

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

VANESSA SOLTES DE ALMEIDA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO
DE MILHO REGULAR E CEROSO REFORÇADOS COM NANOCELULOSE DE
EUCALIPTO**

PONTA GROSSA

2020

VANESSA SOLTES DE ALMEIDA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO
DE MILHO REGULAR E CEROSO REFORÇADOS COM NANOCELULOSE DE
EUCALIPTO

Dissertação de Mestrado apresentada para obtenção de Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda

Coorientador: Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro

PONTA GROSSA

2020

A447

Almeida, Vanessa Soltes de

Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de milho regular e ceroso reforçados com nanocelulose de eucalipto / Vanessa Soltes de Almeida. Ponta Grossa, 2020.

83 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Luis Gustavo Lacerda.

Coorientador: Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro.

1. Casting. 2. Milho regular. 3. Milho ceroso. 4. Nanocelulose. 5. Embalagem alimentícia. I. Lacerda, Luis Gustavo. II. Pinheiro, Luis Antonio. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ciências e Tecnologia de Alimentos. IV.T.

CDD: 664.2

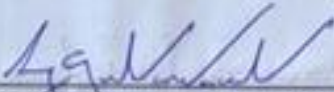
TERMO DE APROVAÇÃO

VANESSA SOLTES DE ALMEIDA


**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE MILHO
REGULAR E CEROSO REFORÇADOS COM NANOCELULOSE DE EUCALIPTO.**

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

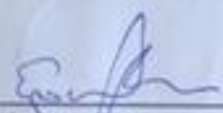
Orientador:



Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda - UEPG - PR



Prof. Dr. Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho - UP e PUC-PR



Prof. Dr. Egon Schnitzler - UEPG - PR

Ponta Grossa, 20 de fevereiro de 2020.

AGRADECIMENTOS

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

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

A minha colega e amiga de mestrado Bárbara Ruivo Válio Barretti que sempre esteve comigo em todos os momentos deste projeto, me ajudando e me incentivando.

Ao professor orientador Luiz Gustavo Lacerda que contribuiu com o desenvolvimento desta pesquisa e me apoiou no crescimento profissional e pessoal.

Aos professores Ivo Mottin Demiate, Egon Schnitzler e Marco Aurélio da Silva Carvalho por participarem como membros da banca examinadora contribuindo com suas considerações e conhecimentos.

Ao professor Luís Antônio Pinheiro, do departamento de Engenharia de Materiais, que me auxiliou na execução dos ensaios mecânicos, assim como na interpretação dos resultados.

À técnica de laboratório Denise Mendes, por ser sempre atenciosa e prestativa a ajudar na execução das análises laboratoriais.

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

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

RESUMO

Filmes biodegradáveis estão sendo estudados atualmente a fim de se obter um material alternativo de fonte renovável que não agrida o meio ambiente como ocorre com os resíduos plásticos derivados do petróleo. O amido de milho se destaca por seu imenso potencial de formar uma matriz contínua, ser barato e amplamente disponível na natureza. A nanocelulose de eucalipto também sendo uma fonte altamente disponível e renovável além de fazer reforço mantém as características de biodegradabilidade dos compósitos. Neste estudo, filmes baseados em dois polissacarídeos, amido de milho regular e amido de milho ceroso, foram produzidos pela técnica de *casting* e nanoestruturados com nanocelulose de eucalipto nas seguintes concentrações: 0, 0.5, 1 e 1.5% em 7g de polímero, usando glicerol como plastificante. A caracterização das matérias-primas foram analisada, milho regular: 27% de teor de amilose; 7.4J/g de entalpia de gelatinização; 33.43% de cristalinidade relativa; milho ceroso: teor de amilose a 0,78%; 11.4J/g de entalpia de gelatinização; 37.68% de cristalinidade relativa. O tamanho da partícula e a carga superficial das nanopartículas foram de 14.24nm e -23.10mV, respectivamente. A susceptibilidade a umidade, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água para ambos os filmes melhoraram com a adição de reforço. Em relação às propriedades mecânicas, a incorporação das nanofibras aumentou a resistência à tração dos filmes, enquanto que o alongamento na ruptura mostrou uma redução para ambos os tipos de filmes. Comparando as matrizes poliméricas, o amido de milho regular apresentou uma melhor resposta a incorporação das nanopartículas devido às interações entre o polímero e a nanopartícula, diferenças confirmadas pelas propriedades mecânicas, susceptibilidade a umidade, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água. Esta pesquisa sugere a aplicação em embalagem para alimentos como uma alternativa biodegradável de proporcionar ao filme propriedades para a proteção, manutenção e qualidade dos alimentos.

Palavras chave: *Casting*, milho regular, milho ceroso, nanocelulose, embalagem alimentícia.

ABSTRACT

Biodegradable films are currently being studied to provide an alternative renewable source material that does not harm the environment as with petroleum-based plastic waste. Maize starch stands out for its immense potential to form a continuous matrix, being inexpensive and widely available in nature. Eucalyptus nanocellulose also being a highly available and renewable source as well as reinforcing maintains the biodegradability characteristics of composites. In this study, films based on two polysaccharides, regular maize starch and waxy maize starch, were produced by casting technique and nanostructured with eucalyptus nanocellulose at the following concentrations: 0, 0.5, 1 and 1.5% in 7g of polymer using glycerol as plasticizer. The characterization of the raw materials were analyzed, regular maize: 27% amylose content; 7.4J/g gelatinization enthalpy; 33.43% relative crystallinity; waxy maize: 0.78% amylose content; 11.4J/g gelatinization enthalpy; 37.68% relative crystallinity. The particle size and surface charge of the nanoparticles were 14.24nm and -23.10mV, respectively. Moisture susceptibility, water solubility and water vapor permeability for both films improved with the addition of reinforcement. Regarding mechanical properties, the incorporation of nanofibers increased the tensile strength of the films, while the elongation at break showed a reduction for both types of films. Comparing the polymeric matrices, regular maize starch showed a better response to nanoparticle incorporation due to polymer-nanoparticle interactions, differences confirmed by mechanical properties, moisture susceptibility, water solubility and water vapor permeability. This research suggests application in food packaging as a biodegradable alternative of providing the film with properties for the protection, maintenance and quality of food.

Key words: Casting, regular maize, waxy maize, nanocellulose, food packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da composição de um grão de milho.	15
Figura 2: Estrutura química do amido	16
Figura 3: Representação da Estrutura Química de Amilose.....	17
Figura 4: Representação da Estrutura Química de Amilopectina.....	18
<i>Figura 5: Representação da Estrutura Química do Grânulo de Amido</i>	<i>21</i>
Figura 6: Filme biodegradável de amido	26
Figura 7: Estrutura da celulose.....	29
Figura 8: Curva de RVA	31
Figura 9: Gráficos do perfil de viscosidade dos amidos	46
Figura 10: Curvas de termogravimetria dos amidos	49
Figura 11: Curva DSC dos amidos.....	51
Figura 12: Difratomia de raios X dos amidos	53
Figura 13: Imagem morfológica dos grânulos de amido regular (a) e amido ceroso (b).....	54
Figura 14: Curvas termogravimétricas dos filmes biodegradáveis de amido de milho regular e ceroso	59
Figura 15: Difratogramas de raios X dos filmes biodegradáveis de amido de milho regular e ceroso	62
Figura 16: Imagem morfológica dos filmes de amido regular e ceroso	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferentes formulações de filmes de amido e suas propriedades	24
Tabela 2: Formulações dos Filmes de Amido de Milho Regular e Ceroso.....	39
Tabela 3: Dados de viscoamilografia do amido regular e ceroso	45
Tabela 4: Dados de Termogravimetria das matérias primas, obtidos a partir das curvas TG/DTG	48
Tabela 5: Resultados de entalpia de gelatinização dos amidos.....	50
Tabela 6: Valores de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água dos filmes de amido de milho regular e ceroso	55
Tabela 7: Valores de termogravimetria dos filmes de amido regular e ceroso	57
Tabela 8: Valores dos ensaios mecânicos para os filmes de amido de milho regular e ceroso	66

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Afinidade de iodo para análise de amilose	35
Equação 2: Cálculo de titulante para análise de amilose.....	35
Equação 3: Cálculo da cristalinidade relativa.....	37
Equação 4: Solubilidade em água	40
Equação 5: Permeabilidade ao vapor de água.....	40
Equação 6: Resistência máxima à tração.....	42
Equação 7: Elongação à ruptura.....	42
Equação 8: Módulo Young.....	42

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 MILHO (<i>Zea mays</i>)	14
3.2 AMIDO	15
3.2.1 Cristalinidade	20
3.2.2 Gelatinização	21
3.2.3 Retrogradação	22
3.3 FILMES DE AMIDO	22
3.3.1 Técnica De <i>Casting</i>	25
3.4 NANOCELULOSE DE EUCALIPTO (<i>Eucalyptus</i>)	26
3.4.1 Fibras Lignocelulósicas	27
3.5 PROCEDIMENTO DAS ANÁLISES.....	29
3.5.1 Microscopia Eletrônica De Varredura Por Efeito De Campo – MEV/FEG	29
3.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	30
3.5.3 Propriedades De Pasta - RVA.....	30
3.5.4 Termogravimetria – TG	32
3.5.5 Difração De Raios X - DRX.....	32
3.5.6 Umidade, Solubilidade E Permeabilidade Ao Vapor De Água Em Filmes Biodegradáveis	33
3.5.7 Propriedades De Tração	33
4 MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1 Preparação Das Nanofibras De Celulose (NFC)	34
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	34
4.2.1 Determinação Do Teor De Amilose E Amilopectina.....	34
4.2.2 Propriedades De Pasta - Viscoamilógrafo - RVA	35
4.2.3 Termogravimetria (TG).....	36
4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	36
4.2.5 Difratomia De Raios X – DRX	37
4.2.6 Microscopia Eletrônica De Varredura Por Emissão De Campo -MEV-FEG	37
4.2.7 Análise Estatística	37
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	38

4.3.1 Desenvolvimento Dos Filmes De Amido De Milho	38
4.3.2 Umidade	39
4.3.3 Determinação Da Espessura	39
4.3.4 Solubilidade Em Água	39
4.3.5 Permeabilidade Ao Vapor De Água (PVA)	40
4.3.6 Termogravimetria -TG	41
4.3.7 Difractometria De Raios X – DRX	41
4.3.8 Propriedades Mecânicas	41
4.3.8.1 Resistência Máxima À Tração	41
4.3.8.2 Elongação Na Ruptura (E)	42
4.3.8.3 Módulo De Young	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 MATÉRIA-PRIMA	44
5.1.1 Teor De Amilose E Amilopectina	44
5.1.2 Propriedade De Pasta	45
5.1.3 Termogravimetria – TG	48
5.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	50
5.1.5 Difractometria De Raios X – DRX	52
5.1.6 Microscopia Eletrônica De Varredura Por Emissão De Campo -MEV- FEG	54
5.2 FILMES BIODEGRADÁVEIS	55
5.2.1 Umidade, Solubilidade E Permeabilidade Ao Vapor De Água	55
5.2.2 Termogravimetria	57
5.2.3 Difractometria De Raios X - DRX	61
5.2.4 Microscopia Eletrônica De Varredura Por Emissão De Campo - MEV- FEG	63
5.2.5 Propriedades Mecânicas	65
5.2.6 Potencial Zeta E Distribuição Do Tamanho De Partículas Por Dispersão Dinâmica Da Luz	68
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	70
REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO GERAL

A utilização de materiais menos agressivos ao meio ambiente na fabricação de embalagens é uma busca recorrente para amenizar os impactos causados pelo uso de derivados petroquímicos encontrados nas embalagens plásticas atuais. Estudo macroeconômico da indústria brasileira de embalagem, realizado pelo IBRE (Instituto Brasileiro de Economia) / FGV (Fundação Getúlio Vargas) (ABRE, 2018), mostra que em 2018 a produção física de embalagens apresentou 11,96% de crescimento em relação ao ano anterior, com volume bruto de produção em R\$ 75,70 bilhões. Os plásticos representam a maior participação no valor da produção, correspondente a 41% do total.

O milho é uma das principais culturas alimentares do mundo. Dados fornecidos pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) mostram que a produção global deste cereal em 2019 é projetada com uma área maior em muitos países, um pouco acima dos números do ano anterior. Estima-se que essa produção seja 1.119,0 milhão de toneladas. O milho ocupa o primeiro lugar em termos de produção e extensão da área cultivada em comparação com outras culturas de cereais, seguido por trigo e arroz, respectivamente (USDA, 2019).

A principal fonte botânica para a extração de amido é o milho, representando mais de 80% do mercado global (PARAGINSKI et al., 2014) que é usado para diversas aplicações alimentares e não alimentares, como em polímeros biodegradáveis (WANG et al., 2017b).

Embalagens de alimentos funcionam como uma barreira inerte entre o alimento e o ambiente, proporcionando a segurança do produto e permitindo que estes tenham uma ampla distribuição. A embalagem para produtos alimentícios é fundamental para a proteção e conservação do alimento. Por esse motivo, deve ser pensada de acordo com cada característica do produto para garantir sua durabilidade e também a manutenção de sua qualidade (LANDIM et al., 2016)

Pela busca da sustentabilidade, se recorre cada vez mais por matérias-primas de fontes renováveis, e os filmes a base de amido são uma classe de polímeros biodegradáveis que estão se tornando muito promissores no mercado, apresentando-se como uma alternativa ao uso de derivados petroquímicos (RHIM; PARK; HA, 2013).

A destruição da organização dos grânulos deste polímero na presença de água e com o uso de temperatura, tornam o amido gelatinizado e fundido, tornando-se assim em uma pasta viscoelástica, e com grande possibilidade de utilização desse material em embalagens de alimentos (AVÉROUS; HALLEY, 2009;MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010a).

O teor de amilose é muito importante para a estabilidade estrutural do grânulo (WANG et al., 2015), e para a formação de filmes plásticos o seu conteúdo está relacionado com a força de tensão e alongamento (KOCH et al., 2010;LI et al., 2015). Os filmes produzidos somente a base de amido apresentam elevada higroscopia, são pouco flexíveis e se tornam quebradiços (ROCHA et al., 2014), a utilização de uma fibra lignocelulósica de elevada resistência e durabilidade incorporada ao filme, tem como objetivo fazer o reforço e assim melhorar as propriedades mecânica, de barreira e térmica em virtude do tamanho nanométrico e da alta cristalinidade da celulose (MACHADO et al., 2014).

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

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar os amidos, a nanocelulose e sintetizar e caracterizar os filmes biodegradáveis com e sem a incorporação de nanocelulose de eucalipto.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desenvolver filmes biodegradáveis de amidos de milho regular e ceroso (*waxy*), incorporados com três concentrações de nanocelulose;

Caracterizar as propriedades térmicas, estruturais e morfológicas dos amidos e dos filmes e as propriedades mecânicas dos filmes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MILHO (*Zea mays*)

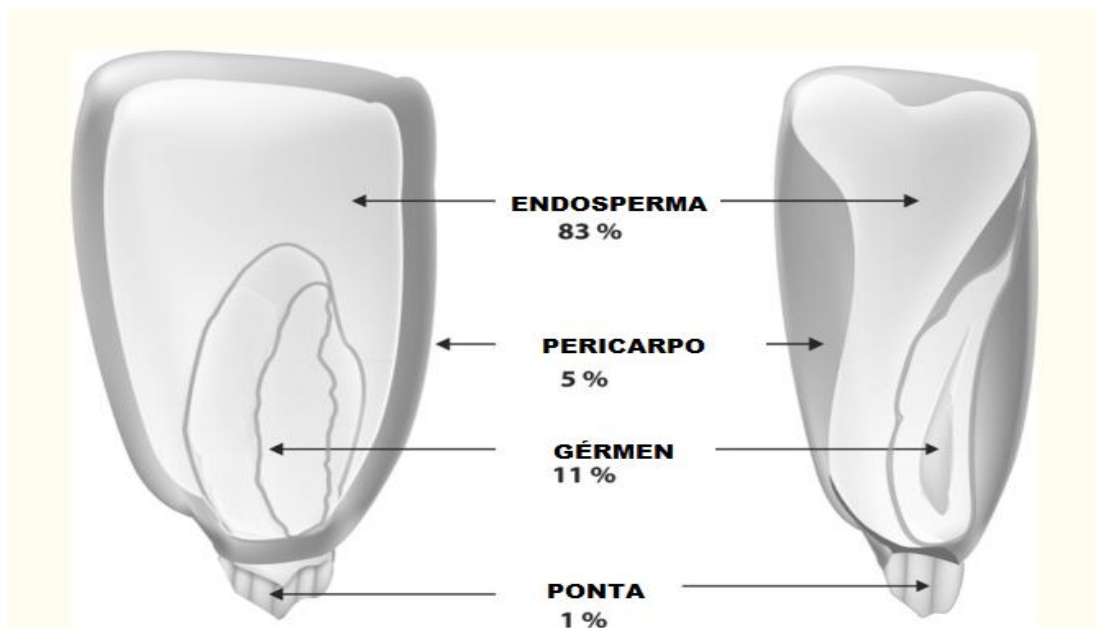
O milho é o cereal mais produzido no mundo, muito utilizado na produção de combustível, ração animal e na alimentação humana. É considerado alimento básico em grande parte do mundo, depois do arroz e do trigo, o milho se destaca como o terceiro cereal mais consumido. Os Estados Unidos é o maior produtor mundial (GWIRTZ; GARCIA-CASAL, 2014; SHAH; PRASAD; KUMAR, 2016).

De acordo com o levantamento realizado pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) a produção mundial de milho 2018/2019 promete ser a segunda maior safra da história e está prevista em 1,06 bilhão de toneladas, atrás apenas da safra 2016/2017 que chegou a 1,08 bilhão de toneladas (FIESP, 2018). No Brasil a produção total do cereal foi recorde na safra 2016/17, 47% superior a safra anterior totalizando 97,84 milhões de toneladas, dados segundo pesquisas do CEPEA (2018).

Várias tecnologias são utilizadas para transformar o milho em diversos produtos. Pelo processamento de moagem via seca pode-se obter o grão inteiro ou fracionando-o anatomicamente em farelo, germe e endosperma, já por moagem úmida é como se obtêm o amido extraído do grão (GWIRTZ; GARCIA-CASAL, 2014).

A Figura 1 ilustra os componentes do grão de milho.

Figura 1 – Representação da composição de um grão de milho.



FONTE: Gwirtz, Casal (2014).

