AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE DE FEIXE DE ELÉTRONS EM PROPRIEDADES DE
BIOPOLÍMEROS COMESTÍVEIS A BASE DE PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA E FÉCULA DE
MANDIOCA**

Vanessa Bernardo Uehara

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:
Profa. Dra. Nélida Lúcia Del Mastro**

**São Paulo
2017**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE DE FEIXE DE ELÉTRONS EM PROPRIEDADES DE
BIOPOLÍMEROS COMESTÍVEIS A BASE DE PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA E FÉCULA DE
MANDIOCA"**

Vanessa Bernardo Uehara

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientador:
Profa. Dra. Nélida Lúcia Del Mastro

Versão Corrigida

São Paulo
2017

Ao meu pai Arnaldo (*in memoriam*) por me fazer
uma pessoa forte e me ensinar através
de seus exemplos a nunca desistir
dos desafios impostos pela vida.
Dedico

AGRADECIMENTOS

Minha profunda gratidão a minha orientadora, Dra. Nélida Lucia del Mastro, por sua orientação, confiança, conselhos e inspiração. Sempre me incentivando e apoiando em todos os momentos difíceis que passei no trajeto para conclusão da minha tese.

A Deus por estar presente em todos os momentos, emanando sabedoria, amor, vida, alegria, força, provisão e harmonia infinita para vencer mais esse desafio.

A minha mãe Michele por sempre estar presente, incentivando, apoiando e me tornando uma pessoa melhor.

Ao meu querido e amado esposo Sandro (minha fortaleza) por me incentivar e lutar comigo em todas as dificuldades encontradas no caminho da conclusão deste trabalho. E meus filhos amados Nicolas e Yuri por entenderem minha ausência em alguns momentos importantes.

Ao IPEN, especialmente ao Centro de Tecnologia das Radiações, representado pela Dra. Margarida M. Hamada, gerente do CTR, gerente adjunta. Dra. Mônica e Também à Dra. Anna Villavicencio pelo constante apoio e pré-disposição em ajudar e buscar soluções.

Aos Irmãos, tios e meus primos e toda família por sempre estarem presentes, compartilhando de todos os momentos, pela torcida, apoio e carinho.

Aos engenheiros Elizabeth S. R. Somessari e Carlos G. da Silveira pelo constante auxílio no processamento por irradiação das amostras.

Aos alunos de iniciação científica que auxiliaram durante essa jornada: Orélio e Gabriel.

Aos colegas do laboratório, pela ajuda na realização deste trabalho. Pelos vários momentos de descontração: Patrícia, Bruna, Amanda, Gustavo, Michel.

As Amigas Sandra Kitahara e Mariana Del Ben Mayer pela colaboração para o bom desenvolvimento deste trabalho.

À Claudia R. Nolla e ao Marcos C. da Silva pela ajuda nos assuntos administrativos.

Aos demais profissionais e bolsistas do Centro de Tecnologia das Radiações, pelo convívio harmonioso e enriquecedor.

A Capes pela bolsa de doutorado.

Ao Laboratório de Caracterização do SENAI Escola Mario Amato pelo apoio em alguns ensaios realizados.

“Na vida, não existe nada a se temer, apenas a ser compreendido.”

Marie Curie

“EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE DE FEIXE DE ELÉTRONS EM PROPRIEDADES DE BIOPOLÍMEROS COMESTÍVEIS A BASE DE PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA E FÉCULA DE MANDIOCA”

VANESSA BERNARDO UEHARA

RESUMO

Nas últimas décadas, têm aumentado substancialmente a quantidade de pesquisas focando no desenvolvimento e caracterização de materiais biodegradáveis, particularmente, filmes comestíveis. O uso de polímeros de fontes renováveis, preparados a partir de produtos vegetais, vem ganhando importância nessa abordagem. O concentrado de proteína de soja e amido de mandioca podem ser considerados uma alternativa aos polímeros petroquímicos. O processamento pela radiação ionizante pode ser empregado para a modificação de polímeros e macromoléculas, resultando em novos materiais com grandes perspectivas de utilização industrial. A indústria de alimentos, uma das indústrias tradicionalmente mais inovadoras, exige o desenvolvimento constante de novos produtos. A capacidade de proteínas e polissacarídeos de formar filmes, amplamente conhecida, é um ponto de partida para o desenvolvimento de novos materiais que atendam os variados requerimentos dessa pungente indústria. Neste trabalho elaboraram-se filmes a base de fécula de mandioca e proteína isolada de soja em duas proporções diferentes e posteriormente irradiados e analisados quanto às suas propriedades mecânicas, cor, absorção de água, permeabilidade ao vapor de água, análise térmica TGA e DSC entre outros. Os filmes tornaram-se aparentemente mais solúveis e menos resistentes a perfuração com o aumento da dose de radiação aplicada. Com relação às propriedades térmicas observou-se que os filmes com maior proporção de proteína são mais resistentes. Os filmes apresentaram-se menos permeáveis na dose de 40 kGy, e, com relação a absorção de água, esta foi reduzida em função da dose de radiação. Filmes com boa resistência ao vapor de água e com reduzida absorção podem ser considerados adequados para embalagens de alimentos. A radiação mostrou ser uma ferramenta conveniente na modificação de materiais poliméricos principalmente para elaboração de filmes solúveis onde esta é uma nova tendência para embalagens bioativas.

Palavras-chave: Fécula de mandioca, proteína isolada de soja, biopolímeros, irradiação por feixe de elétrons, filmes solúveis.

**"EFFECT OF IONIZING ELECTRON BEAM RADIATION ON PROPERTIES
OF EDIBLE BIOPOLYMERS BASED ON ISOLATED SOYBEAN PROTEIN
AND CASSAVA STARCH "**

VANESSA BERNARDO UEHARA

ABSTRACT

In recent decades, there has been a substantial increase in the amount of research focusing on the development and characterization of biodegradable materials, particularly edible films. The use of polymers from renewable sources, prepared from plant products, has gained importance in this approach.

Soy protein concentrate and cassava starch may be considered an alternative to petrochemical polymers. Processing by ionizing radiation can be used for the modification of polymers and macromolecules, resulting in new materials with great prospects of industrial use. The food industry, one of the traditionally most innovative industries, requires the constant development of new products. The widely known ability of film forming proteins and polysaccharides is a starting point for the development of new materials that meet the varying requirements of this pungent industry. In this work, films based on manioc starch and isolated soy protein were prepared in two different proportions and later irradiated and analyzed for their mechanical properties, color, water absorption, water vapor permeability, TGA and DSC thermal analysis between others. The films became apparently more soluble and less resistant to drilling with the increased radiation dose applied. Regarding the thermal properties, it was observed that the films with greater protein orientation are more resistant. Properties such as water vapor permeability and water absorption, the films were less permeable at the 40 kGy dose. With regard to water absorption, it was reduced as a function of the radiation dose. Films with good resistance to water vapor and with low absorption are considered efficient for food packaging. Radiation has proven to be a convenient tool in the modification of polymeric materials mainly for the production of soluble films where it is a new trend for bioactive packaging.

Key words: Cassava starch, isolated soy protein, biopolymers, electron beam irradiation, soluble films.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	8
2.OBJETIVO	10
 3.REVISÃO DA LITERATURA	
3.1 Embalagens e meio ambiente.....	11
3.2 Polímeros biodegradáveis	13
3.3 Proteínas e carboidratos na fabricação de filmes e coberturas comestíveis.....	16
3.4 Proteína de soja.....	20
3.5 Fécula de mandioca.....	22
3.6 Glicerol como Plastificante de filmes de blendas amido- proteínas.....	25
3.7 Interações proteínas/polissacarídeos.....	26
3.8 Processo de Irradiação.....	27
3.9 Efeitos da radiação ionizante sobre materiais poliméricos.....	29
 4. PARTE EXPERIMENTAL	
4.1 Material.....	32
4.2 Métodos.....	32
4.2. 1 Preparação dos filmes.....	33
4.2.2 Processo de Irradiação.....	33
4.2.3 Teste de perfuração.....	35
4.2.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	36
4.2.5 Solubilidade em água.....	37
4.2.6 Absorção de água.....	38
4.2.7 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes biodegradáveis.....	38
4.2.8 Propriedades óticas (Cor e Opacidade).....	39
4.2.9 Microscopia eletrônica de varredura.....	41
4.2.10 Análise elementar – C H N.....	41

4.2.11 Umidade.....	42
4.2.12 Análise de cinzas.....	42
4.2.13 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	43

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Testes de Perfuração.....	44
5.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	45
5.3 Absorção e Solubilidade em água dos filmes.....	48
5.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	50
5.5 Propriedades óticas.....	51
5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
5.7 Análise elementar.....	54
5.8 Análise de Cinzas e Teor de Umidade.....	54
5.9 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	56

6. CONCLUSÃO.....58

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....59

1. INTRODUÇÃO

Os plásticos sintéticos são notáveis por suas características estruturais, baixo custo de produção e pela variedade de resinas e composições disponíveis (SOUZA et al., 2012). Polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(etileno de tereftalato) (PET) policloreto de vinila (PVC) têm sido cada vez mais usados como agentes de embalagem e substituem metais, vidro e materiais de fibra. Uma vez que estes materiais são normalmente produzidos a partir de fontes fósseis e a sua eliminação final gera um elevado nível de resíduos de biodegradabilidade extremamente lenta, é imperativo que sejam procuradas fontes alternativas menos impactantes (ÁLVAREZ-CHÁVEZ et al., 2012; GARRIDO et al., 2014).

Segundo Ruano Ortiz (2009) os alimentos, de maneira geral, e principalmente as frutas e *hortaliças in natura*, são altamente perecíveis e é um desafio encontrar formas de conservação que sejam eficientes, econômicas e acessíveis. Algumas técnicas são utilizadas com o intuito de aumentar a vida útil das frutas e hortaliças, entre elas pode-se citar o aumento da umidade relativa do ar, diminuição da temperatura e o uso de embalagens com características específicas.

Nas últimas décadas, têm aumentado substancialmente a quantidade de pesquisas focando no desenvolvimento e caracterização de materiais biodegradáveis amigáveis ao meio ambiente, particularmente, filmes comestíveis. O uso de polímeros de fontes renováveis, preparados a partir de produtos vegetais, vem ganhando importância nessa abordagem.

O processamento pela radiação ionizante pode ser empregado para a modificação de polímeros e macromoléculas naturais, resultando em novos materiais com grandes perspectivas de utilização industrial. A indústria de alimentos, uma das indústrias tradicionalmente mais inovadoras, exige o desenvolvimento constante de novos produtos. A capacidade de proteínas e polissacarídeos de formar filmes,

amplamente conhecida, é um ponto de partida para o desenvolvimento de novos materiais que atendam os variados requerimentos dessa pungente indústria. Podem também formar híbridos ou complexos com propriedades funcionais acentuadas em comparação com aquelas das proteínas e polissacarídeos isolados. O uso da radiação ionizante, e em particular aquela proveniente de feixe de elétrons, é sem dúvida o grande diferencial que pode acrescentar aspectos totalmente novos dentro desta área promissora.

Estudos aplicando radiação ionizante em blendas de polímeros naturais de fécula de mandioca e proteína isolada de soja não constam na literatura, mesmo que grande quantidade de trabalhos tenham sido realizados direcionados à interação da radiação com proteínas ou com amidos. O presente trabalho aborda o estudo das interações da radiação ionizante em biopolímeros naturais de fécula de mandioca junto com proteína isolada de soja, com o intuito do desenvolvimento de materiais adequados na produção de biofilmes comestíveis.

2. OBJETIVO

Objetivo geral

Estudar a aplicação da radiação ionizante de feixe de elétrons na preparação de filmes de materiais poliméricos naturais comestíveis, proteína isolada de soja e fécula de mandioca, verificando a influência das doses de radiação.

Objetivos específicos

- Estabelecimento de propriedades mecânicas como Força Máxima de Ruptura.
- Determinação do comportamento térmico (TGA).
- Determinação da solubilidade, absorção de água, permeabilidade ao vapor de água.
- Determinação de variações de cor.
- Caracterização dos filmes por microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Determinação da influência da radiação na composição elementar (C, H, N), valores de cinzas e umidade das amostras.
- Levantamento de perfis espectroscópicos no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Embalagens e meio ambiente

A embalagem desempenha um papel fundamental na redução do desperdício de alimentos, pois pode melhorar a forma como os alimentos são preservados e otimizar o espaço durante o manuseio, transporte e armazenamento. Além disso, as inovações de design e rótulo criam oportunidades para melhorar a eficiência da cadeia de suprimentos para o consumidor final (VERGHESE et al., 2013). A embalagem deve preservar as características físicas, sensoriais, nutricionais e sanitárias dos alimentos durante o período de estocagem, transporte, distribuição e comercialização; deve proteger o produto contra perda de massa excessiva através da transpiração, assim como reduzir as trocas gasosas com o meio, diminuindo o seu metabolismo e aumentando a vida útil, além de evitar danos físicos e mecânicos durante a movimentação.

A dependência global de materiais baseados na petroquímica deu origem a preocupações com a segurança das embalagens e dos impactos ambientais negativos causados pelo descarte destas (EMMAMBUX et al., 2004). Com a urbanização e o crescimento populacional, houve um aumento da demanda por alimentos industrializados, com maior vida de prateleira e consequentemente a maior utilização de embalagens plásticas. As alternativas sustentáveis desejadas para embalagens devem seguir algumas características: serem não poluentes, limpas, biodegradáveis e eficientes (COOMBS & HALL, 2000). Os materiais baseados nestes princípios são obtidos a partir de recursos renováveis. Apesar da vantagem da biodegradabilidade e de valorizar as matérias-primas regionais, os biopolímeros (materiais fabricados a partir de fontes renováveis como soja, milho, cana-de-açúcar, celulose e soro de leite) ainda não são capazes de competir com os plásticos convencionais, pois alguns são mais frágeis, não permitem uma eficaz troca de gases com o ambiente e são, muitas vezes, sensíveis à umidade.

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) e a soja representam boas opções de matéria prima sustentável a partir de produtos biológicos (HOOD, TEOH, DEVIAH, & REQUESENS, 2013; TUMWESIGYEA, OLIVEIRAA, SOUSA - GALLAGHERA, 2016). Os resíduos de indústrias baseadas na mandioca têm um enorme potencial para gerar produtos diversificados de alto valor. Adotando o conceito de “biorrefinaria”, podem minimizar a necessidade de expandir o uso da terra para culturas dedicadas à bioenergia, e ao mesmo tempo reduzir a insegurança alimentar (PANDAY et al., 2000; Ming ZHANG et al., 2016).

Em 2011, um estudo da Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação (FAO) estimou que cerca de um terço de todos os alimentos produzidos para consumo humano no mundo inteiro é descartado, representando cerca de 1,3 bilhão de toneladas métricas de resíduos por ano (GUSTAVSSON & STAGE, 2011). Estes resíduos altamente poluentes causam preocupações ambientais graves. Os resíduos orgânicos são recursos biológicos disponíveis e relativamente baratos que podem ser utilizados para a produção de vários produtos de maior valor agregado (KREUGER et al., 2011, ZHANG et al., 2016).

A biodegradação é a degradação causada por atividade biológica de ocorrência natural por ação enzimática. A norma da ABNT 15448 considera que para o plástico ser considerado como biodegradável, a sua decomposição quando em contato com o meio ambiente tem que ser em um período máximo de seis meses. A biodegradação do polietileno, por exemplo, é estimada em 200 anos (TORRES, 1994). Dentre as tentativas de se produzir polímeros biodegradáveis, uma delas foi a de se adicionar substâncias fotossintetizantes para ajudar os plásticos a serem decompostos pela luz, ou adicionar amido ao polímero sintético; assim, depois que este é degradado, resta no ambiente menos plástico do que se o polímero estivesse sem o amido.

Novas tecnologias e materiais de embalagem, vem sendo estudadas e desenvolvidas, incluindo embalagens ativas, com o intuito de garantir a qualidade e a

segurança dos alimentos, prolongar a vida útil, reduzir o impacto ambiental e aumentar a atratividade do produto embalado para a indústria e o consumidor (KERRY et al., 2006; SUN & HOLLEY, 2012; ARVANITOYANNIS & STRATAKOS, 2012; REALINI & MARCOS, 2014; LEE et al., 2015; GHAANI et al., 2016; KAPETANAKOU E SKANDAMIS, 2016; MAISANABA et al., 2016; FANG et al., 2017).

3.2 Polímeros biodegradáveis

Polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores (os monómeros) caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares (MANO, 1999). Os polímeros que ocorrem normalmente na natureza são chamados de biopolímeros ou polímeros naturais, enquanto que aqueles obtidos por síntese, geralmente derivados do petróleo, são chamados polímeros sintéticos (BILLMEYER, 1984). Biopolímeros naturais existem em abundância na natureza, tem baixo custo e fácil degradação. As matérias primas empregadas na formação das coberturas e revestimentos comestíveis podem ter origem animal ou vegetal, ou formarem um composto com a combinação de ambas. Polissacarídeos (amido e seus derivados, pectina, celulose e seus derivados, alginato, carragenana), ceras (lipídios) e proteínas (gelatina, caseína, ovoalbumina, glúten de trigo, zeína e proteínas miofibrilares) são as classes de materiais mais empregados (FIG.1), e a escolha depende fundamentalmente das características do produto a ser revestido e do principal objetivo almejado com o revestimento aplicado (ASSIS & BRITTO, 2014).

Os polímeros biodegradáveis são aqueles que podem ser degradados completamente pela ação de micro-organismos e não liberam resíduos após sua degradação, em contraste com os polímeros a base de petróleo que são de difícil decomposição no contexto biológico ambiental.

