UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

NATÁLIA DI LORETO CAMPOS

**Produção e caracterização de filmes biodegradáveis ativos de
amido de semente de jaca**

Pirassununga

2017

NATÁLIA DI LORETO CAMPOS

**Produção e caracterização de filmes biodegradáveis ativos de
amido de semente de jaca**

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências do programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais voltados à agroindústria.

Orientadora: Prof^a Dr^a Izabel Cristina Freitas Moraes

Pirassununga

2017

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

dD536p di Loreto Campos, Natália
Produção e caracterização de filmes biodegradáveis
ativos de amido de semente de jaca / Natália di
Loreto Campos ; orientador Izabel Cristina Freitas
Moraes. -- Pirassununga, 2017.
92 f.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade
de Zootecnia e Engenharia de Alimentos,
Universidade de São Paulo.

1. Biopolímero. 2. Filme ativo. 3. Antioxidante.
4. Tocoferol. 5. Amido. I. Freitas Moraes, Izabel
Cristina, orient. II. Título.

NATÁLIA DI LORETO CAMPOS

**Produção e caracterização de filmes biodegradáveis ativos de amido de
semente de jaca**

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências do programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 21 de setembro de 2017.

Banca Examinadora

Profª Drª Cynthia Ditchfield

Instituição: Universidade de São Paulo – USP/FZEA

Profª Drª Kátia Nicolau Matsui

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Profª Drª Mariza Pires de Melo

Instituição: Universidade de São Paulo – USP/FZEA

Pirassununga, ____ de _____ de 20 ____.

**Aos meus pais, Cristiane e Oscar, à
minha irmã, Marina, e ao meu
namorado Caiê.
Com todo o meu amor.**

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora professora Izabel Cristina Freitas Moraes, primeiramente por ter aceitado esta parceria e, desde então, ter me apoiado incansavelmente na pesquisa, nas discussões, tirando minhas dúvidas e apontando os pontos a serem melhorados. Meu muito obrigada também à professora Cynthia Ditchfield, por todo apoio e incentivo no período em que estive no mestrado.

Aos técnicos de laboratório Camila Molina, Rodrigo Lourenço, Leonardo e Ana Mônica.

A todas as pessoas envolvidas no projeto, as pós doutorandas Gisele Makishi e Débora e os estagiários Max Willian Gatti, Emily Santos Amorim, Adriana Ferreira e Marina Fiorini, que participaram ativamente de todas as atividades do projeto e foram fundamentais na realização deste trabalho.

Aos companheiros de laboratório da França, que também se mostraram belíssimos amigos e companheiros de viagens, Tiara Gomes, Samira Nassar, German Ayala Valencia, Camila Cazado e Julia Campopiano. Aos companheiros de laboratório da FZEA Carla Luciano, Lía Velásquez Castillo e Santiago.

À toda a minha família, pelo amor e compreensão que sempre me deram. Em especial, agradeço aos meus pais, Cristiane e Oscar, por sempre me apoiarem, me dando liberdade para fazer minhas próprias escolhas e trilhar meus próprios caminhos de acertos e vitórias e sempre me estendendo a mão nos tombos e erros. À minha irmã, Marina, pela amizade e carinho.

Ao meu namorado, Caiê, a pessoa que sem dúvida tem passado mais tempo ao meu lado nos últimos dois anos, muito obrigada pela paciência, amor, carinho e dedicação, fatores imprescindíveis para a conclusão deste projeto.

À Capes, pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

“Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil – e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos”.

(Albert Einstein)

RESUMO

CAMPOS, N. L. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis ativos de amido de semente de jaca**. 2017. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017.

O uso indiscriminado dos plásticos tem gerado graves problemas ambientais de acúmulo de material na natureza, poluição das águas, além de ser proveniente do petróleo, um recurso não renovável. Isso tem causado preocupação e, portanto, os cientistas e indústrias vêm buscando alternativas ao uso desses materiais, como por exemplo o emprego de materiais naturais e/ou biodegradáveis e o aproveitamento de subprodutos desperdiçados. O amido é um polímero natural que tem aspectos que o tornam promissor, como sua biodegradabilidade, baixo custo e disponibilidade. Para prolongar a vida útil dos alimentos, investigou-se o amido como matéria prima para a produção de filmes biodegradáveis e revestimentos comestíveis ativos. Além de atuar como barreira a gases e como proteção mecânica, as embalagens também podem carrear substâncias ativas como antioxidantes, antimicrobianos, entre outros. Foi estudado o efeito da incorporação de (0,3; 0,5 e 1,0) g de α -tocoferol/100 g de dispersão filmogênica nas propriedades morfológicas, mecânicas, ópticas, de superfície, de barreira ao vapor d'água e à luz UV/Visível e antioxidantes dos filmes de amido de semente de jaca. A adição de α -tocoferol aumentou a resistência à tração e o módulo de elasticidade nos filmes com até 0,5% de α -tocoferol. Também aumentou a barreira ao vapor d'água, possivelmente devido à natureza hidrofóbica do α -tocoferol e ao efeito de tortuosidade causado por ele na matriz polimérica, embora a solubilidade em água não tenha diferido significativamente entre os filmes. O α -tocoferol proporcionou aumento na barreira contra a luz UV, especialmente nos comprimentos de onda entre (200 e 310) nm. A opacidade e o parâmetro de cor b^* aumentaram significativamente, o que significa que a incorporação de α -tocoferol tornou os filmes mais opacos e amarelados. A hidrofobicidade da superfície aumentou significativamente ($p < 0,05$) com adição de α -tocoferol, principalmente no filme com 0,5% de α -

tocoferol. A capacidade antioxidante aumentou significativamente com adição de até 0,5% de α -tocoferol. O filme controle (sem α -tocoferol) não apresentou capacidade antioxidante. Concluiu-se que o material de amido de semente de jaca incorporado de α -tocoferol tem potencial para ser usado como revestimento ativo para alimentos com alto teor de gordura. Entre as formulações produzidas, a de 0,5% de α -tocoferol foi a melhor, porque apresentou atividade antioxidante tão boa quanto o filme 1,0% de α -tocoferol e propriedades mais interessantes, como a microestrutural, mecânica, óptica e de superfície.

Palavras-chave: Biopolímero, Filme ativo; Antioxidante; Tocoferol; Amido.

ABSTRACT

CAMPOS, N. L. **Production and characterization of jackfruit seed starch biodegradable active films**. 2017. 94 f. M. Sc. Thesis – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017.

Indiscriminate use of plastics has been generating environmental problems, like accumulation of materials, water pollution, as well as depleting a non-renewable resource (crude oil). This has been causing concern, therefore scientists and industries are seeking alternatives for these materials, for example, the employment of natural and/or biodegradable materials and the reuse of wasted byproducts. Starch is a natural polymer with many promising aspects, like its biodegradability, low cost and availability. Aiming at prolonging shelf-life of food products, starch has been investigated as a feedstock for development of edible active films and coatings. Besides acting as a barrier against gases and as mechanical protection, packages also may carry active substances (antioxidants, antimicrobials, etc.). The effects of the incorporation of (0.3; 0.5 and 1.0) g α -tocopherol/100 g filmogenic dispersion on the morphological, mechanical, optical, surface, water vapor permeability, barrier to UV/Visible light and antioxidant properties of jackfruit seed starch films were studied. Addition of α -tocopherol increased the tensile strength and the elastic modulus up to 0.5%. It also increased the water vapor barrier, possibly due to α -tocopherol's hydrophobic nature and because it caused a tortuosity effect in the polymer matrix, although the film solubility was not significantly affected. α -tocopherol improved the UV light barrier, especially in the wavelengths between (200 and 310) nm. The opacity and the color parameter b^* increased significantly, which means that films with α -tocopherol became more opaque and yellowish. Surface hydrophobicity increased with the incorporation of α -tocopherol, especially for the 0.5% α -tocopherol film. The antioxidant activity increased significantly up to 0.5% α -tocopherol. The film without α -tocopherol presented no antioxidant capacity. Therefore, jackfruit seed starch films incorporated with α -tocopherol have potential to be used as edible active coatings for high fat content foods. Between the formulations produced, the one with 0.5% of α -tocopherol was the best,

because it presented an antioxidant activity similar to the film with 1.0% of α -tocopherol and superior characteristics, like microstructural, mechanical, optical and surface properties.

Keywords: Biopolymer; Active film; Antioxidant property; Tocopherol; Starch.

Lista de Figuras

Figura 1 - Amilose (ligações α -D-(1,4)) e celulose (ligações β -D-(1,4)).	22
Figura 2 - Esquema da amilopectina com um ponto de ramificação na posição α -1,6.	23
Figura 3 - Modelo de "cluster" da amilopectina.	24
Figura 4 - Arranjos celulares das amiloses de tipos A e B.	25
Figura 5 - A) modelo de "cluster" da amilopectina; B) organização das regiões amorfas e cristalinas da estrutura, gerando camadas concêntricas que formam anéis visíveis em microscópio; C) orientação das moléculas de amilopectina em seção transversal de um grânulo; D) estrutura de dupla hélice dando origem ao grau extenso de cristalinidade em grãos.	26
Figura 6 - Modelo molecular representando o complexo amilose-lipídeo, com a parte alifática do lipídeo se estabelecendo dentro da cavidade hidrofóbica da hélice simples de amilose.	27
Figura 7 - Jacas maduras coletadas no campus Fernando Costa, em /Pirassununga-SP, no ano de 2016.	29
Figura 8 - Sementes das jacas coletadas no campus Fernando Costa, em /Pirassununga-SP, no ano de 2016.	30
Figura 9 - Representação química de um tocoferol e de um tocotrienol.	37
Figura 10 - Processo de auto oxidação.	40
Figura 11 - Efeito da estabilização do radical fenoxil	42
Figura 12 - Evolução da porcentagem de DPPH• residual em função do tempo para uma concentração variável em antioxidante no meio reacional (C1<C2<C3<C4<C5).	43
Figura 13 - Porcentagem de DPPH• residual em função da concentração de antioxidante (AH).	44
Figura 14 - Difratoograma de Raios-X mostrando o método de cálculo do índice de cristalinidade.	48
Figura 15 – Curva Força x Elongação de um teste de tração hipotético.	52
Figura 16 - Padrões de cor CIELab.	53
Figura 17 - Aspecto visual de filmes biodegradáveis a base de amido de semente de jaca adicionado do α -tocoferol nas concentrações 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 (g bioativo/100 g dispersão filmogênica).	57

Figura 18- Padrões de difração em raios-X dos filmes de amido de semente de jaca, sem (CONTROLE) e com adição de α -tocoferol (α -TC) em diferentes concentrações (0,3; 0,5 e 1,0 g/100 g de dispersão filmogênica).....	58
Figura 19 - Imagens das superfícies dos filmes de amido de semente de jaca: (a) CONTROLE e com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC) (b) 0,3% α -TC, (c) 0,5% α -TC e (d) 1,0% α -TC, feitas em MEV.....	60
Figura 20 - Imagens de cortes transversais da superfície dos filmes de amido de semente de jaca: (a) CONTROLE e com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC) (b) 0,3% α -TC, (c) 0,5% α -TC e (d) 1,0% α -TC, feitas em MEV.....	61
Figura 21 - Imagens tridimensionais da topografia da superfície dos filmes de amido de semente de jaca: (a) CONTROLE e com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC) (b) 0,3% de α -TC, (c) 0,5% de α -TC e (d) 1,0% de α -TC, feitas em MFA.	63
Figura 22 - Imagens da superfície dos filmes de amido de semente de jaca: (a) CONTROLE e com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC), (b) 0,3% de α -TC, (c) 0,5% de α -TC e (d) 1,0% de α -TC, feitas em MFA.....	63
Figura 23 - Imagens dos filmes de amido de semente de jaca: (a) CONTROLE e com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC) (b) 0,3% de α -TC, (c) 0,5% de α -TC e (d) 1,0% de α -TC, feitas em MFA, indicando as diferentes fases do material.	64
Figura 24 – Ângulo de contato entre a gota e a superfície do filme.....	66
Figura 25 - Coloração dos filmes de amido de semente de jaca: (a) CONTROLE e com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC) (b) 0,3% de α -TC, (c) 0,5% de α -TC e (d) 1,0% de α -TC, obtidas pelo site EasyRGB Match Color Data.....	77
Figura 26 - Transmitância da luz UV/visível através dos filmes de amido de semente de jaca com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC)	78
Figura 27 - Valores de EC_{50} (μ g filme/mL solução DPPH*) dos extratos de filmes diluídos em etanol 50% e em etanol 95%.....	81

Lista de Tabelas

Tabela 1: Grupos substituintes do tocoferol e do tocotrienol.....	37
Tabela 2: Amostragem para análise de atividade antioxidante DPPH'.....	55
Tabela 3: Cristalinidade (%) dos filmes, sem e com adição de α -TC.....	59
Tabela 4: Rugosidade média quadrática (Rq) e rugosidade média (Ra) dos filmes de amido de semente de jaca.....	64
Tabela 5: Valores para o ângulo de contato (água) dos filmes de amido adicionados de α -tocoferol em diferentes concentrações medidos em t = 0s.....	66
Tabela 6: Valores para umidade e solubilidade para os filmes de amido adicionados de α -tocoferol em diferentes concentrações.....	68
Tabela 7: Valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA) e espessura dos filmes de amido adicionados de α -tocoferol em diferentes concentrações.....	70
Tabela 8: Valores da tensão máxima (TM), elongação na ruptura (ER) e módulo de elasticidade (ME) dos filmes de amido de semente de jaca adicionados de α -tocoferol em diferentes concentrações.....	73
Tabela 9: Valores para os parâmetros de cor L*, a* e b* (CIELab), diferença total de cor (ΔE^*) e opacidade dos filmes de amido de semente de jaca adicionados de α -tocoferol em diferentes concentrações.....	76
Tabela 10: Porcentagem de transmitância dos filmes de amido de semente de jaca com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC) em quatro comprimentos de onda.....	79

Lista de abreviaturas e siglas

ER: Elongação na ruptura

α -TC: α -tocoferol

μ m: micrômetro

ANOVA: Análise de variância

ASTM: *American Society for Testing of Materials*

b.s.: Base seca

CEN: *European Committee for Standardization*

DP: Desvio padrão

DPPH: 2,2-difenil-1-picrilhidrazil

ISO: *International Standards Organization*

ME: Módulo de elasticidade ou módulo de Young

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MFA: Microscopia de força atômica

nm: nanômetro

PVA: Permeabilidade ao vapor d'água

R^2 : Coeficiente de correlação

TR: Tensão na ruptura

UV: Ultravioleta

Vis: Visível

Sumário

1. Introdução.....	16
2. Objetivos.....	18
3. Revisão bibliográfica.....	18
3.1 Polímeros biodegradáveis.....	18
3.2 Amido.....	21
3.2.1 Cristalinidade do amido.....	24
3.2.2 Amido de semente de jaca.....	29
3.3 Filme de amido.....	31
3.4 Embalagem ativa.....	33
3.5 α -tocoferol.....	36
3.6 Oxidação e antioxidantes.....	38
3.7 Análise antioxidante pelo método espectrométrico DPPH [•]	43
4. Metodologia.....	45
4.1 Materiais.....	45
4.2 Extração do amido de sementes de jaca.....	45
4.3 Composição centesimal.....	46
4.4 Produção de filmes.....	46
4.5 Difractometria de Raios-X (DRX).....	47
4.6 Microestrutura.....	48
4.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
4.6.2 Microscopia de Força Atômica (MFA).....	49
4.7 Determinação do ângulo de contato (hidrofobicidade).....	49
4.8 Umidade e Solubilidade.....	50
4.9 Permeabilidade ao Vapor d'Água (PVA).....	51
4.10 Propriedades mecânicas (Tração).....	51
4.11 Cor e Opacidade.....	53
4.12 Propriedade de barreira à luz UV/Visível.....	54
4.13 Atividade antioxidante pela captura do radical DPPH [•]	54
4.14 Análise estatística.....	56

5. Resultados e Discussão.....	56
5.1 Produção dos filmes.....	56
5.2 Difractometria de Raios-X.....	57
5.3 Microestrutura.....	60
5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
5.3.2 Microscopia de Força Atômica (MFA).....	62
5.4 Determinação do ângulo de contato (hidrofobicidade).....	65
5.5 Umidade e Solubilidade.....	68
5.6 Permeabilidade ao vapor d'água (PVA).....	69
5.7 Propriedades mecânicas (Tração).....	72
5.8 Cor e Opacidade	76
5.9 Propriedades de barreira à luz UV/Visível.....	78
5.10 Atividade antioxidante pela captura do radical DPPH [•]	80
6. Conclusão.....	82
Referências bibliográficas.....	84

1. Introdução

As embalagens plásticas foram revolucionárias, uma vez que trouxeram praticidade ao mundo contemporâneo, no qual a velocidade nas ações cotidianas é uma característica marcante. O plástico rígido confere a proteção mecânica necessária ao transporte de diversos produtos e os filmes plásticos flexíveis protegem o alimento do meio externo, de seus possíveis contaminantes e de gases/luz, aumentando assim a sua vida de prateleira. Os plásticos, assim popularmente chamados, são polímeros sintéticos, ou seja, são polímeros produzidos artificialmente e geralmente são provenientes do petróleo. Eles foram desenvolvidos no século XX. Durante sua produção, o plástico é maleável e moldável, o que permite transformá-lo em objetos de quaisquer formatos. Todas estas vantagens resultaram na produção em larga escala e menor custo deste tipo de material, tornando-o assim um dos materiais mais empregados no mundo. No entanto, os resíduos gerados pelos plásticos levam até quatro séculos para se degradarem e o acúmulo destes materiais na natureza já vem causando sérios problemas ambientais. Além disso, o petróleo, sua matéria prima principal, é um recurso finito, ou seja, não renovável.

A preocupação com o meio ambiente vem crescendo e a sociedade tem feito esforços visando o uso mais apropriado dos recursos, por exemplo o emprego de materiais naturais e/ou biodegradáveis e o reuso de subprodutos desperdiçados. Portanto, biomassas e materiais orgânicos são bons candidatos a substitutos de materiais sintéticos e provenientes do petróleo. Pesquisadores e indústrias têm se interessado cada vez mais por materiais naturais, como polímeros naturais (por exemplo: amido, celulose e lignina) ou sintetizados a partir de um material natural (por exemplo: poli (ácido láctico) e policaprolactona).

O amido é um dos polímeros naturais que vêm sendo foco de estudos de materiais biodegradáveis e comestíveis para embalagens alimentícias, por sua abundância, baixo custo e propriedade de formar filme. As principais fontes de amido são cereais, grãos e vegetais, sendo o milho, a batata, a banana, o arroz e a mandioca algumas das suas fontes convencionais.

A semente de jaca é considerada uma fonte não convencional de amido, além de ser um resíduo muitas vezes não aproveitado. A jaca é uma fruta comum

no Brasil e em outros países tropicais e se desenvolve espontaneamente em regiões quentes, como a costa tropical e a região amazônica. Em geral, sua polpa é consumida em sucos, pratos típicos, *in natura* e até mesmo vem sendo matéria prima alternativa à carne em pratos veganos. Suas sementes são ricas em amido e em geral são descartadas. Sendo assim, o aproveitamento do amido da semente da jaca configura-se na valorização deste resíduo, aumentando a viabilidade deste tipo de cultura.

