



UFRRJ

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES ATIVOS ANTIMICROBIANOS A
BASE DE AMIDOS NÃO IÔNICO, CATIÔNICO E ANIÔNICOS
INCORPORADOS COM O SURFACTANTE CATIÔNICO LAE (N^o-
LAURIL-L-ARGININA ETIL ÉSTER MONOCLOROHIDRATO)**

JOYCE FAGUNDES GOMES MOTTA

Sob a Orientação da Professora
Dr^a Nathália Ramos de Melo

E co-orientação da Professora
Dr^a Letícia Vitorazi

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e tecnologia de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos.

Seropédia, RJ
Fevereiro de 2020

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M921d Motta, Joyce Fagundes Gomes, 1992 Desenvolvimento de filmes ativos antimicrobianos a base de amidos não iônico, catiônico e aniônicos incorporados com o surfactante catiônico LAE (Na lauril-1-arginina etil éster monoclórohidrato) / Joyce Fagundes Gomes Motta. - Seropédica, 2020.
81 f.: il.

Orientadora: Nathália Ramos de Melo.
Coorientadora: Letícia Vitorazi.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2020.

1. Tecnologia de Alimentos. 2. Segurança dos Alimentos. 3. Embalagens Ativas. I. Melo, Nathália Ramos de, 1975-, orient. II. Vitorazi, Letícia, 1983-, coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. IV. Título.


O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

JOYCE FAGUNDES GOMES MOTTA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de Concentração em Ciência dos Alimentos.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 03 / 02 / 2020



Nathália Ramos de Melo. Dr^a. UFF/UFRRJ
(Orientadora)



Francys Kley Vieira Moreira. Dr. UFSCar



Otniel Freitas Silva. Dr. Embrapa

DEDICATÓRIA

Com gratidão, dedico este trabalho à minha avó Sônia, que tanto fez e torceu por mim e que de algum lugar, hoje, olha por mim. Aos meus pais que não mediram esforços para me dar uma boa educação e me verem feliz e às minhas orientadoras por tornarem possível a concretização deste objetivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a UFRRJ, UFF, LAETec e PPGCTA por me concederem todo o suporte necessário para realização deste trabalho;

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo auxílio financeiro durante todo o mestrado;

À Deus e Nossa Senhora Aparecida por guiarem meu caminho até aqui;

Aos meus pais, Wander e Yara, por apoiarem minha decisão de fazer Pós-Graduação. Mãe, obrigada por ser desde sempre meu exemplo de dedicação ao trabalho e aos estudos e pai, obrigada pelas suas preocupações e cuidados;

À minha orientadora, prof. Nathália, pelos ensinamentos e paciência, por ter sido uma excelente orientadora e uma “mãe” em muitos momentos. Além de ter acreditado em mim mais do que eu mesma;

À minha co-orientadora, prof. Letícia, por ter estado presente e ter me ensinado tanto neste projeto e pela constante disposição em ajudar e conversar;

Ao professor Carlos Wanderlei Piler de Carvalho por ter nos permitido e nos ajudado a realizar algumas análises na Embrapa;

Às colegas do laboratório: Dayana, Agnes (meu braço direito no decorrer do projeto), Maria Clara, Jéssica, Sheyla, Geraldine, Lívia e Lara que em meio a muitos desesperos e risadas, fizeram meus dias mais alegres e às minhas mentoras no laboratório: Ana Sílvia e Regiane por tanto terem me ensinado e ajudado a chegar até aqui;

À minha família e amigos de São Lourenço e Volta Redonda pelo apoio e por entenderem minha ausência;

E a todos aqueles que de alguma forma me ajudaram a chegar até aqui, o meu muito obrigada!!!!

RESUMO

MOTTA, JOYCE FAGUNDES GOMES. **Desenvolvimento de filmes ativos antimicrobianos a base de amidos não iônico, catiônico e aniônicos incorporados com o surfactante catiônico LAE (N^α-lauril-l-arginina etil éster monoclórohidrato)**. 2020. 81p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Instituto de Tecnologia, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