FIGURA 1- Classificação de biofilmes apartir de sua matéria prima (Fonte: Mellinas, 2016).

Polímeros naturais vegetais se apresentam como boa fonte de substituição de polímeros derivados do petróleo (MOONEY, 2009). Polissacarídeos como quitosana, goma guar e amido são alternativas compatíveis e seguras para a produção embalagem de comestíveis livres de bisfenol (MIKKONEN et al., 2007; DANGA & YOKSAN, 2015; BASU et al., 2017). A maioria dos materiais sustentáveis utilizados isoladamente apresentam limitações nas propriedades filmogênicas e de barreira. A incorporação de hidrocolóides não amiláceos em soluções de amido modifica as propriedades reológicas e causa aumento da viscosidade. Por este motivo, as gomas são utilizadas para conferir estabilidade a produtos como pudins e sobremesas. Em gel de amido com alto teor de amilose a adição de 0,15% da goma xantana foi suficiente para a redução da força do gel, diminuindo os efeitos da retrogradação. Nesse sistema, a goma guar mostrou-se

menos efetiva na redução da força dos géis analisados (WEBER, QUEIROZ & CHANG, 2008).

De acordo com Cuq et al. (1995a), as coberturas são formadas sobre os alimentos diferentemente dos filmes, que são pré-formados separadamente do alimento. A utilização de coberturas e filmes para preservação de alimentos não é uma prática recente. Já no século XII na China, laranjas e limões eram recobertos com cera com o objetivo de retardar a desidratação (DONHOWE & FENEMA, 1994). Nas últimas décadas, vem sendo realizados inúmeros estudos para a obtenção de embalagens alternativas como coberturas (“coatings”) e filmes comestíveis a base de biopolímeros capazes de formar uma matriz contínua, homogênea e coesa (GUILBERT, 1986; KESTER & FENEMA, 1986; GUILBERT & BIQUET, 1989; KROCHTA et al., 1994; GUILBERT & GONTARD, 1995; KROCHTA & MULDER-JOHNSTON, 1997; DEBEAUFORT et al., 1998; LACROIX et al., 2001; KROCHTA, 2002; CISNEROS-ZEVALLOS & KROCHTA, 2003; MOTA et al., 2003; MIKKONEN et al., 2007; HAN et al., 2009; SENNA et al., 2010; KAHN et al. 2010; KHAN et al., 2012a; KHAN et al., 2012b.; SHARMIN et al., 2012a; SHARMIN et al., 2012b; DANGA & YOKSAN, 2015; BASU et al., 2017).

Na década de 1970, as pesquisas se voltaram para a introdução de amido em matrizes poliméricas sintéticas, levando à obtenção de plásticos considerados biofragmentáveis, mas não totalmente biodegradáveis. A partir da década de 1990, aumentou o interesse no desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos essencialmente por amido envolvendo a adição de plastificantes para melhorar as propriedades mecânicas. Os plastificantes mais indicados para serem empregados em filmes de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, que vão proporcionar a estes materiais uma melhoria nas suas propriedades mecânicas. A escolha do material a ser utilizado na formulação dos filmes e revestimentos é muito importante, pois deste dependerão as interações entre os componentes do material, que poderão interferir nas propriedades de barreira, mecânicas e sensoriais dos filmes (MALI, GROSSMAN & YAMASHITA, 2010).

3.3 Proteínas e carboidratos na fabricação de filmes e coberturas comestíveis

Filmes comestíveis e revestimentos para alimentos reduzem a perda de umidade, inibem reações químicas adversas (BALDWIN & WOOD, 2006; OSORIO et al., 2011) e a deterioração e contaminação microbiana (ARVANITOYANNIS, 2010). Adicionalmente, podem ser utilizados para libertação controlada de aditivos alimentares (BARRETO et al., 2003). Os revestimentos comestíveis são eficazes como tratamento pós-colheita para preservar a qualidade dos frutos (VALERO et al., 2013; TAVASSOLI-KAFRANI, 2016). O transferência de gases como o oxigênio e o dióxido de carbono, tal como a transmissão de umidade, pode influenciar a estabilidade do armazenamento de alimentos, já que o oxigênio é meio de deterioração de alimentos pela oxidação de lipídios, vitaminas, pigmentos e componentes do aroma. Desta forma, o emprego de filmes comestíveis com propriedades de barreira ao oxigênio em alimentos, visa estender a vida de prateleira e reduzir o custo da embalagem (KESTER & FENNEMA, 1986).

Os biopolímeros mais utilizados na elaboração de filmes e coberturas comestíveis são as proteínas (gelatina, caseína, ovoalbumina, glúten de trigo, zeína e proteínas miofibrilares), ceras (lipídios) e os polissacarídeos (amido e seus derivados, pectina, celulose e seus derivados, alginato, carragenana). Os polímeros podem ser utilizados isoladamente ou em misturas, produzindo os filmes compostos (KESTER & FENNEMA, 1986; DONHOWE & FENNEMA, 1994; CUQ et al., 1995^a; YOSHIDA 2009; SUN & ARNTFIELD, 2012). Filmes proteicos podem ser utilizados como um complemento à embalagem sintética (MATÉ & KROCHTA, 1998; MCHUGH & SENESI, 2000).

A produção de biofilmes de amido (formado por várias sequências de dois polissacarídeos - amilose e amilopectina) é baseada nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose, que podem formar géis. As moléculas de amilose em solução, por serem lineares, tendem a se orientar paralelamente, desta forma se aproximam o

suficiente para que ligações de hidrogênio sejam formadas entre hidroxilas de polímeros adjacentes, reduzindo assim a afinidade do polímero por água e favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (MOTA, 2009). Segundo alguns autores, o amido de mandioca é o material mais empregado para elaboração de biofilmes (VICENTINI, 2003).

Na década de 1990, Cuq et al. (1995), trabalhando com sardinhas, mostraram que as proteínas miofibrilares possuem a capacidade de formar filmes transparentes e resistentes. A partir destes estudos, várias pesquisas foram realizadas com proteínas miofibrilares de músculos *post rigor mortis* de sardinha do Atlântico (*Sardina pilchardus*) (CUQ et al., 1996, 1997a, 1997b, 1997c), de músculos *ante rigor mortis* de tilápia-do-nilo (*Oreochromis niloticus*) de cultivo (MONTERREY-QUINTERO & SOBRAL, 1999; CHANDRA & SOBRAL, 2000; SOBRAL, 2000; SOBRAL et al., 2002), e de carne bovina (*Bos taurus taurus*) (SOBRAL et al., 1998). Posteriormente, Iwata et al. (2000) e Tanaka et al. (2001) desenvolveram e caracterizaram filmes à base de proteínas sarcoplasmáticas do músculo de merlin azul (*Makaira mazara*). Em virtude disso, Paschoalick et al. (2003) desenvolveram filmes flexíveis à base de proteínas do músculo de tilápia-do-nilo (proteínas miofibrilares + proteínas sarcoplasmáticas), sem as proteínas do estroma, considerando desnecessário o processo de lavagem dos músculos de peixes no preparo das proteínas, conforme técnica difundida na tecnologia de filmes comestíveis (CUQ et al., 1995; SOBRAL et al., 1998; MONTERREY-QUINTERO & SOBRAL, 2000). Pesquisas mais recentes apontam bons resultados na produção de filmes utilizando a proteína isolada de feijões e soja (SAREMNEZHAD et al., 2011; GARRIDO, ETXABIDE, PEÑALBA, DE LA CABA, & GUERRERO, 2013).

Diversos estudos descrevem aspectos práticos do desenvolvimento de biofilmes (SORRENTINO et al., 2007; GALIĆ et al., 2011; ALHENDI & CHOUDHARY, 2013), e a eficácia de formulações específicas (AVELLA et al., 2005, BANGCHEKAN et al., 2006, KECHICHIAN et al. al., 2010, MBHEY et al., 2012; PAGNO et al., 2015). A maior parte dos artigos é dedicada à caracterização de propriedades mecânicas (FAMÁ

et al., 2006 e FAMÁ et al., 2007) ou à verificação de atributos específicos: hidrofília (MALI ET AL., 2005; GAO ET AL., 2012), estruturais e estabilidade (CYRAS et al., 2008, VEIGA-SANTOS et al., 2008; XIONG et al., 2008) e propriedades de barreira (SOUZA et al., 2012; SOUZA et al., 2013). De acordo com Leceta et al. (2013), essas melhorias tornam os biofilmes equivalentes aos de origem fóssil quando levados em consideração a preservação de alimentos.

Guerrero et al. (2011) estudaram as propriedades funcionais de filmes de proteína isolada de soja e gelatina obtidos por moldagem por compressão. Ruano Ortiz (2009) por sua vez, utilizou farinha de mandioca misturada com diferentes proporções de proteína de soja e glicerol para elaborar filmes biodegradáveis por extrusão termoplástica.

As substâncias hidrofóbicas tais como resinas, ceras ou algumas proteínas insolúveis são melhores barreiras à humidade, mas hidrocolóides solúveis em água como polissacáridos e proteínas normalmente conferem melhores propriedades mecânicas para películas e revestimentos comestíveis do que os lipídeos e substâncias hidrofóbicas (ARVANITOYANNIS, 2010). Eles também são excelentes barreiras ao oxigênio e dióxido de carbono (NUSSINOVITCH, 2009) por causa de sua estrutura de rede fortemente empacotada e ordenada ligada a o hidrogênio (ATARÉS et al., 2011; BONILLA et al., 2012). Assim, eles podem ser usados para estender a vida de prateleira dos alimentos, impedindo a desidratação, rancidez oxidativa, e escurecimento da superfície (DHANAPAL et al., 2012). Além disso, os hidrocolóides alimentares podem atuar como ingredientes alimentares nutritivos e podem trazer benefícios para a saúde, que incluem redução de fatores de risco para doenças cardiovasculares, estímulo para a função imune, controle do peso e alívio de problemas intestinais (VIEBKE, AL-ASSAF, & PHILLIPS, 2014; LUI, 2016).

O potencial benefício ambiental de biomateriais pode ser estabelecido através da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV). O ACV tem duas características diagnósticas

fundamentais para apoiar as ações de gestão ambiental: (i) o escopo sistemático de aplicação, desde a matéria-prima até a disposição final de um produto (DJOMO & BLUMBERGA, 2011; KIMMING et al., 2011); (ii) expressão quantitativa do impacto ambiental associado ao produto (BAYER et al., 2010 e HOSPIDO et al., 2010). Álvarez-Chávez et al. (2012) fizeram uma avaliação qualitativa dos riscos ambientais causados pelos plásticos com base biológica e argumentam que a decisão de substituir os plásticos fósseis por alternativas baseadas em biocombustíveis deve considerar todo o ciclo de vida para selecionar o material mais sustentável.

Garrido et al. (2014) analisaram os aspectos funcionais e o impacto ambiental do filme isolado com base em proteína de soja (PS) em comparação com o filme de polipropileno (PP). A produção de filme PP causou os danos ambientais mais graves. O estágio mais crítico para PS foi o cultivo de soja, devido ao uso de diesel, máquinas, fertilizantes e pesticidas. Leceta et al. (2013) realizaram um comparativo entre uma película convencional de embalagem de alimentos à base de PP e uma película biodegradável à base de quitosana desenvolvida em laboratório. PP filme foi mais nocivo em termos de efeitos cancerígenos e de esgotamento dos combustíveis fósseis. Em contraste, o filme a base de quitosana apresentou maiores impactos ambientais para os orgânicos respiratórios, uso da terra e consumo de minerais.

Atualmente a pesquisa de embalagens biodegradáveis no país apresenta potencial de expansão (REIS et al., 2011). Pesquisas têm se concentrado na avaliação das propriedades e formulações dos filmes de amido de mandioca (VEIGA-SANTOS et al., 2008; ALVES et al., 2012, SOUZA et al., 2012, SOUZA et al., 2013;), por ser de uma matéria prima altamente acessível. A extensão do possível impacto da implementação desta tecnologia no país ainda é desconhecida (LEIS et al, 2017).

Os filmes biodegradáveis podem ser utilizados como complemento à embalagem sintética, prolongando a vida de prateleira e garantindo maior qualidade ao produto

final, além de apresentar potencial econômico, pois sua matéria prima é de baixo custo (YOSHIDA & ANTUNES, 2009).

3.4 Proteína de soja

A soja é uma planta originária do Oriente. Existem divergências em saber qual país deu início a produção: China, Japão ou Indonésia, porém pode se afirmar que é cultivada nesses países há milênios, onde é a base da alimentação destas populações (EMBRAPA 2002).

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, atrás apenas dos EUA. Na safra 2015/2016, a cultura ocupou uma área de 33,17 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 95,63 milhões de toneladas (EMBRAPA 2017).

Em média, a soja possui 40% de proteínas, 20% de lipídios (óleo), 5% de minerais e 34% de carboidratos (açúcares como glicose, frutose e sacarose, fibras e os Oligosacarídeos como rafinose e estaquiose). A soja não possui amido (EMBRAPA, 2012). A soja possui participação em várias cadeias produtivas. O principal derivado da soja é o farelo, utilizado para a produção de rações destinadas a criações de aves, suínos e bovinos, peixes, entre outras, oferecendo assim proteínas vegetais, para a produção de grandes quantidades de proteína animal. Ou seja, a produção animal é altamente dependente da soja (EMBRAPA, 2013).

A proteína de soja está disponível em abundância e é economicamente competitiva dentre as proteínas vegetais (MONTERREY-QUINTERO & SOBRAL, 2000).

A soja vem sendo pesquisada para a elaboração de materiais plásticos desde os anos 30 e 40 do século XX. O petróleo era considerado caro, e a soja era abundante e estava disponível. Assim, produtos do grão de soja (farinha de soja) foram

incorporados em resinas fenólicas principalmente como enchimento ou extensor de cadeia para diminuir o custo dos plásticos. Com a diminuição do preço do petróleo e a melhor execução das técnicas, plásticos a base de petróleo dominaram o mercado após segunda guerra mundial (SWAIN, 2004).

As proteínas de soja foram utilizadas para elaboração dos primeiros biopolímeros, utilizados para fabricação de materiais moldados. A empresa Brother começou na década de 30 a fabricação de peças para automóveis marca FORD com uma mistura de fenol-formaldeído-farinha de soja (ROUILLY; RIGAL, 2002). Mas precisou ser interrompido devido aos custos da extração e o aparecimento de plásticos sintéticos (BROTHER, G.H.; MCKINNEY, 1939 apud ROUILLY; RIGAL, 2002).

Proteínas de soja continuaram a ser utilizadas para a elaboração de filmes (KUNTE et al., 1997). O concentrado de proteína de soja, considerado uma alternativa aos polímeros petroquímicos, foi reticulado com furfural e estudadas as propriedades espectrais, mecânicas, térmicas e morfológicas (SWAIN et al., 2004). Estudos com misturas de proteína isolada de soja e agar agar apresentaram resultados satisfatórios com relação a propriedades mecânicas do biopolímero resultante (TIAN et al, 2011).

Os filmes elaborados com proteína de soja teriam grandes perspectivas de aplicação no campo das embalagens de alimentos comestíveis devido à sua abundância, biodegradabilidade e boas propriedades de barreira aos gases (O_2 , CO_2). (GENNADIOS et al., 1993; JOHNSTON, 1997; PARK et al., 2001; KROCHTA & MULDER-JOHNSTON, 1997). Contudo, apresentam propriedades mecânicas e resistência à água fracas, dificultando a sua utilização para certas aplicações em embalagem. Se as propriedades mecânicas e a sensibilidade à água pudessem ser melhoradas pela modificação de sua estrutura conformacional durante o processamento, tornaria sua utilização mais viável para embalagens convencionais. Entretanto, estas propriedades

podem ser adequadas para embalagens comestíveis (SILVA et al., 2012). Tian et al. (2012) publicaram estudo das transições conformacionais induzidas termicamente em filmes de proteína de soja. Eles estabeleceram que uma fração da transição conformacional é reversível. Várias estratégias tais como revestimento externo e reticulação foram implementadas para ultrapassar estas desvantagens sem comprometer os méritos acima mencionados. Por exemplo, verificou-se que o revestimento externo de camadas de ácido polilático (PLA) (RHIM, LEE, & NG, 2007) ou de poliuretano (XIE, SONG, ZHANG, WANG, & WANG, 2014) conduz a baixa permeabilidade à água e melhoria das propriedades mecânicas de filmes de proteína isolada de soja (ZENG et.al, 2017).

3.5 Fécula de mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta* spp. Esculenta), uma planta arbórea perene pertencente à família Euphorbiaceae, é conhecida como tapioca nos países asiáticos. Esta cultura de raízes tem um elevado teor de amido até 90% (peso seco). Cresce bem em terras inférteis com mínima entrada de produtos químicos, como fertilizantes, herbicidas e inseticidas tornando-se uma cultura barata e sustentável. Principalmente cultivada em clima tropical, mais de 70% da produção de mandioca ocorre em regiões subtropicais e tropicais, cultivado principalmente por pequenos agricultores na África, América Latina e Ásia, com uma área total de cultivo de mais de 18 milhões de hectares. África, Américas e Ásia foram as três principais regiões para a produção de mandioca entre 2000 e 2014 (FAOSTAT, 2014).

Originária do continente americano, provavelmente do Brasil Central, a mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) já era amplamente cultivada pelos aborígenes por ocasião da descoberta do Brasil. Estes foram os responsáveis pela sua disseminação em quase toda a América e os portugueses pela sua difusão por outros continentes, especialmente África e Ásia (LORENZI & DIAS, 1993). No Brasil, a mandioca é uma cultura típica de pequena propriedade, produzida principalmente para consumo na

alimentação animal e humana. Também pode ser industrializada para outros fins, como a elaboração de produtos farmacêuticos, colas e cosméticos (DIAS & LEONEL, 2006).

