

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE TECNOLOGIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CÂMPUS CAMPO MOURÃO-PARANÁ

JÉSSICA FERNANDA DA SILVA

**MODIFICAÇÃO DE AMIDO DE MILHO PARA FORMAÇÃO DE
FILMES PLÁSTICOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2015

MODIFICAÇÃO DE AMIDO DE MILHO PARA FORMAÇÃO DE FILMES PLÁSTICOS

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos, do Departamento de Alimentos – DALIM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regiane da Silva Gonzalez
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Marianne Ayumi Shirai



MODIFICAÇÃO DE AMIDO DE MILHO PARA FORMAÇÃO DE FILMES PLÁSTICOS

POR

JÉSSICA FERNANDA DA SILVA

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado em 30 de junho de 2015 às 14:00 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi argüida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^a. Dr^a. Regiane da Silva Gozalez
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Marianne Ayumi Shirai
Co-orientadora

Profa. Dr^a. Evandro Bona
Membro da banca

Profa. Dr^a. Roberta Leone
Membro da banca

Aos meus pais José Carlos e Roseney e ao meu irmão Maicon que são meu porto seguro, sem o apoio destes eu jamais teria conseguido. Eu os amo infinitamente.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ser tão presente em minha vida, sempre me iluminando e mostrando o melhor caminho. Agradeço por ter me feito chegar até aqui, concluir mais esta conquista e me guiar pelas próximas.

À minha mãe, minha melhor amiga, que sempre me apoiou em tudo. Meu maior exemplo. Muito obrigada por me acalmar nas horas mais difíceis. Não tenho palavras para agradecer o que sempre fez e faz por mim.

Ao meu pai, meu herói, que *sempre se desdobrou* em mil para poder *dar o melhor* para sua família. Muito obrigada por tudo.

Ao meu irmão Maicon, que me incentivou desde o início, sempre me aconselhando. Obrigada pelas inúmeras conversas que me incentivaram a não desistir desse sonho.

À professora Dr^a Regiane Gonzalez, pela oportunidade de participação de atividades de iniciação científica desde o início da graduação e por me orientar até o trabalho de conclusão de curso. Obrigada por ser mais que uma orientadora, uma amiga. Minha eterna admiração.

À professora Dr^a Marianne Ayumi Shirai, minha co-orientadora, pelo auxílio, atenção e paciência para realização do trabalho.

Aos professores que gentilmente aceitaram fazer parte da banca examinadora, Evandro Bona e Roberta Leone.

Aos técnicos do laboratório de tecnologia e engenharia de alimentos, da UTFPR - Câmpus Campo Mourão, por toda a ajuda com as análises.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Campo Mourão, pela oportunidade e formação.

A todos os amigos e professores que estiveram ao meu lado durante essa jornada, formando um alicerce para a realização de um sonho.

RESUMO

SILVA, Jéssica Fernanda. Modificação de amido de milho para formação de filmes plásticos. 2015. 32f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

Vários estudos tem sido relatados em relação a substituição do plástico por materiais que sejam biodegradáveis. Neste trabalho foi proposto a produção de filmes para embalagem ativa a partir de amidos modificados por acetilação e com ácido tioglicólico, pela técnica de casting. Os filmes apresentaram atividade bactericida frente à *Escherichia coli*, com halos de 9,6 a 15 mm e frente a *Staphylococcus aureus* com halos de 3,0 a 3,6 mm, e também apresentaram atividade antifúngica. Em relação à resistência a tração, estas foram maiores para os filmes que continham maiores proporções de amido acetilado (controle e F2). No teste de perfuração foi observado um valor baixo para o F1 (6,9 N), pois este possuía mais amido modificado com ácido tioglicólico em sua formulação. Valores maiores foram observados para o controle e em seguida para as formulações com F2 e F3, mostrando que a acetilação do amido proporciona filmes mais resistentes a tração e a perfuração. Estudos ainda são necessários no sentido de otimizar a formulação dos filmes para que estes possuam boas propriedades mecânicas associada à atividade antimicrobiana.

Palavras-chave: Amido de milho. Antibactericida. Material biodegradável. Embalagem ativa.

ABSTRACT

SILVA, Jéssica Fernanda. Modified corn starch to form plastic films. 2015. 32f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

Several studies have been reported about replacement of synthetic materials for biodegradable materials. In this work biodegradable films from acetylated starch and starch modified with thioglycolic acid were produced by casting technique, and their mechanical properties and antimicrobial activity were evaluated. Apart from have shown antifungal activity the films presented antimicrobial activity which was well-marked against *Escherichia coli*, with halos from 9.6 to 15 mm, if compared to *Staphylococcus aureus*. In relation to tensile strength, the films with greater amount of acetylated starch (Control and F2) showed higher values. In the puncture test a lower value was observed for F1 formulation (6.9 N), because the presence of higher concentration of starch modified with thioglycolic acid. In this study it was possible to conclude that it is necessary more studies in order to optimize the formulation of the films to provide good mechanical properties associated with antimicrobial activity

Keywords: corn starch. Antibactericidal. Biodegradable materials. Active packaging.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – ESTRUTURA DA AMILOSE.	14
FIGURA 2 – ESTRUTURA DA AMILOPECTINA.	14
FIGURA 3 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PARA (A) ACIDO TIOGLICÓLICO, (B) AMIDO PURO E (C) AMIDO MODIFICADO.	24
FIGURA 4 – ATIVIDADE ANTIMICROBIANA FRENTE A <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Escherichia coli</i>	26
FIGURA 5 – ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DA SOLUÇÃO FILMOGENICA DE A: FORMULAÇÃO 3 E B: FORMULAÇÃO CONTROLE.	27

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CARACTERÍSTICA DO MILHO.....	13
TABELA 2 – FORMULAÇÕES UTILIZADAS PARA A PRODUÇÃO DOS FILMES DE AMIDO MOFICADO	20
TABELA 3 – MEDIDAS DOS HALOS DE INIBIÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	25
TABELA 4 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DE AMIDOS DE MILHO MODIFICADOS.....	27

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 AMIDO.....	13
3.2 AMIDO MODIFICADO.....	15
3.3 FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO	16
3.4 EMBALAGEM ATIVA BIODEGRADÁVEL.....	17
4 MATERIAL E MÉTODOS	19
4.1. LOCAL DE REALIZAÇÃO DA PESQUISA.....	19
4.2. MATERIAL	19
4.3 ACETILAÇÃO DO AMIDO DE MILHO	19
4.4 MODIFICAÇÃO DO AMIDO DE MILHO COM ÁCIDO TIOGLICÓLICO.....	20
4.5 PRODUÇÃO DOS FILMES	20
4.6 NITROSAÇÃO DOS FILMES	21
4.7 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIBACTERIANO e ANTIFÚNGICO.....	22
4.8 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES	23
4.8.1 Resistência máxima à tração.....	23
4.8.2 Elongação na ruptura	24
4.8.3 Teste de Perfuração	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1 ACETILAÇÃO DO AMIDO.....	25
5.2 MODIFICAÇÃO DO AMIDO DE MILHO COM ÁCIDO TIOGLICÓLICO.....	25
5.3 NITROSAÇÃO.....	26
5.4 POTENCIAL ANTIBACTERIANO E ANTIFÚNGICO.....	27
5.5 PROPRIEDADES MECÂNICA DOS FILMES	29
CONCLUSÃO.....	31
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32
APÊNDICE	38

1 INTRODUÇÃO

O consumo de plásticos no Brasil e no mundo vem aumentando há décadas, mostrando o sucesso conseguido por esse material nas mais variadas aplicações (ABIPLAST, 2006). As características do plástico, como seu baixo custo, baixo peso, boa resistência mecânica, impermeabilidade, transparência, capacidade de coloração e impressão, fizeram com que sua utilização na forma de embalagens se tornasse extremamente importante numa sociedade voltada para o consumo (GONÇALVES-DIAS, 2006).