As embalagens ativas podem contribuir positivamente com o meio-ambiente podendo ser produzidas a partir de fontes renováveis, e oferecer aos consumidores alimentos seguros, quando ativadas pela incorporação na matriz polimérica de agentes antimicrobianos. Dentre estas embalagens, os filmes podem ter por base amidos, os quais ainda podem ser modificados e consequentemente obter filmes com características diferentes e dentre os agentes antimicrobianos considerados GRAS pela FDA e que podem ser usados em alimentos e consequentemente incorporados aos filmes, tem-se o surfactante catiônico LAE (N^α-lauril-l-arginina etil éster monoclórohidrato), o qual apresenta um amplo espectro de ação. Este trabalho teve como objetivo, primeiramente, estudar as propriedades de amidos nativo (AN), catiônico (AC) e aniônicos (AAhc e AAs) em relação ao teor de amilose, umidade, morfologia dos grânulos, propriedades de pasta e estrutura química (FT-IR) e posteriormente desenvolver filmes a base destes amidos incorporados com LAE. Os filmes foram produzidos pelo método *casting* e caracterizados em relação à espessura, teor de solubilidade e inchamento, taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA), propriedades mecânicas e antimicrobianas, estrutura química (FT-IR), superfície (MEV) e propriedades ópticas (L*a*b* e opacidade). Apesar dos amidos estudados terem sido obtidos de diferentes fontes botânicas e terem sido modificados, eles não apresentaram diferença em relação à estrutura química e teor de umidade ($p > 0,05$). Contudo, foram observadas diferenças em relação ao teor de amilose, morfologia dos grânulos e propriedades de pasta que podem estar associadas não somente à fonte botânica, mas também aos processos de modificação que os amidos foram submetidos. Em se tratando dos filmes formados, o FT-IR não detectou diferenças entre as estruturas químicas dos filmes com e sem LAE. O MEV detectou a presença de algumas partículas que podem ser sujidades ou "fantasmas" e aumento de irregularidades com a presença do LAE de acordo com a metodologia usada. Foi observado também que os filmes apresentaram características distintas e a adição do LAE foi responsável por promover na maioria dos filmes aumento de espessura e em todos os filmes aumento de flexibilidade e diminuição da rigidez. Além disso, o LAE promoveu aumento significativo no teor de inchamento do filme AAhc e no teor de solubilidade dos filmes AAhc e AC. O filme a base de AAs é altamente solúvel tanto com quanto sem a inserção do surfactante, o qual também foi responsável por aumentar a TPVA de todos os filmes, exceto deste AAs. Quanto à coloração, os filmes apresentaram aspecto claro e pouco opaco e o LAE foi responsável por diminuir ($p < 0,05$) a claridade e aumentar a opacidade dos filmes a base de AN e AC. Por fim, o LAE tornou as embalagens ativas, inibindo o desenvolvimento da bactéria gram-positiva *Staphylococcus aureus* (mais sensível), gram-negativa *Escherichia coli* e do fungo *Penicillium* sp. Desse modo, estes filmes têm potencial para serem usados pela indústria de embalagens alimentícias e como os 4 amidos geraram filmes com características diferentes, a aplicação destas embalagens pode ser destinada à diversos produtos alimentícios, além disso, a incorporação do LAE, tende a prolongar a validade dos produtos acondicionados.

Palavras-chave: Meio-ambiente, alimentos seguros, embalagens ativas, amidos modificados.

ABSTRACT

MOTTA, JOYCE FAGUNDES GOMES. **Development of active antimicrobial films based on nonionic, cationic and anionic starches incorporated with the cationic surfactant LAE (N^α-lauryl-l-arginine ethyl ester monohydrochloride)**. 2020. 81p. Dissertation (Master in Science and Food Technology). Instituto de Tecnologia, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

Active packaging can contribute positively to the environment, being able to be produced from renewable sources, and offering consumers safe food, when activated by the incorporation of antimicrobial agents in the polymer matrix. Among these packages, the films can be based on starches, which can still be modified and consequently obtain films with different characteristics and among the antimicrobial agents considered GRAS by the FDA and which can be used in food and consequently incorporated into the films, there is the cationic surfactant LAE (N^α-lauroyl-L-arginine ethyl ester monohydrochloride, which presents a wide spectrum of performance. The aim of this study was, firstly, to study the properties of native (NS), cationic (CS) and anionic starches (AShc and ASs) about amylose and moisture content, granule morphology, paste properties and chemical structure (FT-IR) and later to produce films based on these starches incorporated with LAE. The films were produced by the casting method and characterized with thickness, solubility and swelling content, water vapor transmission rate (WVTR), mechanical and antimicrobial properties, chemical structure (FT-IR), surface (SEM) and optical properties (L*a*b* and opacity). Although the starches studied were obtained from different botanical sources and were modified, they did not show a difference in chemical structure and moisture content ($p > 0,05$). However, differences were observed regarding the amylose content, granule morphology, and paste properties that may be associated not only with the botanical source, but also with the modification processes that the starches underwent. Regarding the formed films, the FT-IR did not detect differences between the chemical structures of films with and without LAE. The SEM detected the presence of some points that may be dirt or “ghosts” and an increase in irregularities with the presence of LAE according to the methodology used. It was also observed that the films had different characteristics and the addition of LAE was responsible for promoting in most films an increase in thickness and in all films an increase in flexibility and a decrease in stiffness. In addition, LAE significantly increased the swelling content of AShc film and the solubility content of AShc and CS films. The ASs – based film is highly soluble both with and without the insertion of the surfactant, which was also responsible for increasing the WVTR of all films, except for these ASs. As for the color, the films presented a clear aspect and few opaque and the LAE was responsible for decreasing ($p < 0,05$) the clarity and increasing the opacity of the films based on NS and CS. Finally, LAE made the packaging active, inhibiting the development of the gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus* (more sensitive), gram-negative *Escherichia coli* and the fungus *Penicillium* sp. Thus, these films have the potential to be used by the food packaging industry and since the four starches generated films with different characteristics, the application of these packages can be used for various food products. Also, the incorporation of LAE tends to prolong the validity of the packaged products.