O amido é a reserva energética de plantas como o milho, arroz e mandioca e é encontrado abundantemente na natureza graças ao cultivo intensivo dessas matérias primas. Pode ser convertido química, física e biologicamente em compostos úteis à indústria. Sob condições adequadas de pressão e temperatura e na presença de agente plastificante, pode ser gelatinizado, e sob efeito de cisalhamento se transformar no denominado amido termoplástico (RÓZ & GIESSE, 2003). Segundo a Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (Resolução - CNNPA nº 12, de 1978, D.O de 24/07/1978), amido é o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais, sementes, etc.

Fécula é o produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas). Polvilho ou fécula de mandioca: produto amiláceo extraído da mandioca (*Manihot utilissima*). O polvilho de acordo com o teor de acidez, é classificado em polvilho doce ou polvilho azedo. Polvilho doce e fécula são tecnicamente o mesmo produto. Comercialmente, é comum a denominação de polvilho doce para o produto obtido por secagem solar, processado em unidades menos automatizadas, de menor escala. O polvilho azedo é um produto obtido da mesma forma que o doce, mas que sofre uma fermentação após a etapa de decantação da fécula e antes da secagem, que é obrigatoriamente feita por método solar. O polvilho azedo é um amido modificado. O ingrediente é indispensável para a fabricação de biscoitos de polvilho e do pão-de-queijo (BRASIL, 1978).

A mandioca tem três principais potenciais de uso e dependendo do processo de fabricação resulta em diversos tipos de fécula e farinha (GOEBEL, 2005):

- mandioca de mesa e mandioca industrial;
- amiláceos/fécula:
  - fécula fermentada (polvilho);
  - fécula in natura (papel, álcool, fermento químico, goma para tecidos, tapioca/sagu);

- fécula modificada (dextrina: papelão; pré- gelatinizados: pudins, sorvetes, gelatinas; glucose: xarope; sorbibol: adoçante; vitamina C; plásticos biodegradáveis).
- farináceos, farinha não temperada e farinha temperada.

A maior parte da produção de mandioca é destinada ao consumo humano. No Brasil é consumida cozida ou na forma de fécula. Em alguns países da África a raiz é consumida fermentada e semi gelificada (CARVALHO et al., 1996)

A obtenção da película de fécula de mandioca baseia-se na gelatinização da fécula, que ocorre acima de 70°C, com excesso de água. Com a retrogradação que ocorre após o resfriamento, desta fécula gelificada originam-se biopolímeros. Representam assim uma alternativa potencial à elaboração de filmes a serem usados na conservação de frutas, hortaliças e flores (CEREDA et al., 1995). Como cobertura, os revestimentos de amido apresentam bom aspecto, não são pegajosos, são brilhantes e transparentes melhorando o aspecto visual dos produtos e, além disso não possuem toxicidade, podem ser ingeridos juntamente com o produto protegido. São facilmente removidos com água e apresentam-se também como produto de baixo custo comercial (CEREDA et al., 1995).

Os amidos modificados de mandioca apresentaram facilidade de gelatinização, não necessitando de aquecimento para o processo de obtenção de filmes plásticos. Os filmes biodegradáveis de amido modificado de mandioca apresentaram boas características, principalmente em relação à permeabilidade ao vapor d'água (HENRIQUE et al., 2008).

3.6 Glicerol como Plastificante de filmes de blendas amido- proteínas

Para diminuir a fragilidade de filmes a base de blendas amido- proteínas é necessária a adição de plastificante na formulação, que atua reduzindo as forças intermoleculares e promovendo melhorando a flexibilidade, resistência e estabilidade do produto (LIANG et al., 2009; ORTIZ-ZARAMA et al., 2014).

O plastificante é uma molécula pequena, de baixa volatilidade e de natureza química similar a do polímero usado na constituição do filme. Plastificantes como glicerol são capazes de garantir boa qualidade aos polímeros biodegradáveis a serem produzidos. Sacarose e monossacarídeos, entre eles frutose, glicose, manose e galactose, podem também serem utilizados como plastificantes para biopolímeros (SILVA et al., 2012; ZHANG & HAN (2006). Quando adicionado à solução filmogênica, o plastificante modifica a organização molecular da rede amilácea aumentando o volume livre na molécula, causando alterações como o aumento de flexibilidade, extensibilidade, diminuição na resistência mecânica, temperatura de transição vítrea e barreira a gases e vapor de água (PASCHOALICK et al., 2003).

Glicerol ou 1,2,3-triol, contém três grupos hidroxila, que são responsáveis pelo seu caráter higroscópico e solubilidade em água (BRANDY, 1990; PERRY et al., 1997;) Ele é incolor, atóxico e líquido viscoso (BEATRIZ et al., 2011) e insolúvel em éter e clorofórmio. O glicerol é utilizado em várias áreas. As aplicações tradicionais do glicerol incluem a indústria de alimentos, produção de produtos farmacêuticos e de produtos de higiene pessoal, anti-congeladores, extratos botânicos, explosivos e muitos outros processos como um composto intermediário. Na indústria de alimentos, o glicerol é aplicado como agente hidratante na cocção, solvente para corantes e agentes aromatizantes. Glicerol de alta pureza é adicionado à alimentação animal (HU et al., 2012). Também é utilizado como emoliente, umectante, espessante, agente de corpo, solvente, plastificante (FAO, 1976; KAVOOS et al. 2013). Está

presente na natureza em vegetais e em animais combinados aos ácidos graxos (SANCHÉZ et al., 1998; RIVALDI et al., 2007; KAVOOS et al., 2013).

3.7 Interações proteínas/polissacarídeos

As proteínas apresentam atividade superficial e desempenham papel importante na estabilização de emulsões na presença de polissacarídeos, interagindo através de interações eletrostáticas ou hidrofóbicas-hidrofílicas. Por outro lado, os polissacarídeos, sendo de natureza hidrofílicos, geralmente permanecem na fase aquosa controlando assim a reologia da fase aquosa como espessamento e formação de géis, agindo como estabilizantes. A formação e deformação de complexos polissacarídeo-proteína depende de vários fatores como carga e natureza dos biopolímeros, pH, força iônica, temperatura e presença de surfactantes no médio (GHOSH & BANDYOPADHYAY, 2012).

Os biopolímeros podem ser considerados como macromoléculas anfifílicas que tem um papel essencial na estabilização de formulações de produtos para a indústria de alimentos, por exemplo. Em soluções de misturas de biopolímeros, as interações eletrostáticas e a incompatibilidade termodinâmica podem ser correlacionados com as propriedades funcionais (reologia, hidrofobicidade de superfície, poder de emulsificação) de misturas de polissacarídeos e proteínas da caseína, soro do leite, de soja ou gelatina. Sob determinadas condições (relação proteína/polissacarídeo, pH, força iônica, temperatura, procedimento de mistura) tem sido estabelecido que as proteínas e os polissacarídeos podem formar híbridos ou complexos com propriedades funcionais acentuadas em comparação com aquelas das proteínas e polissacarídeos isolados (KELLY, 1995; BENICHO et al., 2002; KIRBY et al., 2006).

Na literatura são encontrados diversos estudos do comportamento funcional de sistemas proteína-polissacarídeo (NISHINARI et al., 2003; KELLY, 1995; TURGEON

et al., 2003; de KRUIF et al., 2004; BAEZA et al., 2005; GANZEVLES, 2007). Quando proteínas e polissacarídeos são misturados, pode ocorrer:

- Separação segregativa de fases. Os ingredientes se repelem e duas fases aparecem, cada uma rica num ingrediente e pobre no outro;
- Co-solubilidade. Os ingredientes se misturam bem e a solução é estável;
- Separação de fases associativa ou coacervação complexa. A proteína e o polissacarídeo se atraem mutuamente e formam uma fase concentrada de proteína/polissacarídeo e uma fase fluída.

As interações proteína-polissacarídeo encontram hoje em dia muitas aplicações em engenharia de alimentos e na obtenção de novas formulações. Casos de comportamento interfacial das misturas proteína-polissacarídeo que exibem interações associativas (atração), seu desempenho em emulsões e espumas e aquele no qual o comportamento interfacial exibe interações desfavoráveis tem sido amplamente estudados (PATINO & PILOSOF, 2011).

3.8 Processo de Irradiação

A radiação ionizante é a radiação transmitida por partículas de alta energia (partículas alfa, protons, elétrons, neutrons) ou ondas eletromagnéticas (raios X, raios gama) com energia suficiente para deslocar elétrons de valência de um átomo produzindo sua ionização.

A irradiação refere-se a um fenômeno físico no qual a energia percorre o espaço ou matéria, tal como alimento. Essa energia pode ser aplicada em um processo de esterilização ou preservação de alimentos. Isto é feito pela morte ou inativação dos microrganismos e insetos que podem contaminar o material. O tipo de irradiação mais útil para esse propósito é a radiação ionizante. Essa forma de irradiação contém energia a níveis suficientes para causar a expulsão de elétrons de seus orbitais, resultando na formação de partículas ionizantes. Exemplos de radiações não-ionizantes são microndas

e radiação na região do infravermelho. O nível de energia dessas formas de radiação é inferior àquela capaz de produzir a ionização (HAYES et al.1995).

Os raios gama, raios-X ou elétrons acelerados, dependendo da fonte de radiação, têm capacidade de expulsar elétrons das ligações químicas, perturbando a estrutura da molécula. Os tipos de radiação que podem induzir a ionização possuem comprimento de onda curto, mas tem milhões de elétrons volts (MeV) de energia, e inclui raios gama e raios-X. Eles possuem o maior poder de penetração. Os raios gama são produzidos pelos radioisótopos tais como o cobalto-60 e o cézio-137 e contêm energia em torno de 1 a 2 MeV. Os elétrons podem ser acelerados com o acelerador linear ou em um gerador de Van de Graaff para alcançar níveis de energia de 10 MeV ou mais altos (HAYES et al. 1995). Elétrons acelerados com energia de até 10 MeV podem ser utilizados para irradiar alimentos e também ser convertidos em raios-X quando colidirem com placas de metais pesados como o tungstênio.

O conceito de dose de radiação é dado pela quantidade de energia absorvida pelo material quando passa através do campo de radiação durante o processamento. É utilizada a unidade chamada de “Gray” (Gy). Um Gy é igual a um joule de energia absorvida por kg de material sendo irradiado.

3.9 Efeitos da radiação ionizante sobre materiais poliméricos

O processamento por radiação ionizante representa uma importante alternativa aos processos químicos convencionais visando à melhoria das características e propriedades de materiais poliméricos. A radiação ionizante aplicada no processamento de polímeros é uma tecnologia não térmica e ambientalmente correta, uma vez que diminui a quantidade de aditivos químicos utilizados, de resíduos voláteis gerados e de energia consumida.

O uso massivo da irradiação de polímeros intensificou-se nos anos 70 do século passado. Atualmente é cada vez maior o interesse e aprofundamento desses estudos, devido as grandes possibilidades de modificação de propriedades, minimizando ou evitando o uso de solventes, iniciadores ou aditivos potencialmente tóxicos. Com base nesses estudos vários países aprovaram materiais para embalagens de alimentos, para uso nos processos de radiosterilização e de pasteurização por irradiação (WHO, 1999).

Na aplicação da radiação ionizante são induzidas alterações nas características físicas e químicas dos materiais poliméricos (TABATA, 1981). São produzidos espécies excitadas, cátions, ânions e radicais livres. Estes, mesmo sendo altamente reativos, podem ficar aprisionados por algum tempo na matriz cristalina do polímero (O' DONNELL & SANGSTER, 1970; (SCOTT, 1990).

As modificações causadas pela radiação ionizante em polímeros dependem do tipo de radiação e das condições de processo: presença de oxigênio, diferentes atmosferas, a temperatura, o grau de cristalinidade e homogeneidade do material (SCOTT, 1990; CLEGG & COLLYER, 1991). A degradação de polímeros pode ser acompanhada da formação de produtos gasosos resultantes da recombinação de radicais livres formados e é favorecida pela presença de oxigênio, devido à formação de peróxidos os quais impedem a recombinação de radicais no final da cadeia (TABATA, 1981).

Durante o processo de irradiação, a energia é distribuída pela cadeia do polímero e os fenômenos que podem ocorrer são cisão, reticulação e degradação das cadeias poliméricas dependendo da estereoquímica, grau de cristalinidade e energia de dissociação das ligações dos grupos contidos no polímero (O'DONNELL e SANGSTER, 1970; SCOTT, 1990).

A reticulação é um processo onde as cadeias longas dos polímeros são interligadas resultando no aumento da massa molecular do polímero. A reticulação radioinduzida pode melhorar propriedades mecânicas, térmicas e químicas em produtos feitos de termoplásticos, elastômeros e também elastômeros termoplásticos. Um grande número de polímeros podem ser reticulados pela irradiação; alguns apenas na presença de aditivos (GEHRING & ZYBALL, 1995). Alterações químicas produzidas pela reticulação incluem aumento da viscosidade, diminuição da solubilidade em solventes e alteração na temperatura de transição vítrea da fase amorfa (TABATA, 1981).

As propriedades dos produtos poliméricos que podem ser incrementadas pela reticulação incluem:

- Propriedades mecânicas, tais como resistência a tração;
- Resistência a arranhaduras;
- Desempenho a altas temperaturas, frequentemente com aumento da temperatura de fusão;
- Resistência a produtos químicos pela solubilidade diminuída em solventes orgânicos;
- Redução a permeabilidade a gases;
- Retenção da memória da forma. Alguns elastômeros podem ser reticulados até um certo grau para obtenção de “memória” – eles voltarão a sua forma original após serem expandidos.

Dependendo do polímero, diferentes técnicas podem ser usadas para induzir reticulação, entre eles a irradiação. Em todos os casos, a estrutura química do polímero é alterada. A reticulação por radiação ionizante de alta energia é realizada utilizando feixe de elétrons, raios gama ou raios X. A radiação gama é usualmente mais econômica a doses consideradas baixas (até 80 kGy) e para preparações grandes de alta densidade. Irradiação com feixe de elétrons é comumente usada para preparações de baixa densidade, como filmes, e para produtos lineares tipo cabos, arames, tubos.

As mudanças induzidas pela radiação dependem da estrutura química do polímero, dos aditivos usados na composição da resina, histórico do processamento da resina, e condições específicas da irradiação isto é, dose absorvida, atmosfera de irradiação e, em certos casos, a taxa de dose (PLATZER, 1967).

Em alimentos irradiados já embalados, as alterações causadas pela irradiação podem afetar propriedades de barreira (permeabilidade) e propiciar a liberação de contaminantes ou resíduos de monômeros e oligômeros ou dos aditivos que podem migrar para o alimento acondicionado (BUCHALLA et al., 1993; CLOUGH et al., 1996; MOURA et al., 2004) podendo afetar a segurança dos alimentos e produzir alterações sensoriais.

Os efeitos imediatos da radiação sobre as propriedades ópticas dos materiais de embalagens são a mudança de cor (notadamente amarelecimento) e a modificação das suas características originais de barreira à luz. A radiação ionizante pode induzir a formação de centros de cores permanentes e não permanentes nos materiais poliméricos (SEN & BASFAR, 1998). Os centros de cores permanentes correspondem à formação de cromóforos conjugados, estáveis dentro da matriz polimérica, enquanto os centros de cores não permanentes estão associados à presença de radicais livres presos na matriz. Quando a irradiação ocorre na presença de ar, o oxigênio presente pode reagir com os radicais livres presos na matriz polimérica, formando centro de cores, os quais desaparecem em decorrência da formação de radical – radical (CLOUGH et al., 1996).

Há muitos exemplos de melhoria de propriedades de materiais, reticulação induzida pela radiação, em materiais para embalagem contendo proteínas e ou polissacarídeos com a melhora de propriedades mecânicas e de barreira (BUCHALLA *et al*, 1993; CZVIKOVSKY *et al*, 1996; TSANG, *et al*, 2000; ORTIZ, 2005; NAGASAWA *et al*, 2005; BEHR, *et al*, 2006; CIESLA et al. 2006; MOURA 2006; Al-Assaf et al. 2007;

ALESSI *et al*, 2007; RATNAM *et al*, 2007; CHOI *et al*, 2008; KIM *et al*, 2008; KHAN *et al*, 2008; MASTRO, 2011).

Em dezembro de 2016 foi publicado artigo da International Atomic Energy Agency (IAEA) sobre irradiação de polissacarídeos. Dependendo das condições de irradiação, polissacarídeos como alginatos, quitina, carragenanas, carboximetilcelulose, etc, podem ser ou degradados ou reticulados, propiciando o desenvolvimento de muitas aplicações comerciais para uso na agricultura, saúde e proteção ambiental (ABAD *et al.*, 2016).

No Centro de Tecnologia das radiações do IPEN já foram realizados estudos da aplicação da radiação ionizante em macromoléculas naturais comestíveis proteicas (proteína isolada de soja) e polissacarídicas (carragenanas, agaranas e alginatos) que deram origem a trabalhos de teses sob a orientação da Dra. Nélida L. Del Mastro (SABATO, 2000; ALISTE, 2006).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Material

Amostras de Fécula de Mandioca e proteína Isolada de Soja (PIS) à granel, foram adquiridas no comercio popular da zona cerealista de São Paulo e utilizadas no desenvolvimento de dois filmes com diferentes características. Outros produtos foram empregados para compor os filmes: glicerina (GLY) PA ACS, cod. 15375 da Casa Americana de Art.Lab. Ltda.