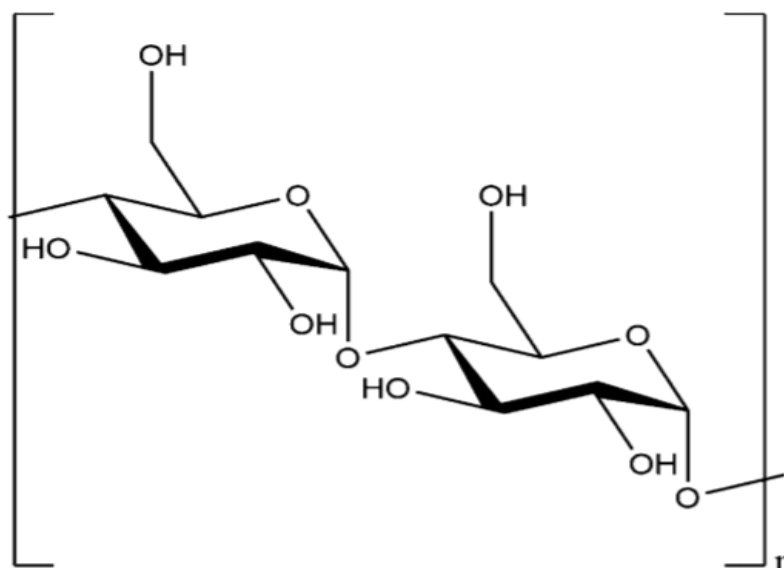
Do milho pode-se extrair em torno de 85% do amido produzido no mundo (SIQUEIRA et al., 2017). Quatro estruturas primárias compõe o grão de milho: 83% é endosperma que é formado principalmente por amido rodeado de proteína, 11% gérmen, 5% pericarpo e 1% ponta (GWIRTZ; GARCIA-CASAL, 2014). A Figura 1 ilustra os componentes do grão de milho.

3.2 AMIDO

É um homopolissacarídeo de reserva energética presente nos vegetais superiores, na sua forma pura apresenta coloração branca e é insolúvel em água fria, sua quantidade presente nas fontes botânicas varia, corresponde de 60-75% do peso do vegetal e fornece mais de 70% da caloria consumida em uma dieta. (THOMAS; ATWELL, 1999). O amido é considerado um biopolímero promissor para ser utilizado como fonte natural biodegradável pelo fato de ser versátil, barato e abundante na natureza (LI et al., 2015).

Também é considerada a fonte mais importante de carboidrato encontrado na alimentação humana, presente em cereais como: trigo, milho, arroz, centeio, aveia e cevada, em raízes como a mandioca, tubérculos como a batata e em frutas (FRANCO et al., 2001). O nativo apresenta dimensões entre 0,5 a 175 micrometros, apresenta estrutura granular semicristalina formada por moléculas de D-glicose unidas por ligações glicosídicas (AVÉROUS; HALLEY, 2009; ELLIS et al., 1998). Sua cadeia é constituída por dois polímeros naturais de glicose, a amilose e a amilopectina, que possuem ligações glicosídicas α -1,4 e α -1,6 (ŠÁRKA; DVOŘÁČEK, 2017a; SIQUEIRA et al., 2017). Essas ligações glicosídicas no polímero estão na configuração α , a qual é determinada pela orientação do grupo hidroxila no C1 do anel de piranose (ŠÁRKA; DVOŘÁČEK, 2017a). O principal componente do amido, é simplesmente longas cadeias lineares de glicose polimerizada através dos carbonos 1 e 4 (DUGMORE et al., 2017) ilustrada na Figura 2.

Figura 2: Estrutura química do amido

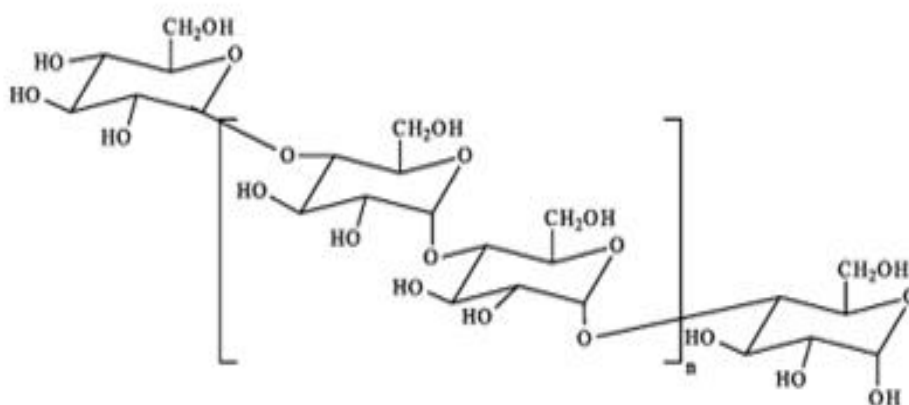


Fonte: Dugmore et al. (2017).

O grânulo deste biopolímero é uma estrutura muito complexa, compostos minoritários como proteínas, lipídeos, umidade, sais e minerais fazem parte da sua composição que é construída em torno de diferentes fontes vegetais (TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

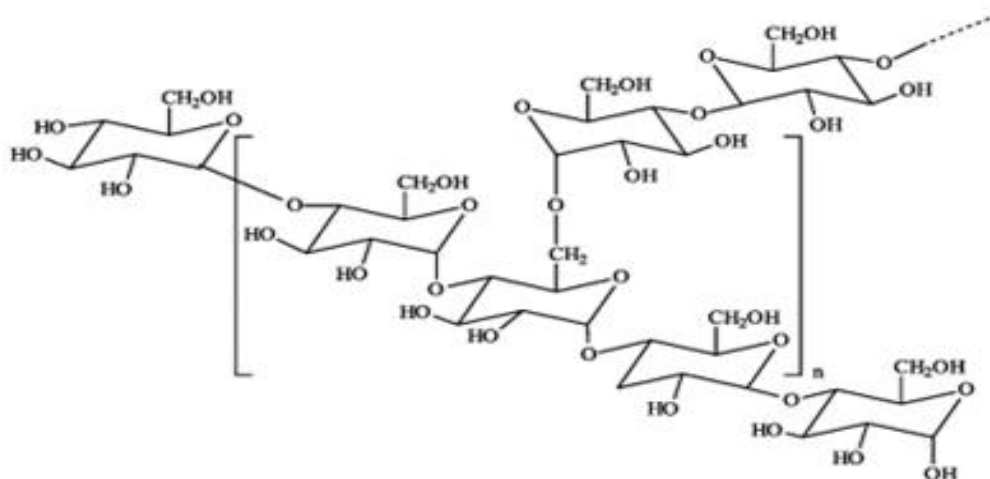
A amilose e a amilopectina diferem entre si por sua estrutura molecular, em cadeia linear formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4 e massa molar entre 10^1 - 10^2 kg/mol encontra-se a amilose, representada na Figura 3. Formada por unidades de glicose unidas em ligações α -1,4 e α -1,6 com estrutura ramificada e com massa molar entre 10^4 - 10^6 kg/mol encontra-se a amilopectina, ilustrada na Figura 4 (BILIADERIS, 1991;CORRADINI et al., 2005). As proporções em que essas estruturas aparecem, diferem em relação as fontes vegetais (TESTER; KARKALAS; QI, 2004). .

Figura 3: Representação da Estrutura Química de Amilose



Fonte: Corradini et al. (2005).

Figura 4: Representação da Estrutura Química de Amilopectina



Fonte: Corradini et al. (2005).

O amido de milho comum, nativo ou regular apresenta aproximadamente 73% de amilopectina e 27% de amilose, valores esses que variam com as diferentes fontes botânicas (CORRADINI et al., 2005; ŠÁRKA; DVOŘÁČEK, 2017a).

O amido de milho *high amylose* contém cerca de 60-70% de amilose e 30-40% de amilopectina (TULLEY et al., 2009). O teor de amilose é muito importante para a estabilidade estrutural do polímero (WANG et al., 2014), e para a formação de filmes plásticos o seu conteúdo está relacionado com a força de tensão e alongamento (KOCH et al., 2010; LI et al., 2015). Plásticos elaborados a partir de amido com alto teor de amilose apresentam maior resistência das propriedades mecânicas e de barreira ao vapor quando comparado com filmes produzido com polímero de baixo teor de amilose (LI et al., 2015).

O uso de amido com maior teor de amilose pode ser uma alternativa de tornar os filmes mais resistentes quando comparados com filmes elaborados com fonte que apresenta menor quantidade deste polímero (KIM; JANE; LAMSAL, 2017).

O amido de milho ceroso é constituído quase que exclusivamente de amilopectina e essencialmente livre de amilose, isso faz com que ele gelatinize facilmente reduzindo o tempo de processamento e apresentando coloração de pasta mais transparente (MALUCELLI et al., 2015). Este tipo de fonte tem sido sugerida nos

recentes estudos por ser baixo custo e encontrado em abundância. Amido ceroso é um tipo de polímero que apresenta boa estabilidade, alto valor de quebra e menor tendência a retrogradação em comparação com o amido comum, por ser rico em amilopectina, quantidades entre 98% e 99% (CORRADINI et al., 2005;ŠÁRKA; DVOŘÁČEK, 2017a).

Amidos cerosos são mais estáveis que os regulares nativos, a estabilidade ao congelamento e descongelamento é uma importante propriedade deste polissacarídeo pois está relacionada com a qualidade sensorial em alimentos congelados e essa estabilidade está diretamente relacionada com o teor de amilose (VAMADEVAN; BERTOFT, 2015;ZHENG; SOSULSKI, 1998).

Segundo Corradini et al. (2005), Šárka e Dvoracek (2017) o comportamento reológico do amido é influenciado pelas diferentes proporções de amilose e de amilopectina e com a presença de suas ramificações. O entrelaçamento das cadeias lineares da amilose é maior do que o entrelaçamento apresentado pelas cadeias ramificadas da amilopectina, com isso a fonte cerosa apresenta alta viscosidade, menor velocidade e índice de cristalização, o que interfere nas propriedades físicas do polímero produzindo filmes com menor rigidez e elasticidade. Para melhorar as propriedades mecânicas, se faz necessária a incorporação de material de reforço como as fibras nanocelulósicas.

O teor de amilose no amido tem importante influência no preparo de filmes, a alta quantidade deste polímero traz vantagens em relação a uma quantidade reduzida, como a melhora das propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água (LI et al., 2015). A cadeia extensa e de estrutura linear possibilita a interação com pontes de hidrogênio o que a torna capaz de produzir filmes mais fortes se comparado com a estrutura da amilopectina que apresenta cadeia de comprimento curto e altamente ramificada que reduz o emaranhamento e torna os filmes mais frágeis (CORRADINI et al., 2005;KOCH et al., 2010).

3.2.1 Cristalinidade

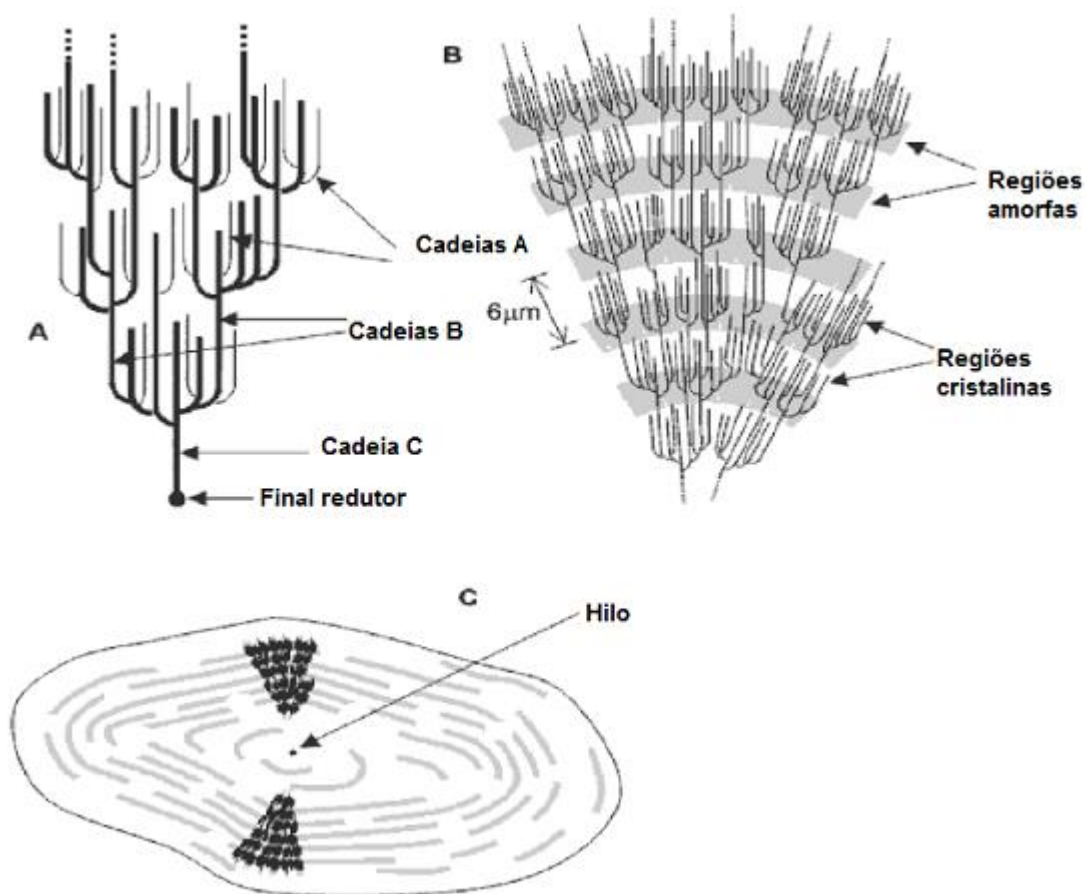
O amido está armazenado nas fontes vegetais sob a forma de grânulos os quais possuem caráter semicristalino, em solução aquosa apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada, o que indica um certo grau de organização molecular (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010a). Os grânulos de amidos diferem conforme as espécies de onde provém, em tamanho, 1 a 100 μm , forma esférica, ovoide ou poliédrico, e é caracterizada pelos maiores componentes: os polímeros de amilose e de amilopectina (DENARDIN; SILVA, 2009).

A cristalinidade é a medida do grau de organização das moléculas de amilose e amilopectina. A amilopectina é a principal responsável pela cristalinidade do grânulo, suas cadeias menores, mais compactas e ramificadas estão muito próximas e interagem fortemente, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre os grupamentos hidroxilas, resultando nas regiões cristalinas (CORRADINI et al., 2005, 2009; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010a). A amilose embora apresente-se de forma linear, sua conformação dificulta a associação regular com outras cadeias, e juntamente com as ramificações das cadeias laterais da amilopectina compõe a região amorfa que é a parte menos ordenada do grânulo (CORRADINI et al., 2005, 2009; DENARDIN; SILVA, 2009; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010a).

Segundo Cereda et al. (2002); Denardin e Silva (2009); Mali; Grossmann e Yamashita (2010); Emmambux e Taylor (2013), os amidos nativos apresentam entre 15 e 45% de cristalinidade e podem ser classificados a partir das diferenças dos difratogramas de raios X em três padrões básicos de padrão cristalino: "A", "B" ou "C":

Padrão "A" é característico de cereais (milho, arroz, trigo, aveia), com picos de 15, 17, 18 e 23 ° em $2(\theta)$. Padrão "B" é característico de amido de tubérculos, frutas, arroz e milho com alto teor de amilose e amido retrogradado, com picos em 5,6; 15; 17; 18 e 23 ° em $2(\theta)$. Padrão "C" é intermediário entre o "A" e o "B", característico de leguminosas, certas raízes e sementes, apresenta picos 5,5; 15; 17; 22 e 23 ° em $2(\theta)$. A figura 5 apresenta a estrutura química esquematizada dos grânulos de amido com suas regiões cristalinas e regiões amorfas:

Figura 5: Representação da Estrutura Química do Grânulo de Amido



Fonte: Denardin, Silva (2009).

O padrão cristalino tipo A é característico de amidos com comprimento de cadeia curto ou médio, encontrado comumente em cereais e algumas tuberosas, enquanto os padrões cristalinos tipo B compreendem comprimento de cadeia médio e grande, comum para algumas raízes e tubérculos, cereais com alto teor de amilose e amidos retrogradados. O padrão cristalino tipo C ocorre com a presença, de ambos os padrões tipo A e B, e é encontrado normalmente em de leguminosas, frutas e caules (KIM; REN; SHIN, 2013).

3.2.2 Gelatinização

Vários fatores estão relacionados com o processo de gelatinização do amido como: a proporção do conteúdo de amilose e amilopectina, tipo de cristalinidade, "A", "B", "C", estrutura e tamanho do grânulo. A gelatinização é um fenômeno físico que ocorre quando os grânulos são aquecidos em excesso de água em uma faixa estreita

de temperatura. Os grânulos ficam hidratados, incham excessivamente causando uma transição irreversível de uma fase de estado ordenado para uma fase de estado desordenado. A estrutura perde a birrefringência, entra em colapso, ocorre a perda da cruz de malta, devido ao desaparecimento da cristalinidade com a solubilização da amilose e da amilopectina se transformando em uma pasta clara, gelatinizada e de alta viscosidade (WANG et al., 2015).

A entalpia de gelatinização pode ser vista por meio de análise de calorimetria exploratória diferencial ou DSC que é uma técnica que mede as mudanças de energia em um material submetido a uma programação de temperatura ou tempo pré-estabelecidos. O DSC será explicado mais adiante no item 3.5.2.

3.2.3 Retrogradação

A retrogradação é um processo contínuo que ocorre com as moléculas de amido quando são aquecidas na presença de água e posteriormente são resfriadas. (DENARDIN; SILVA, 2009; WANG et al., 2015). A cadeia começa a se reassociar com formação de simples e duplas hélices, devido a recristalização rápida da amilose e a recristalização lenta da amilopectina que se alinham para formar os cristais, favorecendo uma estrutura mais ordenada, voltando a se tornar insolúvel em água fria. O gel se torna mais opaco e a viscosidade da pasta aumenta (CORRADINI et al., 2005; WANG et al., 2015).

Diversos fatores influenciam no fenômeno de retrogradação como: pH, presença de lipídeos e açúcares, condição de processamento, tempo e temperatura de armazenamento. A recristalização endurece o gel e ocasiona a expulsão de parte do solvente, a este processo dá-se o nome de sinérese (CORRADINI et al., 2005; DENARDIN; SILVA, 2009).