Keywords: Environment, safe foods, active packaging, modified starches.

LISTA DE ABREVIACOES E SMBOLOS

AAhc - Amido aniônico HC 50
AAs - Amido aniônico Superior 3050
AC - Amidos catiônico
AN - Amido não iônico
ANOVA - Análise de variância
ATR - *Attenuated total reflectance*
A_w - Atividade de gua
BoPET - Poli(tereftalato de etileno) de orientação biaxial
CAC - Concentração crítica de agregação
CMB - Concentração mínima bactericida
CMC - Concentração micelar Crítica
CMI - Concentração mínima inibitória
cP - Centipoise
CTA - Cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetil amônio
DIC - Delineamento inteiramente casualizado
DMSO - Dimetilsufóxido
DTA's - Doenças transmitidas por alimentos
ETA - 2,3- cloreto epoxipropiltrimetilamnio
EFSA - *European Food Safety Authority*
FDA - *Food and Drug Administration*
FT-IR - Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier
GRAS - *Generally recognized as safe*
K_{oa} - Coeficiente de partição água-leo
LAE - N[] lauril-l-arginina etil éster monoclorohidrato
LAETec - Laboratório Agroindustrial de Embalagem e Tecnologia
LMME - Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica
LMPol - Laboratório de Materiais poliméricos
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
PA - Para análise (alto grau de pureza)
pH - Potencial hidrogeniônico
PLA - Poli(cido láctico)
RVA - Rapid Visco Analyzer
T_g - Temperatura de transição vítrea
T_m - Temperatura de fusão cristalina
TPVA - Taxa de permeabilidade ao vapor d'gua

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura das cadeias poliméricas	3
Figura 2. Estado de organização das cadeias poliméricas.	4
Figura 3. Estrutura da amilose e amilopectina.	5
Figura 4. Estrutura do tipo dupla hélice empacotadas d amilopectina.....	5
Figura 5. Micrografia do amido de batata sob luz polarizada.....	6
Figura 6. Esquema do processo de gelatinização do amido. (I) – Grânulos de amidos em temperatura ambiente; (IIa) Início do processo de gelatinização ocorrendo inchamento dos grânulos em formação da pasta (IIb); Ocorrência do resfriamento levando ao processo de retrogradação havendo formação de rede de amilose (IIIa) e posteriormente formação de moléculas de amilopectina organizadas ou cristalinas (IIIb).....	7
Figura 7. Estrutura do LAE.	13
Figura 8. Reprodução ilustrada dos surfactantes catiônicos (A), aniônicos (B), anfóteros (C) e não iônicos (D).	16
Figura 9. Moléculas de surfactante em baixa concentração (a), tendendo a se concentrarem nas interfaces água-ar. Moléculas de surfactante em alta concentração (b), tendendo a formar micelas.	17
Figura 10. Sistema de coordenadas $L^*a^*b^*$	24
Figura 11. Curva analítica a fim de obtenção dos teores de amilose	26
Figura 12. Micrografias dos comportamentos dos grânulos de amido não iônico (AN), catiônico (AC) e aniônicos HC 50 (AAhc) e Superion 3050 (AAs) de 40 a 90 °C através do microscópio óptico em aumento de 100x	29
Figura 13. Médias das áreas dos grânulos de amido catiônico (AC), aniônicos Superion 3050 (AAs) e HC 50 (AAhc) e não iônico (AN) em relação a temperatura	30
Figura 14. Parâmetros avaliados pelo <i>Rapid Visco Analyser</i> (RVA).....	31
Figura 15. Perfis de viscosidades dos amidos não iônico (AN), aniônico HC 50 (AAhc), aniônico Superion 3050 (AAs) e catiônico (AC) obtidos no RVA.....	32
Figura 16. Espectros de infravermelho dos amidos não iônico (AN), aniônicos HC 50 (AAhc) e Superion 3050 (AAs) e catiônico (AC)	36
Figura 17. Espectros de infravermelho do LAE.....	37

Figura 18. Aspectos visuais dos filmes sem e com LAE a base de amido não iônico (AN), aniônicos HC 50 (AAhc) e Superior 3050 (AAs) e catiônico (AC).....38

Figura 19. Espectros de infravermelho dos filmes a base de amidos não iônico (AN), aniônicos HC 50 (AAhc) e Superior 3050 (AAs) e catiônico (AC) com e sem LAE..... 39

Figura 20. Imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (1000x) da superfície e corte transversal dos filmes com e sem LAE a base de amido não iônico (AN), aniônicos HC 50 (AAhc) e Superior 3050 (AAs) e catiônico (AC).....40

