocrystals from rice straw. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, n. 24, p. 2205–2213, 2014.
- AHMAD, M.; HANI, N. M.; NIRMAL, N. P.; FAZIAL, F. F.; MOHTAR, N. F.; ROMLI, S. R. Optical and thermo-mechanical properties of composite films based on fish gelatin/rice flour fabricated by casting technique. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p. 115–127, 2015.
- AILA-SUÁREZ, S.; PALMA-RODRÍGUEZ, H. M.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, A. I.; HERNÁNDEZ-URIBE, J. P.; BELLO-PÉREZ, L. A.; VARGAS-TORRES, A. Characterization of films made with chayote tuber and potato starches blending with cellulose nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 102–107, 2013.
- AJIYA, A. D.; JIKAN, S. S.; TALIP, B. H. A.; BADARULZAMAN, N. A.; YAHAYA, S. Effect of Glycerol on the Properties of Tapioca Starch Film. **Materials Science Forum**, v. 888, n. 4, p. 239–243, 2017a.

AJIYA, D. A.; JIKAN, S. S.; TALIP, B. H. A.; BADARULZAMAN, N. A.; DERAWI, D.; YAHAYA, S. The Influence of Glycerol on Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Thermoplastic Tapioca Starch Film. **Materials Science Forum**, v. 888, n. 4, p. 239–243, 2017b.

ALMEIDA, D. M.; WOICIECHOWSKI, A. L.; WOSIACKI, G.; PRESTES, R. A.; PINHEIRO, L. A. Physical, Chemical and Barrier Properties in Films Made with Bacterial Cellulose and Potato Starch Blend. **Polimeros**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2013.

ALMEIDA, V. S. DE; BARRETTI, B. R. V.; ITO, V. C.; MALUCELLI, L.; CARVALHO FILHO, M. A. DA 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, 2020.

AVÉROUS, L.; HALLEY, P. J. Biocomposites based on plasticized starch. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, p. 329–343, 2009.

BARROS, D. R.; CARVALHO, A. P. M. G.; DA SILVA, E. O.; SAMPAIO, U. M.; DE SOUZA, S. M.; SANCHES, E. A.; DE SOUZA SANT'ANA, A.; CLERICI, M. T. P. S.; CAMPELO, P. H. Ariá (*Goeppertia allouia*) Brazilian Amazon tuber as a non-conventional starch source for foods. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 168, p. 187–194, 2021.

BASIAK, E.; DEBEAUFORT, F.; LENART, A. Effect of oil lamination between plasticized starch layers on film properties. **Food Chemistry**, v. 195, p. 56–63, 2016.

BECARO, A. A.; PUTI, F. C.; PANOSSO, A. R.; GERN, J. C.; BRANDÃO, H. M.; CORREA, D. S.; FERREIRA, M. D. Postharvest Quality of Fresh-Cut Carrots Packaged in Plastic Films Containing Silver Nanoparticles. **Food and Bioprocess Technology**, v. 9, n. 4, p. 637–649, 2016.

BET, C. D.; DO PRADO CORDOBA, L.; RIBEIRO, L. S.; SCHNITZLER, E. Common Vetch (*Vicia sativa*) as a New Starch Source: Its Thermal, Rheological and Structural Properties After Acid Hydrolysis. **Food Biophysics**, v. 11, n. 3, p. 275–282, 2016.

BET, C. D.; DE OLIVEIRA, C. S.; COLMAN, T. A. D.; MARINHO, M. T.; LACERDA, L. G.; RAMOS, A. P.; SCHNITZLER, E. Organic amaranth starch: A study of its technological properties after heat-moisture treatment. **Food Chemistry**, v. 264, n. May, p. 435–442, 2018.

BIDUSKI, B.; SILVA, F. T. DA; SILVA, W. M. DA; HALAL, S. L. DE M. EL; PINTO, V. Z.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. DA R. Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. **Food Chemistry**, v. 214, p. 53–60, 2017.

BRANCO, F. P.; CEREDA, M. P.; NAKA, M. H. COMPARISON OF ARROWROOT (*Maranta arundinacea*) AND CASSAVA STARCH EXTRACTION IN SEPARATIO, CONCENTRATION, AND PURIFICATION USING A ROTATING SIEVE UNDER WATER Brazil is home to several plant species that exhibit potential for starch

extraction . The ar. v. 4430, p. 90–95, 2020.

BRUNI, G. P.; DE OLIVEIRA, J. P.; FONSECA, L. M.; DA SILVA, F. T.; DIAS, A. R. G.; DA ROSA ZAVAREZE, E. Biocomposite Films Based on Phosphorylated Wheat Starch and Cellulose Nanocrystals from Rice, Oat, and Eucalyptus Husks. **Starch/Staerke**, v. 72, n. 3–4, p. 1–8, 2020.