3.3 FILMES DE AMIDO

A preocupação com o meio ambiente faz com que aumente o interesse do uso de fontes naturais e biodegradáveis no desenvolvimento de filmes plásticos (VERSINO; GARCÍA, 2014). Devido a disponibilidade abundante na natureza, a biodegradabilidade e o baixo custo, muitos polímeros como proteínas e carboidratos

têm sido considerados materiais alternativos para serem utilizados como substitutos aos derivados sintéticos petroquímicos, e contribuir com a redução de resíduos plásticos (MALI et al., 2004;SHANKAR; RHIM, 2016). Destes biopolímeros, os polissacarídeos como o amido, são os compostos orgânicos mais encontrados na natureza e os mais estudados para serem utilizados na produção de embalagens termoplásticas devido as propriedades ideais para uma boa formação de filme (FAN et al., 2016;KARIMI et al., 2014).

O amido se destaca com um imenso potencial e o mais promissor material biodegradável para ser utilizado como revestimento em alimentos, e que está disponível em diversas fontes botânicas (GUTIÉRREZ et al., 2015a). A destruição da estrutura semicristalina original do grânulo por processo de gelatinização deve ocorrer acima de 70 °C em presença de água para que quando resfriado haja a formação de um filme resistente e translúcido, semelhante a estrutura de uma película fina de celulose (CORRADINI et al., 2005;DE PAULI et al., 2011).

Os filmes produzidos a base exclusiva de amido apresentam elevada higroscopia, são pouco flexíveis e se tornam quebradiços (ROCHA et al., 2014), o que dificulta o processamento para a produção de embalagens. A introdução de agentes plastificantes como os poli álcoois: glicerol e sorbitol na matriz polimérica melhoram as propriedades mecânicas do filme (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993;SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007). A adição de um agente plastificante reduz as forças intermoleculares entre as cadeias do polímero e reduz a fragilidade do filme para que não ocorra rachaduras durante o manuseio e armazenamento (MALI et al., 2004).

A funcionalidade dos filmes produzidos de fontes amiláceas depende muito dos seus componentes. A blenda de amido com outro material polimérico como a celulose é uma alternativa para melhorar as propriedades físicas e químicas do termoplástico e proporcionar novas aplicações (ALMEIDA et al., 2013). A utilização de uma fibra lignocelulósica de elevada resistência e durabilidade incorporada ao filme, tem como objetivo fazer o reforço e melhorar ainda mais as propriedades mecânica, de barreira e térmica em virtude do tamanho nanométrico e da alta cristalinidade da celulose (MACHADO et al., 2014).

O amido é considerado como uma matéria-prima em potencial para materiais

biodegradáveis com aplicações variadas, como em embalagens. O milho constitui a fonte mais utilizada para a produção de filme termoplástico (TPS) (RÍOS-SOBERANIS et al., 2016). A Tabela 1 mostra trabalhos em que se utilizou amido para a produção de filmes biodegradáveis e nanopartícula como material de reforço, onde a concentração utilizada é calculada em relação a massa de amido.

Tabela 1: Diferentes formulações de filmes de amido e suas propriedades

(continua)

Matéria prima	Nanopartícula	Concentração %	Principais Resultados	Referência
Amido de batata, de mandioca e quitosana	Cúrcuma	1, 3, 5 e 7	Aumento significativo na resistência à tração.	(GOPI et al., 2019)
Amido de milho	Poliéster e algodão	1, 3, 5, 10 e 20	Resistência à tração e estabilidade térmica foram significativamente melhoradas.	(CHENG et al., 2019)
Amido de milho	Argila	1, 3, 5, e 7	Melhoria das propriedades mecânicas e na suscetibilidade à umidade.	(LI et al., 2019)
Amido de milho	Eucalipto	0.5, 1, 2, 3 e 4	Propriedades mecânicas melhoradas	(TIAN et al., 2019)
Amido de milho	Ágave	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, e 1	Aumentaram a resistência à tração e o módulo elástico. Diminuição da transmissão de vapor de água.	(FAZELI; KELEY; BIAZAR, 2018)
Amido de milho	Zéina e rutina	0.5, 1, 2, 4 e 10	Melhora da resistência, alongamento e solubilidade em água.	(ZHANG; ZHAO, 2017)

Tabela 1: Diferentes formulações de filmes de amido e suas propriedades

(conclusão)

Matéria prima	Nanopartícula	Concentração %	Principais Resultados	Referência
Amido de milho	Milho ceroso	0.5, 1, 2, e 5	PVA diminuiu significativamente. No teor de 1% de reforço o alongamento na ruptura, a resistência à tração e o módulo de Young dos filmes atingiram o pico.	(FAN et al., 2016)

Fonte: o autor

3.3.1 Técnica De *Casting*

A técnica de *casting* é uma técnica muito discutida e utilizada para a elaboração de filmes biodegradáveis onde consiste em verter a solução filmogênica formada a base de amido e plastificante em um suporte seguindo de evaporação do solvente (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010a; MORAES et al., 2015; SCHEIBE; MORAES; LAURINDO, 2014).

Inicialmente o polímero deve ser completamente solubilizado em solvente em alta temperatura e então adiciona-se o agente plastificante (polióis) e outros aditivos. Em seguida a suspensão é depositada sobre uma superfície ou um molde que pode ser uma placa de Petri e então submetida à secagem (MORAES et al., 2015; SCHEIBE; MORAES; LAURINDO, 2014).

A secagem pode ser realizada por convecção, radiação infravermelha, secagem condutora ou uma combinação destes métodos de aquecimento. Também pode ocorrer em temperatura ambiente e quando em estufa a temperatura de ser controlada entre 30 e 60°C (MORAES et al., 2015; SCHEIBE; MORAES; LAURINDO, 2014).

O conteúdo de plastificante utilizado na elaboração de filmes biodegradáveis de polímeros biodegradáveis é um parâmetro que requer controle. A escolha do plastificante ideal e a concentração correta do mesmo irá impactar diretamente nas

propriedades funcionais do filme, pois o plastificante tem o papel de agir diminuindo as forças intermoleculares das cadeias do polímero melhorando a mobilidade destas, produzindo assim filmes mais resistentes e homogêneos (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010a).

A figura 6 apresenta um filme biodegradável elaborado com amido de milho regular, água e glicerol, utilizando a técnica de *casting*.

Figura 6: Filme biodegradável de amido de milho



Fonte: o autor

3.4 NANOCELULOSE DE EUCALIPTO (*Eucalyptus*)

De acordo com o relatório anual da indústria brasileira de árvores (IBÁ) de 2017, o Brasil no ano de 2016 apresentou 7,84 milhões de hectares em área plantada por árvores, crescimento de 0,5% em relação a 2015 devido ao aumento exclusivo por árvores de eucalipto. Neste mesmo ano o país liderou a ranking global na produtividade florestal com média de 35,7 m³/ha ao ano no plantio de eucalipto, o total de área plantada desta espécie ocupa 5,7 milhões de hectares, 72% do total da área plantada por árvores. A Região Sudeste se destaca como a maior produtora sendo o estado de Minas Gerais detentor de 24% e São Paulo de 17% (IBÁ, 2017).

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

O uso de fibras naturais e biodegradáveis extraídas a partir de fonte vegetal tem atraído a atenção nos recentes estudos. Além da característica inerente da biodegradabilidade, apresenta também baixa densidade, baixo custo, biocompatibilidade e apresenta propriedades mecânicas ideais para reforços estruturais. Em muitos estudos tem demonstrado seu potencial para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira de filmes a base de amido que apresentam uso limitado por exibirem pobre resistência mecânica e elevado caráter hidrofílico resultando em alta taxa de permeabilidade ao vapor d' água (FAN et al., 2016; LI et al., 2015; MACHADO et al., 2012; VERSINO; GARCÍA, 2014).

A nanocelulose pode ser produzida a partir de fibras lignocelulósicas por tratamentos físico-químicos, os quais promovem a remoção das porções amorfas (hemicelulose e lignina), e preservam a porção cristalina inerente a celulose (MALUCELLI et al., 2017).

Pode-se isolar de fontes celulósicas dois tipos de nanocelulose de acordo com o método adotado de elaboração, as nanofibras que são fibras únicas contendo região amorfa e região cristalina que são produzidas por desfibrilação mecânica e os nanocristais que apresentam estrutura cristalina com características de alta rigidez elaboradas por hidrólise ácida (CHEN et al., 2016; MACHADO et al., 2012; NASCIMENTO et al., 2016; ROMAN; WINTER, 2004).

São considerados nanocompostos quando estas estruturas apresentam dimensões menores do que 100 nanômetros. As nanofibras extraídas de fontes vegetais tem características potenciais por propiciar melhora das propriedades mecânicas como o aumento da rigidez, força e flexibilidade dos filmes, nas propriedades térmicas do amido garantindo maior estabilidade térmica e por diminuir a sensibilidade a água pelo fato das nanofibras de celulose terem menor afinidade pela água (PELLISSARI et al., 2017).

3.4.1 Fibras Lignocelulósicas

A composição das fibras lignocelulósicas é bastante dependente da fonte das fibras. Basicamente é composta por celulose que representa a porção cristalina e de uma porção amorfa correspondente a lignina e a hemicelulose, além de outros

compostos presentes em menor proporção como pectina, cinzas e ceras (KIM; LEE; KIM, 2015; YUE et al., 2015).

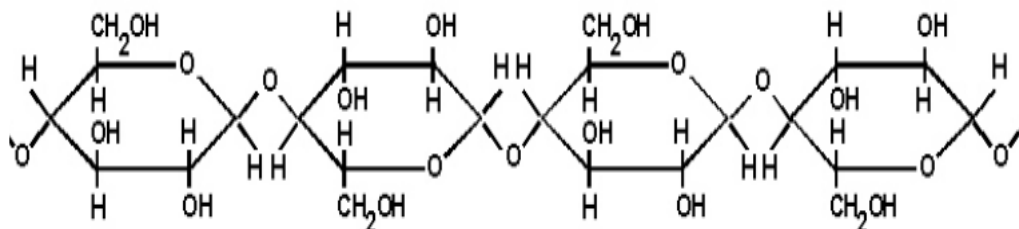
A utilização de fibras naturais de origem vegetal, tem destaque na conscientização e estímulo para incentivar a ações sustentáveis empresariais a explorarem mais esta matéria-prima devido a enorme variedade de espécies passíveis de serem pesquisadas (SILVA et al., 2009).

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

Fontes como frutas, vegetais e grãos possuem como constituinte principal da parede celular a celulose, que é o polímero orgânico mais abundante no mundo, esta biomolécula também pode ser sintetizada por alguns microrganismos (BASCH; JAGUS; FLORES, 2013).

A celulose é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero, classificado como polissacarídeo ou carboidrato. É organizada em microfibrilas que ligadas entre si formam as fibras de celulose. Apresenta cadeia linear composta de glicoses ligadas por ligações glicosídicas β - 1,4 (Figura 7). Sua estrutura plana permite que se estabelecem múltiplas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das distintas cadeias de glicose formando regiões cristalinas e amorfas. A cristalinidade da celulose está relacionada com sua insolubilidade e resistência a ruptura (LUZ; GONÇALVES; JUNIOR, 2006).

Figura 7: Estrutura da celulose



Fonte: Luz et al (2006).

A hemicelulose é o segundo polímero mais abundante do mundo, é uma matriz altamente ramificada constituída por pentoses (xilose e arabinose), hexoses (manose, glicose e galactose) e ácidos urônicos. Compõe a parede celular vegetal e geralmente está ligada à lignina (GÍRIO et al., 2010; PEREIRA RAMOS, 2003).

Após a celulose e a hemicelulose está a terceira macromolécula mais abundante na natureza encontrada em plantas, a lignina. Tem a função de conferir rigidez, impermeabilidade e proteção a ataques microbiológicos nos vegetais (BURANOV; MAZZA, 2008).

3.5 PROCEDIMENTO DAS ANÁLISES

3.5.1 Microscopia Eletrônica De Varredura Por Efeito De Campo – MEV/FEG

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

Por meio das imagens a estrutura dos grânulos podem ser visualizados e com softwares específicos é possível apontar o tamanho médio desses grânulos. Esta

análise estrutural é capaz de observar a homogeneidade e possíveis irregularidades quando se tratar de amostras de filmes biodegradáveis (SCHÖNHERR et al., 2016).

3.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

O DSC é uma técnica amplamente utilizada para estudar a gelatinização do amido, consiste em medir a temperatura e o fluxo de calor em uma amostra associados a variação de tempo e/ou temperatura controlados. Esta análise permite, por exemplo, verificar a temperatura de início, de pico e de conclusão da gelatinização da amostra e aponta variações de entalpia com relação a um material de referência termicamente inerte. A curva DSC é formada a partir de picos obtidos de variações de temperatura *onset* (T), de pico (Tp) e de conclusão (Tc) do evento, além da entalpia (ΔH) do mesmo, a qual é identificada pela área do pico em relação à linha base. As mudanças físicas e químicas são medidas quantitativa e qualitativamente por meio de processos endotérmicos e exotérmicos (COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2014; VAMADEVAN; BERTOFT, 2015; WANG; COPELAND, 2013).

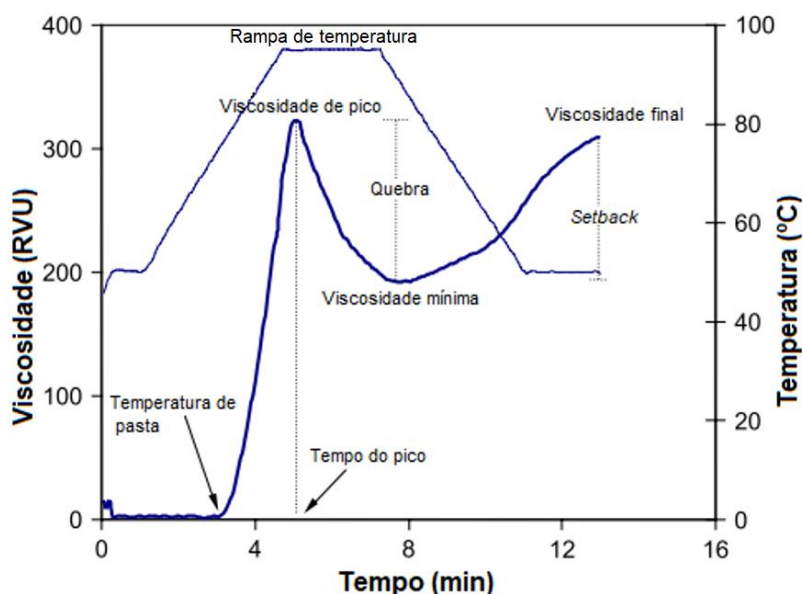
3.5.3 Propriedades De Pasta - RVA

As propriedades viscoelásticas e de formação de pasta dos amidos podem ser avaliadas pela técnica de viscoamilografia (RVA), nesta análise a suspensão é mantida sob agitação constante e um ciclo de aquecimento e resfriamento programado (ŠÁRKA; DVOŘÁČEK, 2017b). Quando aquecida e em excesso de água, a suspensão apresenta mudança na viscosidade. Ao aplicar tensão de cisalhamento na amostra o equipamento é capaz de mostrar os dados obtidos relativos a viscosidade, como: temperatura de pasta, temperatura de pico e temperatura final, pico de viscosidade, viscosidade mínima e final, quebra ou breakdown e setback (COPELAND et al., 2009).

A figura 8 representa uma curva de RVA, onde estão contidos alguns parâmetros importantes com relação à viscosidade da pasta. O primeiro pico de viscosidade ocorre devido ao inchamento e solubilização dos grânulos de amido, após ocorre uma fase de estabilidade na temperatura, e então há uma queda na

viscosidade, devido parte dos grânulos começarem a se romperem e solubilizarem (WANG et al., 2015).

Figura 8: Curva de RVA



Fonte: Traduzido de Copeland et al. (2009).

Onde:

- Viscosidade inicial (cP): viscosidade que a suspensão atinge ao formar a pasta;
- Temperatura pasta (°C): Temperatura em que a suspensão forma a pasta;
- Tempo de pico (min): tempo em que a suspensão atingiu a maior viscosidade de pasta;
- Pico de viscosidade (cP): maior viscosidade obtida na suspensão;
- Viscosidade mínima – trough viscosity (cP): mínima viscosidade obtida pela suspensão após formar pasta;
- Quebra – breakdown viscosity (cP): diferença entre a viscosidade de pico e a viscosidade mínima obtida;
- Viscosidade final (cP): viscosidade obtida após redução de temperatura;
- Setback (cP): diferença entre a viscosidade final e viscosidade mínima indicando a tendência à Retrogradação do amido;
- Temperatura final (°C): Temperatura em que a viscosidade final se encontra.

3.5.4 Termogravimetria – TG

A análise termogravimétrica fornece informações importantes em polímeros sobre a estabilidade térmica, decomposição térmica, identificação de impurezas e umidade. O equipamento mensura a diferença de temperatura entre a amostra e um padrão e a perda de massa em função do tempo e/ou da temperatura para fornecer informações sobre a estabilidade térmica da amostra (TSANAKTSIS et al., 2015).

A curva termogravimétrica resultante da análise fornece dados relativos as perdas de massa das amostras sendo possível quantificar a variação de massa ocorrida em função do aumento da temperatura (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014). Os principais parâmetros utilizados são a taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), a atmosfera do forno (gás inerte ou oxidante) e o tipo de cadinho utilizado. (TSANAKTSIS et al., 2015).

É de grande interesse para a indústria de alimentos conhecer a estabilidade térmica dos alimentos, visto que é muito utilizado aquecimento em processos industriais (LIU et al., 2013; MITIĆ et al., 2017).

3.5.5 Difração De Raios X - DRX

A análise de difração de raios X permite distinguir os diferentes tipos de padrões de amido (A, B ou C). A técnica se baseia no princípio da interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons do material a ser estudado. São detectados fótons difratados ao incidir a radiação na amostra, e o fenômeno ocorre nas direções de espalhamento (GOBBO, 2009).

Esta técnica é utilizada para estudar as diferenças entre o comportamento semicristalino em amidos. Regiões ricas em amilopectina são chamadas de cristalinas enquanto que a amilose é responsável pela fração amorfa (MBOUGUENG et al., 2012).

3.5.6 Umidade, Solubilidade E Permeabilidade Ao Vapor De Água Em Filmes Biodegradáveis

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

3.5.7 Propriedades De Tração

Os parâmetros mais analisados em testes de tração para avaliar a resistência de termoplásticos são tensão de tração, o módulo elástico ou de Young e o alongamento à ruptura (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010a;PAGNO et al., 2015;VALENÇA et al., 2015).