4.2 Métodos

4.2. 1 Preparação dos filmes

Filmes a base de fécula de mandioca e proteína isolada de soja, foram produzidos pelo método de moldagem, onde a solução filmogênica foi vertida em placa

de vidro retangular de 17 x 23 cm. O controle de peso da solução filmogênica foi realizado em balança semi-analítica Marte A5 2000. Após testes preliminares, chegou-se a estabelecer dois tipos de filmes:

Filmes do grupo A (Filtrado de proteína isolada de soja (PIS) e fécula de mandioca) (FIG.2). Preparou-se um filtrado de PIS na proporção de 200 ml água destilada para 5 g de proteína isolada de soja. Após testes preliminares, chegou-se a estabelecer os percentuais. Os filmes foram elaborados a partir do filtrado, 7,5 % fécula de mandioca, 3 % glicerol e 0,5% propionato de Ca. A solução filmogênica (SF) foi aquecida em banho-maria até 70°C sob agitação constante, e permanecendo nesta temperatura por 2 minutos, para a gelatinização da fécula. O sistema Fécula de mandioca /PIS/glicerol foi moldado em placas de vidro, forradas com filme de polietileno foram secos em estufa com ventilação forçada a temperatura ambiente até o momento da irradiação.

Filmes do grupo B (Proteína isolada de soja e fécula de mandioca)

Elaborou-se uma solução filmogênica (FIG.2) nas seguintes proporções: 1 % PIS em pó, 6% fécula de mandioca, 2,6% glicerol e 0,4 % propionato de Ca. A SF foi aquecida em banho-maria até 70°C sob agitação constante, e permanecendo nesta temperatura por 2 minutos, para a gelatinização da fécula. A solução filmogênica (SF) foi aquecida em banho-maria até 70°C sob agitação constante, e permanecendo nesta temperatura por 2 minutos, para a gelatinização da fécula. O sistema Fécula de mandioca /pis/glicerol foi moldado em placas de vidro, forradas com filme de polietileno foram secos em estufa com ventilação forçada a temperatura ambiente até o momento da irradiação.

A espessura dos filmes dos grupos A e B ficou compreendida entre 1,7 e 2,0 mm.

FIGURA 2 - Fluxograma do preparo de filmes de fécula de mandioca e proteína isolada de soja, grupos A e B.

4.2.2 Processo de Irradiação

Para irradiar os filmes a base de fécula de mandioca e PIS foi utilizado o acelerador de elétrons Dynamitron II, Radiation Dynamics Inc. (FIG. 3) localizado no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR), IPEN-CNEN/SP. Amostras das soluções filmogênicas do grupo A e B foram tratadas com doses de 20 e 40 kGy, empregando os seguintes parâmetros: energia 1,202 MeV, corrente de feixe 0,62 mA, taxa de dose 2,81 kGy s⁻¹, velocidade da bandeja de 6,72 m min⁻¹, uso de temperatura ambiente, na presença de ar em todas as amostras. As doses de irradiação foram estabelecidas a partir de ensaios preliminares de pesquisa na literatura. Após a irradiação, as amostras foram colocadas em sacos plásticos e armazenadas à temperatura ambiente. Após a estocagem,

foram realizados a análise da textura, colorimétrica, umidade, o teste de absorção e solubilidade à água, permeabilidade ao vapor de água, a TGA, DSC e a caracterização morfológica dos materiais compósitos no MEV.

FIGURA 3 – Acelerador de elétrons Dynamitron II Radiation Dynamics Inc.

4.2.3 Teste de perfuração

Os filmes foram caracterizados quanto a textura conforme experiência no laboratório (INAMURA et al., 2009; UEHARA et al., 2009; TAKINAMI et al., 2010; INAMURA et al., 2010; INAMURA & MASTRO, 2011). Foi utilizado o texturômetro TA-XT2 da marca Stable Micro Systems (FIG 4) do laboratório de análises físico-químicas do CTR (IPEN-CNEN/SP), operando com software Texture Expert, com modo e operação de perfuração, com velocidade de teste de 1 mm s^{-1} até 6 mm de compressão. Utilizou-se um corpo de prova P/35, probe esférico de aço inox e suporte para filme (HDP/FRS). Para avaliar a qualidade dos filmes à fécula de mandioca e PIS. A análise foi realizada pelo estudo das propriedades mecânicas dos filmes pelo princípio de perfuração. Entre os testes de resistência mecânica conhecidos, foi estudado o teste de resistência à perfuração (força de ruptura) e à deformação na ruptura dos filmes. O parâmetro avaliado foi à força máxima de ruptura, obtido por meio do registro da curva força x tempo. Foram avaliadas as amostras de filme do grupo A e B irradiados a 0

(controle), 20 e 40 kGy, cortadas em quadrados de 30mm x 30mm. Foram medidas em torno de 12 amostras de cada tratamento. As medidas foram realizadas em triplicata.

FIGURA 4 - Texturômetro TA-XT2 Stable Micro Systems utilizado para medições de propriedades mecânicas dos filmes a base de fécula de mandioca e PIS.

4.2.4 Análise termogravimétrica (TGA).

O analisador térmico por diferencial simultâneo (SDT) do laboratório de análises térmicas do CTR foi empregado para avaliar a estabilidade térmica dos materiais compósitos. Foram realizados ensaios de TGA num analisador SDT Q600 onde as massas das amostras foram registradas em função ao aumento da temperatura (FIG. 5). Amostras foram pesadas e armazenadas em cadinhos de platina. As condições de análise foram: massa da amostra de 5.0 ± 1.0 mg, vazão de atmosfera e uma taxa de fluxo de 50 mL min⁻¹ e faixa de temperatura de 25 a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que permite medir a variação da massa em função da temperatura e do tempo.

FIGURA 5 - Analisador térmico por diferencial simultâneo (SDT) Q600.

4.2.5 Solubilidade em água

Foi determinada segundo método proposto por Gontard *et al.* (1994). As amostras foram recortadas em discos de 2 cm de diâmetro e determinada sua massa seca em balança analítica, após a secagem em estufa de ar em circulação. As amostras desidratadas foram imersas em erlenmeyer provido de tampa de rosca contendo 50 ml de água destilada, e o sistema foi mantido a temperatura ambiente por 24h. Após esse período, as amostras não solubilizadas foram submetidas novamente a secagem por 24 h para obtenção da massa seca final. A solubilidade foi expressa de acordo com a equação :

$$FS (\%) = \frac{w_i - w_f}{w_i} \times 100$$

Onde: M_i (em g) é a massa seca inicial dos filmes e M_f (em g) é a massa seca final dos filmes não solubilizados.

4.2.6 Absorção de água

A avaliação da resistência à absorção de água ou intumescimento dos filmes foi realizado com base no método ASTM D-7031-. Amostras dos filmes a (10 x 10 mm) foram pesadas (M_i), colocadas em água destilada e armazenadas em temperatura ambiente durante 24 h. Após 24 h, os géis inchados foram removidos da água, secos com papel absorvente e pesados (M_f). Foram realizados 8 ensaios por dose nas amostras dos grupos A e B. Cada ensaio foi realizado em triplicata. A absorção de água dos géis (FS) foi obtida pela seguinte equação:

$$S (\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100$$

4.2.7 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes biodegradáveis

As amostras foram caracterizadas segundo a metodologia de ASTM E96M-10 (2010). Cada amostra de filme foi cortada em formato de disco e colocada sobre uma cápsula plástica de permeação, cada cápsula foi preenchida com sílica gel submetida à secagem e estufa por 24h e selada com parafina, garantindo assim que toda a transferência e absorção da umidade ocorresse pela área exposta do filme. Os conjuntos descritos foram pesados e colocados em dissecador provido de tampa rosca com furo (2,2 mm de diâmetro) com solução saturada de cloreto de sódio. Três capsulas foram montadas para cada dose contendo sílica gel e o filme, e uma com o apenas o filme, esta última considerada como controle, de modo que a variação de massa do filme possa ser medida e corrigida em relação ao ganho de massa da sílica, isso devido ao caráter hidrofílico do filme (FIG 6). Foram utilizados para estes ensaios filmes com espessura de $1,95 \pm 0,5$ mm.

FIGURA 6 - Conjunto utilizado na análise de permeabilidade ao vapor de água.

O ganho de massa de cada cápsula foi determinado ao longo do tempo e a taxa da permeabilidade ao vapor de água foi calculada de acordo com a equação.

$$PVA = \frac{\Delta W \cdot X}{A \cdot t \cdot \Delta P}$$

Onde: PVA: permeabilidade ao vapor de água (g.mm/KPa.dia.m²); ΔW: ganho de peso pelo dessecante (g), X: espessura do filme (mm), t: tempo de incubação (dias) A: área de superfície do filme exposto (m²), ΔP: diferença de pressão parcial (3,166 KPa).

4.2.8 Propriedades óticas (Cor e Opacidade)

O colorímetro Croma Minolta do laboratório de análises físico-químicas do CTR (IPEN-CNEN/SP) foi utilizado para determinar as coordenadas colorimétricas dos filmes à base de fécula de mandioca e proteína isolada de soja.

A análise de cor foi realizada segundo o espaço de cor CIELAB sistema de cor mais utilizado para análise em alimentos (L*, a*, b*) em que o coeficiente de luminosidade, L*, varia do preto = 0 para o branco = 100. Para qualquer medida de luminosidade, L*, as coordenadas (a*, b*) localizam a cor na rede perpendicular ao eixo

L^* . No eixo horizontal a coordenada $+a^*$ indica uma tonalidade de vermelho-roxo; $-a^*$, o verde-azulado. No eixo vertical, $+b^*$ indica o amarelo e $-b^*$ o azul. Chroma é a intensidade ou pureza da cor em relação ao cinza. Três leituras de valores (L^* , a^* , b^*) conforme esquematizado na FIG 7. Foram realizadas para cada filme e foram utilizados 12 filmes para cada ensaio para todas as doses estudadas.

FIGURA 7 - Representação esquemática da escala CIELAB.

O Croma e o ângulo Hue foram calculados usando as seguintes equações:

$$C = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

$$H = 180^\circ + \tan^{-1}(b^*/a^*), \text{ para } a^* < 0$$

4.2.9 Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura dos filmes foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no laboratório de microscopia & microanálise do CCTM, IPEN-CNEN/SP. As amostras de filme nas doses de 0, 20 e 40 kGy foram submetidas a

fratura em gelo seco, acopladas em suporte apropriado e recobertas com uma camada de ouro de 20 nm a vácuo por 20 minutos. As amostras foram observadas em microscópio eletrônico da marca Hitashi, modelo TM3000 (FIG 8), utilizando uma aceleração de voltagem de 15kV. As micrografias foram tiradas em escala de 1000x a 5000x de magnificação.

FIGURA 8 - Microscópio eletrônico de varredura Hitashi, modelo TM3000.

4.2.10 Análise elementar – C H N

A análise elementar foi realizada em analisador elementar Perkin Elmer 2400 series ii da central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (FIG 7) baseado no método de Pregl-Dumas, em que as amostras com massa entre 2 e 3 mg são sujeitas à combustão a 925 °C em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica).

FIGURA 9 - Analisador elementar Perkin Elmer 2400 series ii.

4.2.11 Umidade

O teor de umidade dos filmes foi determinado com base no método descrito por Guerrero et al. (2011) medindo a perda de peso das amostras (10 x 10 mm) após secagem sob estufa com circulação de ar a 105 ± 1 °C até atingir o peso constante. Cada ensaio foi realizado em triplicata.

4.2.12 Análise de cinzas

A análise de cinzas foi realizada no laboratório de análises físico-químicas do CTR (IPEN-CNEN/SP). Onde foram pesados 2 g de filme, de cada amostra a ser analisada, as mesmas foram secas por 24 h em estufa a 105 °C. Após a secagem foram trituradas e transferidas para um cadinho de cerâmica, passaram por carbonização, em temperatura baixa em chapas elétricas de aquecimento. O conjunto foi levado mufla a 600 °C. por 5 horas. Após a incineração total da amostra, o conjunto foi retirado da mufla, colocado num dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesados.

A porcentagem de cinzas foi calculada usando as seguinte equação:

$$\% \text{ de cinzas} = \frac{\text{g de cinzas}}{\text{AR}} \times 100$$

Onde: Amostra real (AR): peso da amostra inicial após desconsiderar o peso do cadinho.

4.2.13 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) fornece evidências da presença de grupos funcionais constituintes de uma amostra, ao produzirem uma "impressão digital" no espectro de infravermelho, que pode ser analisada ou comparada com dados de referência podendo assim ser determinada a identidade ou composição química de uma amostra. Nesta técnica o espectro que se obtém é a transformada de Fourier do interferograma.

As amostras foram colocadas em Acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) de reflexão simples, Smart Orbit™, para análise no Espectrofotômetro de Infravermelho. Faixa de Leitura de 4000 a 500 cm⁻¹. Conforme ASTM E-1252-98 – Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis. O equipamento utilizado foi Espectrômetro de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) Thermo Nicolet, IS50 do laboratório de caracterização de materiais da escola SENAI Mario Amato.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Testes de Perfuração

Os valores da Força Máxima de ruptura em função da dose de irradiação dos filmes de fécula de mandioca e filtrado de proteína se soja se encontram na FIG 10.

FIGURA 10 - Força Máxima de ruptura em função da dose de irradiação de filmes de fécula de mandioca e soja, grupos A e B.

Estatisticamente, há diferenças significativas entre os filmes não irradiados e irradiados a 20kGy e 40kGy apontando que o processo de irradiação interfere na resistência do filmes estudados, onde necessitaram de menor força para ruptura nas amostras irradiadas. As amostras do grupo B apresentaram maior sensibilidade ao processo de irradiação, apresentando menor resistência a ruptura com o aumento da dose. Takinami (2014) e Inamura (2009) observaram maior força de ruptura para biofilmes de gelatina irradiados. Esse resultado é possível devido a reticulação de proteínas segundo alguns estudos com filme de matéria prima proteica como a gelatina segundo Cataldo et al. (2008) e Strauss & Gibson (2004). Nos resultados apresentados no presente estudo o aumento da proteína de soja na formulação não aumentou a força

de ruptura filmes, não havendo diferenças estatísticas pelo teste de Tukey. Os filmes do grupo B com maior quantidade de proteínas apresentaram-se ainda menos resistentes. Isso pode ser explicado pelo fato da PIS não ser de fácil solubilidade em água, dificultando assim o processo de reticulação da proteína.

5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura. O resultado desta análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura e a ordenada, o percentual em massa perdido, sob a forma de produtos voláteis. Como pode ser visto na FIG.11 e FIG.12, a decomposição térmica dos biofilmes desenvolvidos ocorreu em duas etapas principais, de maneira semelhante às relatadas na literatura para filmes à base de amido e glicerol (AYALA, AGUDELO, & VARGAS, 2012; GARCÍA et al., 2009; GUTIÉRREZ et al., 2015; MARQUES et al., 2006; PELISSARI, ANDRADE-MAHECHA, & MENEGALLI, 2013). É possível observar duas regiões de perda de massa tanto para as formulações do grupo A como para as amostras do grupo B. A primeira é atribuída à perda de água e a evaporação de voláteis. Essa perda de massa é significativa, perda entorno de 80%, ocorrendo entre a temperatura ambiente e 300 °C para o grupo A e entorno de 320 °C para o grupo B. Este comportamento foi apresentado em todas as doses estudadas 0, 20 e 40 kGy das amostras do grupo A e B. Observa-se também uma segunda etapa de degradação a partir de 300 °C para amostra A e 320 °C para amostras do grupo B. Martins (2010) em análise termogravimétrica de filmes de amido de mandioca e proteína isolada de soja encontrou também presença de dois eventos na degradação térmica do filme contendo glicerol.

FIGURA 11 - TGA de biofilmes de fécula de mandioca e proteína isolada de soja do grupo A, irradiados em diferentes doses de radiação.

Pesquisas apontam que na segunda fase de decomposição térmica de filmes, o glicerol incorporado à matriz aumentou a estabilidade do material, pois necessitou de uma temperatura um pouco maior para se decompor, gerando ainda uma menor massa residual (GARCÍA et al., 2009; LIU et al., 2009; WILHELM et al., 2003). No caso dos filmes estudados neste trabalho a proporção de glicerol e a mesma podendo se afirmar que neste caso os filmes elaborados com maior proporção de soja apresentaram um leve aumento na resistência térmica. Estudos apontam nesta ultima fase de degradação relação com componentes do amido, que ocorre entre 250 ° C e 350 ° C (GARCÍA et al., 2009; LIU, 2009; WILHELM et al, 2003).

Segundo Marques (2005), os filmes de amido de mandioca reticulados em diferentes tratamentos apresentam estágio de degradação que começa em 317°C. A massa residual para os amidos reticulados corresponde a 20% a 600°C. No início desta degradação ocorreria uma diminuição das interações moleculares entre as cadeias amido-amido e reforçaria as interações de ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxilo do amido (CYRAS, TOLOSA ZENKLUSEN, & VAZQUEZ, 2006; GARCIA et al., 2009; GUTIÉRREZ, et al., 2015; GUTIÉRREZ, et al., 2015; MATHEW E ABRAHAM, 2008; PELISSARI et al., 2013).

FIGURA 12 - TGA de biofilmes de fécula de mandioca e proteína isolada de soja do grupo B irradiados em diferentes doses de radiação.