Entretanto, os materiais plásticos convencionais levam grande período para se degradar e conseqüentemente acabam se acumulando no ambiente. Com isso, pesquisadores têm procurado substituir os polímeros derivados do petróleo por materiais biodegradáveis e, de preferência, que sejam de fontes renováveis (ROSA *et al.*, 2004). Os plásticos biodegradáveis quando descartados no solo entram em contato com diversos tipos de microrganismos e se degradam totalmente em um período de 6 a 12 meses. Já os polímeros sintéticos levam em torno de 40 a 50 anos, ou até 200 anos no caso do politereftalato de etileno (PET) e do poliestireno expandido (isopor) (COUTINHO *et al.*, 2004).

Uma das matérias-primas que vem se destacando na produção de materiais biodegradáveis é o amido, uma vez que apresenta alta disponibilidade e renovabilidade. O amido é um polissacarídeo encontrado nos vegetais como milho, batata e mandioca, dentre outros. Este polímero é considerado de baixo custo e pode ser obtido no mercado com boas propriedades (JACOB, 2006).

A produção de filmes a partir de amido se baseia nas propriedades físico-químicas e funcionais da amilose, para formação de géis e posterior formação de filmes. A linearidade da amilose possibilita as moléculas se orientarem paralelamente, aproximando-se de maneira que favorece a formação de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes, formando cristalitos. Estes cristais reduzem a afinidade do polímero em água levando a formação de pastas opacas e filmes resistentes (MALI; GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

Com o objetivo de melhorar as propriedades funcionais dos filmes de amido, vários trabalhos têm sido propostos com o intuito de alterar o caráter hidrofílico, as propriedades mecânicas e proporcionar atividade antimicrobiana e antioxidante

(ARAÚJO et al., 2015). Neste sentido a modificação química do amido por acetilação e pelo uso de ácido tioglicólico se mostram como uma alternativa interessante.

O ácido tioglicólico quando enxertado na cadeia do amido pode ser reversivelmente nitrosado, formando os RSNOs (RS-Nitrosotióis), onde R representa parte da cadeia do ácido tioglicólico. Esses materiais apresentam ação bactericida e fungicida atribuídas ao NO (óxido nítrico) (LANCASTER, 1996). Com relação à modificação por acetilação, a molécula de amido adquire certa hidrofobicidade e maior estabilidade frente à retrogradação. Assim, o amido acetilado e o amido modificado com ácido tioglicólico podem ser utilizados na obtenção de filmes biodegradáveis com melhores propriedades mecânicas e ao mesmo tempo com atividade antimicrobiana, demonstrando um grande potencial para uso como embalagem ativa.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção e caracterização de filmes a partir de amidos de milho modificados para utilização como embalagens ativas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar o amido de milho através da acetilação;
- Modificar o amido de milho com ácido tioglicólico;
- Produzir filmes com os amidos modificados pela técnica de casting;
- Determinar as propriedades mecânicas e o potencial antibacteriano e antifúngico dos filmes.

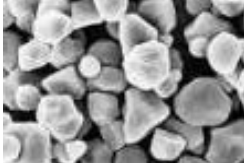
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AMIDO

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de milho, totalizando 53,2 milhões de toneladas na safra 2009/2010 (MAPA, 2014). E devido as suas características e o seu baixo custo se tem um grande interesse no desenvolvimento de novos materiais a partir do amido com maior valor agregado (CARVALHO, 2008).

O amido é o principal material de reserva do reino vegetal e a principal fonte de carboidratos disponível para a alimentação humana. É muito utilizado na indústria alimentícia, indústrias farmacêuticas e têxteis (MANI; BHATTACHARYA, 1998). Os grânulos de amido são constituídos principalmente por dois polissacarídeos, amilose e amilopectina, ambos formados por unidades constitucionais repetitivas de α -D-glicose. As proporções de amilose e amilopectina no amido de milho estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Característica do amido de milho.

Fonte	Forma do Grânulo	Diâmetro (μm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho		5-26	28	72

Fonte: Adaptado de GUINESI ET al., 2006.

A amilose é um polímero linear composto quase que completamente de ligações α (1-4) de D-glucopirranose como demonstrado na Figura 1. A amilose possui peso molecular de 105 a 106 unidades e com resíduos de glicose por molécula que variam de 500 a 5000 (FENIMAN, 2004).

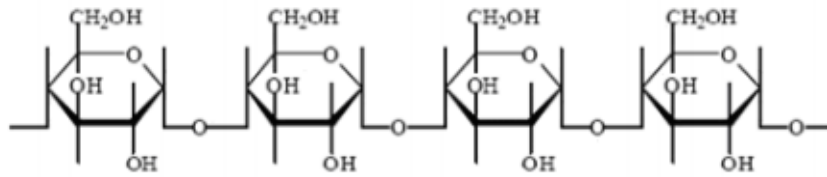


Figura 1 – Estrutura da amilose
Fonte: FENIMAN, 2004.

A amilopectina foi descrita por Zambrano e Camargo (2001) como uma grande molécula altamente ramificada. Essas moléculas de amido desenvolvem-se a partir de uma única unidade de α - D – glucopiranosil que são adicionadas seqüencialmente, doadas pelas moléculas de adenosina difosfato glicose para produzir uma cadeia de unidades - D – glucopiranosil unidas por ligações α (1-4), como pode ser observado na Figura 2. A ramificação se dá através de uma ligação α (1-6). Esses pontos de ligação das ramificações constituem 4 a 5% do total de ligações.

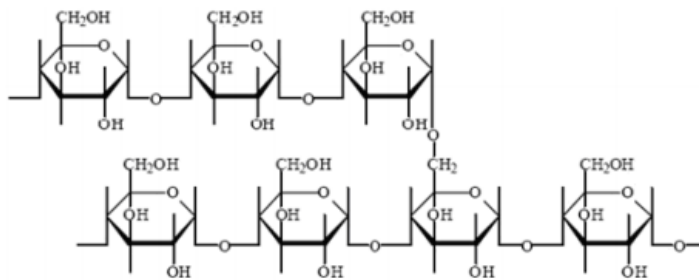


Figura 2 – Estrutura da amilopectina
Fonte: FENIMAN, 2004.

O amido é praticamente insolúvel em água fria, porém quando aquecidos em presença de água na temperatura de gelatinização, formam uma suspensão viscosa, a água é incorporada na estrutura do grânulo e componentes mais solúveis como a amilose se dissociam e difundem-se para fora do grânulo (PENG et al., 2007). A temperatura de gelatinização do amido na qual ocorre tal modificação é compreendida entre 60°C e 70°C (LAGARRIGUE et al., 2008).

A gelatinização é definida como a destruição irreversível da condição cristalina do grão de amido, provocando alterações como o inchamento dos grânulos, a fusão cristalina, a perda da birrefringência, o rompimento dos grânulos

com a liberação da amilose e o aumento da viscosidade da suspensão (THIRÉ et al., 2003).

3.2 AMIDO MODIFICADO

O amido nativo tem uma ampla aplicação em diversos setores como indústria têxtil, de papel, farmacêutica, siderúrgica, plástica e alimentícia (CEREDA, 1996). A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida há algum tempo com o objetivo de melhorar as propriedades dos amidos nativos e assim aumentar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais (LEONEL et al., 1998; WURZBURG, 1986).