Entre as diversas funções das embalagens alimentícias, a proteção contra a degradação é uma das mais importantes. Particularmente, a degradação química oxidativa é um dos principais motivos para a perda de qualidade nutricional e sensorial de alimentos gordurosos. A oxidação lipídica é chamada também de rancidez oxidativa e se caracteriza pela alteração da cor, sabor, odor e textura do alimento, normalmente levando à rejeição do produto pelos consumidores, além da perda de qualidade nutricional. A necessidade e o desejo dos consumidores e das indústrias em evitar este tipo de problema levou ao desenvolvimento de embalagens ativas, que podem conter substâncias bioativas em sua formulação, as quais são liberadas no alimento. Embalagens ativas antioxidantes têm a capacidade de aumentar a vida de prateleira dos alimentos sem a necessidade da adição de antioxidantes diretamente na formulação dos alimentos ou permitindo diminuir o teor dos antioxidantes adicionados.

Antioxidantes são compostos capazes de desacelerar ou inibir a oxidação de diferentes maneiras, como pela interrupção da propagação das reações em cadeia de radicais, quelação dos metais de transição, desativação de espécies oxigenadas reativas, inibição da atividade enzimática de peroxidação e diminuição da pressão de oxigênio (BERSET, 2006). O uso de antioxidantes em produtos alimentícios tornou-se comum com a industrialização. No entanto, alguns antioxidantes sintéticos possuem potenciais efeitos adversos sobre a saúde humana, aumentando a preferência dos consumidores por antioxidantes naturais (EÇA; SARTORI; MENEGALLI, 2014).

Neste sentido, o tocoferol é um poderoso antioxidante natural. Encontrado na vitamina E, é um composto lipofílico com conhecida propriedade antioxidante, além de ser reconhecido como seguro para o consumo humano (VERMEIREN et al., 1999). Diversos estudos têm utilizado o tocoferol como antioxidante em embalagens ativas (CARVALHO, 2013; DIAS, 2012; DIAS et al., 2014; MOTTA,

2012) e em produtos alimentícios (BRAVI et al., 2007; CHEONG; TAN; NYAM, 2016; LIU et al., 2010).

No presente estudo, foi desenvolvido um filme ativo de amido de semente de jaca, adicionado de α -tocoferol como antioxidante, em diferentes concentrações. Suas propriedades foram investigadas e encontram-se devidamente relatadas neste manuscrito, com a intenção de contribuir para o entendimento das características desse material visando sua aplicação na área de alimentos.

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo geral produzir um material ativo a base de amido extraído de semente de jaca com adição do antioxidante α -tocoferol. O material produzido poderá ser aplicado como embalagem alimentícia ou como revestimento, portanto deve ter as vantagens de ser biodegradável, comestível e ter atividade antioxidante, agindo ativamente no alimento com o qual estiver em contato.

Os objetivos específicos do projeto foram:

- Avaliar a estrutura do filme, por meio das análises de difração de raios-X e de microscopias eletrônica de varredura e de força atômica;
- Avaliar se a incorporação de α -tocoferol à matriz influi na propriedade de barreira do polímero (permeabilidade ao vapor de água e barreira à radiação ultravioleta e visível (UV/Vis));
- Estudar as propriedades de superfície do material, avaliando sua hidrofobicidade e rugosidade;
- Determinar a atividade antioxidante do filme por meio do método de análise de poder anti radicalar DPPH*.

3. Revisão bibliográfica

3.1 Polímeros biodegradáveis

A produção mundial de plásticos sofreu um crescimento exponencial nas últimas décadas, passando de 204 a 299 milhões de toneladas de 2002 a 2013.

Entre todas as aplicações às quais os plásticos se destinam, as embalagens representam uma fatia considerável, tendo significado 39,6% de toda sua produção, em 2013 na Europa (PLASTICSEUROPE, 2015). Os plásticos comuns são polímeros sintetizados a partir de fontes petrolíferas, não renováveis e podem levar até cerca de quatro séculos para se degradarem no meio ambiente. São seis os tipos de plásticos mais utilizados: o politereftalato de etileno (PET), o polietileno de alta densidade (PEAD), o policloreto de vinila (PVC), o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS). A versatilidade destes plásticos e sua boa performance permitem as mais diversas aplicações, que vão desde filmes plásticos para embalar alimentos no supermercado até robustas peças de aeronaves.

Durante os anos 1970, o aumento do preço do petróleo estimulou a busca pela substituição dos plásticos comuns – produzidos a partir de fontes petrolíferas – pelos polímeros biodegradáveis – provenientes de outras fontes. Atualmente, problemas com a poluição exacerbada e o alto valor pago pelos aterros sanitários, que se tornam cada vez menos disponíveis, têm trazido novamente o interesse pelos materiais biodegradáveis (MOHANTY; MISRA; HINRICHSSEN, 2000). Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em quatro grupos, segundo sua origem:

- Polímeros naturais renováveis, ou seja, polímeros presentes na natureza, como o amido e a celulose;
- Polímeros sintetizados a partir de matérias primas naturais, como é o caso do poli (ácido láctico) (PLA), sintetizado a partir de ácido láctico;
- Polímeros sintetizados por microrganismos, como o polihidroxialcanoato (PHA);
- Polímeros sintéticos, convencionalmente e quimicamente sintetizados a partir de produtos do petróleo, como a policaprolactona (PCL) (SHAH et al., 2015).

A biodegradação é um processo natural em que matérias orgânicas são convertidas em compostos mais simples, como o CO₂ e H₂O, mineralizadas e redistribuídas no meio ambiente por meio de ciclos elementares, como o do carbono, do nitrogênio e do enxofre. De acordo com Albertsson e Karlsson (1994

apud KAITH et al., 2011)¹, a biodegradação é definida como um evento que ocorre pela ação de enzimas e/ou decomposição química associada a organismos vivos (bactéria, fungos etc.) e seus produtos de secreção. Por definição, a biodegradação ocorre quando os microrganismos têm o papel central no processo, no entanto, é importante considerar também reações abióticas envolvendo fatores químicos (oxidação e hidrólise), físicos (fotodegradação e termodegradação) e ambientais, que podem atuar sinergicamente com os microrganismos e alterar a estrutura do polímero antes, durante ou ao invés da biodegradação (CHANDRA; RUSTGI, 1998; KAITH et al., 2011; MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000).

Embora ainda não tenha sido estabelecida uma definição global para polímeros biodegradáveis, todas as definições existentes correlacionam a degradabilidade de um material com um ambiente de descarte específico e com um método de teste que simule este ambiente por um período de tempo que determine sua classificação. Os requisitos básicos para um material ser declarado biodegradável são:

- A completa biodegradabilidade do material, medida por testes respirométricos, estabelecidos por organizações internacionais como *American Society for Testing of Materials (ASTM)*, *International Standards Organization (ISO)* e *European Committee for Standardization (CEN)*, em um determinado período de tempo compatível com a tecnologia de compostagem (alguns meses);
- A reação de compostagem não deve ter efeito adverso e, em particular, não deve ter efeito tóxico nos organismos terrestres e aquáticos;
- A desintegração do material durante a fase de fermentação; e
- O controle dos resultados de escala laboratorial em escala piloto de plantas de compostagem (BASTIOLI, 1994; MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000).

O maior desafio na substituição de plásticos convencionais por polímeros biodegradáveis é reproduzi-los com desempenho e preço comparáveis aos plásticos. O alto valor é um problema que pode ser superado com a

¹ ALBERTSSON, A. C; KARLSSON, S. **Chemistry and technology of biodegradable polymers**. Blackie: Glasgow, 1994.

popularização do uso e da industrialização destes materiais, já que é ligado ao baixo volume de produção e não ao valor da matéria prima em si. Portanto, a dificuldade em reproduzir polímeros com propriedades satisfatórias pelo tempo mínimo de armazenamento e uso, porém de modo que sejam suscetíveis à degradação microbiana e ambiental após o descarte e sem qualquer impacto ambiental adverso é real e deve ser levada em consideração nas pesquisas e estudos (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002; MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000).

O interesse na inovação deste tipo de material vem principalmente da motivação em se preservar materiais fósseis, na redução do descarte de materiais, na completa degradabilidade biológica e compostabilidade no ciclo natural, na proteção do clima pela redução de CO₂ liberado, assim como nas possibilidades de aproveitamento de resíduos da agricultura ou agroindústria. Os materiais que são completamente provenientes de recursos renováveis são chamados materiais “verdes” (LÖRCKS, 1998; MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000).

Embora alguns polímeros sintetizados a partir de materiais alternativos ao petróleo já venham sendo produzidos e aplicados comercialmente, como o PLA (ácido polilático), o PHA (polihidroxialcanoato), o PCL (policaprolactona) e o PEA (polietileno adipato), os polímeros provenientes de agro recursos são os mais visados pelos pesquisadores, principalmente os polissacarídeos (SOUZA et al., 2013). Entre estes, o amido se mostra como uma alternativa promissora para aplicação em materiais para revestimentos e embalagens alimentícias, pois satisfaz aos principais aspectos buscados nestas matérias primas, como a disponibilidade, o valor baixo, o alto rendimento na sua extração, a biodegradabilidade e a biocompatibilidade (SHAH et al., 2015), além do interesse em aproveitar subprodutos da agroindústria, que muitas vezes são descartados na natureza ou utilizados em aplicações de baixo valor agregado.

3.2 Amido

O amido é um polissacarídeo encontrado em abundância na natureza e que atua como reserva energética de vegetais, como raízes, frutos, tubérculos e sementes, podendo-se destacar a batata, a mandioca, o trigo, o feijão e o arroz

como fontes ricas em amido. O amido se apresenta em grânulos de diversas formas, como esferas, elipsoides, polígonos ou túbulos irregulares (ZOBEL, 1988). Os grânulos são insolúveis em água fria e podem apresentar dimensões variando de (1 a 100) μm (RAIGOND; EZEKIEL; RAIGOND, 2015; SHAH et al., 2015).

A estrutura molecular do amido é composta por cadeias de dois polissacarídeos: a **amilose**, uma estrutura essencialmente linear ou escassamente ramificada, e a **amilopectina**, uma estrutura ramificada. Ambos são polímeros formados pela repetição do mesmo monômero, a glicopirranose, dando origem a cadeias de comprimento de (500 a 2000) unidades de monômero. A relação entre a amilose e a amilopectina varia de acordo com a origem botânica do amido e é um dos fatores que caracteriza as suas propriedades físico-químicas.

A amilose é composta por unidades de glicopirranose unidas pelas ligações $\alpha\text{-D-(1,4)}$, o que confere à molécula uma estrutura helicoidal. A formação molecular da amilose e da celulose são semelhantes, ambos são polímeros formados pela união de moléculas de glicopirranose (glicose), como se pode ver na Figura 1. Diferentemente da amilose, na celulose as moléculas se unem pela ligação $\beta\text{-D-(1,4)}$, resultando numa rotação de 180° sobre o eixo molecular relativo ao resíduo anterior, e o resultado disto é uma fita lisa (ZOBEL, 1988).

Figura 1 - Amilose (ligações $\alpha\text{-D-(1,4)}$) e celulose (ligações $\beta\text{-D-(1,4)}$).

Fonte: Adaptado de ZOBEL, H. F. Molecules to granules: A comprehensive starch review. *Starch/Stärke*, v. 40, n. 2, p. 44–50, 1988.

A amilose constitui aproximadamente de (15 a 30)% do amido na maioria dos casos, mas pode apresentar valores tão altos quanto (50 a 80)% em amidos com alto teor de amilose ou tão baixos quanto 5% ou menos em amidos cerosos. Possui grau de polimerização de até 6.000 e massa molar de 10^5 a 10^6 g/mol (BULÉON et al., 1998; LIU, 2005; SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006).

A amilopectina constitui aproximadamente de (70 a 85)% do amido e é composta por moléculas de glicopirranose unidas pelas ligações α -D-(1-4) e α -D-(1-6), formando uma estrutura altamente ramificada. Sua massa molecular varia de 10^7 a 10^9 g/mol e seu grau de polimerização chega a 2 milhões, fazendo com que ela seja uma das maiores moléculas encontradas na natureza. A Figura 2 mostra a cadeia de moléculas de glicopirranose unidas pela ligação α -D-(1-4) e o ponto de ramificação na ligação α -D-(1-6). Tipicamente, têm-se comprimentos de cadeia de (20 a 25) unidades de glicopirranose entre os pontos de ramificação da amilopectina (BULÉON et al., 1998; SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006).

Figura 2 - Esquema da amilopectina com um ponto de ramificação na posição α -1,6.

Fonte: ZOBEL, H. F. Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. **Starch/Stärke**, v. 40, n. 2, p. 44–50, 1988.

Sua estrutura é geralmente descrita por um modelo de “cluster” (Figura 3). Neste modelo, cadeias curtas (A) (grau de polimerização de 12 a 16), capazes de formar duplas hélices, se arranjam em “clusters”. Estes “clusters” compreendem de (80 a 90)% das cadeias e são ligadas em cadeias mais longas (B), que formam os outros (10 a 20)% das cadeias. A maior parte das cadeias B se estende em dois (grau de polimerização de aproximadamente 40) ou três

“clusters” (grau de polimerização de aproximadamente 70), embora algumas se estendam em mais “clusters” (grau de polimerização de aproximadamente 110). As cadeias B, por sua vez, se ligam a uma única cadeia C, que carrega o grupo redutor (Φ) (SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006; ZOBEL, 1988).

Figura 3 - Modelo de "cluster" da amilopectina.

Fonte: Adaptado de VAN SOEST, J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15, n. 6, p. 208-213, 1997.

3.2.1 Cristalinidade do amido

O amido é biossintetizado em grânulos semicristalinos com variados tipos polimórficos e graus de cristalinidade. Devido à dificuldade em interpretar os padrões de difração do pó de amido nativo por causa de sua baixa cristalinidade e da complexidade da estrutura molecular, muitos modelos estruturais do amido foram estabelecidos a partir da amilose recristalizada. As diferentes conformações da amilose e da amilopectina que podem estar presentes no estado cristalino ou amorfo estão descritos na literatura (BULÉON et al., 1998).

Estudos baseados em difração de raios-X em fibras de amilose orientadas mostram a presença de padrões cristalinos de amilose dos tipos A e B (Figura 4). Os elementos estruturais do tipo B são duplas hélices, empacotadas de modo antiparalelo e hexagonal. O canal central rodeado por seis duplas hélices é preenchido com água (36 moléculas de H_2O /célula). O tipo A é muito similar ao tipo B, o que os diferencia é que o canal central do tipo A é ocupado por outra dupla hélice, fazendo com que o empacotamento seja ainda mais próximo. Desta

forma, no tipo A somente oito moléculas de água por célula são inseridas entre as duplas hélices (BULÉON et al., 1998; LIU, 2005; SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006).

Figura 4 - Arranjos celulares das amiloses de tipos A e B.

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

Como já explicado anteriormente, a amilopectina organiza-se numa estrutura de “clusters” (Figura 5A), que formam um padrão radial (Figura 5C) com camadas concêntricas que se alternam em regiões cristalinas e amorfas (Figura 5B). A amilopectina tem uma estrutura linear que, assim como a amilose, forma estruturas helicoidais duplas (Figura 5D), estabilizadas por ligações de hidrogênio. Esta parte linear da amilopectina é responsável pelas regiões cristalinas dos grânulos, enquanto a parte de ramificação da amilopectina e a amilose são responsáveis pelas regiões amorfas (SOUZA; ANDRADE, 2000; VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997).

Figura 5 - A) modelo de "cluster" da amilopectina; B) organização das regiões amorfas e cristalinas da estrutura, gerando camadas concêntricas que formam anéis visíveis em microscópio; C) orientação das moléculas de amilopectina em seção transversal de um grânulo; D) estrutura de dupla hélice dando origem ao grau extenso de cristalinidade em grãos.

Fonte: Adaptado de SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Resistant starch – A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, p. 1-17, 2006.

De acordo com as análises de cristalinidade em difração de raios-X, em geral tem-se aproximadamente 70% da massa do grânulo de amido nativo amorfa e 30% cristalina. Evidentemente, a região amorfa é composta principalmente de amilose e a região cristalina consiste primariamente de amilopectina (SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006).

Os grânulos de amido podem ser classificados de acordo com seus padrões de cristalinidade. Os padrões relacionados a duplas hélices descritos na literatura são:

- Tipo A: tem moléculas de amilopectina com comprimentos de cadeia de (23 a 29) unidades de glicopirranose. As ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila das cadeias e moléculas de amilopectina resultam na formação de estruturas helicoidais de dupla hélice externas. Entre estas micelas, cadeias lineares de porções de amilose são empacotadas formando ligações de hidrogênio com cadeias lineares externas de amilopectina. Este padrão é comum em cereais.

- Tipo B: esta estrutura consiste em amilopectina com comprimento de cadeia de (30 a 44) unidades de glicopirranose com moléculas de água espalhadas entre as cadeias. Este padrão de cristalinidade é usual em tubérculos, batata crua, banana e cereais com amido rico em amilose.
- Tipo C: feita de amilopectinas com cadeias medindo de (26 a 29) moléculas de glicopirranose, esta estrutura é uma forma combinada entre os tipos A e B. É comum em leguminosas (PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009; SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006).

Os padrões de cristalinidade dos tipos A, B e C apresentam formatos idênticos de dupla hélice, porém já foram relatados padrões relacionados a hélice simples de amilose, chamados tipos V_H, V_A e E_H, atribuídos a complexos de amilose com lipídeo, iodo ou álcoois. Ocorre na cocrystalização da hélice simples de amilose com um destes compostos citados. A Figura 6 mostra um modelo molecular representando um complexo amilose-lipídeo, com a parte alifática do ácido graxo dentro da hélice simples de amilose e o grupo polar do lado de fora, sendo muito grande para ser incluída (BULÉON et al., 1998).

Figura 6 - Modelo molecular representando o complexo amilose-lipídeo, com a parte alifática do lipídeo se estabelecendo dentro da cavidade hidrofóbica da hélice simples de amilose.

Fonte: Adaptado de BULÉON, A. et al. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85-112, 1998.

No processo de formação de filme de amido, ocorre a gelatinização do mesmo e as estruturas cristalinas tendem a se desorganizar, tornando o material amorfo. Porém, no filme de amido, podem haver estruturas cristalinas residuais, se o processo de gelatinização não for suficiente para desarranjar os cristais, ou se as estruturas forem recristalizadas durante o processo de envelhecimento do material (retrogradação do amido). Na retrogradação, tanto a amilose quanto a amilopectina se reassociam em estruturas mais ordenadas. Em filmes de amido com glicerol, ambas amilose e amilopectina se organizam em estruturas do tipo B, independentemente do padrão cristalino do amido nativo. A taxa de cristalização depende do teor de amilose presente, da fonte botânica do amido e das condições de estocagem. No envelhecimento do material, a quantidade de plastificante também influencia a taxa de cristalização (VAN SOEST et al., 1996; VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997).