CANO, A. I.; CHÁFER, M.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Physical and microstructural properties of biodegradable films based on pea starch and PVA. **Journal of Food Engineering**, v. 167, p. 59–64, 2015.

CAO, X.; CHEN, Y.; CHANG, P. R.; MUIR, A. D.; FALK, G. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. **Express Polymer Letters**, v. 2, n. 7, p. 502–510, 2008.

CAXITO, M. L. C.; CORREIA, R. R.; GOMES, A. C. C.; JUSTO, G.; COELHO, M. G. P.; SAKURAGUI, C. M.; KUSTER, R. M.; SABINO, K. C. C. In Vitro Antileukemic Activity of Xanthosoma sagittifolium (Taioba) Leaf Extract. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2015, 2015.

CHEN, L.; ZHU, J. Y.; BAEZ, C.; KITIN, P.; ELDER, T. Highly thermal-stable and functional cellulose nanocrystals and nanofibrils produced using fully recyclable organic acids. **Green Chemistry**, v. 18, n. 13, p. 3835–3843, 2016.

CHENG, G.; ZHOU, M.; WEI, Y. J.; CHENG, F.; ZHU, P. X. Comparison of mechanical reinforcement effects of cellulose nanocrystal, cellulose nanofiber, and microfibrillated cellulose in starch composites. **Polymer Composites**, v. 40, p. E365–E372, 2019.

CHUNG, H. J.; HOOVER, R.; LIU, Q. The impact of single and dual hydrothermal modifications on the molecular structure and physicochemical properties of normal corn starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 44, n. 2, p. 203–210, 2009.

CHUNG, H. J.; LIU, Q.; HOOVER, R. Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 3, p. 436–447, 2009.

COLMAN, T. A. D.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 3, p. 2245–2252, 2014a.

COLMAN, T. A. D.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 3, p. 2245–2252, 2014b.

COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1527–1534, 2009.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S. DE; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 268–273, 2005.

CORRADINI, E.; IMAM, S. H.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. Effect of coconut, sisal and jute fibers on the properties of starch/ gluten/glycerol Matrix. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 17, n. 1, p. 1–9, 2009.

CORZANA, F.; MOTAWIA, M. S.; PENHOAT, C. H. DU; BERG, F. VAN DEN; BLENNOW, A.; PEREZ, S.; ENGELSEN, S. B. Hydration of the Amylopectin Branch Point. Evidence of Restricted Conformational Diversity of the α -(1→6) Linkage. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 13144–13155, 2004.

DA SILVA, G. D. O.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF MODIFIED FOOD STARCHES COMMERCIALIZED IN BRAZIL. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 188–197, 2006.

DA SILVA, I. S. V.; PRADO, N. S.; DE MELO, P. G.; ARANTES, D. C.; ANDRADE, M. Z.; OTAGURO, H.; PASQUINI, D. Edible coatings based on apple pectin, cellulose nanocrystals, and essential oil of lemongrass: Improving the quality and shelf life of strawberries (fragaria ananassa). **Journal of Renewable Materials**, v. 7, n. 1, p. 73–87, 2019.

DAI, L.; QIU, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 174, p. 82–88, 2015.

DE ALMEIDA, F. C.; DE SOUZA, C. O.; PHILADELPHO, B. O.; FRANÇA LEMOS, P. V.; CARDOSO, L. G.; SANTANA, J. S.; ALVES DA SILVA, J. B.; CRUZ CORREIA, P. R.; CAMILLOTO, G. P.; DE SOUZA FERREIRA, E.; DRUZIAN, J. I. **Combined effect of cassava starch nanoparticles and protein isolate in properties of starch-based nanocomposite films** *Journal of Applied Polymer Science*, 2021.

DE ANDRADE DE SIQUEIRA, G. L.; HORNUNG, P. S.; DA SILVEIRA, A. C.; DA SILVEIRA LAZZAROTTO, S. R.; DO PRADO CORDOBA, L.; SCHNITZLER, E.; LAZZAROTTO, M. Impact of treatment with HCL/alcoholic in the modification of corn starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 129, n. 3, p. 1705–1713, 2017.

DE PAULI, R. B.; QUAST, L. B.; DEMIATE, I. M.; SAKANAKA, L. S. Production and characterization of oxidized cassava starch (Manihot esculenta Crantz) biodegradable films. **Starch/Staerke**, v. 63, n. 10, p. 595–603, 2011.