Figura 21. Comparação visual entre os halos de inibição dos filmes com LAE a base de amido não iônico AN, amidos aniônicos HC 50 (AAhc) e Superior 3050 (AAs) e amido catiônico (AC), respectivamente, frente à *S. aureus* (1ª linha), *E coli* (2ª linha) e *Penicillium* sp. (3ª linha).....49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Filmes antimicrobianos a base de diferentes amidos nativos e modificados incorporados com diferentes compostos antimicrobianos.....	11
Tabela 2. Valores (%) dos teores de amilose, amilopectina e umidade dos amidos não iônico, catiônico e aniônicos (HC 50 e Superion 3050).....	27
Tabela 3. Propriedades de pasta dos amidos não iônico (AN), catiônico (AC) e aniônicos HC 50 (AAHC) e Superion 3050 (AAs)	33
Tabela 4. Principais picos e suas atribuições referentes ao LAE	38
Tabela 5. Espessura média dos filmes a base de amido não iônico (AN), amidos aniônicos HC 50 (AAhc) e Superion 3050 (AAs) e amido catiônico (AC) com adição de 0,05% de LAE e sem sua adição	41
Tabela 6. Propriedades mecânicas dos filmes a base de AN (amido não iônico), AAhc (amido aniônico HC 50), AAs (amido aniônico superior) e AC (amido catiônico), com e sem incorporação de LAE.....	42
Tabela 7. Índice de intumescimento, solubilidade e TPVA dos filmes a base de AN (amido não iônico), AAhc (amido aniônico HC 50), AAs (amido aniônico superior) e AC (amido catiônico), com e sem incorporação de LAE.....	44
Tabela 8. Parâmetros de cor dos filmes a base de AN (amido não iônico), AAhc (amido aniônico HC 50), AAs (amido aniônico superior) e AC (amido catiônico), com e sem incorporação de LAE.....	46
Tabela 9. Médias dos halos de inibição (mm) dos filmes a base de amido não iônico (AN), amidos aniônicos HC 50 (AAhc) e Superion 3050 (AAs) e amido catiônico (AC) com adição de 0,05% de LAE frente às bactérias <i>Staphylococcus aureus</i> (<i>S. aureus</i>), <i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>) e o fungo <i>Penicillium</i> sp.....	47

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Polímeros	3
2.1.1	Amidos	5
2.1.1.1	Amidos modificados	8
2.2	Embalagens ativas	9
2.2.1	Filmes antimicrobianos	10
2.3	LAE	12
2.4	Interação entre polímero e surfactante	15
3	OBJETIVOS	19
3.1	Objetivo Geral	19
3.2	Objetivos Específicos	19
4	MATERIAL E MÉTODOS	20
4.1	Materiais	20
4.2	Caracterização dos amidos	20
4.2.1	Teor de amilose aparente	20
4.2.2	Teor de umidade	21
4.2.3	Microscopia óptica dos grânulos	21
4.2.4	Propriedades de pasta	21
4.2.5	Análise de estrutura química (FT-IR)	21
4.3	Produção e caracterização dos filmes	22
4.3.1	Elaboração dos filmes	22
4.4	Caracterização dos filmes	22
4.4.1	Análise de estrutura química dos filmes (FT-IR/ATR)	22
4.4.2	Superfície - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	22
4.4.3	Espessura	23
4.4.4	Propriedades Mecânicas	23
4.4.5	Índice de intumescimento	23
4.4.6	Solubilidade	23
4.4.7	Taxa de Permeabilidade ao Vapor d'Água (TPVA)	24
4.4.8	Propriedades ópticas	24
a)	Cor	24
b)	Opacidade	25
4.4.9	Propriedades antimicrobianas	25
4.4.10	Análises estatísticas	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1	Caracterização do amido	26
5.1.1	Teor de amilose e umidade	26
5.1.2	Microscopia dos grânulos	28
5.1.3	Propriedades de pasta	31
5.1.4	Estrutura química dos amidos e do LAE	35
5.2	Produção dos filmes	38
5.3	Caracterização dos filmes	39
5.3.1	Estrutura química dos filmes	39
5.3.2	Análise morfológica dos filmes	40
5.3.3	Espessura	41
5.3.4	Propriedades mecânicas	42

	5.3.5 Índice de intumescimento, solubilidade e TPVA	44
	5.3.6 Propriedades ópticas	46
	5.3.7 Análises antimicrobianas	47
6	CONCLUSÃO	51
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	52
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1 INTRODUÇÃO

Desde a invenção do plástico sintético, em 1907, o mesmo tem se tornado onipresente no nosso cotidiano, devido ao seu baixo custo, durabilidade e leveza, entretanto, seu longo período de degradação na natureza e a escassa política de reciclagem tendem a associar seu uso com a geração de graves impactos negativos no meio-ambiente (SHARMA; GHOSHAL, 2018). Para reduzir este problema causado pelos materiais não-biodegradáveis, pesquisas têm sido feitas em torno de polímeros biodegradáveis.