5.3 Absorção e Solubilidade de água dos filmes

A Absorção de água dos filmes de fécula de mandioca e proteína isolada de soja do grupo A e grupo B apresentaram comportamentos significativamente diferentes dependendo da dose de radiação aplicada, segundo teste de Tukey.

Observa-se na FIG. 13 que a absorção de água diminuiu de forma significativa com o aumento da dose de radiação para as amostras do grupo A e B. As amostras do grupo B tanto irradiada como não irradiada apresentaram menor absorção de água.

FIGURA 13 - Absorção de água de biofilmes de fécula de mandioca e proteína isolada de soja, irradiados em diferentes doses de radiação, do grupo A e B.

Assim, pode se concluir que a maior concentração de PIS nas amostras do grupo B tenha contribuído para esta diferença uma vez que é a única modificação na formulação entre os dois grupos. Segundo Damoraram (1997) As proteínas tem interações diferentes com relação a solubilidade em diferentes tipos de solutos. Em água a característica observada seria consequência de repulsão eletrostática.

FIGURA 14 - Solubilidade em água de biofilmes de fécula de mandioca e proteína isolada de soja, irradiados em diferentes doses de radiação, do grupo A e B.

Estudos realizados por Kollengode, Bhatnagar e Hanna (1996), com misturas de amido/poliestireno irradiadas por vários níveis de radiação de alta energia, variando de 5 a 30 kGy, mostraram que a solubilidade em água inicialmente aumenta com o aumento da dose de irradiação até 10 kGy, e depois disso diminui devido à reticulação. JO et al., (2005) irradiaram uma solução filmogénica de gelatina e pectina e verificaram que a solubilidade em água a partir de um valor inicial de 56,6% diminuiu para 47,4% após irradiação de 10 kGy. Takinami (2014) observou em estudos com filmes de base proteica a diminuição da solubilidade com o aumento da dose de radiação. No entanto, no presente estudo, observa-se (FIG 14) que a radiação torna os filmes aparentemente mais solúveis, porém não significativamente (teste de Tukey) em relação ao aumento da dose de radiação em que o filme é submetido. Rocha et al. (2014) em seu trabalho com filmes de amido de mandioca e extrato proteico de soja concluiu que a adição de extrato proteico de soja resultou em um aumento da solubilidade. Pelos dados apresentados no presente estudo, as formulações apresentaram-se mais homogêneas entre si com relação à solubilidade; provavelmente a radiação tenha interferido nesta propriedade através da reticulação da proteína da soja, mas abundante no grupo B, mas sem diferenças estatisticamente significativas entre as formulações.

5.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Conforme apresentado na FIG. 15, observa-se uma diminuição significativa (segundo teste de Tukey) da permeabilidade ao vapor de água em relação ao aumento da dose de radiação ionizante tanto para amostras do grupo A como para amostras do grupo B. Lee et al. (2005) e Benbettaïeb et al. (2016) estudando filmes biodegradáveis com base proteica, apresentaram resultados semelhantes a os achados neste estudo, onde os filmes tornaram-se menos permeáveis com o aumento da dose aplicada.

Henrique et al. (2008) comparando filmes de diversas fontes de amido observou que os filmes de amido modificado de mandioca não apresentaram diferenças significativas para permeabilidade ao vapor de água. Neste estudo observa-se que a radiação diminui permeabilidade ao vapor de água dos filmes estudados sendo mais evidente a 40kGy.

A presença de poros e rugosidades também podem influenciar a permeabilidade. Os filmes preparados neste trabalho não eram muito homogêneos, conforme se pode observar pela FIG. 17, de microscopia eletrônica de varredura.

Mali e Yamashida (2010) observaram que a permeabilidade é maior em filmes formados com biopolímeros do que nos filmes sintéticos convencionais.

FIGURA 15 - Permeabilidade ao vapor de água em função da dose de irradiação.

O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água é de grande importância para a aplicação dos filmes de amido, porém, de acordo com Sobral (2000), não é uma propriedade restritiva: um material muito permeável, como é o caso dos filmes de amido, poderá ser indicado para embalagem de vegetais frescos, enquanto que um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados, por exemplo.

5.5 Propriedades óticas

Os resultados dos testes colorimétricos são apresentados na TAB 1. As alterações de cor nos filmes a base de fécula de mandioca e proteína isolada de soja podem ser notadas visualmente (FIG.16) e estão relacionadas às doses de radiação.

FIGURA 16 - Filmes de fécula de mandioca e proteína isolada de soja.

Observa-se na TAB 1 nas amostras do grupo A e B que não houve alteração significativa para (L^*) com a dose aplicada. O parâmetro $-a^*$ (cor verde-azulado) aumentou sutilmente na amostra B com o aumento da dose. Para o parâmetro $+b^*$ (cor amarela) houve uma elevação com o aumento da dose. O aumento do valor do Croma como resultado de um aumento da dose se refletiu no aspecto amarelado dos filmes irradiados. Os filmes do grupo B apresentam uma coloração mais amarelada mesmo quando não irradiado isso pode ser explicado pela maior quantidade de PIS. Houve

também um sutil decréscimo do ângulo Hue com o aumento da dose. Esses resultados são próximos a 90° para amostras do grupo A localizando-se na região da cor amarela do diagrama CIELAB (Voss, 1992). Semelhantes a resultados foram encontrados por Takinami (2014), Teixeira (2016) e Jipa et al. (2012) que observaram decréscimo na luminosidade e aumento do amarelamento das amostras irradiadas com radiação ionizante. Rocha et al. (2014), em seu trabalho com filmes de misturas de amido de mandioca e extrato proteico de soja, atribui o amarelamento do filme à adição de proteína de soja.

Para amostras do grupo B os resultados estão próximos a 180° indicando uma coloração amarelo-esverdeada.

TABELA 1 - Parâmetros de cor de amostras de filmes de fécula de mandioca e filtrado de proteína hidrolisada de soja irradiadas e não irradiadas.

Parâmetros	Amostra	Dose (kGy)		
		0	20	40
L*	A	93,47±0,7 ^{aA}	92,70±0,3 ^{aA}	92,52±0,7 ^{aA}
	B	84,92±2,2 ^{aB}	82,95±2,2 ^{aB}	79,31±1,4 ^{bB}
a*	A	-1,40±0,9 ^{aA}	-1,53±0,6 ^{aA}	-1,55±0,5 ^{aA}
	B	-0,04±2,7 ^{aB}	-0,09±0,4 ^{cB}	-1,04±0,5 ^{bB}
b*	A	10,76±0,4 ^{cB}	13,53±0,5 ^{bB}	14,54±0,7 ^{aB}
	B	12,99±2,0 ^{cA}	23,56±5,4 ^{bA}	27,83±1,2 ^{aA}
Croma	A	10,85±0,5 ^{bA}	13,62±0,3 ^{aB}	14,62±0,4 ^{aB}
	B	12,99±2,0 ^{bA}	24,10±5,5 ^{aA}	27,87±1,3 ^{aA}
Ângulo Hue	A	97,41±0,3 ^{bB}	96,45±0,4 ^{aB}	96,08±0,6 ^{aB}
	B	180,00±1,6 ^{aA}	179,21±1,7 ^{aA}	178,53±5,3 ^{aA}

Médias seguidas pela mesma letra minúscula entrelinhas e maiúscula entre colunas não diferem significativamente entre si, P(Tukey; p≤ 0,05).

5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos biomateriais compósitos irradiados foi realizada por MEV (FIG 17). As micrografias mostraram uma dispersão homogênea da matriz polimérica com presença de rugosidades. Pelas micrografias das amostras do

grupo A e B, irradiadas a 20 e 40 kGy, (b), (c),(e) e (f) pôde-se observar que a rugosidade aumentou, o que poderia sugerir uma diminuição da homogeneidade da matriz polimérica. Nas FIG. 17 (b) e (c) é perceptível a ocorrência de pequenas bolhas, resultado do processo de irradiação, que pode ter comprometido alguma das propriedades do material compósito. Nas amostras (e) e (f) a formação de bolhas não é tão evidente porem pode se observar principalmente na amostra (f) rugosidades mais definidas e também alguns grânulos de soja não incorporados ao polímero .

FIGURA 17 – Imagens de MEV de compósitos de fécula de mandioca e PIS irradiados em diferentes doses de radiação: (a) Grupo A não irradiado (5000x); (b) Grupo A irradiado a 20 kGy (5000x); (c) GrupoA irradiado a 40 kGy (5000x). (d) Grupo B não irradiado (5000x); (e) Grupo B irradiado a 20 kGy (5000x); (f) Grupo B irradiado a 40 kGy (5000x).

Vicentino et al. (2010) observou em algumas amostras de filmes de fécula de mandioca, gelatina e sorbitol a presença de rugosidades que possivelmente seriam devidas a uma exsudação das substâncias. Merci, Marlin & Mali (2015) observaram em filmes a base de amido e glicerol a presença de grânulos de amido nativo e superfície rugosa. Teixeira et.al. (2009) supõem que seja indicativo de material cristalino. Outros

pesquisadores observaram uma superfície rugosa e irregular na MEV de filmes proteicos de proteína como a soja. Esta característica domina a superfície de membrana de gelatina pura (RAHMAN et al., 2010).

5.7 Análise elementar

A análise química elementar das amostras A e B (TAB 2) apresentam resultados semelhantes com pequenas variações. O processo de irradiação não interferiu nas porcentagens dos elementos estudados. Entre a formulação A e B observa-se uma diferença considerável na porcentagem de nitrogênio onde as amostras do grupo A tem em média 75% menos nitrogênio quando comparadas com as amostras do grupo B. Esta diferença esta relacionada a maior proporção de soja adicionada nas amostras do grupo B. uma vez que a PIS possui cerca de 96% de proteína em sua composição. (EMBRAPA, 1981). Entre os constituintes dos filmes as proteínas, são os únicos que possuem nitrogênio em sua composição (BOBIO E BOBIO, 2003).

TABELA 2 - Analise elementar de amostras de filmes de fécula de mandioca e filtrado de proteína hidrolisada de soja irradiadas e não irradiadas.

Elemento	Amostra	Dose (kGy)		
		0	20	40
Carbono (%)	A	34,8±0,5 ^{bb}	35,9±0,5 ^{aB}	36,3±0,0 ^{aA}
	B	35,7±0,1 ^{aA}	37,9 ±0,2 ^{bA}	35,7±0,3 ^{aB}
Hidrogênio (%)	A	7,5± 0,0 ^{aB}	7,5±0,1 ^{aA}	7,2±0,0 ^{bb}
	B	7,5±0,1 ^{aA}	6,9±0,2 ^{bb}	7,7±0,1 ^{aA}
Nitrogênio (%)	A	0,2±0,05 ^{aB}	0,4±0,11 ^{aB}	0,3±0,0 ^{aB}
	B	1,2±0,1 ^{aA}	1,2±0,1 ^{aA}	1,2±0,2 ^{bA}

Médias seguidas pela mesma letra minúscula entrelinhas e maiúscula entre colunas não diferem significativamente entre si, P(Tukey; $p \leq 0,05$).

5.8 Análise de Cinzas e Teor de Umidade

O teor de umidade e cinzas das amostras do grupo A e B foram determinados por métodos convencionais (TAB 3). Observa-se uma discreta variação entre as

amostras não irradiadas e irradiadas. As amostras do grupo B apresentaram teor de umidade maior que as amostras do grupo A. Com relação ao teor de cinzas não existem diferenças significativas entre as amostras A e B. Mesmo com as amostras do grupo B contendo maior concentração de PIS isso não contribuiu para elevar o teor de cinzas entre as amostras, podendo sugerir que não existe diferenças entre a amostra A e B com relação à matéria e nutrientes inorgânicos.

TABELA 3 - Porcentagem de Cinzas e Umidade de amostras de filmes de fécula de mandioca e filtrado de proteína isolada de soja não irradiada e irradiada.

Parâmetro	Dose (kGy)		
	0	20	40
% Cinzas			
Grupo A	2,95±0,19 ^{aA}	2,72±0,03 ^{aA}	2,86±0,06 ^{aA}
Grupo B	2,59±0,09 ^{aA}	2,53±0,01 ^{aA}	2,79±0,06 ^{aA}
% Umidade			
Grupo A	12,01±3,30 ^{aB}	11,28±2,67 ^{aB}	10,16±2,53 ^{aB}
Grupo B	18,01 ±5,23 ^{aA}	20,37 ±5,32 ^{aA}	20,69 ±3,09 ^{aA}

Médias seguidas pela mesma letra minúscula entrelinhas e maiúscula entre colunas não diferem significativamente entre si, P(Tukey; $p \leq 0,05$).

5.9 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR de diferentes amostras são apresentados nas FIG 18 e 19. As amostra do grupo A apresentaram maiores alterações nas bandas espectrais, de modo geral, quando comparadas com as amostras do grupo B. De modo geral amidos são mais susceptíveis à ação da radiação do que as proteínas. Neste caso o grupo A contém maior proporção de amido, tornando-se por tanto, mais vulnerável a modificações radioinduzidas.

FIGURA 18 – Espectros de FTIR de biofilmes do grupo A não irradiado e irradiados com 20 e 40 kGy.

O método de análise do espectro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) pode ser utilizado para caracterização de amidos irradiados (RAMAZAM, IRUDAYARAJ & SEETHARAMAN, 2002), analisando os estiramentos O–H (3000–3600 cm⁻¹) e C–H (2800–3000 cm⁻¹) e a vibração do esqueleto da ligação glicosídica (900–950 cm⁻¹). Os presentes resultados mostram bandas referentes a deformação de moléculas de amido. As bandas da região 3500-3000 cm⁻¹ são observadas nos filmes do grupo A: em 3261 cm⁻¹ para amostras não irradiadas, 3264 cm⁻¹ e 3254 cm⁻¹ para as amostras irradiadas em doses de 20 e 40 kGy respectivamente. Estas modificações são atribuídas ao estiramento e a deformação de ligações de –OH que participam das ligações de hidrogênio. O mesmo ocorre para as amostras do grupo B porém observa-se uma menor deformação quando comparadas com as amostras do grupo A.

FIGURA 19 – Espectros de FTIR de biofilmes do grupo B não irradiado e irradiados com 20 e 40 kGy.

Bandas de absorção entre 2920 a 2940 cm^{-1} indicam estiramento C-H. Bandas localizadas a aproximadamente 1408 a 1412 cm^{-1} são designadas como vibrações associadas ao grupo CH. Absorções entre 1300 e 1020 cm^{-1} tem relação com a deformação de C-OH. Os modos relacionados a deformação de C-O e C-C correspondem a bandas em 1100 e 900 cm^{-1} . Os resultados apresentam uma maior diferença para as bandas associadas as ligações glicosídicas das amostras A principalmente para amostra irradiada a 40kGy. A superposição no espectro IV da contribuição das cadeias laterais da parte proteica do filme dificulta uma análise mais rigorosa.

6. CONCLUSÃO

Os filmes elaborados neste trabalho apresentam características positivas para utilização em embalagens comestíveis, sendo que o processo de irradiação contribuiu nesse objetivo.

Pelas características apresentadas, os filmes estudados poderiam ser utilizados como embalagens primárias para alimentos congelados ou embalagem de verduras, legumes e frutas, principalmente para alimentos climatéricos onde a respiração celular é importante para o seu amadurecimento. Filmes com boa resistência ao vapor de água e com reduzida absorção podem ser considerados adequados para embalagens de alimentos.

Os filmes tornaram-se aparentemente mais solúveis e menos resistentes a perfuração com o aumento das doses de radiação aplicadas. Sendo filmes comestíveis, essa propriedade pode ser útil se for destinado ao preparo de embalagens comestíveis ativas, liberando, por exemplo, algum nutriente ou composto que traga benefício ao alimento e ou ao consumidor. No caso da embalagem estudada ser ingerida, agregaria ao alimento proteína de soja e a fécula de mandioca, produtos de considerável valor nutricional. Os filmes contendo maior proporção de amido apresentam-se mais vulneráveis à ação da radiação, segundo estimado por espectroscopia no IV.

A radiação mostrou ser uma ferramenta conveniente na modificação de biomateriais poliméricos principalmente para elaboração de filmes solúveis onde esta é uma nova tendência para embalagens bioativas.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAD, L.; AL-ASSAD, S.; COQUERET, X.; et al. ***The Radiation Chemistry of Polysaccharides***. Book. Publisher: International Atomic Energy Agency, Vienna, Editor: Saphwan Al-Assaf, Xavier Coqueret, Khairul Zaman Haji Mohd Dahlan, Murat Sen and Piotr Ulanski, ISBN: 978-92-0-101516-7, December 2016.
- ABU-JDAYIL, B. Modelling the time-dependent rheological behavior of semisolid foodstuffs. ***Journal of Food Engineering***, v. 57, n. 1, p. 97-102, 2003.
- ABU-JDAYIL, B.; AL-MALAH, K.; ASOUD, H. Rheological characterization of milled sesame (tehineh). ***Food Hydrocolloids***, v. 16, n. 1, p. 55-61, 2002.
- ACKERMANN, P.; JAGERTAD, M.; OHLSSON, T. (Ed.). ***Foods and packaging materials - chemical interaction***. London: The Royal Society of Chemistry, p.159-168, 1995.
- AL-ASSAF, S.; PHILLIPS, G.O.; WILLIAMS, P.A.; DU PLESSIS, T.A. Application of ionizing radiations to produce new polysaccharides and proteins with enhanced functionality. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B***, v. 265, p. 37-43, 2007.
- ALESSI, S.; DISPENZA, C.; FUOCHI, P.G.; CORDA, U.; LAVALLE, M.; SPADARO, G. E-beam curing of epoxy-based blends in order to produce high-performance composites. ***Radiat. Phys. Chem.***, v.76, p.1308-131, 2007.
- ALHENDI, A.; CHOUDHARY, R. Current practices in bread packaging and possibility of improving bread shelf life by nanotechnology. ***Int. J. Food Sci. Nutr. Eng.*** v. 3 n. 4 p. 55-60, 2013.
- ALISTE, A.J. ***Uso de substâncias antioxidantes na resposta à radiação dos hidrocolóides carragenanas, agaranas e alginatos utilizados na indústria alimentícia***. Tese, IPEN-USP, 2006.
- ALVES, G.S.; SAMPAIO, A.P.L.; ZAVOLSKI, C.A.; CAREDA, M.P.; NEVES, E. Material a base de amido de mandioca para confecção de embalagem de alimentos ***Rev. Citino***, p. 15-24, v. 2, n. 1, 2012.
- ARVANITOYANNIS, I.; STRATAKOS, A.C. Application of modified atmosphere packaging and active/smart technologies to red meat and poultry: A review. ***Food and Bioprocess Technology***, v. 5 p. 1423-1446, 2012.