DEL VALLE, L. J.; FRANCO, L.; KATSARAVA, R.; PUIGGALÍ, J.; WLAŚCICIEL; MALATHI, A. N.; SANTHOSH, K. S.; UDAYKUMAR, N. Recent trends of Biodegradable polymer: Biodegradable films for Food Packaging and application of Nanotechnology in Biodegradable Food Packaging. **Current Trends in Technology and Science**, v. 3, n. November 2015, p. 73–79, 2014.

DITZEL, F. I.; PRESTES, E.; CARVALHO, B. M.; DEMIATE, I. M.; PINHEIRO, L. A. Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1577–1585, 2017.

EL MIRI, N.; ABDELOUAHDI, K.; BARAKAT, A.; ZAHOUILY, M.; FIHRI, A.; SOLHY, A.; EL ACHABY, M. Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: Rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films. **Carbohydrate Polymers**, v. 129, p. 156–167, 2015.

FAI, A. E. C.; SOUZA, M. R. A. DE; BRUNO, N. V.; GONÇALVES, É. C. B. DE A. Production of edible coating based on fruit and vegetable residues: application on minimally processed carrot (*Daucus carota* L.). **Scientia Agropecuaria**, v. 6, n. 1, p. 59–68, 2015.

FAI, A. E. C.; ALVES DE SOUZA, M. R.; DE BARROS, S. T.; BRUNO, N. V.; FERREIRA, M. S. L.; GONÇALVES, T. C. B. D. A.; BRANCO DE ANDRADE, É. C. Development and evaluation of biodegradable films and coatings obtained from fruit and vegetable residues applied to fresh-cut carrot (*Daucus carota* L.). **Postharvest Biology and Technology**, v. 112, p. 194–204, 2016.

FAN, H.; JI, N.; ZHAO, M.; XIONG, L.; SUN, Q. Characterization of starch films impregnated with starch nanoparticles prepared by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)-mediated oxidation. **Food Chemistry**, v. 192, p. 865–872, 2016.

FAZELI, M.; KELEY, M.; BIAZAR, E. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by cellulose nanofibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, n. 2017, p. 272–280, 2018.

FIGUEROA, A. M.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E.; DEMIATE, I. M. Caracterização Das Propriedades De Pasta E Térmicas De Amidos De Feijão Branco, Carioca, Fradinho E Preto. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 4, n. 3, p. 12, 2015.

FU, L.; ZHU, J.; ZHANG, S.; LI, X.; ZHANG, B.; PU, H.; LI, L.; WANG, Q. Hierarchical structure and thermal behavior of hydrophobic starch-based films with different amylose contents. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, n. December 2017, p. 528–535, 2018.

GALDEANO, M. C.; WILHELM, A. E.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Influence of thickness on properties of plasticized oat starch films. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 56, n. 4, p. 637–644, 2013.

GARCÍA, N. L.; FAMÁ, L.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; GOYANES, S. A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. **Food Research International**, v. 42, n. 8, p. 976–982, 2009.

GHADERI, M.; MOUSAVI, M.; YOUSEFI, H.; LABBAFI, M. All-cellulose nanocomposite film made from bagasse cellulose nanofibers for food packaging application. **Carbohydrate Polymers**, v. 104, n. 1, p. 59–65, 2014.

GOBBO, L. DE A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no**

estudo de Cimento Portland.

GOPI, S.; AMALRAJ, A.; JUDE, S.; THOMAS, S.; GUO, Q. Bionanocomposite films based on potato, tapioca starch and chitosan reinforced with cellulose nanofiber isolated from turmeric spent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 96, p. 664–671, 2019.

GUIMARÃES, I. C.; MENEZES, E. G. T.; RODRIGUES, L. F.; RODRIGUES, A. C.; MONTEIRO, A. G. D. P.; DOS REIS, K. C. DOS; BOAS, E. V. D. B. V. Filme cosmetível à base de amido e micro/nanofibrilas de celulose de cenoura prolonga a vida útil de cenoura minimamente processada. **Biblioteca Digital de Periódicos da UFPR**, v. 34, n. 1, p. 85–110, 2016.

GUTIÉRREZ, T. J.; TAPIA, M. S.; PÉREZ, E.; FAMÁ, L. Structural and mechanical properties of edible films made from native and modified cush-cush yam and cassava starch. **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 211–217, 2015.

GUTIÉRREZ, T. J.; ALVAREZ, V. A. **Films Made by Blending Poly(ϵ -Caprolactone) with Starch and Flour from Sagu Rhizome Grown at the Venezuelan Amazons** *Journal of Polymers and the Environment*, 2017.

HE, W.; WEI, C. Progress in C-type starches from different plant sources. **Food Hydrocolloids**, v. 73, p. 162–175, 2017.

ITO, V. C.; BET, C. D.; WOJEICCHOWSKI, J. P.; DEMIATE, I. M.; SPOTO, M. H. F.; SCHNITZLER, E.; LACERDA, L. G. Effects of gamma radiation on the thermoanalytical, structural and pasting properties of black rice (*Oryza sativa* L.) flour. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 133, n. 1, p. 529–537, 2018.