A exemplo de polímero natural e biodegradável tem-se o amido, o qual é considerado um dos biopolímeros - substâncias compostas por macromoléculas naturais que podem incluir: proteínas, ácidos nucleicos ou polissacarídeos (VERT et al., 2012) - mais promissores para formação de embalagens. São amplamente encontrados na natureza como carboidratos de reserva vegetal presentes em cereais e tubérculos de diversas fontes. Apresentam como característica serem comestíveis, não poluentes e não tóxicos, sendo compatíveis com outros biopolímeros e atuando como uma base para formar filmes (MLALILA et al., 2018). Por consequência, os filmes que têm por base estes polímeros possuem características de serem de baixo custo, biodegradáveis, claros, insípidos, inodoros e hidrofílicos (BERSANETI et al., 2019). Contudo, podem apresentar certas limitações em relação às propriedades mecânicas e de barreira à umidade (ZHANG et al., 2013; GE et al., 2017).

Dessa forma, os amidos podem ser modificados e suas características aprimoradas com o intuito de melhorar tanto as propriedades mecânicas quanto as de hidrofobicidade dos materiais (LA FUENTE et al., 2019).

A indústria de alimentos contribui largamente para o consumo de embalagens, principalmente as obtidas por fontes não renováveis (OLIVEIRA; MELO, 2018). Assim, tanto os amidos nativos e modificados podem ser utilizados pela mesma. Além disso, estes amidos podem servir de base para as embalagens ativas, que são aquelas que interagem com os alimentos, e têm como foco a incorporação de aditivos visando prolongar a validade comercial, bem como, melhorar a qualidade e segurança dos alimentos (AHVENAINEN, 2003; DOBRUCKA; PRZEKOP, 2019).

Os filmes antimicrobianos são considerados um dos mais importantes sistemas de embalagens ativas. Dentre um dos seus mecanismos de ação, pode ser citado a migração que consiste em incorporar o agente antimicrobiano à matriz polimérica e liberá-lo gradativamente à superfície dos alimentos, inibindo o desenvolvimento de microrganismos e por ora, contribuindo para diminuição das contaminações microbiológicas e consequentemente redução dos desperdícios dos alimentos, causados por microrganismos deteriorantes e até mesmo das doenças transmitidas por alimentos (DTA) causadas por microrganismos patogênicos (HAN, 2005; SOFI et al., 2018).

O N^o lauril-l-arginina etil éster monoclorohidrato (LAE) é um promissor agente antimicrobiano que pode ser usado tanto diretamente na formulação de diversos sistemas alimentares, quanto no momento em que é utilizado como componente para formulação de embalagens ativas. Este é um surfactante catiônico, visto como um novo e um dos mais potentes agentes antimicrobianos existentes no mercado, usado com o propósito de conservante alimentar (MURIEL-GALET et al., 2016; MORENO et al., 2017).

Embora o LAE tenha sido estudado em diversas matrizes alimentares (AL-NEMR et al., 2016; NÜBLING et al., 2017; KOZAK et al., 2018) e em filmes antimicrobianos (KASHIRI et al., 2016; APICELLA et al., 2018), seu efeito ainda não foi observado quando incorporado à filmes a base de amidos modificados, bem como, comparados à filmes a base de amido nativo.

Visto isso, este trabalho propôs desenvolver filmes a base de amidos não iônico (não modificado), catiônico e aniônicos incorporados com o LAE. Além do mais, os amidos foram

estudados em relação ao teor de amilose, amilopectina e umidade, à morfologia dos grânulos, propriedades de pasta (RVA) e estrutura química (FT-IR). Já os filmes foram investigados quanto à espessura, teor de solubilidade e inchamento, taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA), propriedades mecânicas e antimicrobianas, estrutura química (FT-IR), superfície (MEV) e coloração ($L^*a^*b^*$ e opacidade).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros

Os polímeros podem ser definidos como macromoléculas (moléculas de alta massa molar) obtidas por moléculas simples e ligadas por ligação covalente. Sua estrutura tem como característica a repetição de pequenas unidades conhecidas por meros. Dessa forma, uma cadeia polimérica é uma macromolécula, formada por meros e unidas por ligações primárias fortes, chamadas de intramoleculares. As forças intramoleculares referem-se às ligações dentro de uma mesma molécula, geralmente sendo do tipo covalente. Já as forças intermoleculares, dizem respeito às forças secundárias fracas responsáveis por atrair as diversas cadeias poliméricas ou partes de uma mesma cadeia (CANEVAROLO JR, 2002).