- ARVANITOYANNIS I.S. Irradiation of food commodities: techniques, applications, detection, legislation, safety and consumer opinion. Academic Press, 2010.
- ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Revisão: coberturas comestíveis protetoras em frutas: fundamentos e aplicações. *Brazilian J. of Food Technology*, Campinas, v. 17, n. 2, p. 87-97, 2014.
- American Society for Testing and Materials ASTM E1252-38: Standard practice for general techniques for obtaining Infrared Spectra for qualitative Analysis, United States, 2007.
- American Society for Testing and Materials ASTM D7031-04 Standard Guide for Evaluating Mechanical and Physical Properties of Wood-Plastic Composite Products, 2005.
- ATARÉS, L.; PÉREZ-MASIÁ, R.; CHIRALT, A. The role of some antioxidants in the HPMC film properties and lipid protection in coated toasted almonds. *Journal of Food Engineering*, v. 104, n. 4, p. 649–656, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877411000586>>. Acesso em: 5/3/2017.
- AVELLA, M.; VLIEGER, J. J. DE; ERRICO, M. E.; et al. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, v. 93, n. 3, p. 467–474, 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814604007654>>. Acesso em: 3/3/2017.
- AYALA, G., AGUDELO, A., VARGAS, R. Effect of glycerol on the electrical properties and phase behavior of cassava starch biopolymers. *DYNA*, v. 79, p. 138–147. 2012.
- BAEZA, R.; SANCHEZ, C. C.; PILOSO, A. M. R.; PATINO, J. M. R. Interactions of polysaccharides with beta-lactoglobulin adsorbed films at the air-water interface. *Food Hydrocolloids*, v.19, n.2, p.239-248, 2005.
- BALDWIN, E.A.; WOOD, B. Use of edible coating to preserve pecans at room temperature. *Hort Science*, v. 41, n.1, p. 188–192, 2006.
- BANGYEKAN, C.; AHT-ONG, D.; SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 63, n. 1, p. 61–71, 2006. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861705003310>>. Acesso em: 3/3/2017.

- BARRETO, P.L.M.; PIRES, A.T.N.; SOLDI, V. Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere. *Polymer Degradation and Stability*, v.79, p. 147–152, 2003.
- BASU, A.; KUNDU, S.; SANA, S.; et al. Edible nano-bio-composite film cargo device for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 11, p. 98–105, 2017.
- BASU, A.; KUNDU, S.; SANA, S.; HALDER, A.; ABDULLAH, M. Edible nano-bio-composite film cargo device for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 11, p.98-105, 2017.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. DE. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Química Nova*, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011. SBQ. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000200025&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 6/3/2017.
- BEHR, M.; ROSENTRITT, M.; DÜMMLER, F.; HANDEL, G. The influence of electron beam irradiation on fibre-reinforced composite specimens. *J. Oral Rehab.*, v.33, p. 447–451, 2006.
- BENBETTAÏEB, N., KARBOWIAK, T., BRACHAIS, C.-H., & DEBEAUFORT, F. Impact of electron beam irradiation on fish gelatin film properties. *Food Chemistry*, v. 195, p. 11–18, 2016.
- BENICHO, A.; ASERIN, A.; GARTI, N. Protein-Polysaccharide Interactions for Stabilization of Food Emulsions. *J. Dispersion Sci.Technol.*, v. 23, n. 1-3, p.93-123, 2002.
- BILLMEYER, Jr. F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984.
- BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução à química de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Varela, 238p. 2003.
- BONILLA, J.; ATARÉS, L.; VARGAS, M.; CHIRALT, A. Edible films and coatings to prevent the detrimental effect of oxygen on food quality: Possibilities and limitations. *Journal of Food Engineering*, v. 110, n. 2, p. 208–213, 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877411002901>>. Acesso em: 5/3/2017.

- Brady, J.E. General Chemistry Principles And Structure (5th ed), John Wiley & Sons Inc., New York ,1990.
- BRASIL. Resolução – CNNPA nº 12, de (1978).
- BROTHER, G.H.; MCKINNEY, L.L. Protein Plastics from Soybean Products. Ind. Eng.Chem, v. 31, n.1, p. 84–87, 1939. apud ROUILLY, & RIGAL, L. Agro-Materials: ABibliographic Review. J. Macromolecular Sci. Part C-Polymer Reviews. v. 42, n. 4, p. 441-479, 2002.
- BUCHALLA, R.; SCHÜTTLER, C.; BÖGL, K.W. Effects of Ionizing Radiation on Plastic Food Packaging Materials: A Review, Part 1, Chemical and Physical Changes. J. Food Prot. v. 56, n. 11, p.991-997, 1993.
- CARVALHO, E.P.; CANHOS, V, P.; RIBEIRO, V.E.; CARVALHO, H.E. Polvilho azedo: Aspectos físicos, químicos e microbiológicos. Pesq. Agro. Bras., v.31, n.2, p 129 – 137. 1996.
- CATALDO, F. et al. Radiation-induced crosslinking of collagen gelatin into a stable hydrogel. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 275, n. 1, p. 125-131, 2007.
- CEREDA, M.P.; BERTOLLINI, A.C.; SILVA, A.P.; OLIVEIRA, M.A.; EVANGELISTA, R.M. Filmes de almidón para la preservación de frutas. In: **Congreso de Polímeros Biodegradables. Avances y Perspectivas**, Buenos Aires, 1995. Anais... Buenos Aires, p. 42, 1995.
- CHAN, R.; LIM, L.T.; BARBUT, S.; MARCONE, M.F. Extrusion and characterization of soy protein film incorporated with soy cellulose microfibers. *International Polymer Processing*, v. 29, n. 4, p. 467–476, 2014.
- CHANDRA, P.; SOBRAL, P.J. do A. Calculation of viscoelastic properties of edible films: application of three models. *Ciência e Tec. Aliment.*, v.20, p.250-256, 2000.
- CHAPIRO, A. **Radiation-induced reactions. In: Science and Technology**, John Wiley, John Wiley. New York, v.11, p.702-760, 1969
- CHIONO, V.; PULIERI, E.; VOZZI, G.; CIARDELLI, G.; AHLUWALIA, A.; GIUSTI, P. Genipin-crosslinked chitosan gelatin blends for biomedical applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, v. 19, p. 889–898, 2008.
- CHOI, H. Y.; HAN, S. O.; LEE, J. S. Surface morphological, mechanical and thermal characterization of electron beam irradiated fibers. *App. Surf. Sci.*, 255, p.2466–2473, 2008.

- CIESIA, K.; SALMIERI, S.; LACROIX, M. Gamma-irradiation influence on the structure and properties of calcium caseinate-whey protein isolate based films. Part 2. Influence of polysaccharide addition and radiation treatment on the structure and functional properties of the films. *J. Agric. Food Chem.*, v. 15, n.23, p. 8899-908, 2006.
- CISNEROS-ZEVALLOS, L.; KROCHTA, J.M. Internal modified atmospheres of coated fresh fruits and vegetables: understanding relative humidity effects. *J. Food Sci.*, v.67, p.2792-2797, 2002.
- CLEGG, D. W.; COLLYER, A. A. *Irradiation effects on polymers*. New York, N.Y.: Elsevier Sci.. 1991.
- CLOUGH R. L.; GILLEN K. T.; MALONE G. M.; WALLACE J. S. Color Formation in Irradiated Polymers. *Rad. Physics and Chem.*, v.48, n.5, p.583-594, 1996.
- COOMBS, J.; HALL, K.; Non-Food Agro-Industrial Research Information. CD-rom version 1.2, issue 3, 2000 (ISSN 1368-6755, ISBN 1-872691-27-7) (CD-rom ver) CPL Publishing Services, NEWBURY, UK 2000.
- CUQ, B.; AYMARD, C.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties. *J. Food Sci.*, v.60, p.1369-1374, 1995.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Rheological models for the mechanical properties of myofibrillar protein-based films. *J. Agric. Food Chem.*, v.44, p.1116-1122, 1996.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. *J. Agric. Food Chem.*, v.45, p.622-626, 1997a.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. *Edible films and coatings as active layers*. In: ROONEY, M.L. (Ed.). *Ac. food pack.* Glasgow: Blackie Academic & Professional, p.111-142, 1995a.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Thermal properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by moisture content. *Polymer*, v.38, p.2399-2405, 1997b.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Thermoplastic properties of fish myofibrillar proteins: application to biopackaging fabrication. *Polymer*, v.38, p.4071-4078, 1997c.
- CYRAS, V. P., TOLOSA ZENKLUSEN, M. C., & VAZQUEZ, A. Relationship between structure and properties of modified potato starch biodegradable films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 101, n. 6, p.4313-4319, 2006.

- CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M.-T.; VÁZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 73, n. 1, p. 55–63, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014486170700553X>>. Acesso em: 3/3/2017.
- CZVIKOVSKY, T. Electron-beam processing of wood fiber reinforced polypropylene. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 47, n. 3, p. 425–430, 1996.
- DAMODARAN, S.; *Food proteins and their applications*. CRC Press, v.80. 1997.
- DANGA, K.M.; YOKSAN, R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. *Carbohydrate Polymers*, v.115, p. 575–581, 2015.
- DANGA, K.M.; YOKSAN, R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. *Carbohydrate Polymers*, v. 115, p. 575–581, 2015.
- DAS, D.; ARA, T.; DUTTA, S.; MUKHERJEE, A.; New water resistant biomaterial biocide film based on guar gum. *Bioresource Technology*. v. 102, p. 5878–5883, 2011.
- DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Methylcellulose-base edible films and coatings: 2. Mechanical and thermal properties as a function of plasticizer content. *J. Agric. Food Chem.*, v.45, n.3, p.685–689, 1997.
- DHANAPAL, A.; P.; SASIKALA, L.; RAJAMANI, KAVITHA, V.; YAZHINI, G.; BANU, M.S.; Edible films from polysaccharides. *Food Sci and Quality Management*, v.3, p. 9–18. 2012.
- DIAS, L. T.; LEONEL, M. Caracterização físico-química de farinhas de mandioca de diferentes localidades do Brasil. *Ciênc. Agrotec.*, v. 30, n. 4, p. 692–700, 2006.

- DONHOWE, G.; FENNEMA, O. *Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions, and testing methods*. In: KROCHTA, J.M.; BALDWIN, E.A.; NISPEROS-CARRIEDO, M.O. (Ed.). *Edible coatings and films to improve food quality*. Lancaster: Technomic Publ. Co., p.1-24, 1994.
- DOKIĆ, L.; DAPČEVIĆ, T.; KRSTONOŠIĆ, V.; DOKIĆ, P.; HADNAĐEV, M. Rheological characterization of corn starch isolated by alkali method. *Food Hydrocolloids*, v. 24, n. 2, p. 172–177, 2010.
- DOLORES ALVAREZ, M.; CANET, W. Time-independent and time-dependent rheological characterization of vegetable-based infant purees. *Journal of Food Engineering*, v. 114, n. 4, p. 449–464, 2013.
- DZUY NGUYEN, Q.; JENSEN, C. T. B.; KRISTENSEN, P. G. **Experimental and modelling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes**. 1998.
- EBRAHIMI, N.; SADEGHI, R. Soluting-in and soluting-out of water-soluble polymers in aqueous carbohydrate solutions studied by vapor pressure osmometry. *Journal of Molecular Liquids*, v. 229, p. 405–416, 2017.
- EMBRAPA, Infoteca-e: Embrapa Soja (CNPSo) disponível em: http://www.cnpso.embrapa.br/soja_alimentacao/index.php?pagina=23, acesso: 02 de Abril 2012.
- EMBRAPA, 1981 A soja na alimentação humana por Lair Chaves Cabral e Regina Célia Della Modes ta. Rio de Janeiro, EMBRAPA/CTAA, 1981 7.p. 54 (EMBRAPA. CTAA.Documentos, 1) 1. Soja - Alimentação Humana-Uso. I. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro de Tecnologia Agrícola e Alimentar, Rio de Janeiro, RJ. 11. Modesta: Regina Célia Della. colab. 111. Título. IV. Série.
- EMBRAPA: **Tecnologias de produção de soja – Região Central do Brasil 2002-2003**. Sistemas de Produção / Embrapa Soja, ISSN1516-781X; n.167,Londrina: Embrapa Soja, 2001. Disponível em:<<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1>> acesso : em 09/02/2017
- EMBRAPA: **Tecnologias de produção de soja – Região Central do Brasil 2014**. ISSN 2176-2902; n.16, p. 265p. Londrina: Embrapa Soja, 2013.
- EMMAMBUX, M.N.; STADING, M. J.; TAYLOR, R. Sorghum kafirin film property modification with hydrolysable and condensed tannins. *Journal of Cereal Science*, v. 40, n. 2, p. 127–135, 2004.

- FANG, Z.; ZHA, Y.; WARNER, R. D.; JOHNSON, S. K. Active and intelligent packaging in meat industry . *Trends in Food Science & Technology*. v. 61, p. 60–71, 2017.
- FAO. Food and Agriculture Organization. Glycerol. In: 20TH JECFA (JOINT FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES), 1976.
- GALIĆ, K.; ŠČETAR, M.; KUREK, M. The benefits of processing and packaging. *Trends in Food Science & Technology*, v. 22, n. 2–3, p. 127–137, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924224410001032>>. Acesso em: 3/3/2017.
- GALUS, S.; KADZIŃSKA, J. Food applications of emulsion-based edible films and coatings. *Trends in Food Science & Technology*, v. 45, n. 2, p. 273–283, 2015.
- GANZEVLES, R. A. *Protein/polysaccharide complexes at air/water interfaces*, Ph.D. Thesis. Wageningen University, The Netherlands, 2007.
- GAO, W.; DONG, H.; HOU, H.; ZHANG, H. Effects of clays with various hydrophilicities on properties of starch–clay nanocomposites by film blowing. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, n. 1, p. 321–328, 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861711011155>>. Acesso em: 3/3/2017.
- GARCÍA, N. L., FAMÁ, L., DUFRESNE, A., ARANGUREN, M., GOYANES, S. Acomparision between the physico-chemical properties of tuber and cerealstarches. *Food Research International*, v. 42, n.8, p. 976–982. 2009.
- GARRIDO, T.; ETXABIDE, A.; PEÑALBA, M.; CABA, K.; GUERRERO, P. Preparation and characterization of soy protein thin films: Processing–properties correlation. CiteWeb id: 20130263090, DOI: 10.1016/j.matlet.2013.04.083, 2013.
- GARRIDO, T.; ETXABIDE, A.; PEÑALBA, M.; LA CABA, K. DE; GUERRERO, P. **Preparation and characterization of soy protein thin films: Processing–properties correlation**. 2013.
- GEHRING, J.; ZYBALL, A. Radiation crosslinking of polymers-status, current issues, trends and challenges. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 46, n. 4–6, p. 931–936, 1995.

- GENNADIOS, A., BRANDENBURG, A.H.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. F. Effect of pH on properties of wheat gluten and soy protein isolate films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 41, n. 11, p. 1835-1839, 1993.
- GHAANI, M.; COZZOLINO, C. A.; CASTELLI, G.; FARRIS, S. An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector. *Trends in Food Science & Technology*, v. 51, p. 1–11, 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924224415301382>>. Acesso em: 5/3/2017.
- GOEBEL, M. A. *Organização e coordenação do sistema agroindustrial da mandioca na microrregião oeste do Paraná*. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, Toledo, 2005.
- GÓMEZ-ESTACA, J.; GAVARA, R., CATALÁ, R.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P. The potential of proteins for producing food packaging materials: a review. *Packaging Technology and Science*, v. 29, n. 4–5, p. 203–224, 2016.
- GONTARD, N. DUCHEZ, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *Inter. J. Food Sci. Tech.*, v. 29, n. 1, p. 39-50, 1994.
- GUERRERO, P.; STEFANI, P. M.; RUSECKAITE, R. A.; DE LA CABA, K. Functional properties of films based on soy protein isolate and gelatin processed by compression molding. *J. Food Eng.*, v. 105 n.1, p. 65-72, 2011.
- GUILBERT, S. *Technology and application of edible protective films*. In: MATHLOUTHI, M. (Ed.). Food packaging and preservation, theory and practice. New York: Elsevier App. Sci. Pub., p.371-394, 1986.
- GUILBERT, S.; BIQUET, B. **Les films et enrobages comestibles**. In: BUREAU, G.; MULTON, J.J. (Ed.). L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation. Paris: Technique et Documentation, Lavoisier, Apria, p. 320-359, 1989.
- GUILBERT, S.; GONTARD, N. Edible and biodegradable food packaging. In: GUSTAVSSON, J.; STAG, J. Retail waste of horticultural products in Sweden. *Resour. Conserv. Recycl.* v. 55, p. 554–556, 2011.
- GUTIÉRREZ, T. J., MORALES, N. J., PÉREZ, E., TAPIA, M. S., & FAMÁ, L. Physico-chemical properties of edible films derived from native andphosphated cush-cush yam and cassava starches. *Food Packaging and Shelf Life*, v.3, p. 1–8. 2015.
- GUTIÉRREZ, T. J., MORALES, N. J., PÉREZ, E., TAPIA, M. S., & FAMÁ, L. Physico-chemical properties of edible films derived from native andphosphated

cush–cush yam and cassava starches. *Food Packaging and Shelf Life*, v 3, p. 1–8, 2015.