Os amidos nativos têm alguns inconvenientes, porque as condições do processo (temperatura, pH, pressão) limitam a sua utilização em aplicações industriais, por apresentarem baixa resistência ao cisalhamento, possui retrogradação e sinérese elevadas. Estas deficiências podem ser superadas submetendo o amido a modificações. Por isso o interesse em modificar os amidos a fim de se obter propriedades distintas deste material, resultando em uma diversidade de aplicações como na indústria química e de alimentos (SÁNCHEZ- RIVERA et al., 2005).

A estrutura do amido pode ser alterada por métodos químicos, físicos, enzimáticos ou pela combinação de todos, com a formação de material com propriedades diferentes do amido nativo (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003). O grau de modificação dos amidos ocorre por condições controladas de temperatura e pH e afeta diretamente o preço e a aplicação deste (DOLMATOVA et al., 1998). Dependendo da intensidade deste processo e das propriedades do material obtido, tem-se um amplo campo de desenvolvimento de pesquisa e de aplicação de caráter tecnológico (ZAVAREZE; DIAS, 2011). Entre estes, os amidos acetilados são bastante utilizados na confecção e acabamento de tecidos e plásticos, graças a sua propriedade de formar filmes (VEIGA; VILPOUX; CEREDA, 1995).

Na modificação do amido por acetilação, parte dos grupos hidroxila dos monômeros de glicose são convertidos em grupos acetila ($-\text{COCH}_3$) para formação de acetatos de amido (SINGH; KAUR; McCARTHY, 2007). O agente acilante é o

anidrido acético e geralmente utilizado na presença de um catalisador alcalino (BELLO-PÉREZ et al., 2010). A substituição dos grupos hidroxila por grupos acetila ocorre através de uma reação de substituição nucleofílica, onde as hidroxilas dos carbonos C2, C3 ou C6 (grupo nucleófilo), atacam o grupo eletrófilo (C insaturado de uma das carbonilas do anidrido acético) a partir do mecanismo de adição-eliminação (SINGH; KAUR; McCARTHY, 2007). O grau de substituição (GS) indica o número médio de acetilas por unidade de anidro glicose no amido. Como a unidade de anidro,0 glicose apresenta três hidroxilas disponíveis, as quais podem ser substituídas por grupos acetila, o grau de substituição máximo é de três unidades de grupos acetila por unidade de anidro glicose. Os amidos acetilados, de acordo com o GS, são classificados como de baixo GS ($< 0,1$), médio GS ($0,1-1,0$) e de alto GS ($> 1,0$) (MARK e MELTRETTER, 1972).

O grau de acetilação depende de vários fatores, como da fonte de amido, da concentração de reagentes (anidrido acético, catalisador), do tempo de reação e do pH do meio (SINGH; KAUR; McCARTHY, 2007). Conforme o grau de substituição, a molécula de amido adquire certa hidrofobicidade ficando mais estável em relação à retrogradação. O amido acetilado apresenta redução na temperatura de gelatinização, aumento na claridade de pasta e na capacidade de absorção de água durante a gelatinização (RAINA et al., 2007; BELLO-PÉREZ et al., 2010).

3.3 FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO

Os filmes biodegradáveis são produzidos com materiais biológicos, como polissacarídeos, proteínas, lipídios e derivados. O amido é um dos polímeros mais utilizados para obtenção de materiais biodegradáveis, devido o seu baixo custo e alta disponibilidade. Os tipos de amido utilizados para este fim podem ser os naturais, obtidos de diversas fontes vegetais, ou os modificados, que geralmente apresentam melhores propriedades (HENRIQUE et al., 2008).

Dentre os processos de obtenção de materiais a partir de amido pode-se citar a técnica de casting, que está baseada na dispersão ou solubilização dos biopolímeros em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos) e acréscimo de aditivos (plastificantes ou agentes de liga) obtendo-se uma solução ou dispersão

filmogênica. Essa solução é vertida sobre um suporte e levada para a estufa, em condições controladas, e após a completa evaporação do solvente, o filme seco pode ser retirado do suporte (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992; ZACARIAS et al., 2007)

Como os filmes confeccionados exclusivamente por amido são pouco flexíveis e quebradiços e apresentam baixa maquinabilidade, ou seja, os filmes obtidos têm uma grande limitação para uso como embalagens, por isso a introdução de aditivos às matrizes poliméricas é necessária. A questão da rigidez pode ser resolvida através da adição de plastificantes, que melhoram as propriedades mecânicas dos filmes (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993)

Os plastificantes são geralmente, moléculas pequenas, pouco voláteis e são adicionados aos polímeros de alto peso molecular para amolecê-los ou abaixar seu ponto de fusão durante o processamento, ou para lhe adicionar uma flexibilidade ou extensibilidade semelhante a da borracha (MATHEW e DUFRESNE, 2002). O amido natural apresenta ponto de fusão acima de sua temperatura de degradação, sendo necessário adicionar um plastificante para diminuir sua temperatura de fusão para melhorar o processamento. Os plastificantes mais usados para o amido são: a água e o glicerol (DA RÓZ et al., 2006; MATHEW e DUFRESNE, 2002). No entanto, dependendo da concentração em que são empregados, podem causar um efeito chamado antiplastificante, isto é, ao invés de aumentar a flexibilidade e hidrofiliabilidade, podem causar um efeito contrário o que não é desejável (GAUDIN et al., 2000).

3.4 EMBALAGEM ATIVA BIODEGRADÁVEL

Com o aumento da demanda de embalagens que proporcione melhor qualidade e vida útil aos produtos, diversas embalagens têm sido desenvolvidas com o objetivo de interagir de uma forma desejável com o produto (SOARES e GONÇALVES, 2008).

Embalagens ativas são conceitos inovadores e que podem ser definidos como um modelo de material de embalagem, o produto e a interação entre eles prolongam a vida útil ou melhoram as propriedades sensoriais, enquanto mantém a qualidade do alimento ali acondicionado (SUPPAKUL et al., 2003). Devido à

interação intencional da embalagem com o alimento e/ou seu meio, esta tecnologia apresenta novos desafios em relação à avaliação de sua segurança, em comparação à embalagem tradicional. Tudo isto se deve à migração de substâncias da embalagem para o alimento (ROSCA; VERGNAUD, 2007).

A embalagem ativa exerce um papel a mais na preservação do produto embalado, trazendo mais benefícios quando comparada a embalagens convencionais (GONTARD, 1997). Entre os diversos tipos de embalagens ativas conhecidas, as antimicrobianas e as antioxidantes, com ação sobre o produto embalado são de grande importância (BRODY, 2001). As embalagens ativas desejáveis utilizam materiais biodegradáveis a base de amido e plastificantes naturais (ARVANITOYANNIS; BILIADERIS, 1998).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1. LOCAL DE REALIZAÇÃO DA PESQUISA

O estudo foi realizado nos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Campo Mourão.

4.2. MATERIAL

O amido de milho nativo (Unilever Brasil alimentos, Mogi Guaçu, SP, Brasil) foi adquirido na rede local de supermercados da cidade de Campo Mourão, PR, Brasil. O anidrido acético utilizado foi da marca Synth (São Paulo, Brasil). O ácido acético da marca êxodo científica (São Paulo, Brasil). A acetona e o ácido sulfúrico da marca Anidrol (São Paulo, Brasil). O ácido clorídrico marca Impex (São Paulo, Brasil). O n-hexano da marca cinética (São Paulo, Brasil). O nitrito de sódio da marca Vetec (Rio de Janeiro, Brasil).