JACKIX, E. D. A.; MONTEIRO, E. B.; RAPOSO, H. F.; VANZELA, E. C.; AMAYA-FARFÁN, J. Taioba (*xanthosoma sagittifolium*) leaves: Nutrient composition and physiological effects on healthy rats. **Journal of Food Science**, v. 78, n. 12, p. 1929–1934, 2013.

JIANG, S.; LIU, C.; WANG, X.; XIONG, L.; SUN, Q. Physicochemical properties of starch nanocomposite films enhanced by self-assembled potato starch nanoparticles. **LWT - Food Science and Technology**, v. 69, p. 251–257, 2016.

KANG, T.; PAULAPURO, H. New mechanical treatment for chemical pulp. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering**, v. 220, n. 3, p. 161–166, 2006.

KARIMI, S.; DUFRESNE, A.; MD. TAHIR, P.; KARIMI, A.; ABDULKHANI, A. Biodegradable starch-based composites: Effect of micro and nanoreinforcements on composite properties. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 13, p. 4513–4521, 2014a.

KARIMI, S.; DUFRESNE, A.; MD. TAHIR, P.; KARIMI, A.; ABDULKHANI, A. Biodegradable starch-based composites: Effect of micro and nanoreinforcements on

composite properties. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 13, p. 4513–4521, 2014b.

KIM, H. W.; LEE, Y. J.; KIM, Y. H. B. Efficacy of pectin and insoluble fiber extracted from soy hulls as a functional non-meat ingredient. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 1071–1077, 2015.

KIM, H. Y.; LEE, J. H.; KIM, J. Y.; LIM, W. J.; LIM, S. T. Characterization of nanoparticles prepared by acid hydrolysis of various starches. **Starch/Staerke**, v. 64, n. 5, p. 367–373, 2012.

KIM, H. Y.; JANE, J. LIN; LAMSAL, B. Hydroxypropylation improves film properties of high amylose corn starch. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 175–183, 2017.

KLEIN, B.; PINTO, V. Z.; VANIER, N. L.; ZAVAREZE, E. D. R.; COLUSSI, R.; EVANGELHO, J. A. DO; GUTKOSKI, L. C.; DIAS, A. R. G. Effect of single and dual heat-moisture treatments on properties of rice, cassava, and pinhao starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 2, p. 1578–1584, 2013.

KUBIAKI, F. T.; FIGUEROA, A. M.; DE OLIVEIRA, C. S.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E.; LACERDA, L. G. Effect of acid–alcoholic treatment on the thermal, structural and pasting characteristics of European chestnut (*Castanea sativa*, Mill) starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 587–594, 2018.

LACERDA, L. G.; COLMAN, T. A. D.; BAUAB, T.; DA SILVA CARVALHO FILHO, M. A.; DEMIATE, I. M.; DE VASCONCELOS, E. C.; SCHNITZLER, E. Thermal, structural and rheological properties of starch from avocado seeds (*Persea americana*, Miller) modified with standard sodium hypochlorite solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 2, p. 1893–1899, 2014.

LACERDA, L. G.; DA SILVA CARVALHO FILHO, M. A.; BAUAB, T.; DEMIATE, I. M.; COLMAN, T. A. D.; ANDRADE, M. M. P.; SCHNITZLER, E. The effects of heat-moisture treatment on avocado starch granules: Thermoanalytical and structural analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 1, p. 387–393, 2015.

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; DE MELO, N. R. Sustainability concerning food packaging in Brazil. **Polimeros**, v. 26, p. 82–92, 2016.

LEKJING, S.; VENKATACHALAM, K. Effects of germination time and kilning temperature on the malting characteristics, biochemical and structural properties of HomChaiya rice. **RSC Advances**, v. 10, n. 28, p. 16254–16265, 2020.

LI, J.; ZHOU, M.; CHENG, G.; CHENG, F.; LIN, Y.; ZHU, P. X. Fabrication and characterization of starch-based nanocomposites reinforced with montmorillonite and cellulose nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 210, n. January, p. 429–436, 2019.