- GUTIÉRREZ, T. J., TAPIA, M. S., PÉREZ, E., & FAMÁ, L. Edible films based on native and phosphated 80:20 waxy :normal corn starch. *Starch–Stärke*, v. 67, n.1-2, p. 90–97, 2015.
  - HAN, J.; BOURGEOIS, S.; LACROIX, M. Protein-based coatings on peanut to minimise oil migration. *Food Chem.*, v. 115, n. 2, p. 462-468, 2009.
- HAYES, D.J.; MURANO, E.A.; MURANO, P.S.; OLSON, D.G.; SAPP, S.G. *Food irradiation: a sourcebook*. Ames, I.A.: Academic Press, Inc., 1995.
- HENRRIQUE, S.M; CEREDA, M.P; SARMENTI, S.B.S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. *Cienc. Tecnol. Aliment.*, v.28, n.1,p. 231-240, 2008.
  - HEJNA, A.; KOSMELA, P.; FORMELA, K.; PISZCZYK, Ł.; HAPONIUK, J. T. Potential applications of crude glycerol in polymer technology–Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 66, p. 449–475, 2016.
  - HOOD, E.E.; TEOH, K.T.; DEVAIAH, S.P.; REQUESENS D.V. Biomass biomass Crops for Biofuels and Bio-based Products biomass crops crops for biofuels and bio-base products. Encyclopedia of Sustainability Science and technology, Springer, New York R.A. Meyers (Ed.), p. 1268–1298, 2013.
  - HU, S.; XI. C.; LI, Y. Characterization of crude glycerol from biodiesel plants. *J Agric Food Chem*, v. 60, p.5915–5921, 2012. *Hydrocol.* v. 18, p. 81-89, 2004.
  - IAEA. Radiation in everyday life. Vienna, Austria. 2003. Disponível em: <<http://www.iaea.org/icgfi/>> Acesso em: 14 ago. 2015
  - INAMURA, P. Y. ; MASTRO, N. L. Rheological evaluation of the irradiated pectin/gelatin mixed systems. In: **International Nuclear Atlantic Conference - INAC2011**, 2011, Belo Horizonte, MG. INAC2011 International Nuclear Atlantic Conference, October 24-28, 2011. Rio de Janeiro : ABEN, 2011. v. 1. p. 1-9.
  - INAMURA, P.Y.; SHIMAZAKI, K.; COLOMBO, M.A.; ROSA, R.; MOURA, E.A.B.; MASTRO, N.L. Effect of electron beam irradiation on mechanical properties of gelatin/Brazil nut shell fiber composites. *Matéria* (RJ.), 2010, v.15, n. 2, p. 380-385. ISSN 1517-7076.

- INAMURA, P.Y.; SHIMAZAKI, K.; SOUZA, C.M.; COLOMBO, M.A.; MOURA, E.A.B.; MASTRO, N.L.d. Electron Beam Effects on Gelatin Polymer. Proceedings of **the International Nuclear Atomic Conference INAC 2009-IX** ENAN, RJ, setembro 27-outubro 2, 2009, CD-Rom, 5p.interaction in glycerol plasticized chitosan–poly(vinyl alcohol) blending films.
- INAMURA, P. Y.; UEHARA, V. B.; TEIXEIRA, C. A. H. M.; MASTRO, N. L. DEL. Mediate gamma radiation effects on some packaged food items. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, n. 8, 2012.
- IWATA, K.; ISHIZAKI, S.; HANDA, A.; TANAKA, M. Preparation and characterization of edible films from fish water-soluble proteins. *Fish. Sci.*, v.66, p.372-378, 2000.
- JO, C.; KANG, H.; LEE, N. Y.; KWON, J. H.; BYUN, M. W. Pectin- and gelatina based film: Effect of gamma irradiation on the mechanical properties and biodegradation. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 72, p. 745–750, 2005.
- JOSÉ, P.; BOUÇAS, R. SECRETÁRIA, F.; et al. *Comite de Publicações da Embrapa Soja.* , v. 267, p. 1516–781, 2001.
- KAPETANAKOU, A.E.; SKANDAMIS, P.N. Applications of active packaging for increasing microbial stability in foods: Natural volatile antimicrobial compounds. *Current Opinion in Food Science*, v.12, p. 1–12, 2016.
- KAVOOSI, G.; DADFAR, S.M.M.; PURFARD, A.M. Mechanical, physical, antioxidant, and antimicrobial properties of gelatin films incorporated with thymol for potential use as nano wound dressing. *J. Food Sci.*, v. 78, p. E244–E250, 2013.
- KECHICHIAN, V.; DITCHFIELD, C.; VEIGA-SANTOS, P.; TADINI, C. C. Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. *LWT - Food Science and Technology*, v. 43, n. 7, p. 1088–1094, 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0023643810000745>>. Acesso em: 3/3/2017.
- KELLY, R.J. *Functional Behaviour of Mixed Protein-Polysaccharide Systems*. PhD.Thesis. University of Nottingham, UK, 1995.
- KERRY, P.; O'GRADY,M.N.; HOGAN; S.A. Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. *Meat Science*, v. 74, p. 113–130, 2006.

- KESTER, J.J.; FENNEMA, O. Edible films and coatings: a review. *Food Tech.*, v.40, n.12, p.47-59, 1986.
- KHAN, M.; KHAN, R. A.; HAYDARUZZAMAN; HOSSAIN, A.; KHAN, A. H. Effect of Gamma Radiation on the Physico-Mechanical and Electrical Properties of Jute Fiber-Reinforced Polypropylene Comp. *J. Reinforced Plast. Composites*, p.1-10, 2008.
- KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; DUSSAULT, D.; SHARMIN, N.; LACROIX, M.B. Mechanical, Barrier, and Interfacial Properties of Biodegradable Composite Films Made of Methylcellulose and Poly(caprolactone). *J. Appl. Polymer Sc.*, v.123, n. 3, p. 1690-1697, 2012.
- KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; DUSSAULT, D.; TUFENKJI, N.; URIBE-CALDERON, J.; KAMAL, M.R.; SAFRANY, A.; LACROIX, M.B. Preparation and Thermo-Mechanical Characterization of Chitosan Loaded Methylcellulose-Based Biodegradable Films: Effects of Gamma Radiation. *J. Polymers Environment*, v. 20, n. 1, p. 43-52, 2012.
- KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; DUSSAULT, D.; URIBE-CALDERON, J.; KAMAL, M.R.; SAFRANY, A.; LACROIX, M.B. Production and Properties of Nanocellulose-Reinforced Methylcellulose-Based Biodegradable Films. *J. Agric. Food Chem.*, v. 58, n. 13, p. 7878-7885, 2010.
- KIM, K.-H.; RENKEMA, J. M. .; VLIET, T. VAN. Rheological properties of soybean protein isolate gels containing emulsion droplets. *Food Hydrocolloids*, v. 15, n. 3, p. 295–302, 2001.
- KIM, U.-J.; KUGA, S. **Polyallylamine-grafted cellulose gel as high-capacity anion-exchanger**. 2002.
- KIM, H. S.; KIM, H. J. Enhanced hydrolysis resistance of biodegradable polymers and bio-composites. *Polymer Degradation Stability*, v. 93, p. 1544–1553, 2008.
- KIRBY, A.R., ALISTAIR, J., MACDOUGALL, A.J.; MORRIS, V.J. Sugar Beet Pectin – Protein Complexes. *Food Biophysics*, v. 1, n. 1, p. 51-56, 2006.
- KUMARI, S.; CHAUHAN, G. S.; AHN, J.-H.; REDDY, N. S. Bio-waste derived dialdehyde cellulose ethers as supports for α -chymotrypsin immobilization. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 85, p. 227–237, 2016.

- KOLLENGODE, A. N., BHATNAGAR, S., & HANNA, M. A. 60 Co radiation effect on copolymers of starch and plastics. *Cereal Chemistry*, v. 73, n. 5 , p. 539–542, 1996.
- KREUGER, E.; SIPOS, B.; ZACCHI, G.; SVENSSON, S.-E.; BJÖRNSSON, L. Bioconversion of industrial hemp to ethanol and methane: the benefits of steam pretreatment and co-production. *Bioresour. Technol*, v. 102, p. 3457–3465, 2011.
- KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E.A.; NISPEROS-CARRIEDO, M.O. (Ed.). *Edible coatings and films to improve food quality*. Lancaster: Technomic Publishing Co., INC., 1994.
- KROCHTA, J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Tech.*, v.51, n.2, p.60-74, 1997.
- KROCHTA, J.M. *Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities*. In: GENNADIOS, A. (Ed.). Protein-based films and coatings. Boca Raton: CRC Press, p. 1-32, 2002.
- KROCHTA, J.M.; MULDER-JOHNSTON, D.; Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. *Food Technolog*, v. 51 n.2, p. 61 - 74 1997.
- KRUIF, C. G.; WEINBRECK, F.; DE VRIES, R., Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v.9, n.5, p. 340-349, 2004.
- KRULL, L. H.; FRIEDMAN, M. Reduction of protein disulfide bonds by sodium hydride in dimethyl sulfoxide. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v. 29, n. 3, p. 373–377, 1967.
- KUNTE, L.A.; GENNADIOS, A.; CUPPETT, S.L.; HANNA, M.A.; WELLER, C.L. Films from Soy Protein Isolates and Fractions. *Cereal Chem.*, v. 74, n. 2, p. 115–118, 1997.
- LACROIX, M.; LE, T.; OUATTARA, B.; YU, H.; LETENDRE, M.; SABATO, S. F.; MATEESCU, M.; PATTERSON, G. Use of gamma-irradiation to produce films from whey, casein and soya proteins: structure and functionals characteristics. *Proceeding of: 12th International Meeting on Radiation Processing* (IMRP-12), 2001, Avignon, França. Conference Programme and Abstracts, 2001. p. 63.

- LECETA, I.; GUERRERO, P.; CABEZUDO, S.; CABA, K. DE LA. Environmental assessment of chitosan-based films. *Journal of Cleaner Production*, v. 41, p. 312–318, 2013.
- LEE, S., LEE, M., & SONG, K. Effect of gamma-irradiation on the physicochemical properties of gluten films. *Food Chemistry*, v. 92, n.4, p. 621–625. 2005.
- LEE, S.Y.; . LEE, S.J.; CHOI, D.S.; HUR, S.J. Current topics in active and intelligent food packaging for preservation of fresh foods. *Journal of the Science of Food and Agriculture*.,v. 95 p. 2799–2810, 2015.
- LÉIS,C,M.; NOGUEIRA, A, R.; KULAY, L.;TADINE, C,C. Environmental and energy analysis of biopolymer film based on cassava starch in Brazil. *Journal of Cleaner Production* v. 143, p. 76–89, 2017
- LIN, C.-A.; KU, T.-H. Shear and elongational flow properties of thermoplastic polyvinyl alcohol melts with different plasticizer contents and degrees of polymerization. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 200, n. 1, p. 331–338, 2008.
- LIANG, S.; HUANG, Q.; YAM, K. L. Microstructure and molecular interaction in glycerol plasticized chitosan/poly (vinyl alcohol) blending films. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 210, n. 10, p. 832-839, 2009.
- LIU, P.; XU, H.; ZHAO, Y.; YANG, Y. Rheological properties of soy protein isolate solution for fibers and films. *Food Hydrocolloids*, v. 64, p. 149–156, 2017.
Disponível em:
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0268005X16307123>>. Acesso em: 3/3/2017.
- LIU, H., XIE, F., YU, L., CHEN, L., & LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 34 n.12, p. 1348–1368, 2009.
- LORENZI, J.O. & DIAS, C.A.C. Cultura da mandioca. Campinas, SAA/CATI, 1993. 41p. (Boletim Técnico, 211) Ltda, 1999. *Macromol. Chem. Phys.*, v. 210, n. 10, p. 832-839, 2009.
- MAISANABA, S.; LLANA-RUIZ-CABELLO, M.; GUTIÉRREZ-PRAENA, D. ; PICHARDO, S.; M.; PUERTO, A.I. New advances in active packaging

incorporated with essential oils or their main components for food preservation. *Food Reviews International*. P. 447-515. 2016. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/87559129.2016.1175010>> em 21.12.2016.

- MALI S.; SAKANAKA, L.S.; YAMASHITA F.; GROSSMANN M.V.E.; Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydr. Polym.* v. 60, p. 283–289, 2005.
- MALI, S.; GROSSMAN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização Starch films: production, properties and potential of utilization. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.
- MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo, Edgard Blicher Ltda, 197p, 1999.
- MARQUES, P. T., LIMA, A. M. F., BIANCO, G., LAURINDO, J. B., BORSALI, R., LE MEINS, J. F. Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n., p. 726–732. 2006.
- MASTRO, N.L.D. Irradiation of Gelatin. Important Applications for the Development of New Materials. *Proceedings of: XXII Congreso Anual de la SNM y LAS/ANS Symposium “Energía Nuclear: factores clave y retos”* Los Cabos, Baja California Sur, México, del 7 al 10 de agosto, 2011.
- MATÉ, J. I.; KROCHTA, J. M. Oxygen uptake model for uncoated and coated peanuts. *J. Food Eng.*, v. 35, n. 3, p. 299-312, 1998.
- MATHEW, S., & ABRAHAM, T. E. Characterisation of ferulic acid incorporated starch–chitosan blend films. *Food Hydrocolloids*, v. 22, n. 5, p. 826–835. 2008.
- MBEY, J. A.; HOPPE, S.; THOMAS, F. Cassava starch–kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, n. 1, p. 213–222, 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861711010848>>. Acesso em: 3/3/2017.
- MEDINA JARAMILLO, C.; GUTIÉRREZ, T. J.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, v. 151, p. 150–159, 2016.
- McHUGH, T. H.; SENESI, E. Apple wraps: a novel method to improve the quality and extend the shelf life of fresh-cut apples. *J. Food Sci.*, v. 65, n. 3, p. 480-485, 2000.

- MIKKONEN, K.S.; RITA, H.; HELÉN, H.; TALJA, R.A.; HYVÖNEN, L.; TENKANEN, M. Effect of polysaccharide structure on mechanical and thermal properties of galactomannan-based films. *Biomacromolecules*, v. 8, p. 3198–3205, 2007.
- MONTERREY-QUINTERO, E.S.; SOBRAL, P.J. do A. Caracterização de propriedades mecânicas e óticas de biofilmes à base de proteínas miofibrilares de tilápia-do-nilo usando uma metodologia de superfície-resposta. *Ciência Tec. Alimen.*, v.19, p.294-301, 1999.
- MONTERREY-QUINTERO, E.S.; SOBRAL, P.J. do A. Preparo e caracterização de proteínas miofibrilares de tilápia-do-nilo (*Oreochromis niloticus*) para elaboração de biofilmes. *Pes. Agropec. Bras.*, v.35, p.179-189, 2000.
- MOONEY, B.P. The second green revolution? Production of plant-based biodegradable plastics. *Biochemical J.*, v. 418, n. 2 p. 219-232, 2009.
- MOTA, R. D. P. *Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis através de blenda polimérica de amido de lírio do brejo (Hedychium coronarium) e de amido de fruto-do-lobo (Solanum lycocarpum st. Hill)*. Dissertação (Mestrado) – Anápolis: Universidade Estadual de Goiás, 2009.
- MOTA, W.F. da; SALOMÃO, L.C.C.; CECON, P.R.; FINGER, F.L. Waxes and plastic film in relation to the shelf life of yellow passion fruit. *Sci. Agric.*, v.60, p.51-57, 2003.
- MOURA, E. A. B.; ORTIZ, A. V.; WIEBECK, H.; PAULA, A. B. A.; SILVA, A. L. A. ANDRADE, S. L. G. Effects of Gamma Radiation on Commercial Food Packaging Films - Study of Changes UV/VIS Spectra. *Rad. Phys and Chem.* v. 71 p. 199-202, 2004.
- NAGASAWA, N.; KANEDA, A.; KANAZAWA, S.; YAGI, T.; MITOMO, H.; YOSHII, F.; TAMADA, M. Application of poly(lactic acid) modified by radiation crosslinking. *Nuclear Instr. Met. Phys. Res.*, v. 236, p.611–616, 2005.
- NISHINARI, K.; HOFMANN, K.E.; KOHYAMA, K.; MORITAKA, H.; NISHINARI, N.; WATASE, M. Polysaccharide-protein interaction: a rheological study of the gel-sol transition of a gelatin-methylcellulose-water system. *Biorheology*, v. 30, n. 3-4, p. 243-52, 1993.
- NUSSINOVITCH, A.; KASAPIS, S.; NORTON, I.T.; UBBINK J.B. Biopolymer films and composite coatings. *Modern biopolymer science: Bridging the divide between fundamental treatise and industrial application*, Academic Press. p. 295–326, 2009.