No caso do processamento por extrusão, pode haver cristalinidade induzida, causada pela rápida recristalização das estruturas de hélice simples da amilose durante o resfriamento após o processamento. Neste caso, três tipos de padrões de cristalinidade foram observados: tipos V_H , V_A e E_H . Essas estruturas de cristal possuem padrões de difração de raios X característicos, devido a diferenças na rede cristalina e na hidratação. O tipo V_H é hidratado e seu pico se manifesta em $2\theta \sim 19,5^\circ$, o tipo V_A é anidro e seu pico se manifesta em $2\theta \sim 20,7^\circ$ e o tipo E_H ocorre em baixa umidade e temperaturas de processamento acima de 180°C e seu pico se manifesta em $2\theta \sim 18,2^\circ$. Portanto, a formação de hélices simples depende principalmente dos parâmetros de processamento, do teor de amilose e da presença de aditivos. Durante o processamento por extrusão, um aumento na energia mecânica, que está relacionada com a velocidade da rosca da extrusora (taxa de rotação das roscas), ou o tempo de processamento, provoca um aumento na cristalinidade de hélices simples. A presença de lisofosfolípidos e de agentes formadores de complexos induz a cristalização da amilose. Os agentes formadores de complexos, como o isopropanol, mostram uma forte interação com o amido e são incorporados nos cristais de amilose. A quantidade de amilose cristalizada é proporcional ao teor de amilose, e em materiais de amido ceroso, que contêm

pouca ou nenhuma amilose, não se observa cristalinidade do tipo hélice simples (VAN SOEST et al., 1996; VAN SOEST; Vliegenthart, 1997).

3.2.2 Amido de semente de jaca

A jaca (*Artocarpus heterophyllus*) é o fruto da jaqueira, árvore da família *Moraceae* popularmente cultivada em regiões tropicais, como Brasil, Tailândia, Indonésia, Índia, Filipinas e Malásia (CHOWDHURY; RAMAN; MIAN, 1997). A jaqueira se prolifera espontaneamente em regiões quentes e é muito cultivada na região amazônica e na costa tropical do Brasil, do Pará ao Rio de Janeiro (SOUZA et al., 2009).

A jaca madura contém bulbos de polpa amarelada e aroma forte e sementes marrons, encobertos por uma casca grossa (Figura 7). A polpa é rica em carboidratos, vitaminas do complexo B e minerais e pode ser consumida fresca ou processada, como compotas, geleias, sucos etc.

Figura 7 - Jacas maduras coletadas no campus Fernando Costa, em /Pirassununga-SP, no ano de 2016.

Fonte: própria autoria.

As sementes de jaca (Figura 8) medem de (2 a 4) cm de comprimento e cada fruta contém de (100 a 500) sementes, totalizando de (8 a 15)% do peso do fruto. Elas apresentam altos teores de proteínas e carboidratos como o amido.

Podem ser cozidas e consumidas como petiscos, mas muitas vezes são descartadas. As sementes têm em sua composição aproximadamente 24% (b.s.) de amido (LUCIANO, 2016) e têm vida de prateleira curta, portanto uma forma de aproveitar melhor este subproduto é extraíndo-se o amido ou produzindo uma farinha de amido de semente de jaca, que são produtos com alto valor agregado e vida de prateleira mais longa. O rendimento da extração do amido de semente de jaca relatado na literatura é de aproximadamente entre (11 e 26)% (LUCIANO, 2016; LUBIS et al., 2017; RENGSTUTTHI; CHAROENREIN, 2011; KITTIPONGPATANA; KITTIPONGPATANA, 2011).

Figura 8 - Sementes das jacas coletadas no campus Fernando Costa, em Pirassununga-SP, no ano de 2016.

Fonte: própria autoria.

As propriedades físico-químicas do amido de sementes de jaca de diversas regiões e espécies já foram investigadas e reportadas na literatura. Kittipongpatana e Kittipongpatana (2011) e Phrukwiwattanakul; Wichienchotand e Sirivongpaisal (2014) estudaram propriedades físico-químicas do amido nativo e modificado da semente de jaca da variedade Thong Prasert. Seus resultados mostraram a possibilidade de modificação química do amido para melhoria das propriedades. Madruga et al. (2014) investigaram as propriedades físico-químicas e morfológicas do amido presente nas sementes das variedades de jaca mole e dura, provenientes do Brasil. Segundo Madruga et al. (2014), os amidos extraídos das sementes de ambas as variedades mole e dura tiveram alto teor de pureza (92,8 e 94,5%, respectivamente) e sua composição química qualifica este tipo de amido como de alta qualidade, devido ao baixo teor de

proteínas, lipídeos e cinzas. Luciano (2016) estudou o efeito de diferentes solventes na extração do amido de semente de jaca sobre as suas propriedades físico-químicas e reológicas. A extração aquosa resultou em amido com maior índice de cristalinidade, mas em relação à pureza do amido, a extração alcalina foi mais eficaz. Dutta et al. (2011) modificaram o amido de semente de jaca adquirida na Índia e compararam suas propriedades em relação aos métodos de hidrólise na etapa de modificação do amido. Os autores concluíram que o amido de semente de jaca modificado tem potencial aplicação em indústrias têxteis ou de papel e em confeitarias, principalmente para produção de doces de goma, devido a mudanças na viscosidade. Recentemente, Zhang et al. (2016) investigaram as propriedades microestruturais das variedades Malásia 1, Malásia 5, Malásia 6, Malásia 11 e XingLongBenDi, da China, que se mostraram de ótima qualidade, por seu alto teor de pureza (~ 99% de amido). Os amidos provenientes das sementes de todas as variedades estudadas nos trabalhos citados apresentaram cristalinidade do tipo A e teor de amilose entre 21 e 38%.

Segundo relatório de *Asia-Pacific Association of Agricultural Research Institutions* – APAARI (2012), os maiores produtores de jaca do mundo são a Índia, Bangladesh, Tailândia, Indonésia e Nepal, e juntos estes países produzem cerca de 3 milhões de toneladas de jaca por ano. Considerando que as sementes constituem 10% do peso da jaca e que o rendimento da extração do amido da semente é de 14%, têm-se 37.355 toneladas de amido provenientes desta fonte, por ano. Entre outras aplicações, este amido pode ser usado na fabricação de coberturas de alimentos ou filmes para embalagens.

3.3 Filme de amido

O filme de amido pode ser produzido por extrusão, *tape-casting* ou por *casting*. No caso deste último, o amido é gelatinizado com excesso de água em temperaturas acima de 60°C. Este processo destrói a estrutura granular semicristalina do amido por meio do rompimento das ligações de hidrogênio, dando origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa (LIU, 2005; SOUZA; ANDRADE, 2000; VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997).

O processo de *casting*, uma técnica comum para produção de filmes em escala laboratorial, resume-se nas etapas de solubilização do polímero em um

solvente (formação da solução filmogênica), aplicação da solução sobre um suporte e secagem do solvente por evaporação. Na obtenção da solução filmogênica de amido, este é solubilizado em água em temperaturas suficientemente altas para ocorrer sua gelatinização. Com isso, a amilose e a amilopectina se dispersam na solução aquosa e se reorganizam durante a secagem, formando uma matriz contínua que dá origem aos filmes. Fatores como a cristalinidade do filme, propriedades mecânicas e de barreira são influenciados pelas condições de secagem (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Os filmes de amido gelatinizado podem ser frágeis e quebradiços devido à formação de forças intermoleculares. A adição de plastificantes reduz essas forças entre as cadeias de amido, causando maior mobilidade entre elas, aumentando a flexibilidade do filme e diminuindo possíveis zonas quebradiças. Este efeito causado pelos plastificantes também é refletido em mudanças das propriedades térmicas. O aumento da mobilidade entre as cadeias poliméricas causa diminuição da temperatura de transição vítrea do material, ou seja, favorece a transição do seu estado vítreo, de maior rigidez, para o seu estado borrachento ou gomoso, de maior flexibilidade (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; SANTOS, 2015; VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997).

A escolha do(s) plastificante(s) é muito importante, pois ele não influencia somente nas propriedades mecânicas e térmicas do filme. Plastificantes hidrofílicos geralmente causam aumento da permeabilidade de vapor d'água e podem elevar também a permeabilidade aos gases em filmes hidrofílicos, pois o plastificante se liga às moléculas do polímero, levando à diminuição da sua densidade (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; MCHUGH; KROCHTA, 1994).

É necessário que os plastificantes sejam compatíveis com o biopolímero. Em geral, são adicionados entre (10 e 60)% (b.s.) de plastificante, dependendo da rigidez do material e das propriedades desejadas nos filmes. Dentre os plastificantes mais comuns, estão os polióis, mono-, di- e oligossacarídeos, lipídeos e derivados (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993). Segundo Mali, Grossmann, Yamashita (2010), em filmes de amido, os mais indicados são os

polióis, como por exemplo o glicerol e o sorbitol, pois são capazes de melhorar as propriedades mecânicas do amido.

Amidos de diversas fontes vegetais vêm sendo utilizados para desenvolvimento de filmes, podendo-se destacar os amidos provenientes de milho (GHASEMLOU et al., 2013; SOUZA; ANDRADE, 2000), mandioca (MORAES et al., 2013; PELISSARI et al., 2009; PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2016; REIS et al., 2015; ROCHA et al., 2014; SOUZA et al., 2012, 2013), batata (LOURDIN; BIZOT; COLONNA, 1997; MORENO; ATARÉS; CHIRALT, 2015; NISA et al., 2015), arroz (ASHWAR et al., 2015; BOURTOOM; CHINNAN, 2009; ROMANI; PRENTICE-HERNÁNDEZ; MARTINS, 2017) e trigo (BONILLA et al., 2013; JAYASEKARA et al., 2004).

A semente de jaca é uma fonte de amido considerada não convencional e apesar dos diversos estudos citados anteriormente sobre o amido da semente de jaca, encontram-se poucos trabalhos sobre aplicação deste tipo de amido em filmes de biopolímeros e materiais para embalagens e/ou revestimentos. Lubis et al. (2017) desenvolveram filmes de amido de semente de jaca e quitosana com sorbitol como plastificante e concluíram que o filme com amido:quitosana na relação 8:2 e 25% de sorbitol na composição teve o melhor desempenho mecânico. Retnowati; Ratnawati; Purbasari (2015) produziram filmes de amido de semente de jaca e de amido de semente de durião (*Durio zibethinus*) e glicerol como plastificante variando as concentrações dos dois tipos de amido. As propriedades mecânicas dos filmes produzidos por Retnowati; Ratnawati; Purbasari (2015) melhoraram conforme a proporção de amido de semente de jaca por amido de semente de durião aumentou. Segundo os autores, o bom desempenho mecânico dos filmes com grande quantidade de amido de semente de jaca deve-se ao alto teor de amilose presente neste tipo de amido.

3.4 Embalagem ativa

A embalagem ativa é um conceito inovador na área de embalagens alimentícias e pode ser definida como um tipo de embalagem que altera a sua própria condição com a finalidade de estender a vida de prateleira ou aumentar a segurança do alimento ou as suas propriedades sensoriais enquanto mantém a qualidade do alimento. Este conceito foi introduzido como resposta às

constantes mudanças das demandas dos consumidores e mercados. Estas mudanças englobam desde a preferência dos consumidores finais por alimentos frescos e pouco processados, mas que não abrem mão da conveniência e da praticidade, até novos esquemas de logística na entrega de produtos, novas práticas de distribuição, como por exemplo a centralização das atividades, novos mercados, como o mercado *online*, e a internacionalização dos mercados, que resultaram em aumento da distância percorrida pelos produtos na distribuição dos alimentos e consequentemente no aumento do tempo de estocagem de uma gama cada vez maior de produtos em diferentes temperaturas (DOBRUCKA; CIERPISZEWSKI, 2014; VERMEIREN et al., 1999).

Esta definição de embalagem ativa foi escolhida pelo projeto *European FAIR-project* CT 98-4170. Chamada também pelo nome “ACTIPAK”, o projeto apresentou recomendações que foram consideradas na elaboração de alterações à Diretiva 89/109/EEC, para materiais em contato com alimentos. Essas mudanças resultaram na adoção de um novo Regulamento (1935/2004/EC), que já inclui o uso de sistemas de embalagens ativas e inteligentes. Deste modo, os materiais de embalagens ativas ou inteligentes estão sujeitos a regulações de materiais que entrem em contato com alimentos, como os plásticos, metais e cerâmicas e, por vezes, podem estar sujeitos a regulações sobre aditivos alimentícios, rotulagem, meio ambiente, resíduos, atmosfera modificada, higiene de alimentos, segurança, controle de peso e volume (já que um absorvedor de gás ou liberador pode influenciar o volume do produto embalado) (JONG et al., 2005; VERMEIREN et al., 1999).

Geralmente, o termo “embalagem ativa” descreve qualquer sistema de embalagens que protege o alimento da contaminação ou da degradação criando uma barreira às condições externas enquanto interage com o ambiente interno para controlar a atmosfera dentro da embalagem. Sistemas de embalagens ativas tipicamente envolvem materiais de embalagens que contêm uma variedade de substâncias ativas que são incorporadas na formulação do material de embalagem. Estas substâncias melhoram a habilidade do material de embalagem estendendo a vida de prateleira do alimento contido dentro dela (ETTINGER, 2002, <http://www.packaginglaw.com/special-focus/active-and-intelligent-packaging-us-and-eu-perspective>, tradução nossa).

De acordo com a *European Union Guidance to the Commission Regulation* (EUGCR) No 450/2009 (EU, 2009), a embalagem ativa possui uma

função extra, além de oferecer proteção contra influências externas, seja absorvendo compostos químicos derivados do alimento e/ou do ambiente interno da embalagem (*headspace*) ou liberando substâncias no alimento ou no *headspace*, como antioxidantes, flavorizantes, antimicrobianos ou conservantes. Alguns dos conceitos mais importantes de embalagens ativas são de eliminadores de O₂ e de etileno, eliminadores e liberadores de CO₂, reguladores de umidade, embalagens antimicrobianas, liberadores de antioxidantes, liberadores de aromas ou adsorvedores de odores (VERMEIREN et al., 1999).

A intenção das embalagens ativas com eliminadores de O₂ é de prevenir o desenvolvimento de mofo e bolores, a oxidação lipídica e a formação de odores indesejáveis. Mesmo que as embalagens comuns possam ser feitas a vácuo ou com atmosfera modificada, estas técnicas não são capazes de retirar o oxigênio que possa adentrar a embalagem. Os sistemas de embalagens ativas antioxidantes podem ser classificados em dois grandes grupos, sendo eles de dispositivos independentes antioxidantes ou as próprias embalagens feitas de materiais antioxidantes. Os dispositivos independentes podem ser sachês, almofadas ou etiquetas que contêm eliminadores de oxigênio e são adicionadas a uma embalagem convencional (FANG et al., 2017).

Os materiais antioxidantes de embalagens por sua vez são incorporados às paredes da embalagem, absorvendo compostos indesejáveis que se acumulam no *headspace* ou liberando compostos antioxidantes no alimento ou no *headspace*. O processo de manufatura é selecionado levando-se em consideração o tipo de polímero e as características dos agentes antioxidantes. Se a atividade antioxidante do material é baseada em um processo de migração de compostos da embalagem para o alimento, então os compostos antioxidantes liberados devem ser permitidos como aditivos alimentares e devem respeitar as regulações apropriadas em termos da sua concentração máxima permitida (FANG et al., 2017).

O uso de agentes antioxidantes artificiais, como o hidroxitolueno butilado (BHT), tioéster e organofosfato, como aditivos em embalagens ativas é limitado à sua toxicidade como resultado da migração destes compostos para o produto alimentício (GÓMEZ-ESTACA et al., 2014). Sendo assim, uma tendência na indústria alimentícia é a redução do uso de aditivos sintéticos e sua substituição por aditivos naturais. Os antioxidantes naturais mais comuns são os tocoferóis,

os óleos essenciais e os extratos de ervas como alecrim, orégano e chá, que geralmente são reconhecidos como seguros pelo FDA (*Food and Drug Administration*) (FANG et al., 2017).

Estudos têm desenvolvido embalagens ativas antioxidantes e têm apresentado resultados satisfatórios. Nisa et al. (2015) desenvolveram filmes de amido de batata com três formulações diferentes: uma com adição do antioxidante sintético hidroxitolueno butilado (BHT), outra com adição do antioxidante natural extrato de chá verde e uma formulação controle, sem adição de antioxidantes. Eles reportaram que ambos os filmes adicionados de antioxidantes retardaram a oxidação lipídica de carne, controlaram a formação de metamioglobina, além de melhorarem as propriedades de barreira física e a gás e as propriedades mecânicas e térmicas quando comparados com a formulação controle.

Ashwar et al. (2015) produziram filmes de amido de arroz com dois tipos de antioxidantes: o ácido ascórbico e o BHT. A incorporação dos antioxidantes causou mudanças nas propriedades dos filmes. O BHT aumentou a resistência do filme à água. Ambos os antioxidantes alteraram as propriedades mecânicas dos filmes, aumentando o módulo elástico e diminuindo a capacidade de estiramento.

Moreno, Atarés e Chiralt (2015) desenvolveram filmes de amido de batata com propriedades ativas antioxidantes e antimicrobianas. As caracterizações realizadas foram das propriedades físicas, térmicas, ópticas, microestrutural, antimicrobiana e antioxidante.

3.5 α -tocoferol

O tocoferol é uma das substâncias presentes na vitamina E, descoberto por Evans e Bishop em 1922. A vitamina E abrange um grupo de substâncias lipofílicas, cuja principal atividade no corpo humano é agir como antioxidante contra os radicais livres. Este grupo é composto por quatro tocoferóis (α -, β -, γ - e δ -tocoferol) e quatro tocotrienóis (α -, β -, γ - e δ -tocotrienol), cujas estruturas apresentam um anel 6-cromanol (cabeça) e uma cadeia lateral de fitil (cauda). O tocoferol tem apenas ligações simples na cauda enquanto o tocotrienol tem

ligações simples e duplas. O que diferencia cada componente destes dois compostos é a quantidade e a posição de grupos metil presentes na cabeça (Figura 9 e Tabela 1) (PÉREZ-GÁLVEZ; MÍNGUEZ-MOSQUERA, 2007).

Figura 9 - Representação química de um tocoferol e de um tocotrienol.

Fonte: Adaptado de PÉREZ-GÁLVEZ, A.; MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I. Lipid-soluble vitamins: nutritional and functional aspects. In: HUI, Y. H. (Ed.). **Handbook of Food Products Manufacturing: Health, Meat, Milk, Poultry, Seafood, and Vegetables**. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, 2007.

Tabela 1: Grupos substituintes do tocoferol e do tocotrienol.

Grupos substituintes	Tocoferol	Tocotrienol
$R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$	α	α
$R_1 = R_3 = CH_3; R_2 = H$	β	β
$R_1 = H; R_2 = R_3 = CH_3$	γ	γ
$R_1 = R_2 = H; R_3 = CH_3$	δ	δ

Fonte: Adaptado de PÉREZ-GÁLVEZ, A.; MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I. Lipid-soluble vitamins: nutritional and functional aspects. In: HUI, Y. H. (Ed.). **Handbook of Food Products Manufacturing: Health, Meat, Milk, Poultry, Seafood, and Vegetables**. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, 2007.