- LI, M.; TIAN, X.; JIN, R.; LI, D. Preparation and characterization of nanocomposite films containing starch and cellulose nanofibers. **Industrial Crops and Products**, v. 123, n. March, p. 654–660, 2018.
- LI, W.; GUO, R.; LAN, Y.; ZHANG, Y.; XUE, W.; ZHANG, Y. Preparation and properties of cellulose nanocrystals reinforced collagen composite films. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 102, n. 4, p. 1131–1139, 2014.
- LI, X.; QIU, C.; JI, N.; SUN, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Mechanical, barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 155–162, 2015.
- LIMA, A. J. M. DE; IWAKIRI, S.; LOMELÍ-RAMÍREZ, M. G. Study of the Interaction of Portland Cement and Pinus Wood for Composites using Bragg Sensors in Optical Fibers. **BioResources**, v. 10, n. 4, p. 6690–6704, 2015.
- LIU, H.; LIANG, R.; ANTONIOU, J.; LIU, F.; SHOEMAKER, C. F.; LI, Y.; ZHONG, F. The effect of high moisture heat-acid treatment on the structure and digestion property of normal maize starch. **Food Chemistry**, v. 159, p. 222–229, 2014.
- LIU, X.; WANG, Y.; YU, L.; TONG, Z.; CHEN, L.; LIU, H.; LI, X. Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions. **Starch/Staerke**, v. 65, n. 1–2, p. 48–60, 2013.
- LLANOS, J. H. R.; TADINI, C. C. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on cassava starch or chitosan, reinforced with montmorillonite or bamboo nanofibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, n. PartA, p. 371–382, 2018.
- LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; MEDINA-JARAMILLO, C.; PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; GOYANES, S. Cassava starch films containing rosemary nanoparticles produced by solvent displacement method. **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 26–34, 2017.
- LOREVICE, M. V.; DE MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. Nanocompósito de polpa de mamão e nanopartículas de quitosana para aplicação em embalagens. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 931–936, 2014.
- LU, G. W.; GAO, P. **Emulsions and Microemulsions for Topical and Transdermal Drug Delivery**.
- MA, B.; QIN, A.; LI, X.; ZHAO, X.; HE, C. Structure and properties of chitin whisker reinforced chitosan membranes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 64, p. 341–346, 2014.
- MACHADO, B. A. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, v. 42, n. 11, p. 2085–2091, 2012.
- MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; DA SILVA, J. B.; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.;

PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275–1282, 2014.

MADEIRA, N. R.; BOTREL, N. Xanthosoma riedelianum starch for use in the food industry. **Horticultura Brasileira**, v. 136, n. 3, p. 409–409, 2020.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. **Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films** *Carbohydrate Polymers*, 2004.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010a.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010b.

MALUCELLI, L. C.; LACERDA, L. G.; DA CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNÁNDEZ, D. E. R.; DEMIATE, I. M.; OLIVEIRA, C. S.; SCHNITZLER, E. Porous waxy maize starch: Thermal, structural and viscographic properties of modified granules obtained by enzyme treatment. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 1, p. 528–532, 2015.

MANGARAJ, S.; YADAV, A.; BAL, L. M.; DASH, S. K.; MAHANTI, N. K. Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review. **Journal of Packaging Technology and Research**, v. 3, n. 1, p. 77–96, 2019.

MANOEL, A. F.; CLARO, P. I. C.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M.; MANTOVANI, G. L. Thermoplastic waxy starch films processed by extrusion and pressing: Effect of glycerol and water concentration. **Materials Research**, v. 20, p. 353–357, 2017.

MARTINEZ-PARDO, I.; SHANKS, R. A.; ADHIKARI, B.; ADHIKARI, R. Thermoplastic starch-nanohybrid films with polyhedral oligomeric silsesquioxane. **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 170–177, 2017.

MARTINS, M. M. M.; SOUZA, D. C. DE; BOTREL, N.; RESENDE, L. V.; PEREIRA, J. Xanthosoma riedelianum starch for use in the food industry. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 55, 2020.

MBOUGUENG, P. D.; TENIN, D.; SCHER, J.; TCHIÉGANG, C. Influence of acetylation on physicochemical, functional and thermal properties of potato and cassava starches. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 2, p. 320–326, 2012.

MELO, P. T. S.; AOUADA, F. A.; DE MOURA, M. R. Production of nanocomposite films of pectin based on cocoa puree with potential use as packaging for food. **Química Nova**, v. 40, n. 3, p. 247–251, 2017.

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

MINAKAWA, A. F. K.; FARIA-TISCHER, P. C. S.; MALI, S. Simple ultrasound method to obtain starch micro- and nanoparticles from cassava, corn and yam starches. **Food Chemistry**, v. 283, n. May 2018, p. 11–18, 2019.

MIRANDA, A. L. D. S.; MARQUES, D. R. P.; PASSOS, L. P.; OLIVEIRA, I. R. N. DE. Effect of packaging type and storage time on physico-chemical qualities of minimally processed carrots. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 6, p. 0807–0812, 2017.

MIRANDA, J. A. T.; DE CARVALHO, L. M. J.; VIEIRA, A. C. DE M.; DE CASTRO, I. M. Scanning electron microscopy and crystallinity of starches granules from cowpea, black and carioca beans in raw and cooked forms. **Food Science and Technology (Brazil)**, v. 39, p. 718–724, 2019.