A amostra a ser estudada é fixada entre duas garras, uma em cada extremidade. A tensão de tração avalia a resistência máxima oferecida pelo material quando submetido a uma força de tração. Este parâmetro é expresso em MPa ou N/m² e consiste na razão entre a força medida e a área da seção transversal inicial da amostra. O módulo elástico ou de Young avalia o grau de rigidez do material. O módulo de elasticidade equivale a relação entre tensão de tração e deformação na região elástica. Quanto maior o valor deste parâmetro maior a rigidez do material. O alongamento na ruptura é relação percentual (%) entre o alongamento da amostra e seu comprimento inicial, este parâmetro determina o ponto em que o filme quebra sob o teste de tração e reflete a flexibilidade e capacidade de estiramento do material. Quanto maior a porcentagem de alongamento a ruptura, mais elástico é o material (DAI et al., 2015;PAGNO et al., 2015;SHANKAR; RHIM, 2016;VALENÇA et al., 2015).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os amidos de milho regular e o ceroso (*waxy maize*) utilizados nos experimentos foram gentilmente doados pela Ingredion Brasil Ingredientes Industriais LTDA, localizada na cidade de Balsa Nova, PR, Brasil.

O plastificante utilizado foi o poliálcool glicerol- PA.

A nanocelulose de eucalipto (1%) em suspensão aquosa, NC, foi obtida em conjunto com a Universidade Positivo – Curitiba e a Embrapa Florestas.

As análises de Termogravimetria (TG) foram realizadas no laboratório Central 1 da Universidade Positivo e as demais análises foram realizadas no C-LabMu, laboratórios do CTA e de engenharia de materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.1 Preparação Das Nanofibras De Celulose (NFC)

A polpa branqueada de eucalipto (PBE) foi utilizada como material para preparação de CNF como se segue. A PBE foi previamente dispersa em 2L de água destilada a uma concentração de 1%, usando um misturador de laboratório Fisatom 710 CS (São Paulo, Brasil) e desfibrilada mecânicamente em um moedor MKCA 6-2, Masuko Sangyo (Kawaguchi, Japão). A PBE dispersa foi moída até atingir um total de 25 passagens, onde a NFC foi então coletada. Em seguida a NFC foi seca em estufa até massa constante (MALUCELLI et al., 2018).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

4.2.1 Determinação Do Teor De Amilose E Amilopectina

O teor de amilose e amilopectina das amostras foi obtido por método potenciométrico conforme a metodologia descrita por Schoch (1964). As amostras de amido foram previamente desengorduradas seguindo a metodologia de determinação de extrato etéreo da AOAC (2005), método 920.85. A umidade das amostras foi aferida, utilizando um analisador de umidade Sartorius MA 150 (Sartorius, Goettingen, Alemanha). Reagentes utilizados para a análise: solução de Iodeto de

potássio – KI (0,5N), ácido clorídrico – HCl (0,5N), Hidróxido de potássio – KOH (1,0N) e solução estoque (KI + KCl). Pesou-se 100mg de amostra previamente desengordurada em um béquer de 250mL e adicionou-se 1mL de água deionizada e 5mL de KOH (1N). Essa mistura foi agitada por 30min à temperatura ambiente até a gelatinização química do amido. O indicador de pH utilizado foi o laranja de metila, após adicionar três gotas do mesmo, foi adicionado HCl (0,5N) até ocorrer a mudança de cor, para neutralizar a solução. Em seguida, foi adicionado 10mL de KI (0,5N) e completado com água até totalizar a massa de 100,9g. A titulação ocorreu por meio de um equipamento (Titrino Plus, Metrohm, Suíça) auto-titulador com eletrodo, bureta e software de titulação. O iodo se liga à amilose, e essa afinidade é calculada a partir do volume de titulante, de acordo com Equação 1:

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

Onde:

AI = Afinidade de iodo (%);

VEQ = volume do titulante;

T = Titulante;

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

z = fator estequiométrico da produção de I₂;

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

m = massa de amostra seca (mg).

T é calculado a partir da Equação 2:

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

4.2.2 Propriedades De Pasta - Viscoamilógrafo - RVA

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

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

4.2.3 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas pelo sistema de análise térmica DTG-60 (Shimadzu, Japão). Aproximadamente 6,0mg de cada amostra foram pesadas em cadinhos de α -alumina abertos e aquecidos de 30-600°C sob um fluxo de ar comprimido com vazão de 100mL min⁻¹ e uma razão de aquecimento de 10°C min⁻¹. O equipamento foi calibrado com peso padrão e oxalato de cálcio mono- hidratado. Variações de massa em função do aquecimento foram determinadas com auxílio do software de análise de dados TA-60 WS. O mesmo software foi utilizado para determinar a termogravimetria derivada (DTG) (COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2014).

4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A calorimetria exploratória diferencial foi realizada utilizando-se um equipamento DSC-60 (Shimadzu, Japão), que mede a diferença da entalpia da energia fornecida na amostra e a um material de referência enquanto são submetidas a uma programação controlada de temperatura e tempo. As condições utilizadas foram: fluxo de ar de 50mL min⁻¹, faixa de aquecimento de 30 a 100°C e razão de aquecimento de 5°C min⁻¹. Uma massa de aproximadamente 2mg de cada amostra foi pesada e homogeneizada em 8 μ L de água deionizada em cadinhos de alumínio seláveis. O aparelho foi previamente calibrado conforme as especificações do fabricante (LOPES et al., 2016).

4.2.5 Difractometria De Raios X – DRX

A difratometria de Raios X método pó foi realizada em equipamento Difrátômetro Ultima IV (Rigaku, Japão) destinado para identificação de traços de fases cristalinas dos grânulos de amido constituintes na amostra. O equipamento emprega radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541\text{\AA}$), com tensão de 40kV e corrente elétrica de 20mA. A radiação dispersa será detectada em um intervalo angular de 3° a 40° a $2(\theta)$ com velocidade de escaneamento de 2°min^{-1} , e um passo de $0,02^\circ$ (COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2014). A cristalinidade relativa CR% obtida foi calculada de acordo com a Equação 3 (NARA; KOMIYA, 1983).

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

Onde:

CR = Cristalinidade relativa,

A_c = Área cristalina,

A_a = Área amorfa no difratograma.

4.2.6 Microscopia Eletrônica De Varredura Por Emissão De Campo -MEV/FEG

A análise dos grânulos dos amidos e da superfície dos filmes produzidos foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Mira3 (TESCAN, Czech Republic). As imagens foram adquiridas com um aumento de 5000 vezes, a tensão do feixe de elétrons foi de 15kV no canhão de emissão de campo, gerada por uma lâmpada com filamento de tungstênio. As amostras foram colocadas sobre uma fita de carbono e metalizadas com ouro (6min; 15mA) para promover a passagem de elétrons (BET et al., 2016).

4.2.7 Análise Estatística

Para análise estatística dos resultados obtidos para os amidos e para os filmes, foi empregado o programa computacional SASM – Agri, os dados foram apresentados

como média \pm desvio padrão e comparadas pelo teste de Tukey com nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.3.1 Desenvolvimento Dos Filmes De Amido De Milho

Os filmes de amido de milho regular e ceroso, foram produzidos utilizando a técnica de “*casting*” de acordo com Fan et al., (2016), com modificações. Foi preparada uma solução filmogênica, dissolvendo o amido em água deionizada, utilizando o glicerol como agente plastificante e com adição de suspensão de nanocelulose como reforço.

Para a obtenção dos filmes foi utilizado 7,0g de amido em base seca, 3,0g de glicerol (agente plastificante) e 100mL de água deionizada. Todos os componentes foram pesados e misturados em um béquer. A suspensão foi aquecida em uma chapa aquecedora com controle de temperatura até alcançar 90°C para garantir a gelatinização do amido, sob agitação manual e constante por 5 minutos. Foram estudadas quatro concentrações de NFC nas formulações dos filmes (0%; 0,5%; 1% e 1,5%) em relação a massa de amido (Tabela 2). A nanocelulose foi adicionada em 50mL de água deionizada, e então incorporadas na dispersão de amido sob agitação por 2 minutos. 30g da solução filmogênica foi então vertida em placas de poliestireno de 15cm de diâmetro e seca em estufa (Tecnal, TE 394/1) com circulação de ar a 40°C durante 7 horas. Posteriormente, as placas foram armazenadas por 7 dias em dessecador com umidade controlada (UR=53%), utilizando uma solução supersaturada de nitrato de magnésio $Mg(NO_3)_2$.

A Tabela 2 ilustra as formulações dos filmes de amido regular e ceroso:

Tabela 2: Formulações dos Filmes de Amido de Milho Regular e Ceroso

Formulação	Água (mL)	Amido (g)	Glicerol (g)	Nanocelulose%
R0	100	7	3	0
R1	100	7	3	0,5
R2	100	7	3	1
R3	100	7	3	1,5
C0	100	7	3	0
C1	100	7	3	0,5
C2	100	7	3	1,0
C3	100	7	3	1,5

Nota: R0 (amostra controle) e C0 (amostra controle).

4.3.2 Umidade

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

4.3.3 Determinação Da Espessura

Os filmes foram pré-condicionados em dessecador com solução salina saturada de nitrato de magnésio, Mg(NO₃)₂, (53% UR, 25°C), e a espessura foi mensurada com micrômetro digital (Mitutoyo, Japão) com precisão de 0,001 mm, pela média de 10 medições em posições aleatórias para cada filme. O valor médio da espessura de cada filme foi utilizado para calcular as propriedades de tração e a permeabilidade ao vapor de água dos filmes produzidos.

4.3.4 Solubilidade Em Água

A solubilidade (S) dos filmes foi determinada de acordo com Pelissari et al (2017), com modificações. Amostras de 4cm² de cada filme foram secas em estufa com circulação de ar a 105°C durante 24h. Após, as amostras foram pesadas em balança analítica (*Shimadzu*, mod. AY 220, Kyoto Japão) para obter a massa seca inicial (Mi) e colocadas em frasco erlenmeyer contendo 50mL de água deionizada, e

então agitadas em mesa com agitação orbital em Incubadora *Shaker* NT 714 na velocidade de 60rpm, aceleração de 5 segundos em temperatura ambiente, 25°C, pelo período de 24h. Após a água foi cuidadosamente filtrada e o material insolúvel foi seco a 105°C por 24h e pesados para obter os valores da massa seca final (Mf). Os experimentos foram realizados em triplicata. A solubilidade em água foi expressa em porcentagem calculada pela Equação 4:

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

Onde:

M_i = massa seca inicial da amostra, em gramas

M_f = massa seca final da amostra, em gramas

4.3.5 Permeabilidade Ao Vapor De Água (PVA)

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

A permeabilidade ao vapor de água foi calculada a partir da Equação 5:

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

PVA = Permeabilidade ao vapor de água (g.s⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹);

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

Δm = Ganho de massa de água (g);

Δt = Tempo (s);

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

ΔP = diferença de pressão parcial de vapor de água ao longo do filme = 1753.55 Pa.

4.3.6 Termogravimetria -TG

Para a análise termogravimétrica dos filmes, foi utilizada a mesma metodologia das matérias-primas, o único parâmetro que variou foi a massa de cada amostra, que em média foram utilizadas 7,0mg.

4.3.7 Difractometria De Raios X – DRX

Para a análise de difratometria de Raios X dos filmes, foi utilizada a mesma metodologia das matérias-primas, sendo utilizada amostras de $2cm^2$ que foram mantidas em um dessecador com gel de sílica (0% UR) por 5 dias.

4.3.8 Propriedades Mecânicas

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

4.3.8.1 Resistência Máxima À Tração

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

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

$R_{m\acute{a}x}$ = resist\^encia m\^axima \^a tra\^c\^ao

$F_{m\acute{a}x}$ = for\^ca m\^axima

A_{min} = \^Area m\^inima

L = largura

e_{min} = espessura m\^inima

4.3.8.2 Elonga\^c\^ao Na Ruptura (E)

Rela\^c\^ao percentual entre a elonga\^c\^ao (E_{rup}) do corpo de prova na ruptura e o seu comprimento inicial, que corresponde \^a dist\^ancia entre as garras (D_{garras}) calculado pela Equa\^c\^ao 7:

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

4.3.8.3 M\^odulo De Young

O m\^odulo de Young (MY) \^e determinado a partir da regi\~ao linear da curva de tens\~ao versus deforma\^c\^ao, conhecida como regi\~ao el\^astica, calculado pela Equa\^c\^ao 8:

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

Onde:

MY = M\^odulo de Young (MPa)

F_x = For\^ca registrada no ponto x, da regi\~ao linear (N)

e = Espessura do corpo de prova (m)

L = Largura inicial do corpo de prova (m)

DG = Distância entre as garras (m)

Ax = Alongamento registrado no ponto x (m)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MATÉRIA-PRIMA

5.1.1 Teor De Amilose E Amilopectina

Os valores encontrados para o teor de amilose das amostras foram de 27,20 e 0,78%, com aproximadamente 73% e 99% de amilopectina, para o amido regular e ceroso, respectivamente.

O teor de amilose e de amilopectina variam conforme a fonte botânica, para a maioria dos amidos regulares o teor de amilose encontrar-se entre 20 e 30% (CORZANA et al., 2004). Já o ceroso consiste quase que exclusivamente de amilopectina (ŠÁRKA; DVOŘÁČEK, 2017b).

As condições de cultivo, local e estágio de maturação de uma mesma fonte botânica podem interferir na variação do seu teor de amilose (SIMKOVA et al., 2013). Complexos mais estáveis e cristalinos são formados quando o amido apresenta maior teor de amilose o que possibilita um grande empacotamento de cadeias lineares e dificulta a interação com outros compostos como proteínas e lipídios e o amido se torna mais puro (SEO; KIM; LIM, 2015).

Chen et al (2017) encontraram teores de amilose para o amido regular de 26,8% e para o ceroso de 0,5%, valores próximos aos obtidos neste estudo.

A amilose tem papel importante nas propriedades de pasta, dureza inicial do gel, inchamento e retrogradação do amido (DU et al., 2014). O teor de amilose e suas propriedades físicas, químicas e funcionais estão relacionada com a capacidade de formar gel, sendo assim, quanto maior seu conteúdo na fonte amilácea melhor será a formação de filmes biodegradáveis (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010b).

5.1.2 Propriedade De Pasta

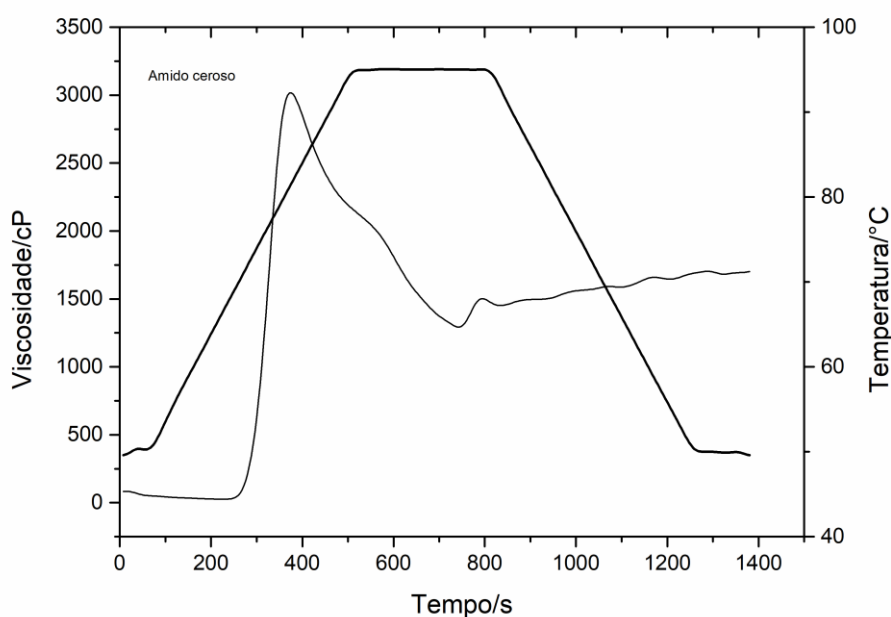
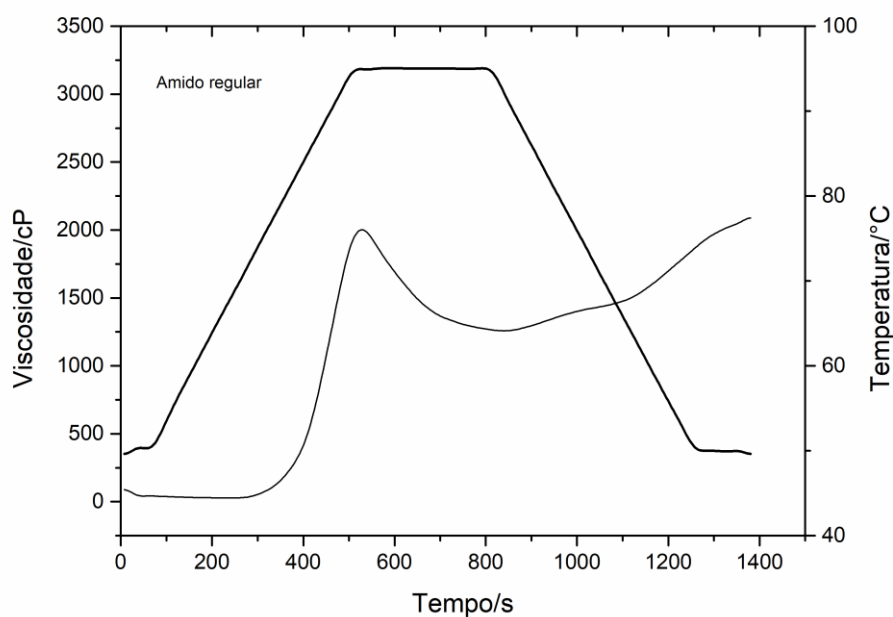
Os resultados referentes às análises viscoamilográficas do amido regular e do amido ceroso de milho são apresentados na Tabela 3 e os gráficos das propriedades de pasta estão ilustrados na Figura 9.

Tabela 3: Dados de viscoamilografia do amido regular e ceroso

Amostra	Viscosidade de pico (mPa.s)	Viscosidade mínima (mPa.s)	Quebra (mPa.s)	Viscosidade final (mPa.s)	Tendência à Retrogradação (mPa.s)	Temp. de pasta (°C)
AMR	2028,00 ^b ± 0,56	1242,00 ^a ± 0,80	786,00 ^b ± 0,36	2121,00 ^a ± 0,57	879,00 ^a ± 0,37	79,80 ^a ± 0,28
AMC	3157,50 ^a ± 0,36	1242,00 ^a ± 0,90	1915,5 ^a ± 0,26	1728,00 ^b ± 0,26	486,00 ^b ± 0,36	70,92 ^b ± 0,32

Nota: AMR=amido regular; AMC= amido ceroso; mPa.s= milipascal segundo; s= segundos. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Figura 9: Gráficos do perfil de viscosidade dos amidos



As propriedades de pasta e gelatinização são determinantes para a aplicação em escala industrial. A gelatinização é uma reação endotérmica que ocorre quando os grânulos de amido são aquecidos em excesso de água perdendo a sua cristalinidade e organização estrutural (AI; JANE, 2015; COPELAND et al., 2009; VAMADEVAN; BERTOFT, 2015).