Cada tocoferol e cada tocotrienol tem uma capacidade antioxidante diferente dependendo das suas características estruturais. O α -tocoferol é o mais abundante na natureza e é o que tem maior capacidade antioxidante (PÉREZ-GÁLVEZ; MÍNGUEZ-MOSQUERA, 2007).

Deve-se a atividade antioxidante dos tocoferóis à sua capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos, causando assim a interrupção na etapa de propagação da reação em cadeia, caracterizando o tocoferol como antioxidante primário (JAMSHIDIAN et al., 2012).

O α -tocoferol foi escolhido como aditivo neste trabalho por ser um composto natural com atividade antioxidante conhecida e previamente quantificada, dispensando investigação mais detalhada acerca deste assunto. Além disso, o α -tocoferol é hidrofóbico, compatível com alimentos gordurosos.

3.6 Oxidação e antioxidantes

A reação espontânea do oxigênio atmosférico com compostos orgânicos leva a alterações degradativas que reduzem o tempo de prateleira dos produtos. No caso dos alimentos, os lipídeos são os mais suscetíveis a sofrer esse tipo de degradação, chamada degradação oxidativa ou oxidação, que se dá por meio da perda de elétrons de uma substância para outra, um de cada vez ou em pares. A oxidação lipídica é definida como reação do oxigênio com uma substância e, portanto, neste texto este assunto será tratado baseando-se nesta definição (HUDSON, 1990; REBIÈRE, 2007).

A molécula de dioxigênio (O_2) possui dois elétrons com *spins* paralelos no último orbital $2p\pi^*$. Esta espécie, nomeada de oxigênio tripleto (3O_2), é estável. Trata-se da forma atmosférica do oxigênio. A forma tripleto apresenta reatividade limitada com as espécies biológicas. Por consequência, a reação desta espécie com um ácido graxo (RH) é pouco provável, levando-se em consideração o fato de que a energia de ativação necessária é de (146 a 272) kJ.mol^{-1} . No entanto, o oxigênio tripleto reage facilmente com metais de transição ou com espécies radicalares, produzindo radicais peroxilas ativos (HALLIWELL; GUTTERIDGET, 1984; REBIÈRE, 2007). Radicais, ou radicais livres, são átomos, moléculas ou íons que contenham um elétron de valência desemparelhado, aumentando a sua reatividade. Os radicais livres são usualmente sinalizados por um ponto ao lado do átomo, molécula ou íon (por exemplo, $OH^\bullet$).

A partir do oxigênio tripleto, pode ser gerado o oxigênio singlete (1O_2), forma excitada e ativa de curta duração de vida. O oxigênio singlete pode reagir

facilmente com as ligações insaturadas (ácidos graxos). Três mecanismos de oxidação dos ácidos graxos foram identificados: a **auto oxidação**, a **foto oxidação** (luz) e a **oxidação enzimática**. Em todos os casos, os ácidos graxos são degradados aos seus compostos intermediários, os hidroperóxidos (ROOH). A decomposição destes hidroperóxidos conduz aos compostos que são responsáveis pela formação de ranço, alterando a qualidade sensorial dos alimentos e participando da degradação dos compostos nutricionais, como as vitaminas e as proteínas (REBIÈRE, 2007). Este texto focará no primeiro mecanismo de oxidação, a auto oxidação.

A auto oxidação (Figura 10) ocorre em três etapas: a **iniciação**, a **propagação** e a **terminação**. A etapa de iniciação corresponde à formação dos primeiros radicais livres a partir da perda de um átomo de hidrogênio pelo lipídeo. De acordo com Hudson (1990), esta reação pode ocorrer de duas formas. A primeira delas é a reação direta entre um íon metálico catalisador e a molécula lipídica.

No entanto, a forma mais provável é pela reação de decomposição de hidroperóxidos, que são formados na etapa de propagação ou pela reação de um oxigênio singlete com uma molécula de lipídeo. O oxigênio tripleto é convertido em singlete quando um fotossensibilizador, como a clorofila, hematoporfirinas ou flavinas, incluindo a riboflavina, está presente. Os fotossensibilizadores absorvem a luz na região UV visível ou próxima, tornando-se eletronicamente excitados. Eles podem então transferir seu excesso de energia para uma molécula de oxigênio, que passa a ser singlete. O oxigênio singlete, por sua vez, reagirá com uma molécula lipídica, gerando um hidroperóxido:

Uma forma alternativa da reação de formação de hidroperóxidos a partir de ácidos graxos poli-insaturados é na presença da enzima lipoxigenase:

Figura 10 - Processo de auto oxidação.

Fonte: Adaptado de HUDSON, B. J. **Food Antioxidants**. 1 ed. Reading: Elsevier Applied Science, 1990.

Outros agentes que podem facilitar a etapa de iniciação da auto oxidação são:

- (1) a temperatura elevada, que favorece as reações endotérmicas e de elevadas barreiras energéticas, como a decomposição dos hidroperóxidos.

- (2) As radiações ionizantes, que podem conduzir à formação de radicais.
- (3) Os geradores químicos de radicais podem formar radicais se decompondo espontaneamente:

A decomposição dos hidroperóxidos resulta em radicais lipídicos, que são espécies altamente reativas e se propagam rapidamente, reagindo com o oxigênio atmosférico e com outras moléculas lipídicas.

Na etapa de propagação, a reação $R^* + {}^3O_2 \leftrightarrow ROO^*$ é a mais rápida, causando acúmulo do ROO^* . A etapa de terminação se dá pela combinação dos

radicais formados, que é um processo de baixa entalpia, mas limitada pela concentração de radicais (HUDSON, 1990).

Entre os compostos antioxidantes, há os primários, ou anti radicalares ou *chain-breaking*, que reagem diretamente com os radicais lipídicos convertendo-os em produtos estáveis, e os secundários, ou preventivos, que têm como alvo outros componentes químicos participantes das reações. Eles podem ser redutores de oxigênio, quelantes de metais ou desativadores de oxigênio singleto (HUDSON, 1990; REBIÈRE, 2007).

Os antioxidantes primários inibem a propagação da auto oxidação por meio de doação rápida de átomos de hidrogênio aos radicais lipídicos:

Uma molécula poderá agir como antioxidante primário se ela for capaz de doar um átomo de hidrogênio rapidamente ao radical lipídico. Para isso, a ligação A-H deve ser frágil, que é o caso de quando se tem um par de átomos de eletronegatividades suficientemente diferentes. Além disso, o radical derivado do antioxidante ($\text{A}^\bullet$) deve ser mais estável que o radical lipídico ou o radical $\text{A}^\bullet$ deve ser capaz de ser convertido em produtos não radicalares estáveis, como indicado:

Os antioxidantes mais eficazes são aqueles cujas energias de ligação do grupo doador de hidrogênio são mais fracas e cuja estabilidade do radical $\text{A}^\bullet$ é alta. É por isso que os compostos fenólicos, dos quais os tocoferóis fazem parte, e os polifenóis constituem a classe dos antioxidantes primários. A eficácia dos antioxidantes fenólicos é devido à estabilização dos radicais fenólicos causada pela deslocalização do elétron desemparelhado no ciclo aromático. Este fenômeno é chamado de mesomeria e está indicado na Figura 11.

Figura 11 - Efeito da estabilização do radical fenoxil

Fonte: REBIÈRE, L. **Synthèse de structures bifonctionnelles antioxydantes. Mésure des propriétés antioxydantes. Radiogreffage sur le polypropylène.** 2007. 257 f. Tese (doutorado em Química Orgânica) - Université de Versailles - Saint-Quentin-en-Yvelines, Versailles, 2007.

A molécula fenol por ela mesma não tem efeito antioxidante. No entanto, a presença dos grupamentos dos tipos hidróxi, metóxi ou alquila em posição orto ou para aumenta a densidade eletrônica do ciclo fenólico por efeito mesomérico e/ou indutivo e aumenta assim a sua reatividade.

O efeito retardante dado pelos antioxidantes primários é diretamente mensurável pela cinética de oxidação de um ácido graxo. O alongamento do tempo de meia-vida dos ácidos graxos é aumentado pela adição do antioxidante no meio. Mesmo que o radical $A^{\bullet}$ possua grande estabilidade, a probabilidade de uma iniciação de oxidação não pode ser negligenciada uma vez que, em altas concentrações, o antioxidante pode se tornar um pro-oxidante. Para isto, os radicais $A^{\bullet}$ não devem nem reagir nem gerar outros radicais, nem estar sujeitos à oxidação, o que resultaria em reações em cadeia. Em todo caso, a duração da proteção ao alimento é temporária, pois o antioxidante sob a forma ativa desaparece progressivamente do meio (REBIÈRE, 2007).

Os antioxidantes secundários agem por mecanismos indiretos. Podem-se citar, por exemplo, os compostos que reduzem os hidroperóxidos em alcoóis, como os tióis, ou os compostos quelantes dos metais promotores de oxidação, como o ferro ou o cobre, ou as substâncias que protegem dos raios ultravioletas (REBIÈRE, 2007).

Desta forma, a embalagem ativa age de duas formas a fim de se evitar a oxidação: (1) pela adição de compostos antioxidantes que agem quimicamente contra a oxidação e (2) evitando-se o contato do alimento com o oxigênio do ambiente.

3.7 Análise antioxidante pelo método espectrométrico DPPH•

Um dos métodos utilizados na literatura para medir a atividade antioxidante de compostos é o método DPPH•. A molécula de 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH•) é um radical estável e reage com o composto antioxidante roubando-lhes um átomo de hidrogênio, como indicado no esquema a seguir.

O DPPH• sob a forma oxidada apresenta uma coloração violeta e absorve a 515 nm, enquanto sua forma reduzida DPPH-H é de coloração amarela e não absorve neste comprimento de onda.

Assim, o composto a ser testado (AH) é posto em contato com a solução de DPPH• e a evolução da reação é seguida por medidas espectrométricas em 515 nm. A atividade anti radicalar de um composto de tipo AH é determinado a partir das curvas de decrescimento da absorbância do DPPH• residual em função do tempo (Figura 12).

Figura 12 - Evolução da porcentagem de DPPH• residual em função do tempo para uma concentração variável em antioxidante no meio reacional (C1<C2<C3<C4<C5).

Fonte: Adaptado de REBIÈRE, L. **Synthèse de structures bifonctionnelles antioxydantes. Mesure des propriétés antioxydantes. Radiogreffage sur le polypropylène.** 2007. 257 f.

O valor de % DPPH[•] residual da última medida em cada concentração é considerada para a construção de uma reta “%DPPH residual X Concentração”, em que uma equação é calculada por regressão linear (Figura 13).

Figura 13 - Porcentagem de DPPH[•] residual em função da concentração de antioxidante (AH).

Fonte: Adaptado de REBIÈRE, L. **Synthèse de structures bifonctionnelles antioxydantes. Mésure des propriétés antioxydantes. Radiogreffage sur le polypropylène.** 2007. 257 f. Tese (doutorado em Química Orgânica) - Université de Versailles - Saint-Quentin-en-Yvelines, Versailles, 2007.

De acordo com Rebière (2007), esta propriedade foi primeiramente explorada por Blois (1958), para o estudo de moléculas naturais antioxidantes. Desde então, vários cientistas exploraram outros pontos específicos do método DPPH[•].

Estudos realizados na década de 1980 começaram a aplicar o conceito de concentração eficaz, ou EC₅₀, que significa a concentração de antioxidante na qual a diminuição de absorbância atinge 50% (KURECHI; KIKUGAWA; KATO, 1980; YOSHIDA et al., 1989). O valor de EC₅₀ é dado pela concentração necessária para se atingir 50% de DPPH[•] residual, em determinado tempo arbitrário, como exemplificado na Figura 10. A atividade antioxidante é estimada por meio de um cálculo do poder anti radicalar do composto, dado pela Equação 1:

$$PAR = \frac{1}{EC_{50}} \quad (1)$$

4. Metodologia

4.1 Materiais

O amido usado nesse estudo foi extraído de sementes de jaca (*Artocarpus heterophyllus*). As frutas foram colhidas no Campus Fernando Costa - Pirassununga/ SP no ano de 2016. Os demais materiais utilizados para o desenvolvimento e obtenção dos filmes foram glicerol, sorbitol e polietileno glicol como agentes plastificantes (todos da marca Synth), água destilada e α -tocoferol (Sigma-Aldrich).

O reagente DPPH^{*} (1,1-difenil-2-picrilhidrazil), da Sigma-Aldrich (França), foi usado como radical livre na análise de atividade antioxidante. A amilose pura utilizada para a análise de teor de amilose também foi adquirida na Sigma-Aldrich. Todos os reagentes empregados foram de grau analítico.

4.2 Extração do amido de sementes de jaca

A extração do amido das sementes de jaca foi realizada de acordo com o método descrito por Luciano (2016). As sementes foram separadas da polpa dos frutos e lavadas em água corrente. Em seguida, foram descascadas e trituradas em liquidificador (Skymssen, Siemens Ltda) com solução de hidróxido de sódio 0,1 M na razão de 1:1. A suspensão passou então por uma série de peneiras de mesh 48, 80 e 100 (339, 177 e 149 μ m, respectivamente) para a separação das fibras, foi deixada em repouso na temperatura de 4 °C por 24 horas e foi centrifugada a 1700 g por 15 minutos (THERMO IEC-Centra CP8R). O sobrenadante foi descartado e o material sólido foi lavado com água destilada e álcool etílico absoluto. Após as lavagens, o amido foi seco em estufa com circulação de ar (MA 037 – TECNAL) a 30 °C por (12 a 16) horas, e triturado em almofariz até a formação de um pó, que foi peneirado na série de peneiras (mesh

48, 80 e 100). Mediu-se a umidade do produto final (11,4%), que se apresentou dentro da especificação de até 14% UR conforme a legislação (BRASIL, 1978). O amido obtido apresentou $(33,1 \pm 1,9)\%$ de amilose aparente e os conteúdos de lipídeos, proteínas e cinzas foram de $(0,31 \pm 0,09)\%$, $(0,95 \pm 0,10)\%$ e $(0,11 \pm 0,04)\%$, respectivamente.

4.3 Composição centesimal

A composição centesimal do amido (proteína bruta, fibras, cinzas) foi determinada de acordo com os métodos oficiais descritos em *Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists* (AACC, 1995). O teor de amilose aparente do amido de sementes de jaca foi determinado de acordo com o método de Morrison e Laignelet (1983), pela reação com iodo. Os resultados foram expressos em g/100 g de amostra seca e realizados em triplicatas.

4.4 Produção de filmes

Com a finalidade de se averiguar a melhor opção de plastificante para o desenvolvimento dos filmes de amido de semente de jaca, foram utilizados glicerol, sorbitol e polietileno glicol. A partir dos filmes produzidos, foi constatado que o sorbitol e o polietileno glicol não demonstraram compatibilidade adequada com esse amido, uma vez que os filmes apresentaram rachaduras, descontinuidade e encolhimento da matriz, já durante o seu processo de secagem. Dessa forma, optou-se pelo uso do glicerol como plastificante para o desenvolvimento dos filmes a base de amido de semente de jaca.

A primeira etapa desse trabalho consistiu em adequar as condições de elaboração das dispersões filmogênicas, assim como as concentrações de amido de semente de jaca e de plastificante glicerol que deveriam ser utilizadas.

Por meio de um delineamento composto central rotacional, com três pontos centrais e quatro axiais, considerando duas variáveis (a concentração de amido, variando de (1 a 5)% (g/ 100 g dispersão filmogênica) e a concentração de plastificante, variando de (1 a 30)% (g/ 100 g amido), obtendo como resposta as propriedades mecânicas de tensão na ruptura (TR) e deformação na ruptura

(DR), determinou-se que as concentrações de amido e de glicerol seriam, respectivamente, 4,4% (g/ 100 g dispersão filmogênica) e 25,6% (g/ 100 g amido). A partir desse resultado, iniciou-se o processo de incorporação do agente antioxidante, α -tocoferol, na matriz filmogênica.

O amido, o glicerol e o α -tocoferol, este último nas concentrações de (0,3; 0,5 e 1,0) g de bioativo/100 g de dispersão filmogênica foram dispersos em água destilada e mantidos sob agitação constante em banho-maria regulado a 90 °C. A temperatura da dispersão foi aferida com um termômetro e quando atingiu 85 °C, o tempo de 30 minutos começou a ser contado. A mistura foi então homogeneizada utilizando-se um Ultra-turrax (T-25 Digital, Ika, Alemanha) a 13.500 rpm por 5 minutos. A solução foi dispersa em placas de Petri descartáveis redondas (d = 12 cm) e seca em estufa com circulação de ar (MA 037 – TECNAL, Brasil) a 30 °C por até 16 horas para formação dos filmes. Filmes controle, sem adição de α -tocoferol, também foram produzidos. O binômio tempo-temperatura utilizados na secagem dos filmes foi determinado a partir de testes preliminares, que resultaram em bons resultados nesta condição. De acordo com estudo de Bruscatto et al. (2009), o α -tocoferol não sofre degradação significativa quando submetido à temperatura de 100 °C nas primeiras horas, portanto a temperatura utilizada na agitação da dispersão filmogênica não resultou em perda das propriedades antioxidantes do α -tocoferol.

Os filmes foram estocados por cinco ou sete dias, dependendo da análise, em dessecador com solução saturada de NaBr (58% UR) antes de serem caracterizados. A espessura dos filmes foi calculada como a média aritmética de dez medidas aleatórias sobre a área do filme, que foram determinadas com o auxílio de um micrômetro digital (resolução 0,001 mm, MITUTOYO IP65).

4.5 Difratometria de Raios-X (DRX)

Foi utilizado um difratômetro de Raios-X MiniFlex 600 (Rigaku Rotaflex), com ânodo de Cu, operando a temperatura ambiente com voltagem de 40 kV e corrente de 15 mA. A análise foi realizada a temperatura ambiente, com ângulo 2 θ de (5 a 50)° a uma velocidade de 2°/minuto. O perfil dos padrões de difração foi obtido utilizando-se o programa *Scion Image software*.

O índice de cristalinidade (IC) dos filmes foi estimado com base na metodologia apresentada por Rocha; Demiate; Franco (2008), por meio da Equação 2 para calcular a área da região cristalina (Figura 14):

$$IC(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (2)$$

Figura 14 - Difratograma de Raios-X mostrando o método de cálculo do índice de cristalinidade.

Fonte: ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 620-628, 2008.

4.6 Microestrutura

4.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura dos filmes foi analisada usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV, TM-3000, HITACHI). As amostras foram armazenadas em sílica gel sob vácuo por 12 horas e posteriormente fixadas em um suporte de alumínio com fita de carbono de dupla face. Para a análise do corte transversal, as amostras foram criofraturadas por imersão em nitrogênio líquido. As imagens da superfície foram realizadas com voltagem de 5 kV e

aumento de 100 vezes e as imagens dos cortes transversais, com voltagem de 15 kV e aumento de 500 vezes.