MOLAVI, H.; RAZAVI, S. M. A.; FARHOOSH, R. Impact of hydrothermal modifications on the physicochemical, morphology, crystallinity, pasting and thermal properties of acorn starch. **Food Chemistry**, v. 245, n. October 2017, p. 385–393, 2018.

NAFCHI, A. M.; ALIAS, A. K. Mechanical, barrier, physicochemical, and heat seal properties of starch films filled with nanoparticles. **Journal of Nano Research**, v. 25, p. 90–100, 2013.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the Relationship Between Water-saturated State and Crystallinity by the Diffraction Method for Moistened Potato Starch. **Starch - Stärke**, v. 35, n. 12, p. 407–410, 1983.

NASCIMENTO, P.; MARIM, R.; CARVALHO, G.; MALI, S. Nanocellulose produced from rice hulls and its effect on the properties of biodegradable starch films. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 167–174, 2016.

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.

NOURI, L.; NAFCHI, A. M. Antibacterial, mechanical, and barrier properties of sago starch film incorporated with betel leaves extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 66, p. 254–259, 2014.

OKAHISA, Y.; YOSHIDA, A.; MIYAGUCHI, S.; YANO, H. Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 11–12, p. 1958–1961, 2009.

OLIVEIRA DE MORAES, J.; SCHEIBE, A. S.; AUGUSTO, B.; CARCIOFI, M.; LAURINDO, J. B. Conductive drying of starch-fiber films prepared by tape casting: Drying rates and film properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 356–366, 2015.

OTHMAN, S. H.; OTHMAN, N. F. L.; SHAPI'I, R. A.; ARIFFIN, S. H.; YUNOS, K. F. Corn Starch/Chitosan Nanoparticles/Thymol Packaging Applications. **Polymers**, v. 13, n. 390, 2021.

PACHECO, N.; NAAL-EK, M. G.; AYORA-TALAVERA, T.; SHIRAI, K.; ROMÁN-GUERRERO, A.; FABELA-MORÓN, M. F.; CUEVAS-BERNARDINO, J. C. Effect of bio-chemical chitosan and gallic acid into rheology and physicochemical properties of ternary edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p. 149–158, 2019.

PAGNO, C. H.; COSTA, T. M. H.; DE MENEZES, E. W.; BENVENUTTI, E. V.; HERTZ, P. F.; MATTE, C. R.; TOSATI, J. V.; MONTEIRO, A. R.; RIOS, A. O.; FLÔRES, S. H. Development of active biofilms of quinoa (*Chenopodium quinoa* W.) starch containing gold nanoparticles and evaluation of antimicrobial activity. **Food Chemistry**, v. 173, p. 755–762, 2015.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. DO A.; MENEGALLI, F. C. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 154–167, 2017.

PÉREZ, E.; SEGOVIA, X.; TAPIA, M. S.; SCHROEDER, M. Native and cross-linked modified *Dioscorea trifida* (cush-cush yam) starches as bio-matrices for edible films. **Journal of Cellular Plastics**, v. 48, n. 6, p. 545–556, 2012.

PIAZZOLLA, F.; PATI, S.; AMODIO, M. L.; COLELLI, G. Effect of harvest time on table grape quality during on-vine storage. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, n. 1, p. 131–139, 2016.

PINEDA-GÓMEZ, P.; ANGEL-GIL, N. C.; VALENCIA-MUÑOZ, C.; ROSALES-RIVERA, A.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, M. E. Thermal degradation of starch sources: Green banana, potato, cassava, and corn - Kinetic study by non-isothermal procedures. **Starch/Staerke**, v. 66, n. 7–8, p. 691–699, 2014.

PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; MEDINA-JARAMILLO, C.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; GOYANES, S. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 488–495, 2017.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1629–1652, 2013.

RÍOS-SOBERANIS, C. R.; ESTRADA-LEÓN, R. J.; MOO-HUCHIN, V. M.; CABRERA-SIERRA, MARÍA JOSÉ CERVANTES-UC, J.; MANUEL; BELLO-PÉREZ, L. A.; PÉREZ-PACHECO, E. Utilization of ramon seeds (*Brosimum alicastrum*

swarts) as a new source material for thermoplastic starch production. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 47, p. 1–9, 2016.

ROCHA, G. O.; FARIAS, M. G.; CARVALHO, C. W. P. DE; ASCHERI, J. L. R.; GALDEANO, M. C. Biodegradable Composite Films Based on Cassava Starch and Soy Protein. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 587–595, 2014.

ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 1671–1677, 2004.