Quando resfriado as moléculas se reorganizam e retrogradam para um estado semicristalino diferente do estado inicial, a viscosidade aumenta com a formação de um gel devido a interação entre as moléculas de amilose e de amilopectina. Amidos cerosos tendem a apresentar um gel menos viscoso por não estarem na forma de rede enquanto que os regulares os quais apresentam maior teor de amilose as moléculas formam um gel mais firme (COPELAND et al., 2009; TANG; COPELAND, 2007).

A maioria dos amidos apresentam temperatura de gelatinização entre 60 e 80°C (COPELAND et al., 2009). Neste trabalho a temperatura de pasta do regular foi maior, cerca de 80°C, e a do ceroso cerca de 71°C. Valores próximos de todos os parâmetros obtidos pelo RVA para o ceroso, também foram encontrados por Malucelli et al (2015). Os maiores valores encontrados para a temperatura de pasta e menor valor no pico de viscosidade para o amido regular podem estar relacionados com menor poder de inchamento, o que vai requerer mais tempo e calor para a ruptura dos grânulos e formação da pasta (MOLAVI; RAZAVI; FARHOOSH, 2018).

Malucelli et al (2015), encontraram valores similares para a viscosidade de pico em amido de milho ceroso o que significa que esta fonte apresenta maiores picos de viscosidade e pode indicar um maior nível de organização molecular.

O aquecimento e agitação constantes até a temperatura de pasta permitiu o inchaço total dos grânulos, o que resultou no pico de viscosidade seguido de ruptura do grânulo e queda de viscosidade. O resfriamento controlado do amido ocasionou a reorganização das moléculas do polímero por meio de ligações de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina, este fenômeno é conhecido como tendência à retrogradação, e ocasiona o aumento da viscosidade de pasta. O *setback* para o amido regular foi alto, enquanto o amido ceroso praticamente não apresentou setback, isso se deve à formação de uma rede de amilose no primeiro caso (ŠÁRKA; DVOŘÁČEK, 2017a). Por esses resultados de RVA, a amostra de amido ceroso exibiu viscosidade de pico mais alta, quebra maior e menor tendência à retrogradação do que a contraparte regular, o que é devido ao seu maior poder de inchamento, comportamento característico da molécula de amilopectina (MALUCELLI et al., 2015; ŠÁRKA; DVOŘÁČEK, 2017a).

A retrogradação é um processo contínuo que ocorre durante o armazenamento. A amilose tem uma maior velocidade podendo retrogradar em questão de minutos a horas enquanto a amilopectina pode levar de horas a dias (COPELAND et al., 2009). Este fato pode ser uma vantagem, pois este tipo de amido pode ser útil na aplicação de alimentos quando a retrogradação for um problema (MOLAVI; RAZAVI; FARHOOSH, 2018). O amido ceroso é principalmente usado em alimentos congelados, confeitarias e panificação com o intuito de minimizar a retrogradação (ŠÁRKA; DVOŘÁČEK, 2017b).

5.1.3 Termogravimetria – TG

Os Dados de Termogravimetria das matérias primas estão apresentados na Tabela 4.

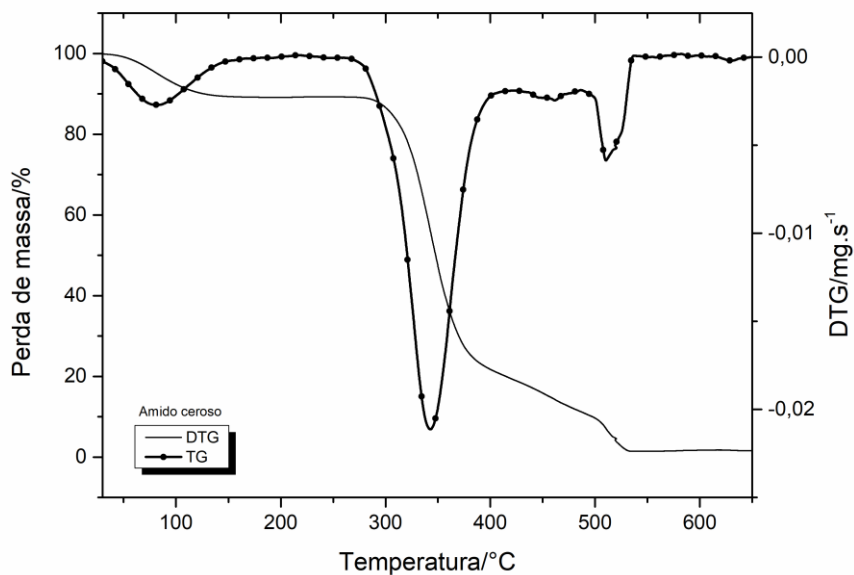
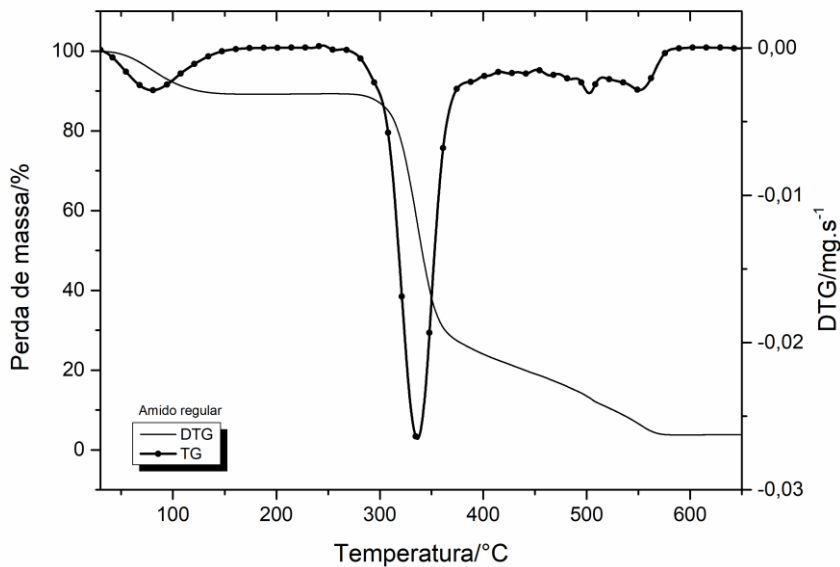
Tabela 4: Dados de Termogravimetria das matérias primas, obtidos a partir das curvas TG/DTG

Amostra	Resultados TG		Resultados DTG	
	Etapa	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
AMR	1 ^a	10,67	30 – 156	83
	Estabilidade	-	156– 255	-
	2 ^a	68,42	255 – 411	335
	3 ^a	19,80	411 – 585	500
	Total	98,89		
	Cinzas	1,11		
AMC	1 ^a	10,68	30 – 166	84
	Estabilidade	-	166 – 269	-
	2 ^a	69,36	269 – 417	342
	3 ^a	18,34	417 – 540	492
	Total	98,38		
	Cinzas	1,62		

Nota: AMR=amido regular; AMC= amido ceroso; Δm = perda de massa; ΔT = variação de temperatura; T_p = temperatura de pico.

As curvas termogravimétricas estão apresentadas na Figura 10. Os resultados mostraram que a degradação dos amidos ocorreram em três etapas de perda de massa e uma etapa de estabilidade, comportamento típico para amidos.

Figura 10: Curvas de termogravimetria dos amidos



A perda de massa na primeira etapa que ocorreu entre 30-166°C, está relacionada com vaporização da água e indica a umidade da amostra (SHANKAR; RHIM, 2016; SIN et al., 2011). Em seguida, houve uma etapa de estabilidade, onde o amido ceroso se mostrou mais estável em até 269°C e o regular menos instável em até 255°C, pelo fato do amido ceroso apresentar maior teor de amilopectina (ŠÁRKA; DVOŘÁČEK, 2017a; ZHU et al., 2017). A segunda etapa apresenta a maior de perda de massa e está relacionada com a despolimerização das cadeias do amido e a terceira etapa se refere a oxidação da matéria orgânica, correspondente pela amilose e amilopectina da amostra. A massa restante, caracterizada como resíduo, está relacionada com o teor de cinzas (MALUCELLI et al., 2015).

5.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

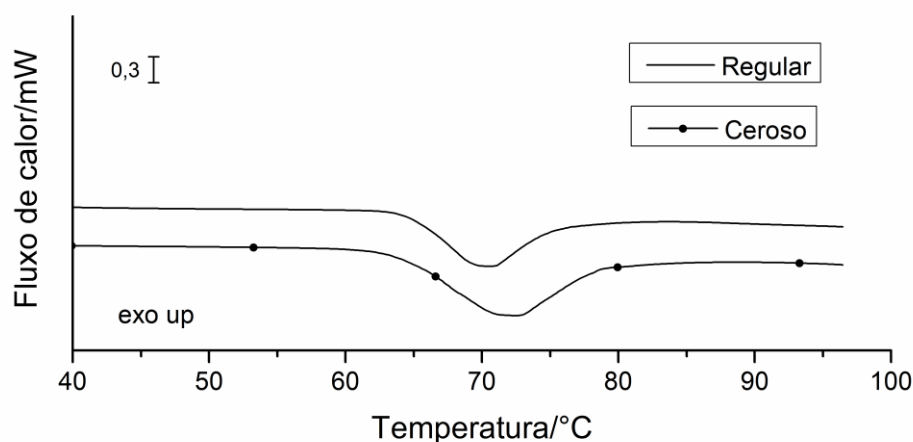
A Tabela 5 apresenta os dados de temperatura de início, temperatura de pico, temperatura final e entalpia de gelatinização obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC. Na Figura 11 estão apresentadas as curvas de gelatinização dos amidos.

Tabela 5: Resultados de entalpia de gelatinização dos amidos

Amostra	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	T _f - T ₀ (°C)	ΔH _{gel} (J.g ⁻¹)
AMR	64,5 ^a ± 0,08	71,1 ^a ± 0,01	76,5 ^b ± 0,11	11,9 ^b ± 0,18	7,4 ^b ± 0,11
AMC	63,9 ^b ± 0,27	69,6 ^a ± 0,01	78,7 ^a ± 0,21	14,8 ^a ± 0,47	11,4 ^a ± 0,47

Nota: AMR=amido regular; AMC= amido ceroso; T₀= temperatura inicial; T_p= temperatura de pico; T_f= temperatura final; ΔH_{gel} entalpia de gelatinização. Valores apresentados como uma média de valores ± desvio padrão, Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey (p<0,05).

Figura 11: Curva DSC dos amidos



Os valores de entalpia que são encontrados por meio da análise de calorimetria exploratória diferencial podem diferir com diferentes fontes amiláceas. Chel-Guerrero et al (2016), encontraram em seu estudo para amido de: caroço de abacate ($11,4$ a $11,6\text{J.g}^{-1}$), batata ($4,6\text{J.g}^{-1}$), mandioca ($4,8\text{J.g}^{-1}$) e araruta ($4,4\text{J.g}^{-1}$)(CHEL-GUERRERO et al., 2016).

Similarmente a este estudo, Chen et al (2017), também encontraram maior valor de entalpia de gelatinização para o amido ceroso em relação ao regular. Este valor superior pode ser atribuído ao maior teor de duplas hélices presente na estrutura do amido de milho ceroso (CHEN et al., 2017). Malucelli et al (2015), encontraram valor de entalpia para o amido ceroso de $10,51\text{ J.g}^{-1}$, valor próximo ao deste estudo.

A entalpia de gelatinização do amido de milho ceroso pode estar correlacionada com o comprimento da cadeia ramificada da amilopectina. Comprimento de cadeia mais longo pode exibir maior entalpia de gelatinização (YANG et al., 2019). Duplas hélices longas podem exigir uma energia mais alta para se dissociar do que a necessária para duplas hélices mais curtas (DHITAL et al., 2015; YANG et al., 2019).

A quantidade de energia requerida para que ocorra a gelatinização é representada pela entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) e fornece informações sobre a cristalinidade da amostra estudada e da perda de organização molecular devido a ruptura das pontes de hidrogênio (VANIET et al., 2012). Quanto menor o valor de ΔH_{gel} menor será a estabilidade e organização dos cristais da estrutura molecular (WANI et al., 2010).

A entalpia de gelatinização do amido ceroso foi significativamente superior ao do regular. O valor de ΔH está relacionado com o número de duplas hélices que constitui a região cristalina, durante a gelatinização as duplas hélices se desfazem e derretem (LIU et al., 2014). O aumento da entalpia de gelatinização indica que foi necessário mais energia para dissociar os cristais dos grânulos o que está associado a quebra de ligações de hidrogênio, devido o amido ceroso possuir uma estrutura mais organizada, (ALVANI et al., 2011; JI et al., 2015; KLEIN et al., 2013).

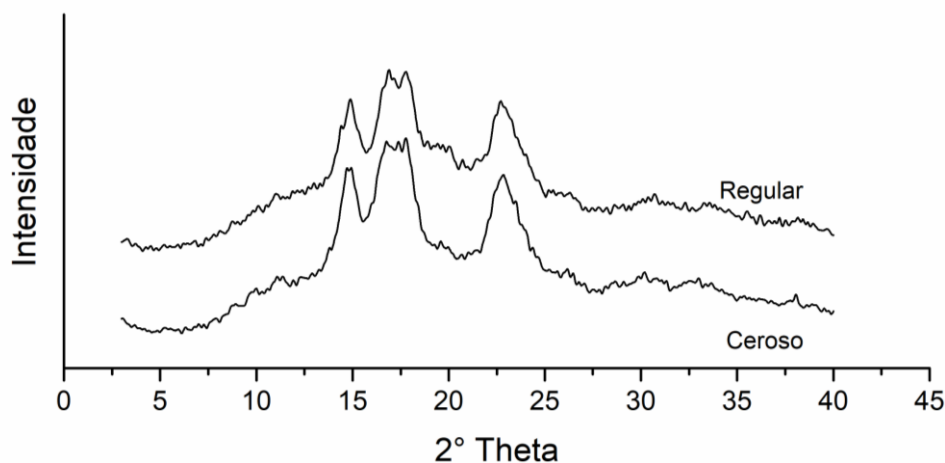
A T_p de ambas as fontes estudadas são superiores de outras fontes amiláceas como do amaranto (66,27°C), quinoa (54,25°C), canihua (58,39°C) e pinhão (62,44°C), o teor de amilose e de amilopectina podem estar associados a essa diferença nas temperaturas de gelatinização (BET et al., 2018; RIBEIRO et al., 2014; TAPIA-BLÁCIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2010),

Comparando os valores encontrados, pode-se concluir que o amido de milho ceroso precisa de mais energia para gelatinizar. A razão para este fato pode estar relacionada com o maior conteúdo de amilopectina e com as diferentes cristalinidades relativas (CHEN et al., 2017; MOLAVI; RAZAVI; FARHOOSH, 2018). A CR% do amido ceroso foi superior em torno de 37,68%, enquanto que o do regular foi de 33,43%, com cristalinidade relativa maior mais energia foi necessária para destruir os cristais da região cristalina (LIU et al., 2014; MOLAVI; RAZAVI; FARHOOSH, 2018).

5.1.5 Difractometria De Raios X – DRX

Os difratogramas de raios X mostrados na Figura 12, foram utilizados para verificar os principais picos e calcular o grau de cristalinidade relativa (%) de cada amostra. Amidos de cereais possuem a cristalinidade do tipo A como característica (HE; WEI, 2017). As cadeias laterais externas de amilopectina formam domínios cristalinos e estão dispostas como duplas hélices paralelas e possuem comprimentos médios mais curtos a mais longos. Os amidos que apresentam as cadeias laterais de amilopectina mais curtas exibem cristalinidade do tipo A e são característicos de fontes botânicas como o milho regular e o milho ceroso (CORZANA et al., 2004; JANE; WONG; MCPHERSON, 1997; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

Figura 12: Difratoimetria de raios X dos amidos



Os padrões de difração de raios X do amido regular e ceroso mostraram um padrão típico de cereais, tipo A, com reflexões principais a $2\theta \approx 15^\circ$, 17° , 18° e 23° valores similares aos encontrados por outros autores (MINAKAWA; TISCHER; MALI, 2019).

Os grânulos de amido apresentam estrutura semicristalina, sua cristalinidade relativa depende da fonte botânica, da composição e população dos grânulos e pode variar de 15 a 45% (MATIGNON; TECANTE, 2017).

Neste estudo os valores encontrados para cristalinidade relativa do amido regular e do ceroso foram de 33,43% e de 37,68% respectivamente. Chen et al (2017) avaliaram a CR de amido nativo de milho regular e ceroso e obtiveram os valores de 33,15% e 38,13% respectivamente, valores próximos ao encontrado neste estudo, Yang et al (2019) em seu estudo encontraram 42,07% para CR do amido de milho ceroso.

Em outros estudos com diferentes fontes amiláceas nativas pode-se observar a diferença na cristalinidade relativa: amido de amaranto orgânico (32,26%) (BET et al., 2018); lentilha (28%) e ervilha (25%) (CHUNG; LIU; HOOVER, 2009); mandioca (25,57%), banana (21,11%) e batata (17,28%) (PINEDA-GÓMEZ et al., 2014); arroz negro biodinâmico (22,0%) (ITO et al., 2018). Sugere-se, que amidos com maior teor de amilopectina apresentam maior cristalinidade relativa (BET et al., 2018; CHUNG; HOOVER; LIU, 2009; PINEDA-GÓMEZ et al., 2014).