4.6.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A topografia da superfície dos filmes foi analisada por meio do equipamento Solver Next, da NT-MDT (Moscou, Rússia), com auxílio do *software* Nova Px 3.2.5. Os filmes foram previamente equilibrados em sílica por sete dias, cortados em pedaços de 1 cm² e colocadas no porta-amostra. Foi feita varredura das amostras numa área de 50 x 50 µm no lado “ar” dos filmes.

As varreduras foram feitas no modo semi-contato ou intermitente com velocidade de *scan* de 0,3 Hz, utilizando uma ponteira com frequência de ressonância 150 kHz e constante de força de 5 N/m. Foram feitas três varreduras de cada amostra e os dados foram transformados em imagens tridimensionais, de topo e de fases. As imagens foram feitas com resolução de 0,1 µm/pixel e utilizou-se o *software Image Analysis* 3.2.5 para tratamento das imagens e obtenção dos valores dos parâmetros de rugosidade, Ra (rugosidade média) e Rq (rugosidade média quadrática), seguindo o método ASME B46.1 (ASME, 2009).

4.7 Determinação do ângulo de contato (hidrofobicidade)

Para determinar o ângulo de contato (θ), uma gota de aproximadamente 1 µL de água deionizada foi depositada na superfície das amostras de filme, com o auxílio de uma seringa de precisão. A análise foi realizada a 25 °C e o equipamento utilizado foi um tensiômetro G1 Kruss (Kruss, GmgH, Alemanha), com o auxílio de um *software* de análise de imagem (Drom Shape Analysis, Kruss GmgH, Alemanha). A imagem da gota foi fotografada com uma câmera digital no momento de depósito da gota ($t = 0s$). Foram realizadas sete medidas para cada amostra somente na superfície do filme que manteve contato com o ar durante sua secagem. A análise foi feita em triplicata.

4.8 Umidade e Solubilidade

A determinação da umidade foi feita por método gravimétrico. As amostras dos filmes foram cortadas em discos ($d = 2$ cm), colocadas em pesa filtros, pesadas e levadas à estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas. Após este período, as amostras foram repesadas e a umidade foi calculada pela Equação 3.

$$\text{Umidade (\%)} = \left(1 - \frac{m_f}{m_i}\right) \times 100 \quad (3)$$

Em que:

m_i : massa da amostra antes da secagem, em g;

m_f : massa seca final da amostra, em g.

Para a análise da solubilidade em água, o método foi adaptado de Gontard; Guilbert; Cuq (1992). Os filmes foram novamente cortados em formato de disco ($d = 2$ cm), pesados e colocados em 50 mL de água, permanecendo sob agitação mecânica durante 24 horas (mesa agitadora Marconi-MA141), a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. O material restante foi, então, recuperado, filtrado, pesado e em seguida, seco em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por mais 24 horas. A solubilidade foi calculada pela Equação 4. A massa seca inicial dos filmes foi calculada pela porcentagem de umidade dos filmes previamente determinada.

$$\text{Solubilidade (\%)} = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i}\right) \times 100 \quad (4)$$

Em que:

m_i : massa seca inicial do filme, em g;

m_f : massa seca final do filme, após o teste de solubilidade, em g.

Tanto a umidade quanto a solubilidade foram realizadas em triplicata.

4.9 Permeabilidade ao Vapor d'Água (PVA)

A permeabilidade ao vapor d'água dos filmes foi determinada por método gravimétrico a 25 °C, utilizando-se o método padrão ASTM E96/E96M – 10 (ASTM, 2010) com algumas modificações. Amostras circulares de filmes foram fixadas em células de permeação com anel perfurado de área exposta igual a 31,17 cm² contendo sílica-gel (~0% UR). As células de permeação foram então acondicionadas em um dessecador contendo água destilada (100% UR). O vapor d'água transferido através do filme foi determinado pelo aumento de massa da sílica, pesada diariamente por cinco dias em balança semi-analítica. Os testes foram realizados em triplicata. A PVA, expressa em g.mm/h.m².kPa, foi calculada de acordo com a Equação 5:

$$PVA = \frac{G.e}{t.A.(P_1 - P_2)} \quad (5)$$

Em que:

e: espessura média de cada filme (mm);

A: área de permeação (m²);

P₁: pressão de vapor da água pura (3,166 kPa, a 25 °C);

P₂: pressão de vapor da sílica-gel (0 kPa);

G/t: coeficiente angular da regressão linear da reta de ganho de massa do sistema em função do tempo (g/h).

4.10 Propriedades mecânicas (Tração)

As propriedades mecânicas representam as forças solicitadas pelo material em seu uso prático, sendo importantes na escolha adequada do material, em função da sua aplicação. Entre os diversos tipos de testes mecânicos existentes, tem-se o teste de tração, no qual uma força vertical de tração é aplicada nas duas extremidades de uma tira de filme. Os parâmetros medidos nesta análise são a Tensão na Ruptura (TR), a Elongação na Ruptura (ER) e o Módulo Elástico (ME).

A TR (MPa) é a medida de tensão que o filme é capaz de suportar antes de se romper. Ela é calculada dividindo-se a força suportada pelo filme no ponto de ruptura pela área de seção transversal do filme (espessura x largura). A ER (%) é o alongamento máximo do comprimento do filme, em porcentagem e significa o poder de escoamento das moléculas poliméricas (BILBAO-SÁINZ et al., 2010; SARANTÓPOULOS et al, 2002 apud DIAS, 2012).² O ME (MPa) está relacionado à rigidez intrínseca do polímero e é obtido a partir do cálculo da inclinação da parte linear da curva (região elástica). Quanto maior o valor de ME, mais rígido e quebradiço o material (ROBERTSON, 2013).

A Figura 15 apresenta uma curva Força x Elongação de um teste de tração hipotético.

Figura 15 – Curva Força x Elongação de um teste de tração hipotético.

Fonte: Adaptado de DIAS, M. V. **Filmes a base de quitosana incorporados com α -tocoferol e montmorilonita para aplicação em embalagens funcional e antioxidante**. 2012. 172 f. Tese (doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

Amostras de filmes de amido de tamanho (15 x 90) mm² sem e com adição de (0,3; 0,5 e 1,0)% de α -tocoferol foram analisadas quanto à resistência à tração num equipamento modelo TA.TX2i (TA Instruments) de acordo com o método padrão D882-02 (ASTM, 2002). Os dados foram analisados com o auxílio do

² SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267 p.

Exponent Lite Express (versão 4,013,0 XT Express). A análise foi realizada em triplicata.

Os testes de tração foram realizados até a ruptura das amostras. A velocidade utilizada durante os experimentos foi de 1,0 mm/s com separação inicial das garras de 50 mm. A Tensão na Ruptura (TR) e a Elongação na Ruptura (ER) foram obtidas diretamente das curvas de tensão versus alongamento. O Módulo Elástico (ME) foi determinado calculando-se a inclinação da porção linear das curvas de tensão versus alongamento. As amostras foram previamente equilibradas a uma umidade relativa de 58%, utilizando solução saturada de brometo de sódio (NaBr).

4.11 Cor e Opacidade

A análise de cor dos filmes foi feita com o auxílio de um colorímetro Miniscan XE (HunterLab), trabalhando com D65 e observador a 10°, e do *software* Universal Software 3.2 (HunterLab Associates Laboratory). O padrão de cores usado foi o CIELab, que são a luminosidade (L^*), variando de 0 (preto) a 100 (branco); a^* , variando de verde ($-a$) a vermelho ($+a$); e b^* , de azul ($-b$) a amarelo ($+b$), conforme mostra a Figura 16.

Figura 16 - Padrões de cor CIELab.

Fonte: CIELAB. **Representação do sólido de cores.** Disponível em: <http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/cielab.html>. Acesso em: 01 de julho de 2017.

Os filmes foram posicionados sobre a placa branca e 10 medidas aleatórias foram tiradas. A diferença total de cor (ΔE^*) foi determinada segundo a Equação 6, especificada em ASTM D 2244 – 05 (ASTM, 2005).

$$(\Delta E^*) = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (6)$$

Em que:

$$\Delta L^* = L^*_{\text{amostra}} - L^*_{\text{padrão}}$$

$$\Delta a^* = a^*_{\text{amostra}} - a^*_{\text{padrão}}$$

$$\Delta b^* = b^*_{\text{amostra}} - b^*_{\text{padrão}}$$

4.12 Propriedade de barreira à luz UV/Visível

As propriedades de barreira a luz visível e ultravioleta foram determinadas utilizando-se um espectrofotômetro UV/Visível (BEL UV-M51, Brasil) com comprimento de onda variando de (200 a 800) nm. A resposta obtida foi a variação da transmitância dos filmes. Os filmes foram cortados em tiras de 10 cm de comprimento por 1,0 cm de largura, e colocados no lugar da cubeta de forma que o feixe de luz do aparelho passasse através do filme (BITENCOURT et al., 2014). Estas análises foram realizadas em triplicata.

4.13 Atividade antioxidante pela captura do radical DPPH[•]

Para a análise da atividade antioxidante do filme de amido com adição de α -tocoferol, aplicou-se o teste usando o radical DPPH[•] (1,1-difenil-2-picrilhidrazil) em extratos dos filmes. O protocolo foi adaptado de Brand-Williams; Cuvellier e Berset (1995).

Para cada filme, foram produzidos extratos com dois solventes diferentes: i) etanol:água 1:1 e ii) etanol:água 95:5. Uma massa de aproximadamente 0,2 g de filme foi cortada em pedaços pequenos, mergulhada em 10 mL de solvente, e foi submetida à agitação magnética por 12 horas. Após o tempo estabelecido,

separou-se e centrifugou-se o sobrenadante a 4000 rpm por 10 minutos a 25 °C. Os extratos foram identificados e armazenados no freezer (-18 °C).

Uma solução-estoque de DPPH[•] foi preparada diluindo-se 0,0236 g de DPPH[•] em 10 mL de etanol. Esta solução corresponde à concentração de 6×10^{-3} M. Após, parte da solução-estoque foi diluída à concentração de $7,2 \times 10^{-5}$ M. As soluções de DPPH[•] foram misturadas com o solvente utilizado no extrato e com o extrato de filme conforme o esquema indicado na Tabela 2.

Tabela 2: Amostragem para análise de atividade antioxidante DPPH[•].

<i>Tubos</i>	<i>Solução DPPH[•]</i> <i>$7,2 \times 10^{-5}$ M</i>	<i>Solvente da</i> <i>amostra</i>	<i>Extrato</i> <i>devidamente</i> <i>diluído</i>
<i>Controle</i>	2700 µL	300 µL	-
1	2700 µL	277,5 µL	22,5 µL
2	2700 µL	255 µL	45 µL
3	2700 µL	240 µL	60 µL
4	2700 µL	225 µL	75 µL
5	2700 µL	195 µL	105 µL
6	2700 µL	165 µL	135 µL
7	2700 µL	150 µL	150 µL
8	2700 µL	75 µL	225 µL
9	2700 µL	-	300 µL

Fonte: própria autoria.

As alíquotas de extrato foram as últimas a serem adicionadas, marcando o tempo inicial (t_0) do experimento. O valor de absorbância da solução controle obtido em 515 nm no t_0 foi então medida em um espectrofotômetro UV/Visível (Femto Cirrus 80ST). As soluções foram mantidas em ambiente escuro por uma hora e então seus valores de absorbância foram medidos em 515 nm. Foram feitas duas repetições por replicata.

4.14 Análise estatística

Os resultados quantitativos foram apresentados como a média $\pm$ desvio padrão de cada tratamento. Os filmes foram feitos em triplicata com diferentes repetições, dependendo da análise. Para determinar as diferenças significativas entre os valores, foram feitas análise de variância e teste de Tukey ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$) por meio do programa *SAS University Edition*.

5. Resultados e Discussão

5.1 Produção de filmes

Nos testes iniciais de adição do α -tocoferol (α -TC) foi possível observar que aparentemente durante o processo de secagem dos filmes e após a formação dos mesmos qualitativamente houve a impressão de que não ocorreu separação de fases pois o α -TC não apresentou exsudação e os filmes mantiveram-se manuseáveis mesmo após o seu armazenamento (duas semanas a 25 ± 3 °C e $58 \pm 1\%$ de umidade relativa). Os materiais formados apresentaram facilidade para serem removidos das placas de Petri, sendo extraídos inteiros sem apresentar rachaduras. Imagens das diferentes formulações estudadas e obtidas podem ser observadas na Figura 17. Notou-se que a incorporação do α -TC foi possível sem a adição de tensoativos, indicando que o amido de semente de jaca possui propriedades emulsificantes, uma vez que as matrizes filmogênicas obtidas se mostraram capazes de manter suas características visuais e de manuseabilidade. Outros autores que incorporaram tocoferol na matriz polimérica utilizaram tensoativo, como lecitina e polissorbato para obter um filme homogêneo (MOTTA, 2012; CARVALHO, 2013). Essa observação é interessante, do ponto de vista prático, visto que a elaboração das soluções foi um processo simples, relativamente rápido, apresentando somente duas etapas (30 minutos para gelatinização do amido mais cinco minutos de homogeneização com o antioxidante) e de fácil dispersão nas placas. Os filmes foram secos em estufa com ventilação forçada a 30 °C, por um período de 16 horas. Aparentemente, o amido de semente de jaca apresentou boa capacidade

de formação dos filmes, com matriz coesa, contínua, homogênea, sem bolhas ou fissuras, quando avaliadas a olho nu.

Figura 17 - Aspecto visual de filmes biodegradáveis a base de amido de semente de jaca adicionado do α -tocoferol nas concentrações 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 (g bioativo/100 g dispersão filmogênica).

Fonte: própria autoria.

5.2 Difratometria de Raios-X

O difratograma em raios-X mostrado na Figura 18 indica que os filmes de amido de semente de jaca possuem o padrão de cristalinidade do tipo B, com picos referentes à cristalização do amido em 2θ de aproximadamente $5,6^\circ$; $14,1^\circ$; $17,1^\circ$ e 22° . De acordo com Zobel (1964 apud MADRUGA et al., 2014)³, amidos do tipo B apresentam picos em 2θ igual a $5,6^\circ$; $14,4^\circ$; $17,2^\circ$; $22,2^\circ$ e 24° , enquanto amidos do tipo A apresentam picos em $15,3^\circ$; $17,1^\circ$; $18,2^\circ$ e $23,5^\circ$ e do tipo C em $5,6^\circ$; $15,3^\circ$; $17,3^\circ$ e $23,5^\circ$. Outro padrão de cristalinidade possível em filmes de amido é do tipo V, com pico em 20° , que se forma quando hélices de amilose

³ ZOBEL, H. F. X. Ray analysis of starches granules. In WHISTLER, R. L. (Ed.), **Methods in Carbohydrate chemistry**. New York: Academic Press, 1964, p. 109-113.

formam complexos com lipídeos, monoglicerídeos ou outros compostos orgânicos não polares durante a gelatinização do amido e raramente é encontrada em amidos nativos (JIMÉNEZ et al., 2013). Como os difratogramas dos filmes apresentaram um pico relativamente pequeno em 20° (Figura 17), pode ter havido formação de complexo entre o α -TC e a amilose do amido de semente de jaca.

Figura 18 - Padrões de difração em raios-X dos filmes de amido de semente de jaca, sem (CONTROLE) e com adição de α -tocoferol (α -TC) em diferentes concentrações (0,3; 0,5 e 1,0 g/100 g de dispersão filmogênica).

Fonte: própria autoria.

De acordo com Liu (2005), em geral os filmes de amido apresentam cristalinidade do tipo B, independente do padrão cristalino do amido nativo de que o filme é feito. Esta informação condiz com o resultado encontrado, já que o padrão cristalino do amido de semente de jaca geralmente é do tipo A. Luciano (2016), Madruga et al. (2014) e Naknaen; Tobkaew; Chaichaleom (2017) analisaram a cristalinidade por difratometria de raios-X dos amidos nativos de semente de jaca mole e dura e observaram padrão do tipo A em ambas as variedades.

O tipo de estrutura cristalina formada depende muito das condições de temperatura e umidade relativa do ambiente de secagem do filme. Estruturas do tipo A podem se formar em aquecimento e/ou umidade relativa excessivos, o

que promove a mobilidade das cadeias macromoleculares e permite o rearranjo de estruturas cristalinas. Por exemplo, em filmes de amido de alto teor de amilose (55%) ocorre cristalinidade do tipo B quando a temperatura de secagem é abaixo de 60 °C em umidade relativa ambiente, mas pode haver cristalinidade do tipo A quando a temperatura de secagem está entre 80 e 100 °C e do tipo C quando a temperatura de secagem está entre 60 e 80 °C. Sabe-se que em filmes de amidos com teor de amilose mais baixo a temperatura de secagem crítica de transição polimórfica do tipo B para o tipo A é mais baixa. No entanto, a temperatura de secagem usada no presente estudo foi de 30 °C em umidade relativa ambiente, temperatura baixa o suficiente para manter as estruturas cristalinas do tipo B, formadas na gelatinização do amido (LIU, 2005).

O índice de cristalinidade das amostras foi calculado pela relação entre as áreas correspondentes às frações cristalinas e amorfas apresentadas no espectro de difração de raios-X, de acordo com Equação 6, e foi apresentado na Tabela 3. O índice de cristalinidade dos filmes controle, 0,3% de α -TC e 1,0% de α -TC foram próximas, entre (6,3 e 8,9)%, no entanto o filme 0,5% de α -TC apresentou 14,2% de cristalinidade, valor aproximadamente duas vezes maior que a cristalinidade dos outros filmes. Essa diferença no índice de cristalinidade pode influenciar as propriedades do filme, como a propriedade mecânica, já que os cristais se comportam como partículas rígidas, que podem fortalecer ou endurecer o material (LIU, 2005).

Tabela 3: Cristalinidade (%) dos filmes, sem e com adição de α -TC.

Formulação	Cristalinidade (%)
CONTROLE	7,1
0,3% de α -TC	6,3
0,5% de α -TC	14,2
1,0% de α -TC	8,9

Fonte: própria autoria.

Romani; Prentice-Hernández; Martins (2017) produziram filmes de blendas de amido de arroz e proteína presente na carne de peixe, com adição de óleo essencial de orégano, pelo método de *casting*. A cristalinidade do filme de 50:50 de amido:proteína e 8% de óleo essencial de orégano foi analisada pelo método de difração de raios-X. O padrão cristalino foi do tipo V, padrão

característico de formação de complexo de amido com uma molécula hidrofóbica, provavelmente o óleo essencial, neste caso. A cristalinidade relativa foi de 35,1%. A diferença de padrão cristalino e de cristalinidade relativa entre o estudo citado e o presente trabalho pode ser devido à diferença do material. Eles utilizaram proteína de peixe na formulação, composto que não foi empregado neste trabalho, e a diferença na quantidade de material hidrofóbico usado pode ter influenciado neste resultado.

5.3 Microestrutura

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura dos filmes foi qualitativamente estudada com o objetivo de observar o efeito do α -TC sobre o arranjo dos componentes dos filmes (BONILLA et al., 2013). As imagens da superfície que permaneceu em contato com o ar durante a secagem e dos cortes transversais dos filmes, feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura, estão indicadas nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

Figura 19 - Imagens das superfícies dos filmes de amido de semente de jaca: (a) CONTROLE e com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC) (b) 0,3% α -TC, (c) 0,5% α -TC e (d) 1,0% α -TC, feitas em MEV.