ROMPOTHI, O.; PRADIPASENA, P.; TANANUWONG, K.; SOMWANGTHANAROJ, A.; JANJARASSKUL, T. Development of non-water soluble, ductile mung bean starch based edible film with oxygen barrier and heat sealability. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 748–756, 2017.

SABERI, B.; GOLDING, J. B.; MARQUES, J. R.; PRISTIJO, 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, n. July 2017, p. 9–20, 2018.

SALABERRIA, A. M.; DIAZ, R. H.; LABIDI, J.; FERNANDES, S. C. M. Role of chitin nanocrystals and nanofibers on physical, mechanical and functional properties in thermoplastic starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 46, p. 93–102, 2015.

SALABERRIA, A. M.; LABIDI, J.; FERNANDES, S. C. M. Chitin nanocrystals and nanofibers as nano-sized fillers into thermoplastic starch-based biocomposites processed by melt-mixing. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 356–364, 2014.

SANYANG, M. L.; SAPUAN, S. M. Development of expert system for biobased polymer material selection: food packaging application. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 10, p. 6445–6454, 2015.

ŠÁRKA, E.; DVOŘÁČEK, V. Waxy starch as a perspective raw material (a review). **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 402–409, 2017a.

ŠÁRKA, E.; DVOŘÁČEK, V. New processing and applications of waxy starch (a review). **Journal of Food Engineering**, v. 206, p. 77–87, 2017b.

SCHÖNHERR, H.; HAIN, N.; WALCZYK, W.; WESNER, D.; DRUZHININ, S. I. Surface nanobubbles studied by atomic force microscopy techniques: Facts, fiction, and open questions. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 55, n. 8, p. 0–10, 2016.

SEO, T. R.; KIM, J. Y.; LIM, S. T. Preparation and characterization of crystalline complexes between amylose and C18 fatty acids. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 889–897, 2015.

SHAIKH, F.; ALI, T. M.; MUSTAFA, G.; HASNAIN, A. Comparative study on effects

of citric and lactic acid treatment on morphological, functional, resistant starch fraction and glycemic index of corn and sorghum starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 314–327, 2019.

SHANKAR, S.; RHIM, J. W. Preparation of nanocellulose from micro-crystalline cellulose: The effect on the performance and properties of agar-based composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 18–26, 2016.

SHARMA, I.; SINHMAR, A.; THORY, R.; SANDHU, K. S.; KAUR, M.; NAIN, V.; PATHERA, A. K.; CHAVAN, P. Synthesis and characterization of nano starch-based composite films from kidney bean (*Phaseolus vulgaris*). **Journal of Food Science and Technology**, v. 58, n. 6, p. 2178–2185, 2021.

SILVA-WEISS, A.; BIFANI, V.; IHL, M.; SOBRAL, P. J. A.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Structural properties of films and rheology of film-forming solutions based on chitosan and chitosan-starch blend enriched with murta leaf extract. **Food Hydrocolloids**, v. 31, n. 2, p. 458–466, 2013.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Applications of Lignocellulosic Fibers in Polymer Chemistry and in Composites. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

SIMKOVA, D.; LACHMAN, J.; HAMOUZ, K.; VOKAL, B. Effect of cultivar, location and year on total starch, amylose, phosphorus content and starch grain size of high starch potato cultivars for food and industrial processing. **Food Chemistry**, v. 141, n. 4, p. 3872–3880, 2013.

SOUZA, D. C.; SILVA, R. DE J.; GUERRA, T. S.; E SILVA, L. F. L.; RESENDE, L. V.; PEREIRA, J. Characterization of arrowroot starch in different agronomic managements. **Revista Ceres**, v. 66, n. 5, p. 323–332, 2019.

SUBRAMANIAN, R.; KONONOV, A.; KANG, T.; PALTAKARI, J.; PAULAPURO, H. Structure and properties of some natural cellulosic fibrils. **BioResources**, v. 3, n. 1, p. 192–203, 2008.

SUKHIJA, S.; SINGH, S.; RIAR, C. S. Physical, Mechanical, Morphological, and Barrier Properties of Elephant Foot Yam Starch, Whey Protein Concentrate and psyllium Husk Based Composite Biodegradable Films. **Polymer Composites**, v. 39, p. E407–E415, 2018.

SUWANPRATEEP, S.; KUMSAPAYA, C.; SAYAN, P. Structure and Thermal Properties of Rice Starch-based Film Blended with Mesocarp Cellulose Fiber. **Materials Today: Proceedings**, v. 17, p. 2039–2047, 2019.

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**, 2020.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch - Composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 151–165, 2004.

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.