4.3 ACETILAÇÃO DO AMIDO DE MILHO

A metodologia utilizada consistiu na reação do amido com uma mistura do solvente ácido acético e agente acetilante anidrido acético, na presença de ácido sulfúrico como catalisador, conforme metodologia descrita por Heinze & Liebert (2004), com modificações.

Inicialmente foi pesado 6 g de amido de milho em um béquer e adicionado 60 mL de anidrido acético, 200 mL de ácido acético e 1 mL de ácido sulfúrico. Essa mistura permaneceu em agitação por 24 horas através de um agitador (marca Diag Tech, modelo DT3120H). Em seguida a solução foi transferida para um béquer com 2 litros de água destilada e observou-se a precipitação. Após isso, foi feita a

filtragem à vácuo (Bomba à vácuo da marca Tecnal, modelo TE-0581) onde o precipitado foi lavado por seis vezes com água destilada e posteriormente colocados na estufa a 60°C por 2 horas.

4.4 MODIFICAÇÃO DO AMIDO DE MILHO COM ÁCIDO TIOGLICÓLICO

A modificação do amido de milho com ácido tioglicólico foi realizado conforme a metodologia descrita por SEABRA (2010), com algumas modificações.

Para a síntese amido modificado com ácido tioglicólico realizou-se a dissolução de 5 g de amido em 50 mL de hexano a 60 °C. Em seguida adicionou-se 200 µL de ácido clorídrico e 300 µL de ácido tioglicólico. A solução foi mantida sob agitação e aquecimento a 60 °C por 2 horas. Após deixou-se a solução esfriar e filtrou a solução obtendo o amido modificado. O precipitado foi então lavado por três vezes com acetona para remoção do hexano. Após a lavagem o amido foi colocado para secar em estufa a 50°C por 48 horas.

Para comprovação da modificação foram realizadas análises de espectros de infravermelho utilizando o equipamento (Shimadzu, IR Affinity-1). Para caracterização das análises foi utilizado um filme produzido com amido de milho modificado com ácido tioglicólico. Antes da análise de cada amostra o FTIR foi programado para realizar um espectro de background do ar, sendo o mesmo utilizado para descontar a influência dos componentes do ar no espectro. Na sequência, obteve-se um espectro, do filme de amido modificado, na faixa de interesse entre 3900 e 1200 cm^{-1} . Foram utilizadas 32 varreduras acumuladas para formar o espectro final, sendo a análise realizada em triplicata (LINK et al., 2012).

4.5 PRODUÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram elaborados pelo método de casting de acordo com Mali et al., (2005), empregando-se água destilada como solvente. Para formação do filme, a

concentração foi de 3 g de amido e 0,6 de glicerol / 100 g de solução filmogênica. Foram estudadas quatro formulações, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Formulações utilizadas para a produção dos filmes de amido de milho modificado.

Amostra	Amido nitrosado (g)	Amido acetilado (g)	Glicerol (g)	Água (g)
Controle	0,0	3,0	0,6	96,4
F1	2,0	1,0	0,6	96,4
F2	1,0	2,0	0,6	96,4
F3	1,5	1,5	0,6	96,4

Inicialmente pesou-se o glicerol, o amido (modificado com ácido tioglicólico e o acetilado) e a água e foram misturados em um béquer. Essa mistura foi aquecida até 75 °C sob agitação manual, em banho Maria (WEA-modelo 837-2). Essa solução filmogênica foi espalhada em forma revestida de teflon (25 cm x 37cm) e seca em estufa com circulação de ar (Nova ética, Vargem Grande Paulista – SP, Brasil) a 40 °C / 22 horas.

4.6 NITROSAÇÃO DOS FILMES

Inicialmente foi feita a nitrosação da solução de amido modificado com ácido tioglicólico, misturados ao de amido acetilado e colocados para secar. Porém após os resultados da análise antimicrobiana foi observado que não houve ação bactericida, o que pode ter sido ocasionado pela temperatura de secagem dos filmes ou tempo de exposição a luz, uma vez que estes fatores afetam o óxido nítrico. Diante disso, foi realizado a nitrosação dos filmes prontos para que as mesmas apresentassem atividade antimicrobiana.

A nitrosação dos filmes foi realizada conforme a metodologia descrita por Silva (2013), onde após a produção dos filmes, pedaços de massa e área conhecida dos filmes foram adicionados em uma solução de nitrito de sódio de concentração 0,

14 mol / L em HCl 1mol / L, e deixados nitrosar por 3 minutos. Após a nitroação os filmes foram lavados por 3 vezes com água deionizada para remoção do excesso de reagente.

4.7 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIBACTERIANO e ANTIFÚNGICO

A avaliação do potencial antibacteriano foi realizada pelo método de difusão em disco, conforme Bauer et al. (1966), com algumas modificações. O princípio do método fundamenta-se na difusão, através de gel de ágar, de um antimicrobiano impregnado em um disco de papel-filtro. A difusão do antimicrobiano leva à formação de um halo de inibição do crescimento bacteriano, cujo diâmetro é inversamente proporcional à concentração inibitória mínima (BARRY, 1991; JORGENSEN, 1999). Foram utilizadas as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, provenientes do Laboratório de Microbiologia de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Campus Campo Mourão. As bactérias foram incubadas em caldo nutriente a 37 °C por 24 horas. Após o crescimento em caldo, as culturas foram diluídas até 10⁻³ bactérias por mililitro de solução salina peptonada 0,1 %. Padronizou-se o inóculo de bactérias, comparando-o com o tubo contendo solução de McFarland (0,5mL de cloreto de bário a 1,0% + 9,5mL de ácido sulfúrico a 1,0%) por meio da verificação espectrofotométrica das absorbâncias em 625 nm, obtendo-se 1500 x 10⁶ UFC / mL. As bactérias foram semeadas em placas de Petri com auxílio de alça de Drikalski (200 µL) no meio ágar Baird Parker para *Staphylococcus aureus*, BEM (Eosin Methylen Blue) para *Escherichia coli*.

Foram aplicados sobre a placa com as bactérias os discos de filmes de amido acetilado e os nitrosados (após modificação), com diâmetro de 7 mm. Os discos foram aplicados em cada quadrante das placas contendo as respectivas bactérias. O experimento foi realizado em triplicata para cada cultura bacteriana. As placas foram incubadas a 37 °C por 48 horas em estufa microbiológica. Após o período de incubação foi realizada a leitura do tamanho dos halos com auxílio de paquímetro.

Não foi encontrado na literatura metodologias para o teste dos filmes com fungos. Desse modo, foi realizado um teste simples, com a intenção apenas de verificar se a solução do filme iria inibir o crescimento de fungos ou não. A formulação F3 foi escolhida para o teste, porém foi nitrosado a solução de amido modificado com ácido tioglicólico ao invés do filme pronto e então misturados ao amido acetilado. Essa solução nitrosada foi misturada ao ágar Miller Hinton e colocada na placa de petri. Em seguida a placa foi contaminada com um mistura de fungos, proveniente do Laboratório de Microbiologia de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Campus Campo Mourão. E também foi feito o controle, na qual uma placa contendo apenas o ágar foi contaminado pelo mesmo fungo.