Fonte: própria autoria.

Figura 20 - Imagens de cortes transversais da superfície dos filmes de amido de semente de jaca: (a) CONTROLE e com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC) (b) 0,3% α -TC, (c) 0,5% α -TC e (d) 1,0% α -TC, feitas em MEV.

Fonte: própria autoria.

O filme controle exibiu uma estrutura homogênea e compacta, conforme observado na Figura 19a. Entretanto, a adição do α -tocoferol promoveu mudanças relevantes na matriz do biopolímero. Pelas imagens de MEV da superfície dos filmes com adição de α -TC (Figura 19), observa-se uma fase dispersa do α -TC em uma matriz contínua, que se apresentou na forma de glóbulos em maiores dimensões no filme com 1,0% de α -TC (Figura 19d). Provavelmente esta fase dispersa deve-se a maior coalescência e cremação do α -TC durante a etapa de secagem desses filmes. A presença de glóbulos de α -TC na superfície dos filmes possivelmente alteraram as propriedades de superfície, como a hidrofobicidade e a rugosidade. Separação de fases foi observada quando o α -TC foi adicionado em filmes de amido de trigo e quitosana (BONILLA et al., 2013) e em filmes de amido de milho e caseinato de sódio (JIMÉNEZ et al., 2013).

As imagens mostram que embora qualitativamente os filmes não tenham aparentado separação de fases e exsudação do α -TC esta ocorreu principalmente no filme com maior conteúdo de antioxidante.

Pelas imagens de MEV da seção transversal, pode-se confirmar a formação de fase dispersa de α -TC na matriz polimérica, no entanto nota-se que

no filme com adição de 0,3% de α -TC os glóbulos são menores e melhor distribuídos em toda a matriz polimérica.

Avaliando os cortes transversais, pode-se perceber certa semelhança na aparência dos filmes 0,5% de α -TC e 1,0% de α -TC (Figuras 20c e 20d), em relação à fase dispersa, apesar do filme com 1,0% de α -TC ter apresentado formação de glóbulos de α -TC em maior quantidade, principalmente na superfície do filme, o que corrobora com as imagens da superfície. Assim, pode-se sugerir que o α -TC se espalha de forma mais homogênea no filme de 0,3% de α -TC e que maiores teores de α -TC resultam em formação de uma nova fase, devido à diferença de hidrofobicidade dos componentes do filme.

5.3.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)

As imagens tridimensionais, do topo e de fases da superfície dos filmes, feitas por Microscopia de Força Atômica, estão indicadas nas Figuras 21, 22 e 23, respectivamente. Nessas figuras, percebe-se a formação de glóbulos de α -TC na superfície dos filmes com 0,5% de α -TC e 1,0% de α -TC, com glóbulos maiores neste último, o que corrobora com os resultados de MEV. Pode-se observar novamente a melhor distribuição do bioativo no filme de 0,3% de α -TC.

Figura 21 - Imagens tridimensionais da topografia da superfície dos filmes de amido de semente de jaca: (a) CONTROLE e com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC) (b) 0,3% de α -TC, (c) 0,5% de α -TC e (d) 1,0% de α -TC, feitas em MFA.

Fonte: própria autoria.

Figura 22 - Imagens da superfície dos filmes de amido de semente de jaca: (a) CONTROLE e com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC), (b) 0,3% de α -TC, (c) 0,5% de α -TC e (d) 1,0% de α -TC, feitas em MFA.

Fonte: própria autoria.

Figura 23 - Imagens dos filmes de amido de semente de jaca: (a) CONTROLE e com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC) (b) 0,3% de α -TC, (c) 0,5% de α -TC e (d) 1,0% de α -TC, feitas em MFA, indicando as diferentes fases do material.

Fonte: própria autoria.

Os parâmetros de rugosidade R_q e R_a foram calculados diretamente pelo *software* e encontram-se na Tabela 4. A análise quantitativa dos parâmetros de rugosidade indica que houve aumento de rugosidade com aumento do teor de α -TC incorporado, embora a diferença não tenha sido significativa. O aumento nos desvios padrão indicam a heterogeneidade da topografia causada pela separação de fases nos filmes 0,5% de α -TC e 1,0% de α -TC.

Tabela 4: Rugosidade média quadrática (R_q) e rugosidade média (R_a) dos filmes de amido de semente de jaca.

Formulação	R_q (nm)	R_a (nm)
CONTROLE	$160,0 \pm 10,3^a$	$124,5 \pm 7,5^a$
0.3% α -TC	$181,7 \pm 14,2^a$	$141,4 \pm 11,4^a$
0.5% α -TC	$263,2 \pm 64,9^a$	$197,8 \pm 59,3^a$
1.0% α -TC	$259,7 \pm 45,3^a$	$198,7 \pm 46,2^a$

Fonte: própria autoria.

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa para o mesmo parâmetro ($p < 0,05$).

Bonilla et al. (2013) produziram filmes compósitos de amido de trigo e quitosana adicionados de quatro compostos antioxidantes: óleo essencial de

manjeriço, óleo essencial de tomilho, ácido cítrico e α -TC. Os bioativos foram incorporados no teor de 0,1 g/g de amido. A rugosidade dos filmes foi analisada pelo método de imagem em MFA e os valores de R_q variaram de (109 a 486) nm e de R_a de (85 a 371) nm. O filme com adição de α -TC obteve os maiores valores de rugosidade ($R_q = 486$ e $R_a = 371$ nm). A rugosidade dos filmes produzidos no presente estudo não apresentou variação tão grande entre os filmes e seus valores encontram-se próximos aos valores intermediários obtidos por Bonilla et al. (2013). A principal diferença na produção dos filmes do estudo citado e do presente trabalho é a adição de quitosana na formulação, portanto isso pode explicar a diferença de valores de rugosidade entre os estudos.

Os filmes de amido de milho com adição de óleo essencial de plantas desenvolvidos por Ghasemlou et al. (2013) apresentaram menor rugosidade, com valores de R_q variando entre (23 e 71) nm e de R_a entre (18 e 51) nm. O filme controle (sem adição de óleo essencial) apresentou os maiores valores de rugosidade, diferentemente do presente estudo, cujo filme controle apresentou os menores valores de rugosidade.

5.4 Determinação do ângulo de contato (hidrofobicidade)

Pela determinação do ângulo de contato entre a gota de água e a superfície do filme, pode-se ter uma aproximação da hidrofobicidade da superfície do material. Segundo convenção estabelecida por Vogler (1998), pode-se considerar a superfície do material hidrofóbica quando $\theta > 65^\circ$ e hidrofílica quando $\theta < 65^\circ$ (KARBOWIAK et al., 2006). Este ângulo está indicado na Figura 24.

Figura 24 – Ângulo de contato entre a gota e a superfície do filme.

Fonte: Adaptado de ZISMAN, W.A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. Advances in Chemistry Series, Washington, USA, v.43 p. 1-51, 1964.

Os resultados do ângulo de contato se encontram na Tabela 5. Sendo assim, a superfície do filme controle apresentou caráter mais hidrofílico que a superfície dos filmes com α -TC. A diferença de ângulo de contato entre o filme controle e os filmes com 0,3% de α -TC e 1,0% de α -TC foi ligeira, não havendo diferença significativa estatisticamente. No entanto, o filme com 0,5% de α -TC foi o que apresentou caráter mais hidrofóbico, com valor de ângulo de contato que diferiu significativamente do filme controle. Pelo caráter hidrofóbico do α -TC, esperava-se que o filme com 1,0% de α -TC apresentasse a superfície mais hidrofóbica, ou seja, com a medida do ângulo de contato maior que para os outros filmes.

Tabela 5: Valores para o ângulo de contato (água) dos filmes de amido adicionados de α -tocoferol em diferentes concentrações medidos em $t = 0s$.

Formulação	Ângulo de contato (°)
CONTROLE	$78,4 \pm 5,4^b$
0,3% de α -TC	$82,5 \pm 2,1^{ab}$
0,5% de α -TC	$88,9 \pm 4,4^a$
1,0% de α -TC	$83,2 \pm 2,4^{ab}$

Fonte: própria autoria.

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa para o mesmo parâmetro ($p < 0,05$).

O ângulo de contato pode ser afetado pela rugosidade e porosidade da superfície do material. Os altos valores de desvio padrão da análise de rugosidade (R_q e R_a) indicam heterogeneidade da superfície, que pode ser

conferida também na imagem feita em MFA (Figura 21), e embora estes parâmetros não tenham diferido estatisticamente, a heterogeneidade da superfície pode ter influenciado no ângulo de contato.

Pelas imagens feitas em MEV (Figuras 19 e 20), pode-se verificar a formação de glóbulos de α -TC maiores e menos homogêneos nos filmes de 1,0% de α -TC. Há entre estes glóbulos de α -TC uma área de contato entre o α -TC e os outros componentes do filme. Aumentando-se o tamanho dos glóbulos, diminui-se a área de contato total. Portanto, isso possivelmente causou uma diferença na relação entre a área de contato do α -TC com os outros componentes da matriz e o teor de α -TC adicionado ao filme. Apesar do filme de 1,0% α -TC ter maior quantidade de material hidrofóbico, a relação entre a área de contato do α -TC e dos outros componentes pelo teor de α -TC adicionado é menor. Isso pode ter causado algum efeito nas medidas de ângulo de contato, mas para se chegar a uma resposta conclusiva, é necessário investigar mais profundamente. Sugere-se analisar o ângulo de contato de gotas de outras substâncias além da água, a fim de se determinar a tensão superficial do filme e melhor compreender as suas propriedades de superfície.

Carvalho (2013) obteve o mesmo efeito com filmes de álcool polivinílico adicionados de nanopartículas lipídicas sólidas de α -TC. O filme com 30% de nanopartículas de α -TC foi o que apresentou superfície mais hidrofóbica no teste de ângulo de contato da água, o filme com 50% de nanopartículas de α -TC se mostrou um pouco menos hidrofóbico e o filme com 70% de nanopartículas de α -TC apresentou hidrofobicidade semelhante ao filme controle (sem nanopartículas de α -TC). A autora atribuiu este efeito a uma possível reorientação dos grupos polares em relação à superfície, fenômeno que também pode ter ocorrido no presente estudo. Outra possível causa para o filme com maior quantidade de nanopartículas lipídicas de α -TC ser o mais hidrofílico é o fato de um surfactante hidrofílico estar presente em maior quantidade no filme desta formulação, contribuindo para a característica hidrofílica da superfície do filme, o que não ocorreu neste trabalho, já que não foi utilizado surfactante.

5.5 Umidade e Solubilidade

A umidade e a solubilidade dos filmes estão apresentadas na Tabela 6. O filme controle (sem α -TC) apresentou umidade aproximadamente 1,5% maior que os filmes com adição de α -TC, que não diferiram significativamente entre eles ($p < 0,05$). Esse resultado é condizente com o fato de que o α -TC é um composto hidrofóbico, portanto é esperado que sua adição na composição do filme resulte em menor umidade e solubilidade à água.

Tabela 6: Valores para umidade e solubilidade para os filmes de amido adicionados de α -tocoferol em diferentes concentrações.

Formulação	Umidade (%)	Solubilidade (%)
CONTROLE	11,1 $\pm$ 0,8 ^a	18,7 $\pm$ 0,2 ^a
0,3% de α -TC	9,6 $\pm$ 0,2 ^b	18,8 $\pm$ 1,3 ^a
0,5% de α -TC	9,4 $\pm$ 0,0 ^b	18,5 $\pm$ 1,4 ^a
1,0% de α -TC	9,5 $\pm$ 0,0 ^b	17,1 $\pm$ 0,1 ^a

Fonte: própria autoria.

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa para o mesmo parâmetro ($p < 0,05$).

No entanto, apesar dos filmes formulados com 1,0% de α -TC terem apresentado diminuição nos valores de solubilidade à água em torno de 1,5% em relação aos filmes controle nos valores de solubilidade à água, essa diferença não foi estatisticamente comprovada e, portanto, pode-se dizer que não houve diferença significativa de solubilidade à água entre as formulações.

De acordo com Balan (2013), a solubilidade dos filmes à água é um fator importante a ser considerado para materiais destinados a embalagens de alimentos em ambiente de alta atividade de água. Materiais com alta solubilidade à água postos em ambientes de alta umidade ou em contato com alimentos com alta atividade de água podem causar comprometimento das propriedades mecânicas dos filmes. Além disso, há interesse em reduzir a transferência de água entre o produto e o meio externo, propriedade de barreira que é relacionada à solubilidade do filme. Alta solubilidade auxilia na permeabilidade de vapor d'água.

Balan (2013) obteve aproximadamente 30% de solubilidade à água em seus filmes produzidos com amido de mandioca e poli (butileno adipato co-

tereftalato) e antioxidantes BHT e óleo essencial de orégano. Os filmes foram produzidos por extrusão e seus valores de solubilidade à água foram elevados, se comparados com os obtidos neste estudo.

Santos (2015) produziu filmes de amido de semente de jaca sem e com adição de lisozima, variando o pH no processo. Os valores de solubilidade variaram conforme a condição de pH na produção do filme e com o teor de lisozima e foram entre (19,0 e 23,5)%, valores pouco acima dos encontrados neste estudo.

Ashwar et al. (2015) desenvolveram filmes de amido de arroz com plastificante glicerol e ácido ascórbico e BHT como antioxidantes. A solubilidade à água dos filmes foi 23,91% para o filme sem antioxidantes, 23,88% para o filme com ácido ascórbico e 20,33% para o filme com BHT. Os valores foram um pouco mais elevados que os encontrados neste trabalho, possivelmente devido a diferenças estruturais dos amidos de jaca e de arroz e a interações entre componentes das formulações, que foram diferentes em relação aos antioxidantes adicionados. O modo de produção dos filmes foi semelhante ao do presente estudo, apesar da secagem feita por Ashwar et al. ter sido realizada em 45 °C por 8 horas, diferentemente do método aplicado neste estudo (30 °C por 16 horas), podendo resultar em diferenças no arranjo molecular.

Ghasemlou et al. (2013) produziram filmes de amido de milho com incorporação de óleos essenciais e obtiveram umidades entre (13,21 e 21,95)% e solubilidades entre (18,96 e 27,88)%, sendo os maiores valores para o filme controle. O resultado obtido por Ghasemlou et al. apresentou diferença significativa entre as amostras com adição de (0 a 3) mL de óleos essenciais/100 mL solução filmogênica e tanto a umidade quanto a solubilidade diminuíram conforme se aumentou o conteúdo de óleo essencial adicionado, resultado comumente obtido quando se incorpora substância hidrofóbica ao material e diferente do encontrado no presente estudo, em que as diferenças não foram grandes o suficiente para diferir estatisticamente.

5.6 Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

Uma das formas de se prevenir a degradação de um alimento é evitando-se o contato dele com o vapor d'água, portanto a importância da PVA nos

materiais para embalagens alimentícias. A PVA dos filmes é influenciada tanto por impedimentos estéricos quanto pela tortuosidade. A solubilidade do material à água facilita o processo de transferência de vapor d'água e a tortuosidade aumenta o caminho permeante, reduzindo a difusividade. Defeitos na matriz polimérica como poros, fendas e rachaduras e distribuição heterogênea da substância hidrofóbica podem influenciar na transferência de vapor d'água (CHEN; LAI, 2008).

Outros fatores que podem estar relacionados à permeabilidade de vapor d'água dos filmes são a estrutura química, a cristalinidade e a umidade do ambiente, portanto é importante avaliar estas propriedades também (CHENG et al., 2010).

Os resultados de espessura e de permeabilidade ao vapor d'água estão indicados na Tabela 7. A incorporação de α -TC não alterou significativamente ($p < 0,05$) a espessura dos filmes produzidos por *casting*, que foi importante pois, conforme relatado por Sobral (2000) e Gontard, Guilbert e Cuq (1992), a espessura pode influenciar nos resultados de PVA. Em geral, quanto maior a espessura, maior a PVA. A permeabilidade ao vapor d'água desses materiais diminuiu em função do aumento da concentração do α -TC. Foi obtida uma relação linear entre a PVA e a concentração do α -TC ($R^2 \sim 0,98$), sendo que o filme com 1% de α -TC foi mais eficiente na barreira ao vapor d'água. Este resultado condiz com o esperado, pois o α -TC tem caráter hidrofóbico, evitando assim que as moléculas de água permeiem o material e está relacionado à redução observada na umidade dos filmes com adição de α -TC.

Tabela 7: Valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA) e espessura dos filmes de amido adicionados de α -tocoferol em diferentes concentrações.

Formulação	PVA (g.mm/h.m².kPa)	Espessura (mm)
CONTROLE	0,517 $\pm$ 0,016 ^a	0,108 $\pm$ 0,002 ^a
0,3% de α -TC	0,437 $\pm$ 0,010 ^b	0,105 $\pm$ 0,003 ^a
0,5% de α -TC	0,343 $\pm$ 0,007 ^c	0,106 $\pm$ 0,005 ^a
1,0% de α -TC	0,240 $\pm$ 0,022 ^d	0,108 $\pm$ 0,002 ^a

Fonte: própria autoria.

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa para o mesmo parâmetro ($p < 0,05$).

Ghasemlou et al. (2013) tiveram redução na PVA com o aumento do teor de óleo essencial adicionado aos filmes de amido de milho. Os autores obtiveram aproximadamente 0,32 g.mm/h.m².kPa para o filme controle e de (0,14 a 0,20) g.mm/h.m².kPa para os filmes com adição de (1 a 3) mL de óleo essencial de plantas/100 mL de solução filmogênica, mostrando também que a incorporação de compostos hidrofóbicos pode reduzir a permeabilidade, embora os valores de PVA tenham sido mais baixos que os encontrados no presente trabalho, podendo-se comparar a PVA do filme controle de Ghasemlou et al. com o filme 0,5% de α -TC do presente estudo.

Ashwar et al. (2015) incorporaram ácido ascórbico e BHT em filmes de amido de arroz e observaram aumento na PVA em filmes com adição de ácido ascórbico e redução na PVA em filmes com adição de BHT. A molécula de BHT tem caráter hidrofóbico, o que tornou o filme mais hidrofóbico e diminuiu a PVA, da mesma forma que ocorreu no presente estudo. Já a adição de um composto que possui maior afinidade à água, como o ácido ascórbico, pode auxiliar na solubilização da água e na ruptura da interação com as cadeias de polímero, resultando em maior efeito plastificante e aumento da PVA. Assim a adição de compostos hidrofóbicos em filmes hidrofílicos é comum para melhorar a propriedade de barreira ao vapor d'água (FERNÁNDEZ et al., 2007).