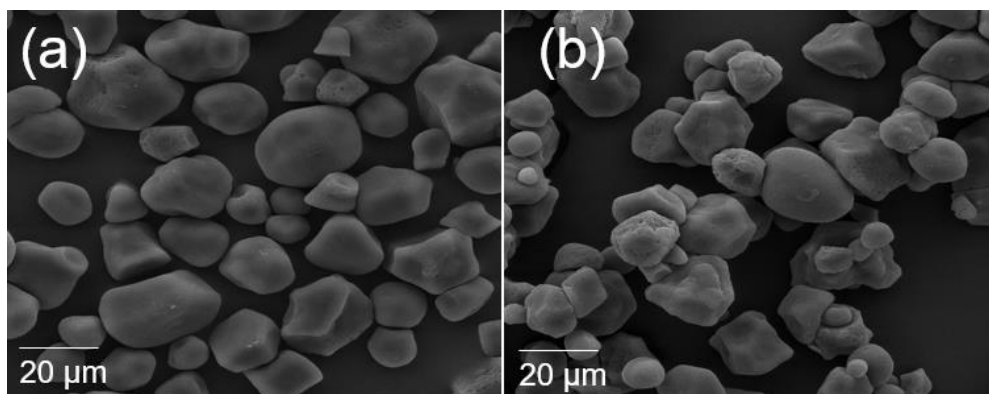
Os resultados obtidos da cristalinidade relativa estão em concordância com os resultados da análise térmica DSC, o amido ceroso o qual foi observado um maior

valor de ΔH foi o que também apresentou maior CR%, ou seja, essa fonte apresenta maior organização estrutural granular, enquanto o amido regular apresenta grânulos mais expostos facilitando o processo de gelatinização.

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

A morfologia dos amidos de milho regular e ceroso estão representadas na Figura 13. As imagens foram adquiridas com um aumento de 5000 vezes. A forma e tamanho dos grânulos são importantes para avaliar as propriedades tecnológicas. Os grânulos do amido regular e ceroso apresentaram forma irregular, esférica e elíptica, com diferentes tamanhos, lisos e alguns poros na superfície, o mesmo observado por outros autores (LIU et al., 2014; MALUCELLI et al., 2015; MINAKAWA; TISCHER; MALI, 2019; MOLAVI; RAZAVI; FARHOOSH, 2018).

Figura 13: Imagem morfológica dos grânulos de amido regular (a) e amido ceroso (b)



O nativo tem composição, tamanho, forma e funcionalidade que variam quando obtidos de diferentes fontes botânicas e seus grânulos podem ter de 2 a 100µm de tamanho (MINAKAWA; TISCHER; MALI, 2019). Em média, os grânulos apresentaram 14µm de diâmetro para o amido de milho regular e aproximadamente 11µm de diâmetro para o ceroso. Yang et al (2019) ao estudarem as microestruturas de amido de milho ceroso nativo observaram que as imagens mostraram uma mistura de grânulos arredondados e angulares contendo pequenos pedaços irregulares e o diâmetro médio dos grânulos do amido foi de 18,90µm. Minakawa et al (2019)

encontraram valores médios para o tamanho dos grânulos de amido de milho regular nativo entre 5 e 20 μ m.

5.2 FILMES BIODEGRADÁVEIS

5.2.1 Umidade, Solubilidade E Permeabilidade Ao Vapor De Água

Os valores de umidade, solubilidade em água e de permeabilidade ao vapor de água contidos nos filmes com e sem adição de NFC estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Valores de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água dos filmes de amido de milho regular e ceroso

Amido Regular			
Amostra	Umidade (%)	Solubilidade (g/100g)	PVA (g.Pa ⁻¹ .s ⁻¹ .m ⁻¹)
R0	29,06 ^a ± 0,01	22,86 ^a ± 0,02	1,39 ^a x10 ⁻⁹ ± 0,02
R1	25,87 ^b ± 0,01	17,88 ^{bc} ± 0,01	1,20 ^b x10 ⁻⁹ ± 0,04
R2	26,77 ^b ± 0,01	16,02 ^c ± 0,01	1,16 ^b x10 ⁻⁹ ± 0,04
R3	27,46 ^{ab} ± 0,01	20,23 ^{ab} ± 0,01	1,32 ^a x10 ⁻⁹ ± 0,02
Amido Ceroso			
Amostra	Umidade (%)	Solubilidade (g/100g)	PVA (g.Pa ⁻¹ .s ⁻¹ .m ⁻¹)
C0	27,54 ^a ± 1,65	32,85 ^a ± 0,01	1,42 ^a x10 ⁻⁹ ± 0,02
C1	24,70 ^b ± 3,32	29,58 ^{ab} ± 0,01	1,11 ^b x10 ⁻⁹ ± 0,04
C2	25,35 ^{ab} ± 1,83	27,02 ^b ± 0,01	1,21 ^b x10 ⁻⁹ ± 0,04
C3	24,85 ^b ± 0,55	30,47 ^{ab} ± 0,01	1,39 ^a x10 ⁻⁹ ± 0,06

Nota: R0= filme de amido regular com 0% de nanocelulose; R1= filme de amido regular com 0,5% de nanocelulose; R2= filme de amido regular com 1% de nanocelulose; R3= filme de amido regular com 1,5% de nanocelulose, C0= filme de amido ceroso com 0% de nanocelulose; C1= filme de amido ceroso com 0,5% de nanocelulose; C2= filme de amido ceroso com 1% de nanocelulose; C3= filme de amido ceroso com 1,5% de nanocelulose. Valores apresentados como uma média de valores ± desvio padrão, Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey (p<0,05).

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

O teor de umidade apresentado nas amostras foi reduzido pela presença da NFC para os filmes de amido regular e para os filmes de amido ceroso ($p < 0,05$). Pelissari et al, (2017) também observaram uma diminuição na umidade após a adição das nanopartículas em filmes de amido de banana; o mesmo comportamento foi relatado por Li et al, (2015) em filmes de amido de ervilha. Esta redução pode ser justificada pelo fato da nanofibra ser menos hidrofílica quando comparada com o amido (CAO et al., 2008; LI et al., 2015; PELISSARI et al., 2017).

A solubilidade em água também diminuiu após a incorporação da NFC nos filmes de amido de milho regular e para os filmes de amido de milho ceroso. Os menores valores encontrados foram para R2 e C2, os quais continham concentração de 1% das nanopartículas, em comparação aos seus controles. Resultados similares forma encontrados por Jiang et al, (2016), Pelissari et al,(2017) e por Al-Hassan e Norziah (2017), que estudaram filmes a base de amidos de batata, banana verde e sagu, respectivamente, Estes autores observaram que os filmes foram menos solúveis em meio aquoso após a adição de nanocompostos (AL-HASSAN; NORZIAH, 2017;JIANG et al., 2016). Valores menores no parâmetro da solubilidade indicam que os filmes terão maior resistência e integridade em meio aquoso (ZHANG; ZHAO, 2017).

A permeabilidade ao vapor de água tanto para as fontes de amido regular e ceroso tiveram redução significativa para R1 e R2 em relação ao controle R0 e para C1 e C2 em relação ao controle C0. Esses menores valores encontrados indicam uma melhora nas propriedades de barreira dos filmes e podem estar relacionados com o tamanho nanométrico das partículas adicionadas como reforço, o que facilita a dispersão dos nanocompostos na matriz de amido e aumenta a compactação dos Fan et al, (2016) e Li et al, (2015) também observaram a diminuição da permeabilidade ao vapor de água nos seus filmes produzidos com a adição de nanocompostos.

No entanto, nossos valores foram menores que os encontrados por Fan et al, (2016), que encontraram permeabilidade em filmes biodegradáveis próxima a $3,04 \times 10^{-8} \text{ g.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$, em amido de milho (FAN et al., 2016). Além disso, a adição dos nanocompostos provavelmente forma uma barreira para a passagem de água, resultando em um caminho mais tortuoso para a transferência da umidade (AILA-SUÁREZ et al., 2013;LI et al., 2015).

Nossos resultados alcançaram valores entre $1,16$ e $1,39 \times 10^{-9} \text{ g.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$ após a adição das nanofibra, indicando serem filmes menos permeáveis ao vapor de água.

No entanto, à medida que a NFC foi adicionada acima do limiar de 1%, tanto para R3 quanto para C3, observou-se que a resistência à transferência de umidade diminuiu. Este fato pode ter ocorrido por uma não correta interação com a matriz do amido por uma possível agregação das nanopartículas, que não conseguiu dificultar a passagem das moléculas de água e com isso afetou a integridade da estrutura do filme (LI et al., 2015; VERSINO; GARCÍA, 2014).

5.2.2 Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TG) e as curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) que revelam o comportamento de degradação térmica dos filmes estão mostradas na Figura 14. Suas temperaturas de degradação e perda de massa são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de termogravimetria dos filmes de amido regular e ceroso

(continua)

Filmes de amido regular				
Amostra	Etapa	Resultados TG		Resultados DTG
		Δm /%	ΔT /°C	T_p /°C
R0	1 ^a	8,89	30-138	78
	2 ^a	10,40	138-229	139
	3 ^a	64,60	229-358	299
	4 ^a	11,53	358-512	432
R1	1 ^a	13,31	30-115	50
	2 ^a	19,40	115-249	178
	3 ^a	52,10	249-369	302
	4 ^a	10,42	369-510	468
R2	1 ^a	9,50	30-118	50
	2 ^a	16,75	118-252	171
	3 ^a	58,62	252-389	300
	4 ^a	10,46	389-515	472
R3	1 ^a	15,36	30-115	47
	2 ^a	13,92	115-284	159
	3 ^a	51,73	284-334	303
	4 ^a	14,28	334-515	475
Filmes de amido ceroso				
Amostra	Etapa	Resultados TG		Resultados DTG
		Δm /%	ΔT /°C	T_p /°C

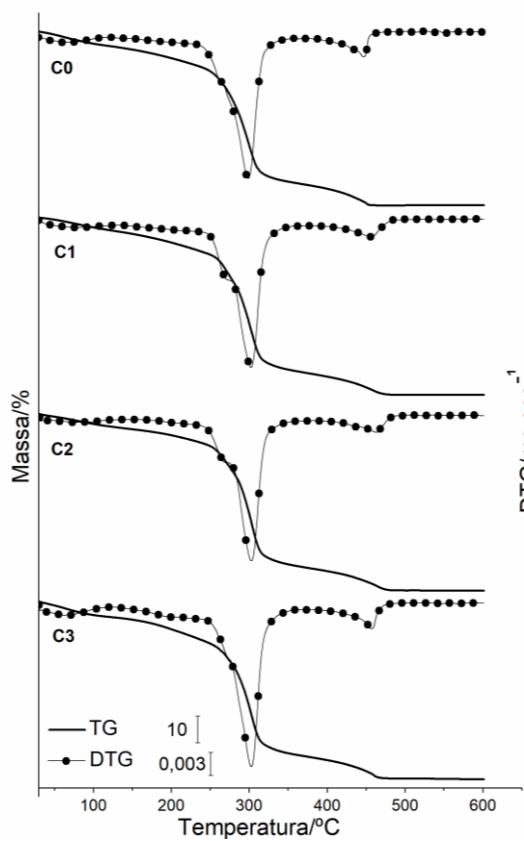
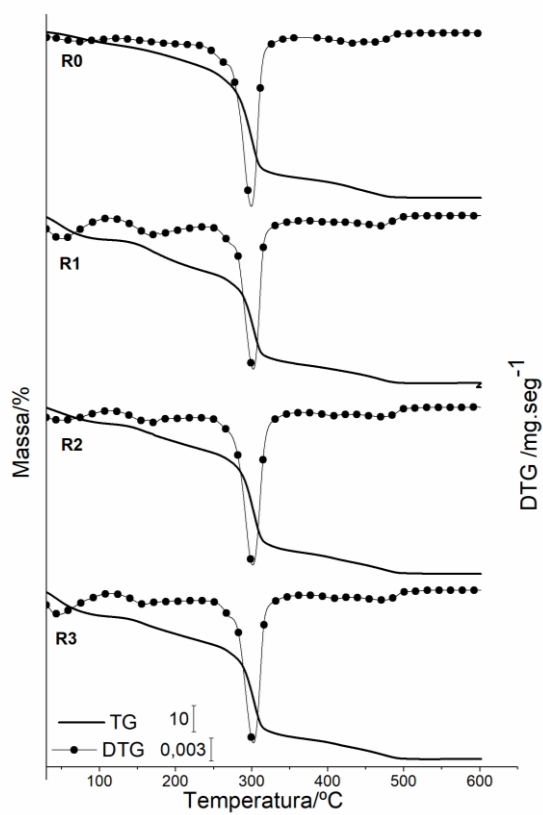
Tabela 7: Valores de termogravimetria dos filmes de amido regular e ceroso

(conclusão)

Filmes de amido ceroso				
Amostra	Etapa	Resultados TG		Resultados DTG
		Δm /%	ΔT /°C	T_p /°C
C0	1 ^a	15,00	30-200	69
	2 ^a	71,00	200-364	299
	3 ^a	12,00	364-486	447
C1	1 ^a	6,53	30-254	31
	2 ^a	11,57	254-337	303
	3 ^a	66,06	337-500	454
C2	1 ^a	17,50	30-246	169
	2 ^a	66,78	246-345	303
	3 ^a	15,15	345-510	463
C3	1 ^a	22,88	30-246	244
	2 ^a	62,82	246-355	303
	3 ^a	13,74	335-500	458
	1 ^a	10,40	30-139	71
	2 ^a	19,05	139-289	204
	3 ^a	56,90	289-404	344

Nota: R0= filme de amido regular com 0% de nanocelulose; R1= filme de amido regular com 0,5% de nanocelulose; R2= filme de amido regular com 1% de nanocelulose; R3= filme de amido regular com 1,5% de nanocelulose, C0= filme de amido ceroso com 0% de nanocelulose; C1= filme de amido ceroso com 0,5% de nanocelulose; C2= filme de amido ceroso com 1% de nanocelulose; C3= filme de amido ceroso com 1,5% de nanocelulose.

Figura 14: Curvas termogravimétricas dos filmes biodegradáveis de amido de milho regular e ceroso



Um comportamento similar pode ser observado para a perda de massa em todos os filmes, independentemente das concentrações de nanopartículas adicionadas. Todos os filmes de amido regular exibiram quatro estágios principais de perda de massa, resultados também encontrados por Ahmad et al, (2015) na elaboração de filmes de farinha de arroz com adição gelatina de peixe. A perda de massa no primeiro estágio está associada principalmente à perda de água livre (MENDES J. F. et al., 2016;TEIXEIRA et al., 2009).

A perda de massa no segundo estágio pode ser atribuída pela provável evaporação de água e a volatilização do glicerol (AHMAD et al., 2015;MENDES J. F. et al., 2016;PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017).

Após esta etapa, é possível observar na faixa de temperatura entre 180 e 250 °C, uma evidente perda de massa devido à decomposição da fase rica em glicerol que também contém amido. Foi relatado que amidos ricos em amilose, como os de milho normais, apresentam uma extensão máxima de plastificação, devido ao seu menor conteúdo em cadeias lineares rígidas que ajudam na interação glicerol-amido. As amostras de amido submetidas à análise TGA normalmente apresentam uma etapa de estabilidade de massa de cerca de 180 a 250°C (KUBIAKI et al., 2018).

Os filmes de amido de milho regular tiveram uma perda de massa entre 21-31%, significativamente superior à observada nos filmes de amido de milho ceroso entre 16-22%, na mesma faixa de temperatura (30-250°C). A adição de glicerol afeta as ligações intra e intermoleculares do amido devido às fortes ligações de hidrogênio formadas entre os grupos hidroxila das cadeias de amido e o glicerol. Portanto, é mais fácil degradar as cadeias poliméricas na presença de glicerol ou outro agente plastificante (GARCÍA et al., 2009). Por outro lado, esse comportamento difere nos amidos cerosos, considerando que é praticamente livre de amilose. É possível observar que a adição de NFC aumentou a estabilidade térmica dos filmes compósitos de NFC, desde que apenas 1% de NFC seja adicionado.

A perda de massa no terceiro estágio entre 250 e 350°C, está relacionada à decomposição da matriz do filme altamente interligada, devido a eliminação dos grupos hidroxila, decomposição e despolimerização das cadeias de carbono do amido e da celulose (AHMAD et al., 2015;TEIXEIRA et al., 2009). A maior redução de massa

dos filmes ocorre neste estágio devido a maior taxa de degradação térmica. Todas as amostras apresentaram perda de massa em torno de 64% nessa faixa de temperatura.

A decomposição de fibras lignocelulósicas e lignina ocorrem entre 200-530°C, a hemicelulose entre 240-310°C e a celulose entre 310-360°C (CORRADINI et al., 2009).

Para a quarta etapa, em torno de 350°C, foi observada uma perda de massa em torno de 10 a 15%, produzindo menos de 1% de cinza, esta perda de massa pode estar associada à eliminação de componentes termicamente estáveis constituídos na matriz do filme, à despolimerização de macromoléculas e pela ruptura de ligações químicas (AHMAD et al., 2015;AJIYA et al., 2017).

5.2.3 Difractometria De Raios X - DRX

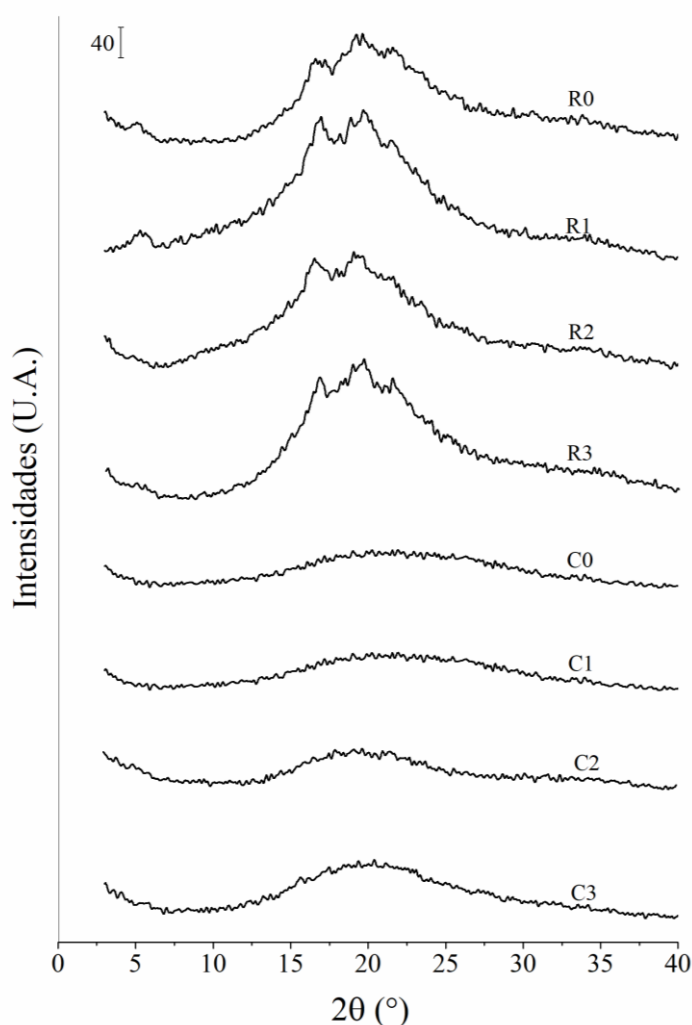
Por meio dos difratogramas de raios X, Figura 15, foi observado que os filmes produzidos com amido contendo aproximadamente 73% de amilopectina apresentaram estruturas cristalinas, com picos de difração correspondente ao ângulo de Bragg (2θ) em 17°, 20° e 22°, picos também observados por Fan et al (2016), ao passo que os filmes produzidos com amido contendo aproximadamente 99% de amilopectina apresentaram estrutura amorfa. Corradini et al (2005) observaram o mesmo comportamento ao estudar termoplásticos a base de amido de milho regular e ceroso.