4.8 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES

Os filmes foram cortados nas dimensões de 50 x 20 mm e condicionados em dessecadores contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio (53% de umidade relativa de equilíbrio) a 25 °C pelo período de 48 horas, conforme os métodos e normas da *American Society for Testing and Material* (ASTM D-882-00, 2001). Após o condicionamento, os ensaios de tração foram realizados em texturômetro, marca *Stable Micro Systems*, modelo TA XTplus (Inglaterra), com distância inicial das garras de 50 mm e velocidade de tração de 0,8 mm s⁻¹. As propriedades determinadas foram resistência máxima a tração (MPa) e alongamento na ruptura (%). Foram realizadas 5 medidas para cada formulação.

4.8.1 Resistência máxima à tração

A resistência máxima à tração (T) é a relação entre a força máxima ($F_{\text{máx}}$) 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 1.

$$T = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A_{min}} = \frac{F_{m\acute{a}x}}{L.e_{min}} \quad (\text{Equa\c{c}\~{a}o 1})$$

4.8.2 Elonga\c{c}\~{a}o na ruptura

A elonga\c{c}\~{a}o na ruptura (E) \c{e} a rela\c{c}\~{a}o percentual entre a elonga\c{c}\~{a}o (E_{rup}) do corpo de prova na ruptura e o seu comprimento inicial, que corresponde \c{a} dist\~{a}ncia entre as garras (D_{garras}) como mostrado na Equa\c{c}\~{a}o 2.

$$E = \frac{E_{rup}}{D_{garras}} \cdot 100 \quad (\text{Equa\c{c}\~{a}o 2})$$

4.8.3 Teste de Perfura\c{c}\~{a}o

O teste de perfura\c{c}\~{a}o foi utilizado para determinar a for\c{c}a (N) das amostras sendo realizado de acordo com Sarant\~{o}poulos et al., (2002) com algumas modifica\c{c}\~{o}es. Os corpos de prova de 20 x 20 mm foram fixados em suporte circular do textur\~{o}metro (*Stable Micro Systems*, modelo TA XTplus, Inglaterra) e uma sonda met\~{a}lica de ponta esf\~{e}rica com di\~{a}metro de 6,35 mm a uma velocidade de 25 mm/min fez a perfura\c{c}\~{a}o das amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ACETILAÇÃO DO AMIDO

Foi observado que o amido modificado por acetilação foi capaz de produzir uma pasta em meio aquoso, mais clara e capaz de formar filmes mais flexíveis e translúcidos. Os filmes formados com amido acetilado se apresentaram mais firmes e resistentes a tração e perfuração, porém o resultado para a alongação foi reduzido, conforme descrito com mais detalhes no item 5.4.

5.2 MODIFICAÇÃO DO AMIDO DE MILHO COM ÁCIDO TIOGLICÓLICO

Com relação a modificação do amido de milho com ácido tioglicólico através de reações de condensação pode ser comprovada através dos espectros de Infravermelho (Figura 3). Através da Figura 3, pode-se ver em (C), o pico em 1720 cm^{-1} correspondente a carbonila de ésteres, derivado do ácido tioglicólico (A) onde se observa em 1700 cm^{-1} o sinal para carbonila do ácido tioglicólico puro. Em 1650 cm^{-1} pode-se observar o sinal de carbonila (Fig. 3B) para o amido puro. Comprovando assim a modificação (SILVA, 2013).

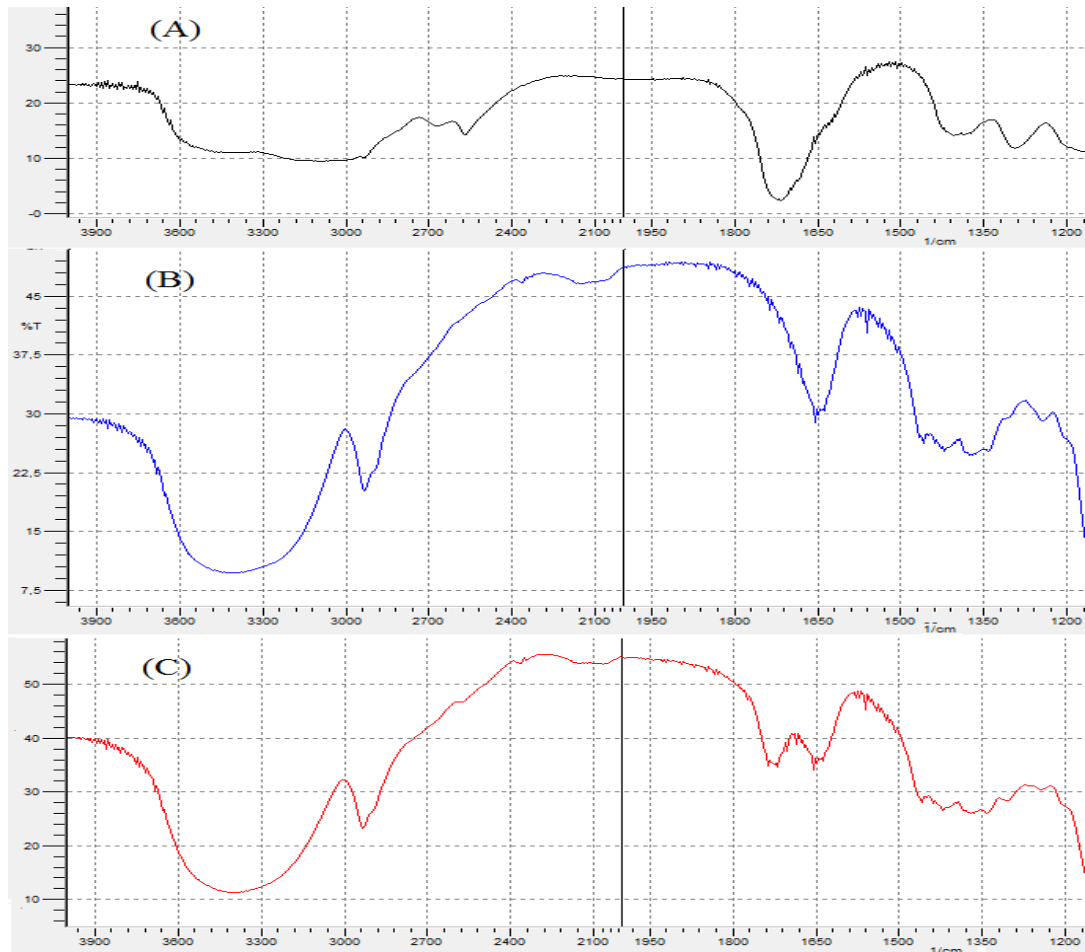
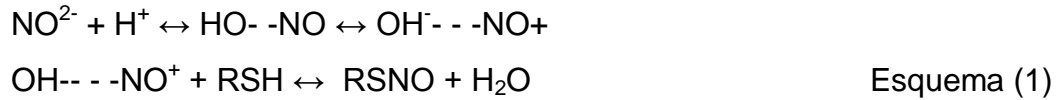


Figura 3. Espectros de infravermelho para (A) ácido tioglicólico, (B) amido puro e (C) amido modificado.

5.3 NITROSAÇÃO

A reação de S-nitrosação pode ser expressa conforme o Esquema 1. Inicialmente o nitrito (NO_2^-) origina o ácido nitroso através de hidrólise, que é um poderoso agente de nitrosação e, que apresenta uma estrutura de separação de cargas (OH^- - $-\text{NO}^+$). Em seguida os grupos SH presente no amido modificado com ácido tioglicólico sofrem S-nitrosação através do ataque nucleofílico do cátion nitrosoanion (NO^+) ao átomo de enxofre do grupo tiol (SH), formando assim o grupo SNO com liberação de uma molécula de água. No esquema, R representa as moléculas constituintes do amido modificado que contém o grupo SH.