Por outro lado, Dias (2012) mediu a PVA de filmes de quitosana (molécula hidrofílica) com adição de α -TC encapsulado e não observou diferença significativa entre as amostras, que tinham entre (5 e 20) g de α -TC encapsulado/100 g quitosana. A autora sugere que em concentrações elevadas, o α -TC pode ter alterado a estrutura da matriz de quitosana, deixando-a menos densa devido ao efeito plastificante do α -TC, opondo-se ao efeito causado pela sua natureza hidrofóbica e, portanto, não havendo alteração na propriedade de barreira ao vapor d'água dos filmes. Entretanto neste trabalho, houve diferença significativa de PVA entre as amostras, podendo-se considerar que não houve efeito semelhante ao observado por Dias, portanto o α -TC não deixou a matriz polimérica menos densa.

Motta (2012) usou α -TC como aditivo em filmes de carboximetilcelulose e, diferentemente do esperado, houve aumento de 100% na PVA no filme com α -TC em relação ao controle. No entanto, a autora observou por meio de

imagens em MEV que ocorreu separação de fases no filme com adição de α -TC e houve tendência do aditivo em sair da matriz do filme e migrar para a superfície, formando cavidades nos filmes. Estas cavidades se assemelham a túneis, que podem ter facilitado o caminho permeante do vapor de água pela matriz do filme e, portanto, acredita-se que elas foram responsáveis por aumentar a PVA. Motta (2012) também produziu filmes com o surfactante Tween 80 e o emulsificante lecitina, além do α -TC e, nestes filmes, obteve PVA de valores próximos ao do filme controle, observando que o emulsificante diminuiu as micelas de α -TC, tornando o filme mais homogêneo e evitando separação de fases, o que auxilia no efeito de barreira do filme. No entanto, o surfactante teve efeito plastificante, que causa aumento no volume livre das cadeias poliméricas e facilita a passagem do vapor d'água pelo filme.

Pode-se observar que no presente estudo não foi adicionado surfactante ou emulsificante às formulações, tendo ocorrido a formação de glóbulos maiores de α -TC nos filmes com maior quantidade de α -TC (0,5 e 1,0% de α -TC), causando distribuição não homogênea da substância hidrofóbica na matriz, conforme observado nas Figuras 19 e 20. Desta forma, o uso de alguma substância que resulte em distribuição mais homogênea do α -TC poderia resultar em valores de PVA ainda mais baixos ou ter o efeito inverso por atuar como plastificante, conforme citado por Motta (2012).

Apesar da incorporação do α -TC ter resultado em melhor propriedade de barreira ao vapor d'água, os valores estão muito elevados se comparados com filmes de polímeros comerciais, indicando baixa propriedade de barreira. De acordo com Robertson (1993, *apud* Rocha, 2009)⁴, o PVC (policloreto de vinila), o PEAD (polietileno de alta densidade) e o PEBD (polietileno de baixa densidade) apresentam PVA de 0,029; 0,005 e 0,001 g.mm/h.m².kPa. Portanto, o uso do material produzido a partir de amido de semente de jaca deve se restringir a aplicações que não demandam baixa PVA.

5.7 Propriedades mecânicas (Tração)

A tensão e alongação na ruptura são indicadores de resistência e

⁴ ROBERTSON, G. **Food packaging: principles and practice**, Marcel Dekker, 1993.

flexibilidade do material, enquanto o módulo de elasticidade é uma medida de rigidez do material. A tensão e a elongação na ruptura medem a força máxima que o material suporta até romper e a sua capacidade de alongamento durante o estiramento, respectivamente. O módulo de elasticidade é dado pela razão entre a tensão e a deformação específica no limite elástico, onde a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. Quanto maior o módulo de elasticidade do material, maior sua resistência à deformação e menor sua deformação elástica, caracterizando-o como indicador de rigidez do material (SARANTÓPOULOS, 2002 apud SANTOS, 2015).⁵

As propriedades mecânicas de tensão na ruptura (TR), elongação na ruptura (ER) e módulo de elasticidade (ME) dos filmes estão indicados na Tabela 8. A incorporação do α -TC teve efeito significativo nas propriedades mecânicas, dependendo do seu conteúdo, possivelmente devido a interações polímero-aditivo. O α -TC reforçou o material até a adição de 0,5%, visto que os valores de TM aumentaram. No entanto, o filme com 1,0% de α -TC não diferiu significativamente do filme controle, talvez por causa do efeito causado pela coalescência de α -TC na matriz, formando pontos de ruptura. A melhora da resistência causada pela incorporação de volumes pequenos de α -TC se deve provavelmente às ligações mais fortes entre o α -TC e o amido.

Tabela 8: Valores da tensão na ruptura (TR), elongação na ruptura (ER) e módulo de elasticidade (ME) dos filmes de amido de semente de jaca adicionados de α -tocoferol em diferentes concentrações.

Formulação	TR (MPa)	ER (%)	ME (MPa)
CONTROLE	8,7 $\pm$ 0,6 ^c	28,3 $\pm$ 2,6 ^a	3,8 $\pm$ 0,4 ^b
0,3% de α -TC	10,4 $\pm$ 0,5 ^b	18,6 $\pm$ 1,1 ^b	4,9 $\pm$ 0,1 ^a
0,5% de α -TC	12,6 $\pm$ 0,5 ^a	11,7 $\pm$ 0,9 ^c	4,9 $\pm$ 0,2 ^a
1,0% de α -TC	9,7 $\pm$ 0,7 ^{bc}	7,3 $\pm$ 0,5 ^d	4,4 $\pm$ 0,4 ^{ab}

Fonte: própria autoria.

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa para o mesmo parâmetro ($p < 0,05$).

Pelos valores de elongação na ruptura, pode-se dizer que a adição de α -

⁵ SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis**: principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267 p.

TC aos filmes diminuiu consideravelmente a capacidade de deformação deles, sendo os resultados de alongação na ruptura proporcionalmente menores quanto maior a incorporação do bioativo. Este efeito provavelmente se deve às ligações intermoleculares mais fortes entre o amido e o α -TC, o que diminuiu a capacidade de “escorregamento” entre as macromoléculas e consequentemente diminuiu a alongação na ruptura.

O módulo de elasticidade aumentou com a adição de α -TC, indicando que os filmes ficaram mais rígidos e resistentes à deformação. O filme com 1,0% de α -TC apresentou valor de ME intermediário, o que sugere que este filme ficou menos rígido que os filmes com 0,3 e 0,5% de α -TC.

É interessante observar que o filme com 0,5% de α -TC apresentou maior resistência mecânica (maiores valores de TR e ME) quando comparado aos outros filmes. Esse efeito de reforço que o α -TC teve sobre o filme 0,5% de α -TC possivelmente tem relação com a cristalinidade mais elevada apresentada por esta formulação. Segundo Liu (2005), os cristais se comportam como partículas rígidas ou retículos físicos que tendem a fortalecer e endurecer os filmes.

Ghasemlou et al. (2013) obtiveram respostas do teste de tração inversas às apresentadas neste trabalho. O aumento do teor de óleos essenciais reduziu a TR e aumentou a ER. Os autores atribuíram este comportamento às complexas estruturas formadas entre os lipídeos e o amido, que diminuem a coesão das forças da rede de amido e consequentemente reduzem a resistência do filme à quebra. Segundo Bourtoom e Chinnan (2009), as interações polares entre os polímeros são mais fortes que as interações apolares entre lipídeos e entre lipídeos e polímeros. A redução na TR e o aumento na ER são comuns em filmes de biopolímero com adição de óleo essencial ou lipídeos (MAIZURA et al., 2007; PELISSARI et al., 2009; ZIVANOVIC; CHI; DRAUGHON, 2005).

No entanto, Bourtoom e Chinnan (2009) incorporaram lipídeos na matriz de amido/quitosana e observaram redução da ER, resultado semelhante ao deste estudo. Os autores obtiveram também diminuição na TR e explicaram os resultados obtidos por um possível efeito de descontinuidade da matriz polimérica causado pelos lipídeos. No presente estudo, o filme com 1,0% de α -TC apresentou menor valor de TR, que pode ser explicado pela formação de

matriz descontínua causada pela separação de fases observada na análise de MEV (Figura 19).

Carvalho (2013) produziu filmes de álcool polivinílico adicionados de nanopartículas lipídicas de α -TC nos teores 0, 30, 50 e 70% (m/m). A ER dos seus filmes diminuiu consideravelmente com o aumento da adição de α -TC, resultado consistente com o encontrado neste trabalho. A autora explica esse comportamento pela formação de uma estrutura descontínua, quando se adicionaram nanopartículas lipídicas de α -TC, que pode ter contribuído para a redução da mobilidade das cadeias e, portanto, da flexibilidade dos filmes. Possivelmente, a formação de uma estrutura descontínua, conforme observada nas micrografias obtidas por MEV, nos filmes de amido de semente de jaca com α -TC também contribuiu para a redução dos valores de ER apresentados na Tabela 8.

Ashwar et al. (2015) produziram filmes de amido de arroz com glicerol como plastificante e ácido ascórbico ou BHT como antioxidantes. A resposta ao teste de tração realizado por eles teve comportamento semelhante ao encontrado neste estudo. Os autores obtiveram aumento da TR e diminuição da ER com adição de ambos os antioxidantes e atribuíram isto às ligações de hidrogênio formadas entre os antioxidantes e as moléculas de amido, que reforçam a estrutura do filme e o tornam menos flexível, assim como observado neste estudo. Os baixos valores de TR e ER do filme controle encontrados por Ashwar et al. (1,94 MPa e 14,59%), comparados com os do presente estudo, podem ter sido devido a diferentes teores de amido e glicerol adicionados (3 g amido/100 mL água e 0,2 g glicerol/g amido), além do tipo de amido. Além disso, as metodologias empregadas na produção dos filmes e na realização dos ensaios mecânicos podem ter tido diferenças, dificultando a comparação de valores absolutos de tração e alongação.

Em comparação com polímeros sintéticos comerciais, em geral os filmes de amido de semente de jaca tiveram desempenho mecânico inferior. A TR do poliéster de baixa densidade (PEBD) é em torno de 10 MPa, valor semelhante ao observado nos filmes de amido. Com exceção do PEBD, os polímeros sintéticos apresentam TR superior, como por exemplo 32 MPa para poliéster de alta densidade (PEAD) e 55 MPa para o politereftalato de etila (PET). Quanto à

ER, os polímeros sintéticos em geral são mais flexíveis, com exceção do poliestireno (PS), que tem valor de ER de 1,6%. O PEBD apresenta ER de 400%, o PEAD de 150% e o PET de 250% (CURBELL PLASTICS, 2017).

5.8 Cor e Opacidade

Os parâmetros de cor e opacidade medidos nos filmes estão indicados na Tabela 9. O parâmetro de luminosidade (L^*) foi elevado, uma vez que os filmes são transparentes e os valores de a^* e b^* são próximos ao centro da escala. Os parâmetros de luminosidade (L^*) e de cor variando de vermelho a verde (a^*) não tiveram diferença significativa entre as amostras. O parâmetro b^* apresentou diferença significativa entre a amostra controle e as amostras com adição de 0,3% e 0,5% de α -TC, assim como houve diferença entre estas amostras e a de 1,0% de α -TC. O valor de b^* aumentou positivamente conforme aumentou-se o teor de α -TC adicionado, indicando o amarelamento dos filmes, que também foi responsável pela diferença significativa ($p < 0,05$) de ΔE^* entre as formulações. A opacidade seguiu o mesmo comportamento, aumentando com o aumento do teor de α -TC, como uma consequência da presença de uma fase dispersa na matriz contínua do biopolímero (Figura 19). O filme controle foi o menos opaco, diferindo dos filmes 0,3% α -TC e 0,5% de α -TC, que por sua vez foram menos opacos que o filme 1,0% de α -TC. O parâmetro de cor b^* , ΔE^* e opacidade apresentaram uma relação linear com o aumento da concentração ($R^2 > 0,990$) incorporada de α -tocoferol nos filmes.

Tabela 9: Valores para os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* (CIELab), diferença total de cor (ΔE^*) e opacidade dos filmes de amido de semente de jaca adicionados de α -tocoferol em diferentes concentrações.

Formulação	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	Opacidade
CONTROLE	$92,0 \pm 0,3^a$	$-0,8 \pm 0,0^a$	$2,5 \pm 0,0^c$	$2,5 \pm 0,3^b$	$2,8 \pm 0,5^c$
0,3% de α -TC	$91,8 \pm 0,2^a$	$-0,8 \pm 0,0^a$	$3,2 \pm 0,1^b$	$2,9 \pm 0,3^b$	$4,1 \pm 0,2^b$
0,5% de α -TC	$91,8 \pm 0,2^a$	$-0,8 \pm 0,1^a$	$3,6 \pm 0,1^b$	$3,1 \pm 0,4^{ab}$	$5,1 \pm 0,7^b$
1,0% de α -TC	$92,1 \pm 0,5^a$	$-0,8 \pm 0,0^a$	$5,0 \pm 0,4^a$	$3,7 \pm 0,1^a$	$6,7 \pm 0,4^a$

Fonte: própria autoria.

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa para o mesmo parâmetro ($p < 0,05$).

Na Figura 25 é possível observar a coloração dos filmes de acordo com os parâmetros medidos e percebe-se que a alteração de cor foi discreta embora seja possível discernir o amarelamento particularmente do filme contendo 1,0% de α -TC. O α -TC é um líquido viscoso amarelo alaranjado, o que explica o amarelamento dos filmes com presença do bioativo e também o aumento da opacidade para esse material.

Figura 25 - Coloração dos filmes de amido de semente de jaca: (a) CONTROLE e com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC) (b) 0,3% de α -TC, (c) 0,5% de α -TC e (d) 1,0% de α -TC, obtidas pelo site *EasyRGB Match Color Data*.

Fonte: <https://www.easyrgb.com/en/match.php>. EasyRGB. Acessado em: 10 de agosto de 2017.

Bourtoom e Chinnan (2009) produziram filmes de blendas de amido de arroz e quitosana (1:1) e adicionaram óleo de palma, ácido oleico e margarina nas concentrações de (10 a 50) g de lipídeo/100 g de macromoléculas. Os filmes apresentaram valores de L^* que variaram de (88,59 a 96,37) e em geral eles aumentaram com o aumento do teor dos lipídeos. Os valores de a^* foram de (-0,40 a -0,47) nos filmes com óleo de palma, de (-0,38 a -0,98) nos filmes com ácido oleico e (-0,38 a -0,49) nos filmes com margarina. Assim como os filmes de amido com α -TC, os filmes de amido de arroz e quitosana também ficaram mais amarelados com a adição de lipídeos, principalmente o ácido oleico, que variou de 0,66 no filme com 10% de ácido oleico para 4,89 no filme com 50% de ácido oleico. Para os três lipídeos incorporados, os filmes apresentaram diminuição considerável ($p < 0,05$) na transparência e os autores atribuíram este resultado à dispersão da luz causada pelas gotículas de lipídeos, distribuídas

pela matriz, o que também pode ter ocorrido neste trabalho.

5.9 Propriedade de barreira à luz UV/Visível

A Figura 26 mostra o espectro de transmitância em comprimentos de onda entre (200 e 800) nm, região de luz ultravioleta e visível, quando aplicadas nos filmes de amido de semente de jaca sem ou com adição de α -TC. Os filmes com adição de α -TC apresentaram valores de transmitância desprezíveis no intervalo de comprimento de onda de (200 a 310) nm, enquanto o filme controle apresentou valores de transmitância próximos de 20% neste mesmo intervalo de comprimento de onda.

Figura 26 - Transmitância da luz UV/visível através dos filmes de amido de semente de jaca com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC).

Fonte: própria autoria.

A absorção da radiação nos comprimentos de onda UV/Visíveis (200 a 700 nm) só ocorre por materiais que tenham moléculas cromóforas, ou seja, moléculas com grupamentos insaturados intercalados que possibilitem a transição de elétrons de orbitais não ligantes (n) ou ligantes (π) para orbitais antiligantes π^* (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007). Portanto, a maior absorção (ou menor transmissão) dos filmes adicionados de α -TC na faixa do UV/Visível pode ser atribuído aos anéis aromáticos (cromóforos) presentes no α -TC.

A Tabela 10 contém o valor de transmitância (%) dos filmes em comprimentos de onda específicos. Pode-se verificar a diminuição da transmitância no comprimento de onda 250 nm do filme controle (~ 17%) para os filmes com α -TC (praticamente zero). Mesmo em comprimentos de onda fora do intervalo (200 – 310) nm, percebe-se a tendência dos filmes com α -TC em diminuir a transmitância.

Tabela 10 - Porcentagem de transmitância dos filmes de amido de semente de jaca com diferentes concentrações de α -tocoferol (α -TC) em quatro comprimentos de onda.

Formulação	Transmitância (%)			
	250 nm	350 nm	600 nm	700 nm
CONTROLE	16,67	26,53	38,79	41,39
0,3% de α -TC	0,26	25,07	44,31	47,46
0,5% de α -TC	0,06	18,84	36,46	39,10
1,0% de α -TC	0,04	10,67	23,68	26,18

Fonte: própria autoria.

Isto implica na vantagem da proteção de barreira UV aos alimentos embalados com este material. A energia radiante é um dos catalisadores da oxidação lipídica e proteção à radiação significa mais proteção contra a oxidação, independente da ação antioxidante da embalagem (HUDSON, 1990).

Esta mesma tendência também foi observada por Piñeros-Hernandez et al. (2016), em filmes de amido de mandioca com incorporação de extratos de alecrim. Os filmes com extrato apresentaram transmitância de valor desprezível entre os comprimentos de onda de (200 a 400) nm, diferentemente do filme controle. Os autores atribuíram este efeito aos compostos aromáticos presentes no extrato de alecrim, capazes de absorver radiação UV nestes comprimentos de onda, assim como o α -TC.

Pour; Makvandi; Ghaemy (2015) obtiveram resultados com tendência similar ao comparar a barreira UV/Visível de filmes de álcool polivinílico puro (controle) com filmes de blendas de álcool polivinílico e amido modificado com ácido cítrico como plastificante. O filme controle (álcool polivinílico puro) apresentou valores de transmitância bem elevados (1,74; 64,71; 90,57 e 90,99% em 250, 350, 600 e 700 nm) em relação aos filmes com amido modificado e

ácido cítrico na composição. Quanto maior o teor de amido modificado e ácido cítrico, maior foi a redução na transmitância, chegando aos valores de 0,68; 11,96; 38,63 e 38,72% em 250, 350, 600 e 700 nm para o filme composto por 40% de amido modificado. Comparando com os resultados apresentados na Tabela 10, os valores de transmitância do filme de álcool polivinílico puro foram bem elevados em relação ao filme controle do presente trabalho (filmes de amido de semente de jaca). Os filmes de amido com adição de α -TC apresentaram melhor capacidade em bloquear radiação UV que o filme de álcool polivinílico.

5.10 Atividade antioxidante pela captura do radical DPPH[•]

A atividade antioxidante dos filmes de amido com α -TC foi medida pelo método espectrofotométrico pela captura do radical DPPH[•]. O resultado está indicado por EC₅₀ (em μ g filme/mL solução teste DPPH[•]), que exprime a massa de filme adicionada na solução de teste (3 mL DPPH + extrato) necessária para reagir com 50% do radical. A Figura 27 mostra o resultado em EC₅₀ para os extratos de filme diluído em etanol 50% (Figura 27a) e em etanol 95% (Figura 27b).