As cadeias poliméricas podem ser classificadas quanto à sua estrutura em lineares, ramificadas e reticuladas de acordo com Odian (2004) e podem ser observadas na Figura 1:

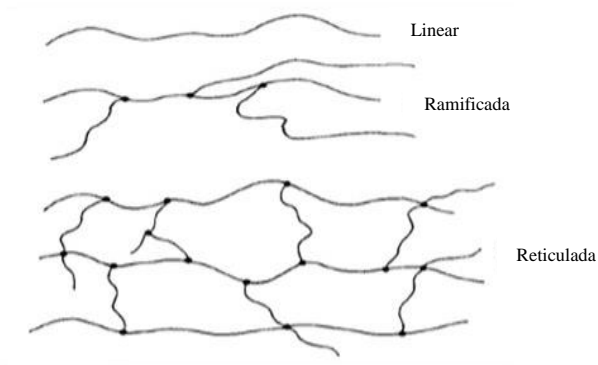


Figura 1. Estrutura das cadeias poliméricas

Fonte: (Adaptada de ODIAN, 2004)

As cadeias lineares referem-se àquelas cadeias formadas através de ligações dos meros em uma extensão contínua. Quando há o surgimento de prolongamentos longos e curtos da cadeia principal, as cadeias são conhecidas como ramificadas e na presença de segmentos, que unem duas cadeias principais, dando origem a uma rede ou um retículo, o polímero é classificado como reticulado (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Esta classificação é importante para entender diferentes propriedades dos polímeros. Os ramos laterais, por exemplo, podem atuar como plastificantes e consequentemente modificar as propriedades mecânicas dos polímeros e, além disso, as ligações cruzadas entre as moléculas restringem a mobilidade molecular das estruturas dos polímeros, elevando a resistência mecânica e fazendo com que o polímero se torne insolúvel e infusível (MANO; MENDES, 1999).

Além disso, as cadeias poliméricas podem estar organizadas de diversos modos no estado sólido (Figura 2). Caso a cadeia esteja desorganizada, o polímero é amorfo e totalmente organizada, o polímero é cristalino. Na prática, um polímero completamente cristalino não é observado, no entanto, pode ser que as cadeias poliméricas estejam divididas tanto em regiões amorfas, quanto cristalinas, o que faz com que o polímero seja semicristalino. Esta relação é demonstrada em graus de cristalinidade (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

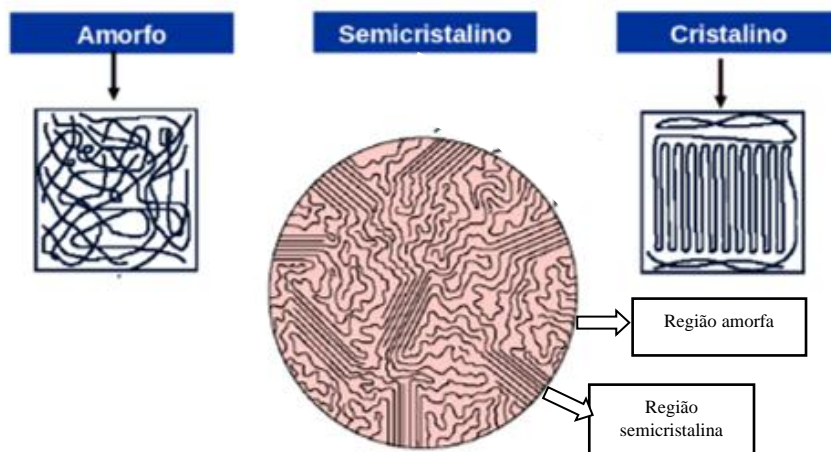


Figura 2. Estado de organização das cadeias poliméricas.

Fonte: DOCSITY, 2013.

Os polímeros podem ser divididos em fibras, elastômeros termoplásticos e termofixos. Os plásticos são compostos de polímeros e algumas vezes aditivos a fim de lhe conceder propriedades de processamento e aplicação. Estes materiais ainda podem ser classificados em termoplásticos – são moldados diversas vezes através da pressão e/ou temperatura ou termofixos – aqueles os quais são sujeitos a um processo de cura, assumindo uma forma definitiva, não podendo ser moldados novamente através da pressão e/ou temperatura (ODIAN, 2004; PAOLI, 2009).

Os plásticos podem ter como base polímeros sintéticos não biodegradáveis, oriundos do petróleo e os naturais biodegradáveis, obtidos da natureza. No entanto, a atual conjuntura mundial tem se preocupado muito com os impactos negativos causados pelos materiais sintéticos não biodegradáveis no planeta. De acordo com Rodrigues et al. (2019), a produção acelerada dos plásticos atrelada a níveis baixos de reciclagem e reutilização, além de escassas políticas públicas sustentáveis de assistência à economia circular dos plásticos aumentam a geração de resíduos plásticos no meio-ambiente. Ainda segundo Rodrigues et al. (2019), o aumento de resíduos plásticos causa mudança no ecossistema, resultando em graves consequências bioquímicas e abióticas para diversas espécies.