Uma vez que, após a nitroação, os filmes poliméricos continuaram opacos não foi possível obter a quantificação dos grupos SH efetivamente nitrosados diretamente através da análise espectrofotométrico dos filmes.

5.4 POTENCIAL ANTIBACTERIANO E ANTIFÚNGICO

Todas as formulações dos filmes de amido apresentaram-se transparentes, homogêneos, com boa manuseabilidade e foram facilmente removidos das formas após a secagem. A espessura média dos filmes foi de 0,11 mm.

As medidas dos halos de inibição dos filmes frente a *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Medidas dos halos de inibição dos filmes de amido.

Halos de inibição (mm)				
Bactérias	F1	F2	F3	C
<i>Escherichia coli</i>	13,6 ± 1,5	15 ± 3,6	9,6 ± 7,0	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	3,6 ± 0,5	3,0 ± 2,0	3,3 ± 0,5	-

(-) Não houve inibição de crescimento.

Os dados da Tabela 3 mostraram que todos os filmes apresentaram ação inibitória frente *Staphylococcus aureus*, com medidas do halo variando de 3,0 a 3,6 mm. Já frente a *Escherichia coli*, os filmes permitiram a formação de halos de inibição maiores, entre 9,6 e 15 mm. Entretanto não foi observado o aumento da atividade bactericida para o filme contendo o maior teor de ácido tioglicólico (F1). A Figura 4 mostra os halos de inibição frente a *Escherichia coli*.

A baixa inibição frente a *Staphylococcus aureus* pode ser devido a existência de diferenças na estrutura da parede bacteriana, como por exemplo a presença de lipopolissacarídeo nas bactérias Gram negativas e ausência nas Gram positivas, que permite ou não a entrada de substâncias na bactéria (SILVA et al., 2009). Um aumento na concentração de grupos nitrosotíóis poderia aumentar a atividade bactericida.

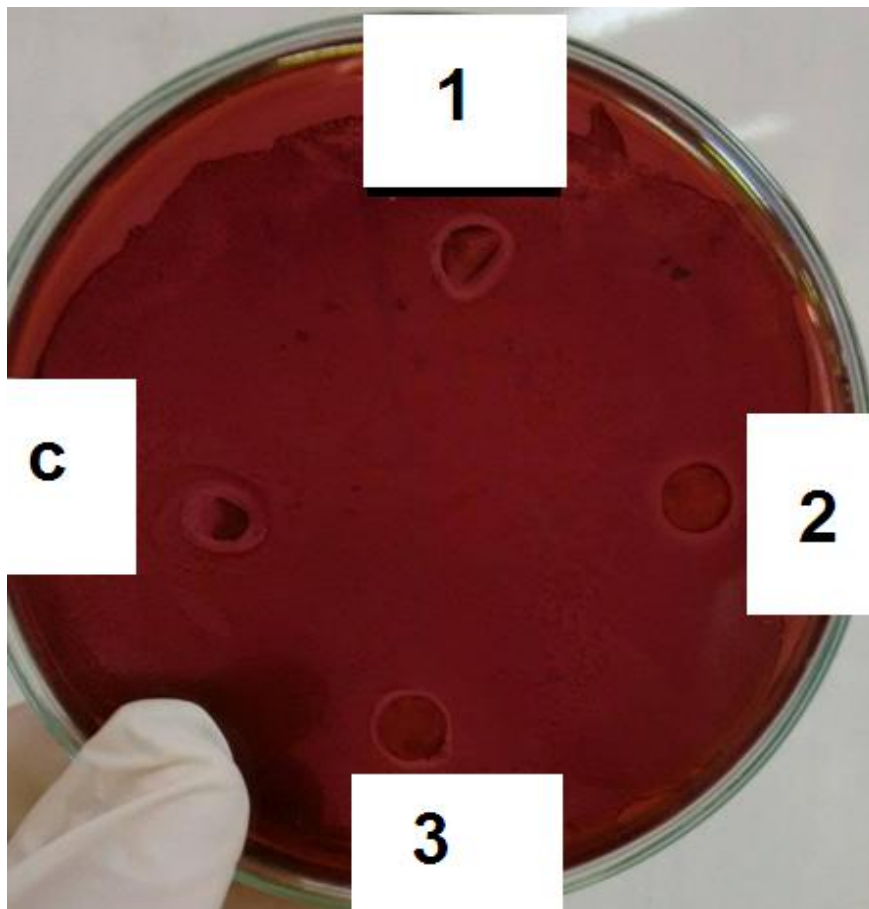


Figura 4 - Atividade antimicrobiana frente a *Scherichia coli*

Os resultados para atividade antifúngica mostraram uma alta inibição de crescimento de fungos na placa que havia a solução filmogênica de amido nitrosado (formulação F3), como pode ser observado na Figura 5.

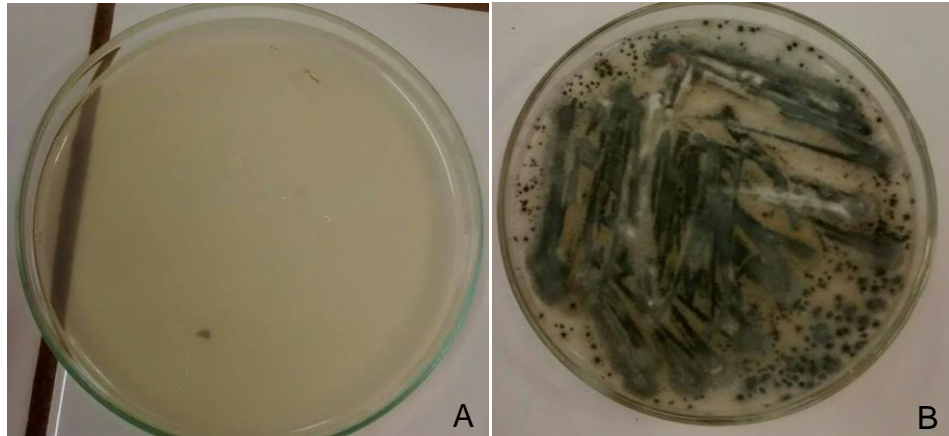


Figura 5. Atividade antifúngica da solução filmogênica de. A: formulação F3 e B: formulação controle.

Como esperado, a formulação controle não apresentou inibição do crescimento de *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e de fungos, comprovando que o amido modificado com ácido tioglicólico foi o principal responsável pela atividade antibacteriana e antifúngica.

5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES

As propriedades mecânicas dos filmes de amidos de milho modificados apresentados em termos de resistência a tração (T) e alongação na ruptura (E), força na perfuração (P) estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis de amidos de milho modificados.

Formulação	T (MPa)	E (%)	P (N)
Controle	23 ± 8,6	24 ± 14,3	21,3 ± 4,8
F1	6,0 ± 2,0	37,2 ± 4,6	6,9 ± 1,9
F2	17,7 ± 2,6	22,9 ± 12,0	14,8 ± 2,8
F3	6,0 ± 2,0	37,2 ± 4,6	14,9 ± 2,2

T = Resistência máxima a tração; E = Elongação na ruptura; P = Força na perfuração

Nota: Os dados da Tabela 4 foram construídos a partir dos resultados apresentados nas tabelas do apêndice A.