Figura 27 - Valores de EC₅₀ (µg filme/mL solução DPPH*) dos extratos de filmes diluídos em etanol 50% e em etanol 95%.

Fonte: própria autoria.

Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa para o mesmo parâmetro ($p < 0,05$).

Os extratos foram preparados em dois tipos de solventes. O etanol 95% foi escolhido porque é um solvente padrão usado em análises de migração como simulante de alimentos gordurosos. No entanto, o filme dissolveu em etanol 95% e, portanto, foi escolhido também o etanol 50% como solvente, pois neste solvente não houve dissolução do filme, tornando possível a comparação de valores de EC₅₀ no caso de migração do bioativo do filme para o extrato e no caso de liberação completa do bioativo no extrato.

Quanto maior o poder antioxidante do filme, menor o valor de EC₅₀. Assim, observa-se que quanto maior a quantidade de α-TC adicionada, maior o poder antioxidante do filme. Para o teste feito com o extrato utilizando o solvente hidroalcoólico 95%, houve variação muito grande entre as replicatas de 0,3% de α-TC e 0,5% de α-TC, gerando valores elevados de desvio padrão e, portanto, não houve diferença significativa ($p < 0,05$) de poder antioxidante entre os filmes.

No caso do teste realizado com extrato obtido com solvente hidroalcoólico 50% (mL de etanol/100 mL de solução), a variação entre os resultados das replicatas foi menor, principalmente para os filmes 0,3% e 0,5% de α -TC, implicando em desvios padrão menores e assim, a tendência à diminuição do EC_{50} , ou seja, aumento da propriedade antioxidante, com o aumento de α -TC adicionado aos filmes foi mais facilmente percebida. Ainda assim não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre a atividade antioxidante dos filmes contendo 0,5% e 1,0% de α -TC.

Observa-se também a diferença dos valores de EC_{50} para os extratos obtidos com solvente hidroalcoólico 50% ou com solvente hidroalcoólico 95%. Isso ocorreu porque em etanol 50%, os filmes não se dissolveram completamente enquanto em etanol 95%, eles se dissolveram até restarem apenas resquícios de filme. Portanto, pode-se comparar duas situações distintas: em etanol 50%, mede-se apenas o antioxidante que foi capaz de migrar do filme para o extrato e em etanol 95% pode-se considerar que todo o antioxidante presente na matriz do filme passou para o extrato.

Dias (2012) testou filmes de quitosana incorporados com montmorillonita (0 e 1 g de montmorillonita/100 g de quitosana) e α -TC (0, 5, 10 e 20 g de α -TC/100 g de quitosana) quanto a suas propriedades antioxidantes pelo método DPPH $^{\bullet}$ e obteve aumento de atividade antioxidante diretamente proporcional com o aumento do conteúdo de α -TC incorporado. A autora indicou seus resultados em percentual de reação com o DPPH $^{\bullet}$ e não em EC_{50} , como neste trabalho.

6. Conclusão

Amido de semente de jaca provou ser uma possível opção de amido de fonte alternativa, possibilitando o aproveitamento de resíduos. O alto teor de amilose no amido de semente de jaca resultou em boa capacidade de formação de filme. A inclusão de α -TC aos filmes conferiu propriedades interessantes, como a melhoria nas barreiras UV e de permeabilidade ao vapor d'água, a atividade antioxidante e o aumento da força de tensão na ruptura (até a concentração de 0,5% de α -TC). A atividade antioxidante dos filmes de 0,5% de

α -TC e de 1,0% de α -TC foram estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$), enquanto que para as propriedades microestruturais, mecânicas, ópticas e de superfície, o filme com 0,5% de α -TC foi superior ao filme com 1,0% de α -TC.

Referências bibliográficas

AACC - American Association Cereal Chemists. **Approved methods**. 8. ed. Saint Paul, 1995.

APAARI. **Jackfruit Improvement in the Asia-Pacific Region - A Status Report**. Asia-Pacific Association of Agricultural Research Institutions, Bangkok, Thailand, 182 p, 2012.

ASHWAR, B. A. et al. Rice starch active packaging films loaded with antioxidants – development and characterization. **Starch/Stärke**, v. 67, n. 3-4, p. 294-302, 2015.

ASME – AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. ASME B46.1 Surface Texture: Surface Roughness, Waviness and Lay. **An American National Standard**, 2009.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Designation: D 882 – 02. **Annual Book of ASTM Standards**, p. 1-10, 2002.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured of Color Coordinates. Designation: D 2244 – 05. **Annual Book of ASTM Standards**, p. 1-10, 2005.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. Designation: E96/E96M - 10. **Annual Book of ASTM Standards**, p. 1-12, 2010.

BALAN, G. C. **Elaboração e aplicação de filme a base de amido na conservação de queijo tipo mussarela**. 2013. 49 f. Trabalho de conclusão de curso do curso Tecnologia de Alimentos – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2013.

BASTIOLI, C. Properties and Applications of “Mater-Bi” starch-based materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 263-272, 1994.

BERSET, C. Antioxydants phénoliques. Structures, propriétés, sources végétales. In: **Les Polyphénols en agroalimentaires** – Editions Tec&Doc. Paris : Lavoisier, p. 265 – 294, 2006.

BILBAO-SÁINZ, C. et al. Composite edible films based on hydroxypropyl methylcellulose reinforced with microcrystalline cellulose nanoparticles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 3753-3760, 2010.

BITENCOURT, C. M. et al. Gelatin-based films additivated with curcuma ethanol extract: Antioxidant activity and physical properties of films. **Food Hydrocolloids**, v. 40, p. 145-152, 2014.

BLOIS, M. S. Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical. **Nature**, v. 181, p. 1199-1200, 1958.

BONILLA, J. et al. Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch-chitosan films. **Journal of Food Engineering**, v. 118, n. 3, p. 271-278, 2013.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M. S. Improvement of Water Barrier Property of Rice Starch-chitosan Composite Film Incorporated with Lipids. **Food Science and Technology International**, v. 15, n. 2, p. 149-158, 2009.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT – Food Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 25-30, 1995.

BRASIL. Decreto n° 12.486, de 20 de outubro de 1978. Normas técnicas especiais relativas a alimentos e bebidas. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, 21 out. 1978, p. 20.

BRAVI, M. et al. Improving the extraction of alpha-tocopherol-enriched oil from grape seeds by supercritical CO₂. Optimisation of the extraction conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 2, p. 488-493, 2007.

BRUSCATTO et al. Degradation of tocopherols in rice bran oil submitted to heating at different temperatures. **Journal of chromatographic Science**, v. 47, n. 9, p. 762-765, 2009.

BULÉON, A. et al. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85-112, 1998.

CARVALHO, S. M. **Incorporação de Nanopartículas Lipídicas Sólidas contendo alfa-tocoferol em filmes de álcool polivinílico**. 2013. 162 f. Tese (doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 97, p. 1273-1335, 1998.

CHEN, C. H.; LAI, L. S. Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films in the presence of plasticizer. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 8, p. 1584-1595, 2008.

CHENG, W. et al. Impact of ultrasonic treatment on properties of starch film-forming dispersion and the resulting films. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 3, p. 707-711, 2010.

CHEONG, A. M.; TAN, C. P.; NYAM, K. L. In vitro evaluation of the structural and bioaccessibility of kenaf seed oil nanoemulsions stabilised by binary emulsifiers and beta-cyclodextrin complexes. **Journal of Food Engineering**, v. 189, p. 90-98, 2016.

CHOWDHURY, F. A.; RAMAN, M. A.; MIAN, A. J. Distribution of free sugars and fatty acids in jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*). **Food Chemistry**, v. 60, n. 1, p. 25-28, 1997.

CIELAB. **Representação do sólido de cores**. Disponível em: <http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/cielab.html>. Acesso em: 1 de julho de 2017.

CURBELL PLASTICS. **Plastics Properties Table**. Disponível em: <<https://www.curbellplastics.com/Research-Solutions/Plastic-Properties>>. Acesso em 17 de novembro de 2017.

DIAS, M. V. **Filmes a base de quitosana incorporados com alfa-tocoferol e montmorilonita para aplicação em embalagens funcional e antioxidante**. 2012. 172 f. Tese (doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

DIAS, M. V. et al. Development of chitosan/montmorillonite nanocomposites with encapsulated α -tocopherol. **Food Chemistry**, v. 165, p. 323-329, 2014.

DOBRUCKA, R.; CIERPISZEWSKI, R. Active and intelligent packaging food – Research and Development – A Review. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v. 64, n. 1, p. 7-14, 2014.

DUTTA, H. et al. Effect of acid concentration and treatment time on acid-alcohol modified jackfruit seed starch properties. **Food Chemistry**, v. 128, n. 2, p. 284-291, 2011.

EASYRGB. Disponível em: <<https://www.easyrgb.com/en/match.php>>. Acessado em: 10 de agosto de 2017.

EÇA, K. S.; SARTORI, T.; MENEGALLI, F. C. Films and edible coating containing antioxidants – a review. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 17, p. 98-112, 2014.

ETTINGER, D. J. **Active and Intelligent Packaging: A U.S. and EU Perspective**, 2002. Disponível em: <<http://www.packaginglaw.com/special-focus/active-and-intelligent-packaging-us-and-eu-perspective>>. Acesso em: 20 de fevereiro de 2017.

EU, Regulamento (CE) No 450/2009 da Comissão de 29 de Maio de 2009. **Jornal Oficial da União Europeia**, p. 3-11, 2009.

FANG, Z. et al. Active and Intelligent Packaging in Meat Industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 61, n. 2, p. 60-71, 2017.

FERNÁNDEZ, L. et al. Effect of the unsaturation degree and concentration of fatty acids on the properties of WPI-based edible films. **European Food Research and Technology**, v. 224, n. 4, p. 415-420, 2007.

GHASEMLOU, M. et al. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 1117-1126, 2013.

GÓMEZ-ESTACA, J. et al. Advances in antioxidant active food packaging. **Trends in Food Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 42-51, 2014.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190-199, 1992.

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

HALLIWELL, B.; GUTTERIDGET, J. M. C. Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease. **Biochemical Journal**, v. 219, p. 1-14, 1984.

HUDSON, B. J. **Food Antioxidants**. 1. ed. Reading: Elsevier Applied Science, 1990.

JAMSHIDIAN, M. et al. Structural, mechanical and barrier properties of active PLA – antioxidant films. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 3, p. 380-389, 2012.

JAYASEKARA, R. et al. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. **Polymer Testing**, v. 23, n. 1, p. 17-27, 2004.

JIMÉNEZ, A. et al. Phase transitions in starch based films containing fatty acids. Effect on water sorption and mechanical behaviour. **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 408-418, 2013.

JONG, A. R. et al. Active and intelligent packaging for food: Is it the future? **Food Additives and Contaminants**, v. 22, n. 10, p. 975-979, 2005.

KAITH, B. S. et al. Environment benevolent biodegradable polymers: synthesis, biodegradability, and applications. In: KALIA, S. et al. (Ed). **Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites**. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2011, p. 425-451.

KARBOWIAK, T. et al. Wetting properties at the surface of iota-carrageenan-based edible films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, n. 2, p. 400-410, 2006.

KITTIPONGPATANA, O. S.; KITTIPONGPATANA, N. Preparation and physicochemical properties of modified jackfruit starches. **LWT – Food Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 1766-1773, 2011.

KURECHI, T.; KIKUGAWA, K.; KATO, T. Studies on the Antioxidants. Hydrogen donating capability of antioxidants to 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl. **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, v. 28, n. 7, p. 2089-2093, 1980.

LIU, F. et al. Optimizing color and lipid stability of beef patties with a mixture design incorporating with tea catechins, carnosine, and α -tocopherol. **Journal of Food Engineering**, v. 98, n. 2, p. 170-177, 2010.

LIU, Z. Edible films and coatings from starches. In: HAN, J. (Ed.). **Innovations in Food Packaging**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2005, p. 318-337.

LÖRCKS, J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 245-249, 1998.

LOURDIN, D.; BIZOT, H.; COLONNA, P. "Antiplasticization" in Starch-Glycerol Films? **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, n. 8, p. 1047-1053, 1997.

LUBIS, M. et al. Utilization starch of jackfruit seed (*Artocarpus heterophyllus*) as raw material for bioplastics manufacturing using sorbitol as plasticizer and chitosan as filler. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 801, n. 1, 2017.

LUCIANO, C. G. **Caracterização da farinha e do amido isolado da semente de jaca e comportamento reológico de dispersões de amido**. 2016. 142 f. Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.

MADRUGA, M. S. et al. Chemical, morphological and functional properties of Brazilian jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* L.) seeds starch. **Food Chemistry**, v. 143, p. 440-445, 2014.

MAIZURA, M. et al. Antibacterial activity and mechanical properties of partially hydrolyzed sago starch-alginate edible film containing lemongrass oil. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 6, p. 324-330, 2007.

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

MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol-plasticized vs glycerol-plasticized whey-protein edible films: Integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable Bio-Composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1-2, p. 190-206, 2002.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276-277, p. 1-24, 2000.

MORAES, J. O. et al. Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 4, p. 800-808, 2013.

MORENO, O.; ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Effect of the incorporation of antimicrobial/antioxidant proteins on the properties of potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 353-364, 2015.

MORRISON, W. R.; LAIGNELET, B. An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylase in cereal and other starches. **Journal of Cereal Science**, v.1, n.1, p. 9-20, 1983.

MOTTA, C. **Incorporação de antioxidante natural alfa-tocoferol em filmes de carboximetilcelulose**. 2012. 109 f. Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

NAKNAEN, P.; TOBKAEW, W.; CHAICHALEOM, S. Properties of jackfruit seed starch oxidized with different levels of sodium hypochlorite. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 5, p. 979-996, 2017.

NISA, I. U. et al. Development of potato starch based active packaging films loaded with antioxidants and its effect on shelf life of beef. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 11, p. 7245-7253, 2015.

PELISSARI, F. M. et al. Antimicrobial, mechanical and barrier properties of cassava starch-chitosan films incorporated with oregano essential oil. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 57, p. 7499-7504, 2009.

PÉREZ-GÁLVEZ, A.; MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I. Lipid-soluble vitamins: nutritional and functional aspects. In: HUI, Y. H. (Ed.). **Handbook of Food Products Manufacturing: Health, Meat, Milk, Poultry, Seafood, and Vegetables**. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, 2007.

PÉREZ, S.; BALDWIN, P. M.; GALLANT, D. J. Structure Features of Starch Granules I. In: **Starch: Chemistry and Technology**. Third ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2009, p. 149-192.

PHRUKWIWATTANAKUL, P.; WICHIENTHOTAND, S.; SIRIVONGPAISAL, P. Comparative studies on physico-chemical properties of starches from jackfruit seed and mung bean. **International Journal of Food Properties**, v. 17, n. 9, p. 1965-1976, 2014.

PIÑEROS-HERNANDEZ D. et al. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 488-495, 2016.

PLASTICSEUROPE. **Plastics – the facts 2014/2015**: An analysis of European plastics production, demand and waste data. Brussels, PlasticsEurope, 2015. Disponível em: <http://issuu.com/plasticseuropeebook/docs/final_plastics_the_facts_2014_19122>. Acesso em: 01 de dezembro de 2015.

POUR, Z. S.; MAKVANDI, P.; GHAEMY, M. Performance properties and antibacterial activity of crosslinked films of quaternary ammonium modified starch and poly(vinyl alcohol). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 80, p. 596-604, 2015.

RAIGOND, P.; EZEKIEL, R.; RAIGOND, B. Resistant starch in food: A review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 10, p. 1968-1978, 2015.

REBIÈRE, L. **Synthèse de structures bifonctionnelles antioxydantes. Mesure des propriétés antioxydantes. Radiogreffage sur le polypropylène**. 2007. 257 f. Tese (doutorado em Química Orgânica) - Université de Versailles - Saint-Quentin-en-Yvelines, Versailles, 2007.

REIS, L. C. B. et al. Active biocomposites of cassava starch: The effect of yerba mate extract and mango pulp as antioxidant additives on the properties and the stability of a packaged product. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 382-291, 2015.

RENGSUTTHI, K.; CHAROENREIN, S. Physico-chemical properties of jackfruit seed starch (*Artocarpus heterophyllus*) and its application as a thickener and stabilizer in chilli sauce. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 5, p. 1309-1313.

RETNOWATI, D. S.; RATNAWATI, R.; PURBASARI, A. A biodegradable film from jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) and durian (*Durio zibethinus*) seed flours. **Scientific Study and Research: Chemistry and Chemical Engineering, Biotechnology**, Food Industry, v. 16, n. 4, p. 395-404, 2015.

ROCHA, G. O. et al. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 587-595, 2014.

ROCHA, G. O. **Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de misturas de amido de mandioca e extrato protéico de soja**. 2009. 92 f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)– Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Seropédica, Rio de Janeiro, 2009.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 620-628, 2008.

ROMANI, V. P.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; MARTINS, V. G. Active and sustainable materials from rice starch, fish protein and oregano essential oil for food packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 258-274, 2017.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Resistant starch – A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, p. 1-17, 2006.

SANTOS, T. A. **Desenvolvimento e caracterização de bioplásticos a base de amido de jaca com incorporação de lisozima**. 2015. 64 f. Dissertação (mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2015.

SHAH, U. et al. A review of the recent advances in starch as active and nanocomposite packaging films. **Cogent Food & Agriculture**, v. 1, n. 1, p. 1-9, 2015.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6. ed. USA: Thomson Brooks/Cole, 2007.

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

SOUZA, A. C. et al. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **LWT – Food Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 110-117, 2012.

SOUZA, A. C. et al. Cassava starch composite films incorporated with cinnamon essential oil: antimicrobial activity, microstructure, mechanical and barrier properties. **LWT – Food Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 346-352, 2013.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

SOUZA, T. S. et al. Desidratação osmótica de frutículos de jaca (*Artocarpus Integrifolia* L.): aplicação de modelos matemáticos. **Acta Scientiarum – Technology**, v. 31, n. 2, p. 225-230, 2009.

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.

VAN SOEST, J. J. G. et al. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, n. 1, p. 11-22, 1996.

VAN SOEST, J. J. G.; Vliegenthart, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: Consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15, n. 6, p. 208-213, 1997.

VERMEIREN, L. et al. Developments in the active packaging of foods. **Trends in Food Science and Technology**, v. 10, n. 3, p. 77-86, 1999.

VOGLER, E. A. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 74, p. 69-117, 1998.

YOSHIDA, T. et al. Studies on inhibition mechanism of autoxidation by tannins and flavonoids. Radical-scavenging effects of tannins and related polyphenols on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, v. 37, n. 7, p. 1919-1921, 1989.

ZHANG, Y. et al. Characterizations of high purity starches isolated from five different jackfruit cultivars. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 785-794, 2016.

ZISMAN, W.A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. **Advances in Chemistry Series**, Washington, USA, v.43 p. 1-51, 1964

ZIVANOVIC, S.; CHI, S.; DRAUGHON, A. F. Antimicrobial activity of chitosan films enriched with essential oils. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 1, p. 45-51, 2005.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: A comprehensive starch review. **Starch/Stärke**, v. 40, n. 2, p. 44-50, 1988.