Seguindo essa tendência dos problemas causados na natureza pelos polímeros de origem não renovável, outra adversidade a ser imposta futuramente pelos mesmos é o possível esgotamento das matérias-primas fósseis e o aumento descontínuo do preço do petróleo e gás. Estes fatores em conjunto fazem com que se busque alternativas para a utilização de polímeros naturais. Os polímeros naturais os quais podem ser eventualmente utilizados são: proteínas (colágeno, gelatina, zeína...), polissacarídeos (amido, celulose, alginato, quitosana, pectina...), terpenos (borracha natural) e apesar de não ser polímeros, os lipídeos podem formar embalagens plásticas (SOARES et al., 2018).

A indústria de embalagem de alimentos pode ser considerada uma das indústrias que mais geram resíduos, uma vez que alguns produtos alimentícios são compostos de embalagens primárias (estão em contato direto com os produtos), secundárias (estão em contato com as primárias), terciárias (estão em contato com as secundárias)... (LANDIM et al., 2016) e por isso, atualmente, muitas pesquisas em torno de embalagens alimentícias têm sido realizadas em torno de bases com polímeros naturais.

Dentre os polímeros naturais que podem ser empregados pela indústria de embalagens de alimentos, o amido tem ganhado notoriedade devido a sua abundância e disponibilidade, biodegradabilidade, custo baixo e possibilidade de modificação (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

2.1.1 Amidos

O amido é um polissacarídeo de origem vegetal e está presente na forma de grânulos que servem como reserva de energia. É constituído pela amilose, a qual possui estrutura essencialmente linear e as unidades de D-glicose estão ligadas por ligações glicosídicas α -1,4 e a amilopectina, a qual detém uma estrutura ramificada e as unidades de D-glicose estão ligadas por ligações glicosídicas α -1,4 e ramificações α -1,6 (Figura 3). O amido é de natureza semicristalina com níveis diversos de cristalinidade. A cristalinidade está relacionada em maior parte às macromoléculas de amilopectina, enquanto as regiões amorfas estão associadas em maior concentração à amilose (SINGH et al., 2003; ORDÓÑEZ et al., 2005).

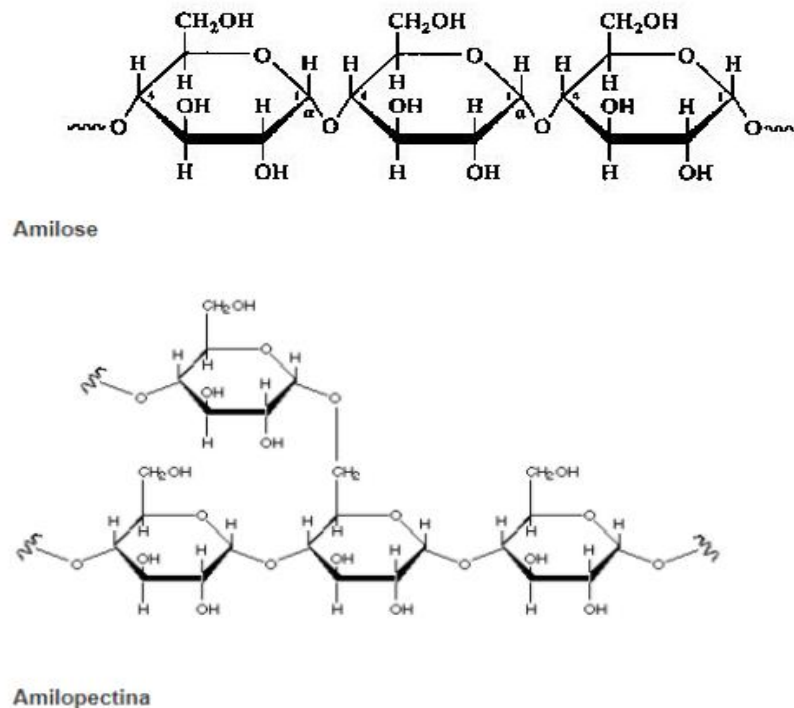


Figura 3. Estrutura da amilose e amilopectina.

Fonte: LAROTONDA, 2002 e USP, 2017.

As ramificações agrupadas da amilopectina são exibidas na forma de duplas hélices empacotadas (Figura 4), e este empacotamento é responsável por formar pequenas lamelas cristalinas. As camadas mais densas dos grânulos de amido que se revezam com camadas menos densas, contêm a maioria das lamelas cristalinas.

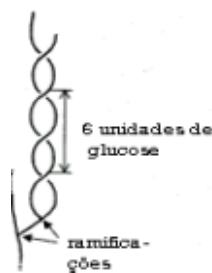


Figura 4. Estrutura do tipo dupla hélice empacotadas da amilopectina

Fonte: Adaptado de Pontes, 2012

Os arranjos radiais ordenados das macromoléculas de amido no grânulo são mostradas com a birrefringência dos grânulos, podendo ser observadas através de um microscópio de luz polarizada. Dessa forma são vistos cruzeiros de polarização (cruz branca acima de um fundo escuro), denominada Cruz de Malta (Figura 5). No centro da cruz é localizado o hilo, onde se inicia o crescimento do grânulo (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2010).