Os valores obtidos para a resistência a tração foram maiores para os filmes que continham maiores proporções de amido acetilado (controle e F2). Para o teste de perfuração foi observado um valor baixo para o F1 (6,9 N), pois este possuía mais amido modificado com ácido tioglicólico em sua formulação. Valores maiores foram observados para o controle e em seguida para as formulações com F2 e F3, mostrando que a acetilação do amido proporciona filmes mais resistentes a tração e a perfuração.

Morikawa, Nishinari, (2000), afirmaram que a acetilação é uma reação de esterificação que proporciona ao amido um retardo na retrogradação, além de aumentar a claridade da pasta e a viscosidade. Com isso, os filmes formados com amido acetilado se apresentaram mais fortes e resistentes a tração e perfuração.

Na prática quanto maior a resistência à tração do filme, menor a sua capacidade alongação. Neste trabalho verificou-se que as formulações com maior teor de amido acetilado apresentaram-se mais resistentes a tração enquanto as formulações com maior teor de ácido tioglicólico apresentaram maior alongação.

Isotton (2013) estudou a resistência a tração na ruptura de filmes de amido de milho esterificado, com glicerol e observou que diminuiu a resistência com o aumento do teor do plastificante. Sendo observado 2,0 MPa e 1,1 MPa, nos teores de 15 e 20 % respectivamente. Mota (2009) utilizou filmes compostos pela mistura de amido de lírio-do-brejo e fruto-do-lobo com 20% de glicerol e obteve o valor de 0,99 MPa. Os filmes que foram produzidos neste trabalho, apresentaram resistência a tração maiores que os encontrados na literatura. Entretanto deve se considerar que a concentração de glicerol foi menor e possivelmente o grau de esterificação foi diferente.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível produzir filmes biodegradáveis a base de amido modificado pela técnica de casting. A medida que se aumentou a proporção de amido modificado com ácido tioglicólico na formulação, a resistência a tração dos filmes diminuiu, enquanto que o aumento do teor de amido acetilado aumentou a resistência a tração. Contudo, independentemente da formulação dos filmes, a modificação do amido com ácido tioglicólico e posterior nitrosação levou a formação de filmes que apresentaram propriedades antimicrobianas, o que potencializa o seu uso na produção de embalagens biodegradáveis ativas.

Estudos ainda são necessários no sentido de otimizar a formulação dos filmes para que estes possuam boas propriedades mecânicas associada à atividade antimicrobiana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM D882-00: Standard test methods for tensile properties of thin plastics sheeting**. In: Annual book of ASTM standards, Philadelphia, 2001.

AMBRANO, Francy.; CAMARGO, Celina R. O. Otimização das Condições de Hidrólise Ácida de amido de Mandioca para Obtenção de Substituto de Gordura. Campinas: UNICAMP - FEAD/DTA. **Revista Braz. Jo. Food Technol**, 4:147-154, 2001.

ARAÚJO, G. K. P.; SOUZA, S. J.; SILVA, M. V.; YAMASHITA, F.; GONCALVES. O. H.; LEIMANN, F. V.; SHIRAI, M. A. Physical, antimicrobial and antioxidant properties of starch-based film containing ethanolic propolis extract. **International Journal of Food Science and Technology**, 2015.

BAUER, A. W.; KIRBY, W. M.; SHERRIS J. C.; TURCK, M. Antibiotic susceptibility testing by standardized single disk method. **Amer J ClinPathol**, 1966.

BELLO-PÉREZ, L. A.; AGAMA-ACEVEDO, E.; ZAMUDIO-FLORES, P. B.; MENDEZMONTEALVO, G.; RODRIGUEZ-AMBRIZ, S. L. **Effect of low and high acetylation degree in the morphological, physicochemical and structural characteristics of barley starch**. LWT – Food Science and Technology, v. 43, p. 1434-1440, 2010.

BRASIL – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Secretaria de Política Agrícola. **Informativo de Economia Agrícola**. Ano 06. Volume 01. Setembro de 2013.

CARVALHO, A. J. F. - “Starch: Sources, Properties and Applications” in: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, cap.15, Mohamed N. Belgacem**; Alessandro Gandini (ed.), Elsevier, Oxford (2008). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00015-6>> acesso em: 15/06/2015.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas São Paulo**: Fundação Cargill, v. 4, 2003.

CEREDA, M. P. Amidos modificados. **Boletim Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 31-36, jan./jun. 1996.

COUTINHO, B. C.; MIRANDA, G. B.; SAMPAIO, G.R.; DE SOUZA, L. B. S.; SANTANA, W. J.; COUTINHO, H. D. M. **A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável)**. Holos, 2004.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. **Biodegradable polymer. Progress in Polymer Science**, Oxford, v.23, n. 7, p.1273-1335, 1998

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S. & MATTOSO, L. H. C. - **Polímeros**, 15, p.268, 2005.

DOLMATOVA, L. Identification of modified starch using infrared spectroscopy and artificial neural network processing. **Society for Applied Spectroscopy**, Frederick, v. 52, n. 3, p. 329 338, 1998.

FAO- Food and Agriculture Organization of the United Nations. – **“FAOSTAT Statistical database Agriculture”**, FAO, Rome, Italy, 2007.

FENIMAN, C.M. **Caracterização de raízes de mandioca (Manihot esculenta Crantz) da cultivar IAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita**. 83p. Dissertação- Universidade Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2004.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSSELL, P. M.; COLONNA, P. **Antiplasticisation and oxygen permeability of starchorbitol films**. Carbohydrate Polymers, Barking, v.43, p.33- 37, 2000.

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

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Jornal of Food Science**, Chicago, v. 53, n. 1, p. 206-211, 1992.

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

GONÇALVES-DIAS, Sylmara. L. F. Há vida após a morte: um (re)pensar estratégico para o fim da vida das embalagens. **Gestão & Produção**, vol. 13, Paulo, SP, Brasil 2006.

GUINESI, L. S.; DA RÓZ, A. L.; CORRADINI, E.; MATTOSO, L. H. C.; TEIXEIRA, E. M. CURVELO, A. A. S. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, Amsterdam. v. 447, p. 190-196, 2006.

HEINZE, T.; LIEBERT, T. Chemical characteristics of cellulose acetate. **Macromol. Symp.**, v. 208, p. 167-237, 2004.

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

ISOTTON, Francine .S. Desenvolvimento e caracterização de filmes de amido de milho esterificado com plastificante glicerol, sorbitol e poli (álcool vinílico). 2013. 100f. Dissertação mestrado - engenharia de processos e tecnologias. Universidade de Caxias do Sul, 2013.

JACOB, Ricardo Frascischetti. **Estudo das propriedades das blendas de amido termoplástico e látex natural**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências – Físico-químicas). Instituto de Química de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

JORGENSEN, J. H.; TURNIDGE, J. D.; WASHINGTON, J. A. **Antimicrobial susceptibility tests: dilution and disk diffusion methods**. In: Murray, R.P. *et al.* Manual of Clinical Microbiology. 7. ed. American Society for Microbiology, Washington DC, 1999.

Lancaster Jr., J., Ed. In **Nitric Oxide - Principles and Action**; Academic Press: New York, 1996.

LAGARRIGUE, S.; ALVAREZ, G.; CUVELIER, G.; FLICK, D. Swelling kinetics of waxy maize and maize starches at high temperatures and heating rates. **Carbohydrate Polymers**, v.73, p. 148-155, 2008.

LEONEL, M.; JACKY, S.; CEREDA, M. P. Processamento industrial de fécula de mandioca e batata doce - um estudo de caso. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 3, p. 343-345, 1998.