Portanto, os filmes contendo amido com maior teor de amilose apresentaram maior facilidade em recristalizar-se e que a formação das estruturas cristalinas no amido termoplástico depende da razão amilose/amilopectina (CANO et al., 2014;ŠÁRKA; DVOŘÁČEK, 2017b). As amostras R0 e R1 apresentaram picos em 5° no ângulo de 2θ , este fato é justificado por alguns autores devido o maior teor amilose do amido regular que favoreceu a interação com o glicerol gerando cristalitos do tipo B (GUTIÉRREZ et al., 2015a;WANG et al., 2017a). O surgimento de padrões de DRX do tipo A ou B em filmes de amido depende em parte do conteúdo de água, a diminuição da umidade está altamente correlacionada com um aumento na fase cristalina do amido (GUTIÉRREZ et al., 2015a).

No amido granular a amilose encontrar-se no estado amorfo e a cristalinidade dos grânulos é atribuída a amilopectina. No amido termoplástico a rápida

reassociação está relacionada com a amilose enquanto que uma reorganização mais lenta está associada a amilopectina. Essa diferença na velocidade de recristalização nos filmes ocorre porque a amilose possui cinética de cristalização maior, pelo fato de possuir estrutura linear (CANO et al., 2014; CORRADINI et al., 2005; MATIGNON; TECANTE, 2017; ŠÁRKA; DVOŘÁČEK, 2017b).

Figura 15: Difratogramas de raios X dos filmes biodegradáveis de amido de milho regular e ceroso



Nota: R0= filme de amido regular com 0% de nanocelulose; R1= filme de amido regular com 0,5% de nanocelulose; R2= filme de amido regular com 1% de nanocelulose; R3= filme de amido regular com 1,5% de nanocelulose; C0= filme de amido ceroso com 0% de nanocelulose; C1= filme de amido ceroso com 0,5% de nanocelulose; C2= filme de amido ceroso com 1% de nanocelulose; C3= filme de amido ceroso com 1,5% de nanocelulose.

A cristalinidade em filmes de amidos termoplásticos pode aparecer pela cristalinidade residual do amido nativo (padrão tipo A, B ou C) ou pela cristalinidade induzida da amilose ocorrida pelo processamento termomecânico (tipo V) (ŠÁRKA; DVOŘÁČEK, 2017b).

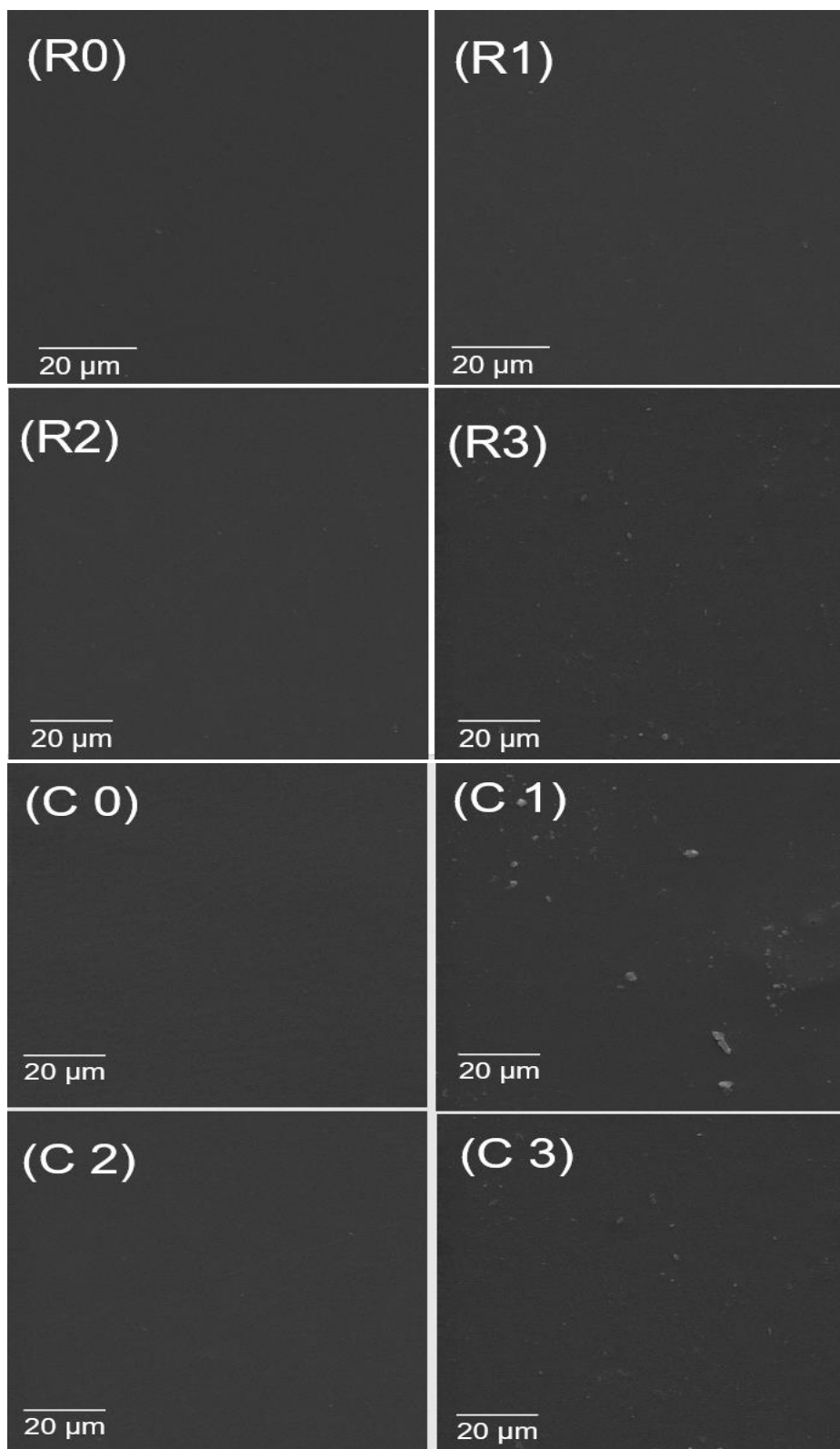
Amilose e amilopectina podem cristalizar-se em estruturas denominadas do tipo B, já complexos do tipo V estão associados a cristalização da amilose com lipídios (CORRADINI et al., 2005; MATIGNON; TECANTE, 2017).

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

A análise de microscopia eletrônica por varredura de todos os filmes produzidos está mostrada na Figura 16. Esta análise é útil para avaliar microscopicamente a uniformidade, homogeneidade e possíveis irregularidades dos filmes biodegradáveis (SCHÖNHERR et al., 2016). Os filmes apresentaram uma superfície homogênea, lisa e sem bolhas ou rachaduras e boas características de manuseio. As imagens exibem boa compatibilidade entre as nanopartículas e a matriz, como indicado pela uniformidade da superfície dos filmes.

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

Figura 16: Imagem morfológica dos filmes de amido regular e ceroso



Nota: R0= filme de amido regular com 0% de nanocelulose; R1= filme de amido regular com 0,5% de nanocelulose; R2= filme de amido regular com 1% de nanocelulose; R3= filme de amido regular com 1,5% de nanocelulose; C0= filme de amido ceroso com 0% de nanocelulose; C1= filme de amido ceroso com 0,5% de nanocelulose; C2= filme de amido ceroso com 1% de nanocelulose; C3= filme de amido ceroso com 1,5% de nanocelulose.

Melo; Aouada e Moura (2017) ao estudarem filmes biodegradáveis de biopolímeros com adição de nanocompósitos relataram a diminuição da quantidade de poros formados nos filmes produzidos o que ocasionou o aumento da sua compactação e serviu de reforço melhorando as propriedades mecânicas.

Li et al (2015) observaram que a superfície do filme controle era lisa e compacta, enquanto os filmes se tornaram mais ásperos à medida que o conteúdo das nanopartículas foi aumentado. Zheng et al (2009) relataram que os nanocompósitos contendo 2% de nanocristais de amido de ervilha mostraram uma morfologia fraturada com algumas impressões finas e densas(ZHENG et al., 2009).

5.2.5 Propriedades Mecânicas

Os filmes desenvolvidos foram transparentes, homogêneos, flexíveis, sem presença de bolhas e facilmente removido das placas de poliestireno. Os valores de espessura, da Resistência Máxima à Tração (RM), do Alongamento na Ruptura (AR) e do Módulo elástico ou Módulo Young (MY) dos filmes de amido regular e ceroso com diferentes conteúdos de NFC são apresentados na Tabela 8.

A presença de NFC teve um efeito significativo nas propriedades mecânicas. Comparado com o filme de controle, os filmes de amido regular e os de amido ceroso mostraram que a RM dos nanocompostos aumentou com a adição da nanofibras de celulose e o AR tiveram um decréscimo nos seus valores. O MY aumentou para os filmes regulares e não teve alteração para as amostras de filme ceroso.

Gopi et al (2019), também encontraram uma redução significativa no AR, devido à adição de nanofibra de celulose em filmes de amido, ao mesmo tempo que a RM e o MY aumentaram significativamente. A mesma tendência foi observada neste estudo.

Tabela 8: Valores dos ensaios mecânicos para os filmes de amido de milho regular e ceroso

Filmes de amido regular				
Amostra	Espessura (μm)	Resistência Máxima a Tração (N/mm^2)	Alongação à Ruptura (%)	Módulo Elástico (N/mm^2)
R0	0,076 ^a ± 0,01	3,99 ^c ± 0,36	59,75 ^a ± 2,66	299,00 ^b ± 10,39
R1	0,077 ^a ± 0,01	5,95 ^b ± 0,38	49,19 ^b ± 5,88	956,89 ^a ± 13,68
R2	0,073 ^a ± 0,01	6,58 ^a ± 0,57	62,37 ^a ± 3,64	1085,26 ^a ± 14,98
R3	0,078 ^a ± 0,01	5,96 ^b ± 0,52	45,08 ^b ± 3,01	906,46 ^a ± 25,87
Filmes de amido ceroso				
Amostra	Espessura (μm)	Resistência Máxima a Tração (N/mm^2)	Alongação à Ruptura (%)	Módulo Elástico (N/mm^2)
C0	0,073 ^a ± 0,01	2,06 ^c ± 0,19	133,39 ^a ± 11,50	1209,91 ^a ± 9,06
C1	0,071 ^a ± 0,01	2,33 ^{ab} ± 0,35	99,35 ^b ± 13,61	1122,32 ^a ± 10,94
C2	0,074 ^a ± 0,01	2,42 ^a ± 0,11	93,84 ^b ± 7,63	1087,25 ^a ± 13,21
C3	0,072 ^a ± 0,01	2,15 ^{bc} ± 0,10	88,85 ^b ± 2,63	1110,19 ^a ± 7,16

Nota: R0= filme de amido regular com 0% de nanocelulose; R1= filme de amido regular com 0,5% de nanocelulose; R2= filme de amido regular com 1% de nanocelulose; R3= filme de amido regular com 1,5% de nanocelulose; C0= filme de amido ceroso com 0% de nanocelulose; C1= filme de amido ceroso com 0,5% de nanocelulose; C2= filme de amido ceroso com 1% de nanocelulose; C3= filme de amido ceroso com 1,5% de nanocelulose. Valores apresentados como uma média de valores \pm desvio padrão, Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

As espessuras dos filmes variaram de 0,071 a 0,078 μm e não apresentaram diferença estatística para todas as amostras estudadas, pois a massa dos filmes que foi vertida nas placas de poliestireno foi igual para todos os casos. Manter a uniformidade da espessura dos filmes é importante para se obter uma boa repetibilidade dos resultados dos ensaios mecânicos, pois a espessura uniforme é base para a determinação de várias propriedades funcionais dos filmes (FAN et al., 2016; MORAES et al., 2015).

É sabido que a boa dispersão e que a proporção ideal de nanocelulose incorporada na matriz polimérica é benéfica para aumentar a área de contato e formar mais interações de ligação de hidrogênio entre eles, o que também é um pré-requisito para alcançar excelentes resultados nas propriedades mecânicas de termoplásticos (CHENG et al., 2019).

Os resultados mostraram que houve um aumento significativo na resistência máxima a tração de 3,99 N/mm^2 para 6,58 N/mm^2 quando a NFC foi incorporada aos filmes de amido de milho regular, valores maiores que os encontrados por Fan et al, (2016), que também trabalharam com amido de milho, e aumentou de 2,06 N/mm^2 para 2,42 N/mm^2 nos filmes de amido de milho ceroso. A adição de celulose reforça a matriz

polimérica do amido o que leva ao aumento da resistência de filmes biodegradáveis (LI et al., 2014).

As propriedades mecânicas dos termoplásticos não dependem apenas da forma, alinhamento, quantidade e tamanho das nanopartículas, mas também da capacidade da matriz polimérica em transferir o estresse (MA et al., 2014).

Os maiores valores encontrados neste estudo para a resistência máxima podem ser atribuídos pelo fato das estruturas químicas das nanopartículas serem semelhantes a da matriz do amido de milho (FAN et al., 2016), boa dispersão de carga na matriz (AGUSTIN et al., 2014), pela força na interação formada pelas ligações de hidrogênio entre os nanocompostos e a matriz polimérica do amido, o que favoreceu a transferência de tensão da matriz para as nanopartículas, que se transportaram eficientemente e aumentaram a resistência dos filmes (AGUSTIN et al., 2014; CAO et al., 2008; DAI et al., 2015; JIANG et al., 2016; SALABERRIA et al., 2015; SALABERRIA; LABIDI; FERNANDES, 2014).

Esses resultados obtidos estão de acordo com trabalhos anteriores relacionados ao reforço de materiais compósitos com celulose nanométrica, (AILA-SUÁREZ et al., 2013; CAO et al., 2008; DAI et al., 2015; FAN et al., 2016; SALABERRIA; LABIDI; FERNANDES, 2014; SALABERRIA et al., 2015).

A adição adicional de NFC (1,5%) levou ao decréscimo nos valores da resistência à tração, mas mesmo os valores diminuídos permaneceram mais altos que os da amostra controle. Fazeli et al (2018) também observaram este comportamento ao adicionar uma maior concentração de nanopartículas em seus filmes. Essa redução da resistência com concentrações mais elevadas de nanocelulose pode ter ocorrido por uma possível agregação das nanopartículas para uma fase descontínua e heterogênea que conseqüentemente levou a diminuição das propriedades mecânicas (AGUSTIN et al., 2014; FAN et al., 2016).

Os resultados dos testes de tração comprovam que o excesso de conteúdo de nanopartícula provoca a separação de fases ou aglomeração de partículas na matriz do amido, o que leva à redução das propriedades mecânicas dos filmes. Geralmente, os enchimentos melhoram a resistência à tração da matriz, no entanto a quantidade de cargas é um fator importante na fabricação de filmes biocompósitos (FAZELI; KELEY; BIAZAR, 2018).

A adição de nanocompostos em filmes pode favorecer o aumento da resistência à tração e em geral a diminuição do alongamento na ruptura (AILA-SUÁREZ et al.,

2013;NAFCHI; ALIAS, 2013). Foi observado a diminuição significativa a nível $p < 0,05$ do alongamento na ruptura para todas as amostras de filmes de amido ceroso após a incorporação da NFC, quanto aos filmes de amido regular foi observado a diminuição do alongamento na ruptura dos filmes para as amostras R1 e R3. Valores menores de alongamento indicam que os filmes obtidos apresentam menor flexibilidade (FAN et al., 2016). Devido ao menor teor de amilose, os filmes de AMC apresentam maior mobilidade da matriz polimérica o que reflete em maiores valores de alongamento do filme quando comparados com a amostras de filmes de AMR (WANG et al., 2017a).

Um aumento significativo foi observado no MY em todos os compósitos estudados a base de amido regular. Já os compósitos de amido ceroso não apresentaram diferença significativa entre as amostras o que indica que a incorporação da NFC não interferiu nesse parâmetro. Os filmes de amido ceroso mostraram valores superiores de alongação na ruptura quando comparados com os filmes de amido regular, esse maiores valores indicam que os filmes apresentam uma maior flexibilidade (FAN et al., 2016). Todos os biocompósitos preparados indicaram boas propriedades mecânicas devido ao reforço de nanocelulose de eucalipto.

As propriedades mecânicas de termoplásticos biodegradáveis dependem da composição dos filmes e da natureza dos componentes. Essas propriedades permitem prever as aplicações potenciais dos filmes (LLANOS; TADINI, 2018).

5.2.6 Potencial Zeta E Distribuição Do Tamanho De Partículas Por Dispersão Dinâmica Da Luz

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

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

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

Os valores do potencial zeta para a suspensão de NFC foi de -23,1mV. De acordo com Ditzel et al (2017), suspensões estáveis devem apresentar potencial zeta com valores absolutos maiores que 25mV, o valor encontrado neste estudo está próximo ao citado pelos autores (DITZEL et al., 2017). Para Lorevice et al (2014) e Melo et al (2017) a estabilidade de uma solução coloidal de nanopartículas é confirmada, uma vez que os valores de potencial zeta se apresentem superiores a ± 20 mV, de acordo com estes autores o valor de potencial zeta obtido é favorável para formação de suspensões de partículas estáveis.

São considerados nanocompostos quando as estruturas apresentarem dimensões entre 1 a 100 nanômetros, esses compostos têm grande área superficial e melhoram as propriedades mecânicas, térmicas, eletrônicas, ópticas, magnéticas e químicas quando usadas como material para reforço (LLANOS; TADINI, 2018; PELISSARI et al., 2017). A análise de distribuição do tamanho de partícula mostrou que as partículas da suspensão de nanocelulose de eucalipto estavam em tamanho nanométrico com valores em média de 14,24nm. Minakawa (2019), ao estudar o tamanho das nanopartículas de diferentes fontes amiláceas obteve os seguintes resultados, para o amido de mandioca de 35 a 65nm, para o amido de inhame de 8 a 32nm e para o amido de milho valores entre 36 e 68nm.