- O'DONNELL, J.H. & SANGSTER, D. F. *Principles of Radiation Chemistry*. New York, N.Y.: Ed. Arnold, 1970.
- ORTIZ, A. V. *Avaliação de propriedades mecânicas e de barreira a gases em embalagem plástica multicamada composta de polietileno de baixa densidade e poliamida tratada com radiação ionizante*. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.
- OSORIO, F.A.; MOLINA, P.; MATIACEVICH, S.; ENRIONE, J.; SKURTYS, O. Characteristics of hydroxy propyl methyl cellulose (HPMC) based edible film developed for blueberry coatings. *Procedia Food Science*, v. 1, p.287–293, 2011.
- ORTIZ-ZARAMA, M. A. JIMÉNEZ-APARICIO, A.; PEREA-FLORES, M.J. et al. Barrier, mechanical and morpho-structural properties of gelatin films with carbon nanotubes addition. *Journal of Food Engineering*, v. 120, p. 223-232, 2014.
- PAGNO, C. H.; COSTA, T. M. H.; MENEZES, E. W. DE; et al. Development of active biofilms of quinoa (*Chenopodium quinoa* W.) starch containing gold nanoparticles and evaluation of antimicrobial activity. *Food Chemistry*, v. 173, p. 755–762, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814614016306>>. Acesso em: 3/3/2017.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C.R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V.T.; VANDENBERGE, L.P.S.; MOHAN, R. Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse. *Bioresour. Technol.* v. 74, p. 81–87, 2000.
- PARK, S. K. Mechanical properties and water-vapor permeability of soy-protein films affected by calcium salts and glucono- δ -lactone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 49, n. 5, p. 2308-2312, 2001.
- PASCHOALICK, T.M.; GARCIA, F.T.; SOBRAL, P.J. do A.; HABITANTE, A.M.Q.B. Characterization of some functional properties of edible films based on muscle proteins of Nile Tilapia. *Food Hydrocolloids*, v.17, p.419-427, 2003.
- PATINO, J.M.R.; PILOSO, A. M.R. Protein–polysaccharide interactions at fluid interfaces. *Food Hydrocolloids*, v. 25, n. 8, p. 1925–1937, 2011.
- PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. D.; MENEGALLI, F. C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantainbananas (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocolloids*, v. 30, n. 2, p. 681–690, 2013.

- PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O.H. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7th ed. USA: McGraw-Hill; 1997.
- PLATZER, N. A. J. Irradiation of Polymers. Washington, Wash.: **American Chem. Society**, 1967. **Proceedings...** Disponível em: <<http://www.fao.org/ag/agn/jecfaadditives/>> Acesso em: 3/3/2015.
- PONS, M.; GALOTTO, M. J.; SUBIRATS, S. Comparison of the steady rheological characterization of normal and light mayonnaises. **Food Hydrocolloids**, v. 8, n. 3, p. 389–400, 1994.
- RATNAM, C. T.; RAJU, G.; YUNUS, W. Z. W. Oil palm empty fruit bunch (OPEFB) fiber reinforced PVC/ENR blend-electron beam irradiation. **Nuclear Instr. Met. Phys. Res. B**, v. 265, p. 510–514, 2007.
- RAZAVI, S. M. A.; KARAZHIYAN, H. Flow properties and thixotropy of selected hydrocolloids: Experimental and modeling studies. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 3, p. 908–912, 2009.
- REALINI, C.E.; MARCOS, B. Active and intelligent packaging systems for a modern society. **Meat Science**, v. 98 n.3, p. 404–419, 2014.
- REIS, L.C.B.; BARCELLOS, A.D.; MACHADO, B.A.S.; DRUZIAN, J.I.; Filme Biodegradável Incorporado com Glicerol e Aditivos Naturais Cad. Prospecção, v.4, n.4, p. 23–32, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.9771/S.CPROSP.2011.004.003>> Acesso em: 23/02/2016.
- RHIM, J.W.; GENNADIOS, A.; WELLER, C.L.; CEZEIRAT, C.; HANNA, M.A. Soy protein isolate–dialdehyde starch films. **Industrial Crops and Products**, v. 8, n.3, p. 195–203, 1998.
- RIVALDI, J.D.; SARROUB, B.F.; FIORILO, R.; SILVA, S.S. Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento de glicerol gerado na produção de biodiesel. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento** n. 37, p. 44-46, 2007. Disponível em: <http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio37/glicerol.pdf> acesso em 29 de julho de 2016.
- ROOSTAIE, T.; FARSI, M.; RAHIMPOUR, M. R.; BINIAZ, P. Performance of Biodegradable Cellulose Based Agents for Demulsification of Crude Oil: Dehydration Capacity and Rate. **Separation and Purification Technology**, 2017.

- ROUILLY, A.; RIGAL, L. AgroMaterials: A Bibliographic Review. *J. Macromolecular Sci., Part C-Polymer Reviews*. c.42, n. 4, p. 441–479, 2002.
- RÓZ, A. L.; GIESSE, R. O futuro dos plásticos: Biodegradáveis e fotodegradáveis. Polímeros: *Ciência e Tecnologia, ABPol*, v. 13, n.4. São Paulo: 2003.
- RUANO ORTIZ, J. A. *Caracterização físico-química de filmes biodegradáveis de farinha de mandioca e proteína de soja*. 2009. 86p. Dissertação (Mestrado Ciência e Tecnologia de Alimentos). Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.
- SABATO, S.F. *Aplicação da irradiação na formação de filmes comestíveis proteicos*. Tese, IPEN-USP, 2000.
- SANCHÉZ, A.C.; POPINEAU, Y.; MANGAVEL, C.; LARRÉ, C.; GUÉGUEN, J. Effect of different plasticizers on the mechanical and surface properties of wheat gliadin films. *J. Agric. Food Chem.*, v. 46, n. 11, p. 4539–4544, 1998.
- SANCHÍS, E.; GONZÁLEZ, S.; GHIDELLI, C.; et al. Browning inhibition and microbial control in fresh-cut persimmon (*Diospyros kaki* Thunb. cv. Rojo Brillante) by apple pectin-based edible coatings. *Postharvest Biology and Technology*, v. 112, p. 186–193, 2016.
- SANTOS, P. V.; CEREDA, M.P.; SCAMPARINI, A.R.P.; Cassava starch-gelatin bio-based films structural stability and color during storage. *Bol. Cent. Pesqui. Process. Aliment.* v. 26, n.1, p. 123–134, 2008.
- SAREMNEZHAD, S.; AZIZI, M.H.; BARZEGAR, M.; ABBASI, S.; AHMADI, E. Properties of a New Edible Film Made of Faba Bean Protein Isolate. *J. Agric. Sci. Tech.* v. 13, n. 2, p.181-192, 2011.
- SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, v. 18, n. 2, p. 84–95, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092422440600272X>>. Acesso em: 3/3/2017.
- SOUZA, A. C.; BENZE, R.; FERRÃO, E. S.; 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. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0023643811003458>>. Acesso em: 3/3/2017.

- SOUZA, A. C.; GOTO, G. E. O.; MAINARDI, J. A.; COELHO, A. C. V.; TADINI, C. C. 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. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002364381300234X>>. Acesso em: 3/3/2017.
- SCOTT, G. *Mechanisms of polymer degradation and stabilization*. New York, N.Y.: Elsevier App. Sci. 1990.
- SEN, M.; BASFAR, A. A. The Effect of UV Light on the Thermooxidative Stability of Linear Low Density Polyethylene Films Crosslinked by Ionizing Radiation. *Rad. Phys and Chem.* v.52, p.247-250, 1998.
- SENNA, M. M.; SALMIERI, S.; EL-NAGGAR, A.-W.; SAFRANY, A.; LACROIX, M. Improving the Compatibility of Zein/Poly (vinyl alcohol) Blends by Gamma Irradiation and Graft Copolymerization of Acrylic Acid. *J. Agric. Food Chem.*, v. 58, n. 7, p. 4470-4476, 2010.
- SHARMIN, N.; KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; DUSSAULT, D.; BOUCHARD, J.; LACROIX, M.B. Modification and Characterization of Biodegradable Methylcellulose Films with Trimethylolpropane Trimethacrylate (TMPTMA) by gamma Radiation: Effect of Nanocrystalline Cellulose. *J. Agric. Food Chem.*, v.60, n. 2, p. 623-629, 2012.
- SHARMIN, N.; KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; DUSSAULT, D.; LACROIX, M.a. Effectiveness of silane monomer on chitosan films and PCL-based tri-layer films. *J. Appl. Polymer Sc.*, v. 125, n. 1, p. 224-232, 2012.
- SILVA, D.F.P.; SIQUEIRA, D.L.; MATIAS, R.G.P.; OLIVEIRA, S.P.; LINS, L.C.R.; SALOMÃO, L.C.C. Desempenho de filmes comestíveis em comparação ao filme de policloreto de vinila na qualidade pós-colheita de mexericas ‘Poncã’ Performance of edible films in comparison to the polyvinyl chloride film in the post-harvest tangerines. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.42, n.10, p.1770-1773, 2012.
- SILVA, J. B.A.; PEREIRA, F.V.; DRUZIAN, J.I. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. *J. Food Sc.*, v. 77, n. 6, p. N 14-N 19, 2012.
- SOBRAL, P.J. A.; OCUNO, D.; SAVASTANO JÚNIOR, H. Preparo de proteínas miofibrilares de carne e elaboração de biofilmes com dois tipos de ácidos: propriedades mecânicas. *Br. J. Food Technology*, v.1, p.44-52, 1998.

- SOBRAL, P.J. do A. Influência da espessura sobre certas propriedades de biofilmes à base de proteínas miofibrilares. *Pesq. Agropec. Bras.*, v.35, p.1251-1259, 2000.
- SOBRAL, P.J. do A.; MENEGALLI, F.C.; HUBINGER, M.D.; ROQUES, M.A. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, v.15, p.423-432, 2001.
- SOUZA, S M A. **Elaboração e caracterização de filmes comestível biodegradáveis a base de proteínas miofibrilares bovina.** (Doutorado) Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, p.207, 2001. specs/Monograph1/Additive-211.pdf> Acesso em: 21 nov. 2016.
- STRAUSS, G.; GIBSON, S. M. Plant phenolics as cross-linkers of gelatin gels and gelatin-based coacervates for use as food ingredients. *Food Hydrocolloids*, v. 18, n. 1, p. 81–89, 2004. Disponível: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0268005X03000456>>. Acesso em: 6/3/2017.
- SUN, X.D.; ARNTFIELD, S.D. Gelation properties of myofibrillar/pea protein mixtures induced by transglutaminase crosslinking. *Food Hydrocolloids*, v. 27, n. 2, p. 394-400, 2012.
- SUN,X.D.; HOLLEY, R.A. Antimicrobial and antioxidative strategies to reduce pathogens and extend the shelf life of fresh red meats. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. v. 11 n. 4, p. 340–354, 2012.
- SWAIN, S. N., BISWAL, S. M., NANDA, P. K., AND NAYAK, P. L. Biodegradable Soy-Based Plastics: Opportunities and Challenges. *J. Pol. Env.*, v. 12, n. 1, 2004.
- TABATA, Y. Fundamentals in radiation chemistry, JETRO - Japan External Trade Organization. p. 1-17, 1981.
- TAKINAMI, P.Y.I.; SHIMAZAKI, K.; COLOMBO, M.A.; MOURA, E.A.B.; MASTRO, N.L.d. Gelatin/piassava composites treated by electron beam radiation. *Matéria* (RJ.), v.15, n. 2, p.303-308, 2010.
- TAKINAMI, P. Y. I. **Obtenção de biopolímeros de gelatina por radiação ionizante.** 2014. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO São Paulo.
- TANAKA, M.; IWATA, K.; SANGUANDEEKUL, R.; HANDA, A.; ISHIZAKI, S. Influence of plasticizers on the properties of edible films prepared from fish water-soluble proteins. *Fisheries Sci.*, v.67, p.346-351, 2001.
- TAVASSOLI-KAFRANI, E.; SHEKARCHIZADEH, H.; MASOUDPOUR-BEHABADI, M. Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. *Carbohydrate Polymers*, v. 137, p. 360–374, 2016.

- TEIXEIRA, C. A. H. M.; INAMURA, P. Y.; UEHARA, V. B.; MASTRO, N. L. Gamma radiation influence on technological characteristics of wheat flour. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, n. 8, 2012.
- THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends Food Sci. Tech.*, v. 14, n. 3, p. 71-78, 2003.
- TIAN, H.F.; XU, G.Z.; YANG, B.; GUO, G.P. Microstructure and mechanical properties of soy protein/agar blend films: Effect of composition and processing methods. *J. Food Eng.*, v. 107, n. 1, p. 21-26, 2011.
- TIAN, K.; SHAO, Z.Z.; CHEN, X. Investigation on thermally-induced conformation transition of soy protein film with variable-temperature FTIR spectroscopy. *J Polymer Sc.*, v. 124, n. 4, p. 2838-2845, 2012.
- TORRES, J.A. **Edible films and coatings from proteins.** In: HETTIARACHY, N.S.; ZIEGLER, G.R. (Ed.). Protein functionality in food systems, p.467-507, 1994.
- TSANG, F. F. Y. ; JIN, Y. Z.; YU, K. N.; WU, C. M. L.; LI, R. K. Y. Effect of γ -irradiation on the short beam shear behavior of pultruded sisal-fiber/glass-fiber/polyester hybrid composites. *J. Mat. Sci. Letters*, v.19, p. 1155 – 1157, 2000.
- TUMWESIGYE, K. S.; OLIVEIRA, J. C.; -GALLAGHER, M. J. S. Integrated sustainable process design framework for cassava biobased packaging materials: Critical review of current challenges, emerging trends and prospects. *Trends in Food Science & Technology*, v. 56, p. 103–114, 2016.
- TURGEON, S. L.; BEAULIEU, M.; SCHMITT, C.; SANCHEZ, C. Protein-polysaccharide interactions: phase-ordering kinetics, thermodynamic and structural aspects. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v.8, n.4-5, p.401-414, 2003.
- UEHARA, V.B.; INAMURA, P.Y.; MASTRO, N.L. Gamma Radiation Effects on the Viscosity of Green Banana Flour. **Proceedings of the International Nuclear Atomic Conference INAC 2009-IX ENAN**, RJ, setembro 27-outubro 2, 2009, CD-Rom, 4p.
- UM, I. C.; KI, C. S.; KWEON, H.; et al. Wet spinning of silk polymer: II. Effect of drawing on the structural characteristics and properties of filament. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 34, n. 1, p. 107–119, 2004.
- VALERO, D.; DÍAZ-MULA, H.M.; ZAPATA, P.J.; GUILLÉN, F.; MARTÍNEZ-ROMERO, D.; CASTILLO S.; et al. Effects of alginate edible

coating on preserving fruit quality in four plum cultivars during postharvest storage. *Postharvest Biology and Technology*, v.77, p. 1 - 6, 2013.

- VEIGA-SANTOS, P.; M.P.; CEREDA, SCAMPARINI A.R.P.; Cassava starch-gelatin bio-based films structural stability and color during storage. *Bol. Cent. Pesqui. Process. Aliment.*, v.26, n.1, p.123–134. 2008.
- VICENTINI, N.M. *Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita*. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Botucatu/SP, 2003.
- VIEBKE C.; AL-ASSAF, S.; PHILLIPS.; G.O. Food hydrocolloids and health claims. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fiber*, v. 4, n.2, p. 101–114, 2014.
- WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, n. 4, p. 1446–1456, 2011.
- WEBER, F.H.; QUEIROZ, F. P.C.; CHANG, Y. K. Efeito da adição de xantana e goma guar isoladamente em géis de amido de milho com diferentes teores de amilose Effect of adding xanthan and guar gum on corn starch gels with different levels of amylose. *Braz. J. Food Technol.*, v. 11, n. 3, p. 221-225, 2008.
- WILHELM, H. M., SIERAKOWSKI, M. R., SOUZA, G. P., & WYPYCH, F. Starch filmsreinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers*, v. 52, n.2, p.101–110. 2003.
- WOODS, R.J.; PIKAEV, A.K. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*. John Wiley & Sons, Inc., New York 1994.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION; INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY; FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS *High-Dose Irradiation: Wholesomeness of Food Irradiation With Doses Above 10 kGy*. Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee. Geneva, World Health Organization, 1999 (WHO Technical Report Series, N° 890).

- XIE, D.-Y.; SONG, F.; ZHANG, M.; WANG, X.-L.; WANG, Y.-Z. Soy protein isolate films with improved property via a facile surface coating. *Industrial Crops and Products*, v. 54, p.102–108, 2014.
- XIONG, H.; TANG, S.; TANG, H.; ZOU, P. The structure and properties of a starch-based biodegradable film. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, n. 2, p. 263–268, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861707003013>>. Acesso em: 3/3/2017.
- YOSHIDA, C.M.P.; ANTUNES, A.J. Aplicação de filmes proteicos à base de soro de leite *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v. 29 n.2, p. 420-430, 2009.
- ZHANG, Y. HAN, J. H. Plasticization of Pea Starch Films with monosaccharides and Polyols Yach Yachuan. *J. Food Sci.*, v. 71, p. E253, 2006.
- ZHANG, M.; XIE, L.; YIN, Z.; KHANAL, S. K.; ZHOU, Q. Biorefinery approach for cassava-based industrial wastes: Current status and opportunities. *Bioresource Technology*, v. 215, p. 50–62, 2016.
- ZHENG, T.; YU, X.; PILLA, S. Mechanical and moisture sensitivity of fully bio-based dialdehyde carboxymethyl cellulose cross-linked soy protein isolate films. *Carbohydrate Polymers*, v. 157, p. 1333–1340, 2017.