TORALES, E. P.; HEID, D. M.; ABRÃO, M. S.; ZÁRATE, N. A. H.; VIEIRA, M. DO C.; SANTOS, C. C.; ARAN, H. D. V. R. Agroecoeconomic production of *Xanthosoma mafaffa* Schott under different size of seedlings and poultry manure bases. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 42, n. 3, p. 51–60, 2019.

TRAVALINI, A. P.; LAMSAL, B.; MAGALHÃES, W. L. E.; DEMIATE, I. M. Cassava starch films reinforced with lignocellulose nanofibers from cassava bagasse. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1151–1161, 2019.

TSANAKTSIS, V.; VOUVOUDI, E.; PAPAGEORGIOU, G. Z.; PAPAGEORGIOU, D. G.; CHRISSAFIS, K.; BIKIARIS, D. N. Thermal degradation kinetics and decomposition mechanism of polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and low molecular weight aliphatic diols. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 369–378, 2015.

UETANI, K.; YANO, H. Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 2, p. 348–353, 2011.

VALENÇA, S. L.; GRIZA, S.; DE OLIVEIRA, V. G.; SUSSUCHI, E. M.; DE CUNHA, F. G. C. Evaluation of the mechanical behavior of epoxy composite reinforced with Kevlar plain fabric and glass/Kevlar hybrid fabric. **Composites Part B: Engineering**, v. 70, p. 1–8, 2015.

VAMADEVAN, V.; BERTOFT, E. **Structure-function relationships of starch components** Starch/Staerke, 2015a.

VAMADEVAN, V.; BERTOFT, E. Structure-function relationships of starch components. **Starch**, v. 67, p. 55–68, 2015b.

VANIER, N. L.; DE OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; EL HALAL, S. L. M.; VILLANOVA, F. A.; ZAVAREZE, E. DA R.; DIAS, A. R. G.; BASSINELLO, P. Z. Characteristics of starch from different bean genotypes and its effect on biodegradable films. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, n. 3, p. 1207–1214, 2019.

VERSINO, F.; GARCÍA, M. A. Cassava (*Manihot esculenta*) starch films reinforced with natural fibrous filler. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 305–314, 2014.

VIDAL, A. C. F.; HORA, A. B. DA. Celulose de fibra longa: uma oportunidade para a indústria brasileira? **BNDES Setorial**, v. 39, p. 281–342, 2014.

VIKMAN, M.; VARTIAINEN, J.; TSITKO, I.; KORHONEN, P. Biodegradability and Compostability of Nanofibrillar Cellulose-Based Products. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, n. 2, p. 206–215, 2015.

WANG, H.; LIU, Y.; CHEN, L.; LI, X.; WANG, J.; XIE, F. Insights into the multi-scale structure and digestibility of heat-moisture treated rice starch. **Food Chemistry**, v.

242, n. March 2017, p. 323–329, 2018.

WANG, L.; LIU, X.; WANG, J. Structural properties of chemically modified Chinese yam starches and their films. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 6, p. 1239–1250, 2017.

WANG, S.; COPELAND, L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: A review. **Food and Function**, v. 4, n. 11, p. 1564–1580, 2013.

XIA, H.; LI, Y.; GAO, Q. Preparation and properties of RS4 citrate sweet potato starch by heat-moisture treatment. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 172–178, 2016.

XU, M.; SALEH, A. S. M.; GONG, B.; LI, B.; JING, L.; GOU, M.; JIANG, H.; LI, W. The effect of repeated versus continuous annealing on structural, physicochemical, and digestive properties of potato starch. **Food Research International**, v. 111, p. 324–333, 2018.

YUE, Y.; HAN, J.; HAN, G.; AITA, G. M.; WU, Q. Cellulose fibers isolated from energycane bagasse using alkaline and sodium chlorite treatments: Structural, chemical and thermal properties. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 355–363, 2015.

ZANUNCIO, A. J. V.; COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B.; CARNEIRO, A. DE C. O.; VITAL, B. R. Chemical composition of eucalipt wood with different levels of thinning. **Ciencia Florestal**, v. 23, n. 4, p. 755–760, 2013.

ZAVAREZE, E. D. R.; DIAS, A. R. G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 317–328, 2011.

ZHANG, R.; WANG, X.; CHENG, M. Preparation and characterization of potato starch film with various size of Nano-SiO₂. **Polymers**, v. 10, n. 10, p. 9–12, 2018.

ZHANG, S.; ZHAO, H. Preparation and properties of zein–rutin composite nanoparticle/corn starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 169, p. 385–392, 2017.

ZHOU, D.; MA, Z.; YIN, X.; HU, X.; BOYE, J. I. Structural characteristics and physicochemical properties of field pea starch modified by physical, enzymatic, and acid treatments. **Food Hydrocolloids**, v. 93, n. February, p. 386–394, 2019.