Os valores do potencial zeta estão relacionados com os valores da estabilidade das suspensões e com o tamanho das partículas, pois quanto maior o tamanho da partícula, maior será a concentração de íons NH_3^+ aumentando também o potencial zeta da superfície das nanofibras tornando a suspensões mais estáveis. Quanto maior o potencial Zeta maior será a repulsão eletrostática entre as nanopartículas, provocando menor tendência de agregação e maior estabilidade da suspensão (LOREVICE; MOURA; MATTOSO, 2014; MELO; AOUADA; MOURA, 2017).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, os biocompósitos incorporados com três concentrações de nanocelulose de eucalipto foram cuidadosamente desenvolvidos com amido de milho regular e amido de milho ceroso pelo método de *casting*. Foram caracterizadas as propriedades térmicas, estruturais e morfológicas dos amidos e dos filmes assim como a análise mecânica.

Verificou-se que NFC é eficiente na melhoria da barreira indicando que os filmes terão maior resistência e integridade em meio aquoso e serão menos permeáveis ao vapor de água. Foi possível observar também o aumento da estabilidade térmica dos filmes compósitos e das propriedades mecânicas ocasionado aumento na resistência máxima a tração contribuindo para a elaboração de filmes mais resistentes. O uso dessa nanofibra representa uma rota interessante para a produção de materiais à base de amido mais resistentes, pois a inclusão da nanocelulose resultou em um aprimoramento importante de suas propriedades mecânicas, sugerindo seu uso potencial para ampla gama de aplicações como no uso para materiais de embalagem e em filmes biodegradáveis em produtos alimentícios.

REFERÊNCIAS

ABRE, Associação Brasileira de Embalagem. **Setor de embalagem prevê crescimento de 2,96% em 2018, maior do que registrado em 2017.** Disponível em <https://www.abre.org.br/dados-do-setor/ano2019>>. Acesso em: 06 de dezembro de 2019.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS INTERNATIONAL - AOAC. **Official methods of analysis Chemists.** 16. ed. Washington, 2005.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS INTERNATIONAL - AOAC. **Official methods of analysis Chemists.** Arlington. c. 33, p. 10 – 12, 1995.

FIESP, Federação das Indústrias do estado de São Paulo. **Safra Mundial de Milho 2018/19 – 1º Levantamento do USDA.** Disponível em: <<http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/safra-mundial-de-milho-2/attachment/file-20180514143657-boletimilhomaio2018/>>. Acesso em: 06/06/2018.

CEPEA, Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. **Milho/Cepea: Com produção recorde valores caem no brasil.** Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/diarias-de-mercado/milho-cepea-com-producao-recorde-valores-caem-no-brasil.aspx>>. Acesso em 06/06/2018.

IBÁ, Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório 2017.** Disponível em:<http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf>. Acesso em 15/07/2018.

AGUSTIN, M. B.; AHMMAD, B.; ALONZO, S. M. M.; PATRIANA, F. M. Bioplastic based on starch and cellulose nanocrystals from rice straw. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, n. 24, p. 2205–2213, 2014.

AHMAD, M.; HANI, N. M.; NIRMAL, N. P.; FAZIAL, F. F.; MOHTAR, N. F.; ROMLI, S. R. Optical and thermo-mechanical properties of composite films based on fish gelatin/rice flour fabricated by casting technique. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p. 115–127, 2015.

AI, Y.; JANE, J. L. Gelatinization and rheological properties of starch. **Starch**, v. 67, n. 3–4, p. 213–224, 2015.

AILA-SUÁREZ, S.; PALMA-RODRÍGUEZ, H. M.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, A. I.; HERNÁNDEZ-URIBE, J. P.; BELLO-PÉREZ, L. A.; VARGAS-TORRES, A. Characterization of films made with chayote tuber and potato starches blending with cellulose nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 102–107, 2013.

AJIYA, A. D.; JIKAN, S. S.; TALIP, B. H. A.; BADARULZAMAN, N. A.; YAHAYA, S. Effect of Glycerol on the Properties of Tapioca Starch Film. **Materials Science Forum**, v. 888, n. 4, p. 239–243, 2017.

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Effect of transglutaminase induced crosslinking

on the properties of starch/gelatin films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 13, n. May, p. 15–19, 2017.

ALMEIDA, D. M.; PRESTES, R. A.; PINHEIRO, L. A.; WOICIECHOWSKI, A. L.; WOSIACKI, G. Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2013.

ALVANI, K.; QI, X.; TESTER, R. F.; SNAPE, C. E. Physico-chemical properties of potato starches. **Food Chemistry**, v. 125, n. 3, p. 958–965, 2011.

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

BASCH, C. Y.; JAGUS, R. J.; FLORES, S. K. Physical and Antimicrobial Properties of Tapioca Starch-HPMC Edible Films Incorporated with Nisin and/or Potassium Sorbate. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 9, p. 2419–2428, 2013.

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

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

BET, C. D. **Extração e caracterização de amido de amaranto orgânico nativo e modificado por heat-moisture treatment**. [s.l.] UEPG, 2017.

BET, C. D.; DE OLIVEIRA, C. S.; COLMAN, T. A. D.; MARINHO, M. T.; LACERDA, L. G.; RAMOS, A. P.; SCHNITZLER, E. Organic amaranth starch: A study of its technological properties after heat-moisture treatment. **Food Chemistry**, v. 264, p. 435–442, 30 out. 2018.

BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 69, n. 1, p. 60–78, 1991.

BURANOV, A. U.; MAZZA, G. Lignin in straw of herbaceous crops. **Industrial Crops and Products**, v. 28, n. 3, p. 237–259, 2008.

CANO, A.; JIMÉNEZ, A.; CHÁFER, M.; GÓNZALEZ, C.; CHIRALT, A. Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 543–555, 2014.

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

CHEL-GUERRERO, L.; BARBOSA-MARTÍN, E.; MARTÍNEZ-ANTONIO, A.; GONZÁLEZ-MONDRAGÓN, E.; BETANCUR-ANCONA, D. Some physicochemical and rheological properties of starch isolated from avocado seeds. **International**

Journal of Biological Macromolecules, v. 86, p. 302–308, 2016.

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

CHEN, Y.; YANG, Q.; XU, X.; QI, L.; DONG, Z.; LUO, Z.; LU, X.; PENG, X. Structure Changes of Waxy and Normal Maize Starches Modified by Heat Moisture Treatment and Their Relationship with Starch Digestibility. **Carbohydrate Polymers**, v. 177, p. 232–240., 2017.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

DE PAULI, R. B.; QUAST, L. B.; DEMIATE, I. M.; SAKANAKA, L. S. Production and

characterization of oxidized cassava starch (*Manihot esculenta* Crantz) biodegradable films. **Starch**, v. 63, n. 10, p. 595–603, 2011.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. DA. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.

DHITAL, S.; BUTARDO, V. M.; JOBLING, S. A.; GIDLEY, M. J. Rice starch granule amylolysis - Differentiating effects of particle size, morphology, thermal properties and crystalline polymorph. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 305–316, 2015.

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

DU, S. K.; JIANG, H.; AI, Y.; JANE, J. L. Physicochemical properties and digestibility of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, n. 1, p. 200–205, 2014.

DUGMORE, T. I. J.; CLARK, J. H.; BUSTAMANTE, J.; HOUGHTON, J. A.; MATHARU, A. S. Valorisation of Biowastes for the Production of Green Materials Using Chemical Methods. **Topics in Current Chemistry**, v. 375, n. 2, p. 1–49, 2017.

ELLIS, R. P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUPUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. Starch Production and Industrial Use. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 77, p. 289–311, 1998.

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

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

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

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

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-ŁUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775–4800, 2010.

GOBBO, L. DE A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland**. [s.l: s.n.].

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. -L. Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206–211, 1993.

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

GUTIÉRREZ, T. J.; TAPIA, M. S.; PÉREZ, E.; FAMÁ, L. Edible films based on native and phosphated 80:20 waxy:normal corn starch. **Starch**, v. 67, n. 1–2, p. 90–97, 2015a.

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

GWIRTZ, J. A.; GARCIA-CASAL, M. N. Processing maize flour and corn meal food products. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1312, n. 1, p. 66–75, 2014.

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

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

JANE, J. L.; WONG, K. S.; MCPHERSON, A. E. Branch-structure difference in starches of A and B-type x-ray patterns revealed by their naegeli dextrans. **Carbohydrate Research**, v. 300, n. 3, p. 219–227, 1997.

JI, N.; LI, X.; QIU, C.; LI, G.; SUN, Q.; XIONG, L. Effects of heat moisture treatment on the physicochemical properties of starch nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 605–609, 2015.

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

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

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

KIM, H. Y.; LEE, J. H.; KIM, J. Y.; LIM, W. J.; LIM, S. T. Characterization of

nanoparticles prepared by acid hydrolysis of various starches. **Starch**, v. 64, n. 5, p. 367–373, 2012.

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

KIM, J.; REN, C.; SHIN, M. Physicochemical properties of starch isolated from eight different varieties of Korean sweet potatoes. **Starch**, v. 65, n. 11–12, p. 923–930, 2013.

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

KOCH, K.; GILLGREN, T.; STADING, M.; ANDERSSON, R. Mechanical and structural properties of solution-cast high-amylose maize starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, n. 1, p. 13–19, 2010.

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

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

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

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

LI, W.; GUO, R.; LAN, Y.; ZHANG, Y.; XUE, W.; ZHANG, Y. Preparation and properties of cellulose nanocrystals reinforced collagen composite films. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 102, n. 4, p. 1131–1139, 2014.

LI, X.; QIU, C.; JI, N.; SUN, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Mechanical, barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 155–162, 2015.

LIU, H.; LIANG, R.; ANTONIOU, J.; LIU, F.; SHOEMAKER, C. F.; LI, Y.; ZHONG, F. The effect of high moisture heat-acid treatment on the structure and digestion property of normal maize starch. **Food Chemistry**, v. 159, p. 222–229, 2014.

LIU, X.; WANG, Y.; YU, L.; TONG, Z.; CHEN, L.; LIU, H.; LI, X. Thermal degradation

and stability of starch under different processing conditions. **Starch**, v. 65, n. 1–2, p. 48–60, 2013.

LLANOS, J. H. R.; TADINI, C. C. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on cassava starch or chitosan, reinforced with montmorillonite or bamboo nanofibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, n. PartA, p. 371–382, 2018.

LOPES, B. D. M.; DEMIATE, I. M.; ITO, V. C.; DE OLIVEIRA, C. S.; DA SILVA CARVALHO FILHO, M. A.; SCHNITZLER, E.; LACERDA, L. G. Effects of partial in vitro digestion on properties of European chestnut (*Castanea sativa* Mill) flour. **Thermochimica Acta**, v. 640, p. 36–41, 2016.

LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. Nanocompósito de polpa de mamão e nanopartículas de quitosana para aplicação em embalagens. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 931–936, 2014.

LU, G. W.; GAO, P. **Emulsions and Microemulsions for Topical and Transdermal Drug Delivery**. 3. ed. [s.l.] WILLIAM ANDREW APPLIED PUBLISHER, 2010.

LUZ, S. M. DA; GONÇALVES, A. R.; JUNIOR, A. P. Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçado com celulose de bagaço e palha de cana. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 11, n. 2, p. 101–110, 2006.

MA, B.; QIN, A.; LI, X.; ZHAO, X.; HE, C. Structure and properties of chitin whisker reinforced chitosan membranes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 64, p. 341–346, 2014.

MACHADO, B. A. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, v. 42, n. 11, p. 2085–2091, 2012.

MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; DA SILVA, J. B.; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Obtaining Nanocellulose From Green Coconut Fibers and Incorporation in Biodegradable Films of Starch Plasticized With Glycerol. **Quim. Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275–1282, 2014.

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

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

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

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

MALUCELLI, L. C.; LACERDA, L. G.; DZIEDZIC, M.; DA SILVA CARVALHO FILHO, M. A. Preparation, properties and future perspectives of nanocrystals from agro-industrial residues: a review of recent research. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 16, n. 1, p. 131–145, 2017.

MALUCELLI, L. C.; MATOS, M.; JORDÃO, C.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; MAGALHÃES, W. L. E. Grinding severity influences the viscosity of cellulose nanofiber (CNF) suspensions and mechanical properties of nanopaper. **Cellulose**, v. 25, n. 11, p. 6581–6589, 2018.

MATIGNON, A.; TECANTE, A. Starch retrogradation: From starch components to cereal products. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 43–52, 2017.

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

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

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

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

MITIĆ, Ž.; STOLIĆ, A.; STOJANOVIĆ, S.; NAJMAN, S.; IGNJATOVIĆ, N.; NIKOLIĆ, G.; TRAJANOVIĆ, M. Instrumental methods and techniques for structural and physicochemical characterization of biomaterials and bone tissue: A review. **Materials Science and Engineering C**, v. 79, p. 930–949, 2017.

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

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

NAFCHI, A. M.; ALIAS, A. K. Mechanical, Barrier, Physicochemical, and Heat Seal

Properties of Starch Films Filled with Nanoparticles. **Journal of Nano Research**, v. 25, p. 90–100, 2013.

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

NASCIMENTO, P.; MARIM, R.; CARVALHO, G.; MALI, S. Nanocellulose Produced from Rice Hulls and its Effect on the Properties of Biodegradable Starch Films. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 167–174, 2016.

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

PARAGINSKI, R. T.; VANIER, N. L.; BERRIOS, J. D. J.; DE OLIVEIRA, M.; ELIAS, M. C. Physicochemical and pasting properties of maize as affected by storage temperature. **Journal of Stored Products Research**, v. 59, p. 209e214-214, 2014.

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

PEREIRA RAMOS, L. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Quimica Nova**, v. 26, n. 6, p. 863–871, 2003.

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

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

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

RIBEIRO, L. S.; DO PRADO CORDOBA, L.; COLMAN, T. A. D.; DE OLIVEIRA, C. S.; ANDRADE, M. M. P.; SCHNITZLER, E. Influence of some sugars on the thermal, rheological and morphological properties of “pinhão” starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 117, n. 2, p. 935–942, 2014.

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

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

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

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

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

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

SCHEIBE, A. S.; MORAES, J. O.; LAURINDO, J. B. Production and characterization of bags from biocomposite films of starch-vegetal fibers prepared by tape casting. **Journal of Food Process Engineering**, v. 37, n. 5, p. 482–492, 2014.

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

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

SHAH, T. R.; PRASAD, K.; KUMAR, P. Maize—A potential source of human nutrition and health: A review. **Cogent Food & Agriculture**, v. 2, n. 1, p. 1–9, 2016.

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

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Plasticizing and antiplasticizing effects of glycerol and sorbitol on biodegradable cassava starch films. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79–88, 2007.

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

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

SIN, L. T.; RAHMAN, W. A. W. A.; RAHMAT, A. R.; MOKHTAR, M. Determination of thermal stability and activation energy of polyvinyl alcohol-cassava starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 1, p. 303–305, 2011.

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

TANG, M. C.; COPELAND, L. Analysis of complexes between lipids and wheat starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 1, p. 80–85, 2007.

TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Potential of *Amaranthus cruentus* BRS Alegria in the production of flour, starch and protein concentrate: Chemical, thermal and rheological characterization. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 90, n. 7, p. 1185–1193, 2010.

TEIXEIRA, E. DE M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 422–431, 2009.

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

TIAN, Y.; ZHANG, K.; ZHOU, M.; WEI, Y. J.; CHENG, F.; LIN, Y.; ZHU, P. X. High-Performance Starch Films Reinforced With Microcrystalline Cellulose Made From Eucalyptus Pulp via Ball Milling and Mercerization. **Starch**, v. 71, n. 3–4, p. 1–8, 2019.

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

TULLEY, R. T.; APPEL, M. J.; ENOS, T. G.; HEGSTED, M.; MCCUTCHEON, K. L.; ZHOU, J.; RAGGIO, A. M.; JEFFCOAT, R.; BIRKETT, A.; MARTIN, R. J.; KEENAN, M. J. Comparative methodologies for measuring metabolizable energy of various types of resistant high amylose corn starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 18, p. 8474–8479, 2009.

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

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

VANIER, N. L.; DA ROSA ZAVAREZE, E.; PINTO, V. Z.; KLEIN, B.; BOTELHO, F. T.; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Physicochemical, crystallinity, pasting and morphological

properties of bean starch oxidised by different concentrations of sodium hypochlorite. **Food Chemistry**, v. 131, n. 4, p. 1255–1262, 2012.

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

WANG, K.; WANG, W.; YE, R.; XIAO, J.; LIU, Y.; DING, J.; ZHANG, S.; LIU, A. Mechanical and barrier properties of maize starch–gelatin composite films: effects of amylose content. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 11, p. 3613–3622, 2017a.

WANG, S.; WANG, J.; YU, J.; WANG, S. A comparative study of annealing of waxy, normal and high-amylose maize starches: The role of amylose molecules. **Food Chemistry**, v. 164, p. 332–338, 2014.

WANG, S.; LI, C.; COPELAND, L.; NIU, Q.; WANG, S. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, n. 5, p. 568–585, 2015.

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

WANG, W.; ZHOU, H.; YANG, H.; ZHAO, S.; LIU, Y.; LIU, R. Effects of salts on the gelatinization and retrogradation properties of maize starch and waxy maize starch. **Food Chemistry**, v. 214, p. 319–327, 2017b.

WANI, I. A.; SOGI, D. S.; WANI, A. A.; GILL, B. S.; SHIVHARE, U. S. Physico-chemical properties of starches from Indian kidney bean (*Phaseolus vulgaris*) cultivars. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, p. 2176–2185, 2010.

YANG, Q. Y.; LU, X. X.; CHEN, Y. Z.; LUO, Z. G.; XIAO, Z. G. Fine structure, crystalline and physicochemical properties of waxy corn starch treated by ultrasound irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 51, n. June 2018, p. 350–358, 2019.

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

ZANUNCIO, A. J. V.; COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R. CHEMICAL COMPOSITION OF EUCALIPT WOOD WITH DIFFERENT LEVELS OF THINNING. **Ciência Florestal**, v. 23, n. 4S, p. 755–760, 2013.

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

ZHENG, G. H.; SOSULSKI, F. W. Determination of Water Separation from Cooked Starch and Flour Pastes after Refrigeration and Freeze-thaw. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 1, p. 134–139, 1998.

ZHENG, H.; AI, F.; CHANG, P. R.; HUANG, J.; DUFRESNE, A. **Structure and properties of starch nanocrystal-reinforced soy protein plastics***Polymer Composites*, 2009.

ZHU, J.; ZHANG, S.; ZHANG, B.; QIAO, D.; PU, H.; LIU, S.; LI, L. Structural features and thermal property of propionylated starches with different amylose/amylopectin ratio. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 123–130, 2017.