LIMA, S. L. T. Reciclagem e biodegradação de plásticos. **Revista Científica do IMAPES**, Sorocaba, v. 2, n. 2, p. 28-34, 2004.

LINK, J. V.; LEMES, A.; L. G.; SATO, H. P.; SCHOLZ, M. B. S.; BONA, E.; Classificação geográfica e genotípica de quatro genótipos de café arábica. **Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos**, Campo Mourão, PR, v.3, n.1, p.72-81, Jan./Jun., 2012.

MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. **Mechanical and thermal properties of yam starch films**. Food Hydrocolloids, Oxford, v. 19, n. 1, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. Semina: **Ciências Agrárias**, Londrina, 2010.

MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends – III. Effect of amylopectin to amylose ratio in starch. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 10, p. 1467-1475, 1998.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties. **Biomacromolecules**, Washington, v. 3, p. 1101- 1108, 2002.

MARK, A. M., MEHLTRETTER, C. L. Facile preparation of starch triacetates. **Starch/Starke**, v. 24, p. 73-76, 1972.

MIRANDA, Vinícius. R.; CARVALHO, Antonio. J. F. - **Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico**, Polímeros, vol. 21, São Paulo, 2011.

MORIKAWA, K.; NISHINARI, k. Rheological and DSC studies of gelatinization of chemically modified starch heated at various temperatures. Carbohydrate Polymers, v. 43, p. 241-247, 2000.

MOTTA, R. D.O.; ASCHERI, D.P.R.; ASCHERI, J.L. R. Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de lírio do brejo e de amido de fruto do lobo. **Revista Processos Químicos**, Anápolis, v. 3, n. 5, p. 44-50, 2009.

ROSA, D. S.; LOTTO, N. T.; LOPES, D. R.; GUEDES, C. G. F. The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate) and poly- β -(hydroxybutyrate co- β -valerate). **Polymer Testing**, v.23, p.3-8, 2004.

RAINA, C. S.; SINGH, S.; BAWA, A. S.; SAXENA, D. C. A comparative study of Indian rice starches using different modification model solutions. **LWT – Food Science and Technology**, v. 40, p. 885-892, 2007.

SEABRA. Amedea. B., MARTINS. Dorival. SIMÕES. Maíra, M.S.G., *Regiane da Silva, Marcelo Brocchi, and Marcelo G. de Oliveira Antibacterial Nitric Oxide-Releasing Polyester for the Coating of Blood-Contacting Artificial Materials. **Journal compilation**, São Paulo, 2010.

SILVA, M. T. N.; USHIMARU, P. I.; BARBOSA, L. N.; CUNHA, M. L. R. S.; FERNANDES, J. A. Atividade antibacteriana de óleos essenciais de plantas frente a linhagens de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* isoladas de casos clínicos humanos. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, 2009.

SILVA Jéssica. F. da; OLIVEIRA, P; SILVA, R. **Obtenção de filmes e hidrogéis de amido modificado**. Seminário de Extensão e Inovação da UTFPR – SEI, 3, Curitiba, 2013.

SILVA Jéssica. F. da; GON, R.L.R.; SILVA, R. **Atividade bactericida de filmes de celulose modificados com ácido tioglicólico**. Seminário de Extensão e Inovação da UTFPR – SEI, 2, Curitiba, 2012.

SINGH, J.; KAUR, L.; McCARTHY, O. J. Factors influencing the physic-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications – A review. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.1-22, 2007.

SUPPAKUL. S, MILTZ. J, SONNEVELD. K & BIGGER. SW. Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. **Journal of Food Science**, 68:408-413, 2003.

SÁNCHEZ-RIVERA, M.M.; GARCÍA-SUÁREZ, F.J.L.; VELÁZQUEZ DEL VALLE, M.; GUTIERREZ-MERAZ, F.; BELLO-PÉREZ, L.A. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v.62, p. 50 - 56, 2005.

THIRÉ, R.M.S.M.; SIMÃO, R.A.; ANDRADE, C.T. High resolution imaging of the microstructure of maize starch films. **Carbohydrate Polymers**, vol.54, n2, 2003.

VEIGA, P.; VILPOUX, O.; CEREDA, M. P. Possíveis usos de amido de mandioca: critérios de qualidade. Boletim Técnico do CERAT, 1995.

ZACARIAS, F. M.; SILVA, D. B.; ZOLIN, L. G.; FERRAREZI, J. G.; DRAGUNSKI, D. C.; FERRAREZI, A. D. M.; FERREIRA, J.; GIROTTO, E. M. Obtenção de filmes poliméricos a partir de amido e lignina. 30^a **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2007.

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

APÊNDICE

Apêndice A – Tabelas com resultados detalhados das propriedades mecânicas dos filmes (F1, F2, F3, C)

Tabela 1. Resultados das Propriedades mecânicas do filme de amido, formulação (F1), obtidos com filmes de diferentes espessuras.

Formulação (F1)	Espessura	Tração	Elongação	Perfuração
1	0,1030	2,5121	30,3333	7,3200
2	0,0073	5,7144	30,0000	5,2991
3	0,0073	4,2362	23,3333	8,4134
4	0,0900	3,9294	13,3333	9,0768
5	0,1060	3,3405	40,0000	4,7053
Média	0,0890	3,900	27,4000	6,9629
Desvio	0,0903	1,200	9,9000	1,9082

Formulação (F1): 1 g de amido acetilado / 2 g de amido modificado com ácido tioglicólico (SH).

Tabela 2. Resultados das Propriedades mecânicas do filme de amido, formulação (F2), obtidos com filmes de diferentes espessuras.

Formulação (F2)	Espessura	Tração	Elongação	Perfuração
1	0,1330	15,2811	35,3333	11,5448
2	0,1270	21,7559	11,3333	16,2990
3	0,1650	17,4926	-	18,7545
4	0,1690	18,1422	22,0000	12,8520
5	0,1400	15,6325	-	14,6795
Média	0,1468	17,7000	22,9000	14,8259
Desvio	0,1338	2,6000	12,0000	2,8410

Formulação (F2): 2 g de amido acetilado / 1 g de amido modificado com ácido tioglicólico (SH). (-) Resultado descartado devido a erro experimental.

Tabela 3. Resultados das Propriedades mecânicas do filme de amido, formulação (F1), obtidos com filmes de diferentes espessuras.

Formulação (F3)	Espessura	Tração	Elongação	Perfuração
1	0,1260	5,5401	31,6666	13,8397
2	0,1180	4,1772	36,0000	12,0841
3	0,1310	9,4089	43,3333	14,4935
4	0,1190	5,6819	34,6666	17,1773
5	0,0720	5,1617	40,3333	17,1412
Média	0,1132	6,0000	37,2000	14,9471
Desvio	0,1126	2,0000	4,6000	2,2032

Formulação (F3): 1,5 g de amido acetilado / 1,5 g de amido modificado com ácido tioglicólico (SH).

Tabela 4. Resultados das Propriedades mecânicas do filme de amido, formulação (Controle), obtidos com filmes de diferentes espessuras.

Formulação (C)	Espessura	Tração	Elongação	Perfuração
1	0,1300	30,9007	9,33333	18,7678
2	0,1300	29,8561	-	21,9241
3	0,1380	14,4902	-	13,4646
4	0,1300	-	24,6666	25,5539
5	0,1480	16,5756	38,0000	26,9375
Média	0,1352	23,0000	24,0000	21,3295
Desvio	0,1368	8,6000	14,3000	4,8593

Formulação (Controle): 3 g de amido acetilado. (-) Resultado descartado devido a erro experimental.