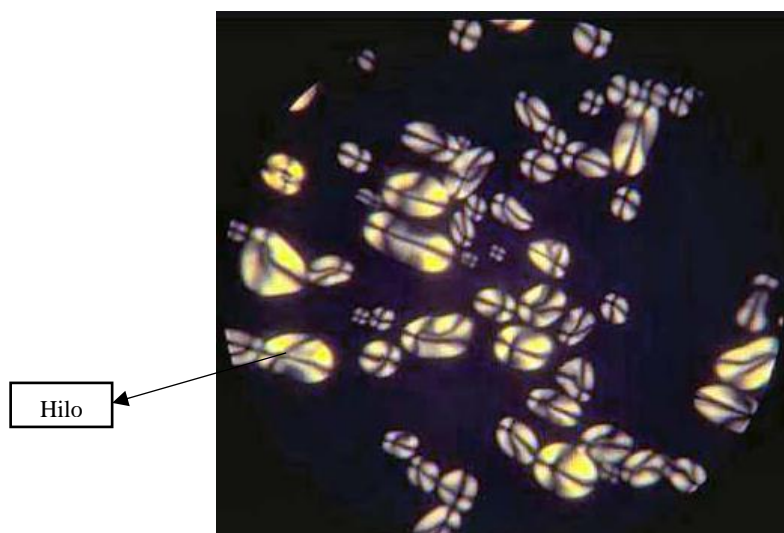


Figura 5. Micrografia do amido de batata sob luz polarizada
Fonte: SOCIEDADE BRASILEIRA DE FARMACOGNOSIA, 2009

Tanto o teor de amilose quanto o de amilopectina variam de acordo com a fonte botânica do amido. Geralmente, o amido nativo contém de 15 a 30% de amilose (HOOVER et al., 2010). Os amidos nativos, aqueles os quais não são submetidos a nenhum processo de modificação são obtidos de diversas fontes tais como milho, batata, trigo e arroz e a composição destes amidos dependerá de fatores como maturação, solo, variedade e clima, além dos grânulos apresentarem características peculiares em relação à tamanho e forma (BERNARDO; BERNARDO, 2000).

Os grânulos de amido são insolúveis em água fria e se hidratam escassamente na mesma. Sendo assim, eles ficam dispersos, formando uma solução muito pouco viscosa, que pode ser prontamente misturada e bombeada mesmo que haja concentrações acima de 35%. Para se obter uma solução viscosa, submete-se o amido a um processo conhecido como gelatinização (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2010).

A gelatinização do amido é um processo no qual os grânulos semicristalinos desintegram-se e transformam-se em um estado amorfo. Sendo assim, a estrutura de cruz de malta normalmente observada sob luz polarizada não é mais observada, ocorrendo a perda de cristalinidade dos grânulos que causa, portanto, alterações irreversíveis em suas propriedades como inchaço, colagem, perda de birrefringência óptica, desenrolamento e dissociação das hélices duplas, aumento da solubilidade. Para que ocorra a gelatinização, o amido necessita ser aquecido, na presença de solventes polares exceto álcool. Faz-se necessário, além de tudo, agitar a solução a fim de evitar o acúmulo do material no fundo do recipiente (SINGH et al., 2003; AI; JANE, 2015).

A medida em que se aquece o amido na presença de excesso de água (Figura 4), os grânulos incham, lixiviando-se também os compostos solúveis (principalmente a amilose) até que aconteça ruptura total destes grânulos, devido também às forças de cisalhamento nas quais a solução de amido é submetida (SINGH et al., 2003; FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN,

2010). Este processo resulta em uma goma viscosa, denominada pasta (dependente da concentração do amido), pois possui certa fluidez, entretanto, após resfriamento, algumas pastas de amido podem se tornar géis (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2010; AI; JANE, 2015). A temperatura na qual ocorre o ápice da desestruturação dos grânulos é denominada temperatura de gelatinização e varia conforme a fonte botânica, bem como a composição do amido (HARI; GARG; GARG, 1989).

No momento o qual o amido é resfriado, logo após o processo de gelatinização (Figura 6), as cadeias de amilose e amilopectina podem aos poucos se reassociar novamente em uma estrutura ordenada. Este fenômeno é conhecido como retrogradação e tem como consequência o aumento da viscosidade e turbidez de pastas, formação de géis, perda de água (sinereze) e aumento do grau de cristalinidade devido ao surgimento de polimorfos cristalinos. Além disso, este processo é considerado ininterrupto, uma vez que as macromoléculas de amilose são recristalizadas rapidamente e em seguida as macromoléculas de amilopectina são recristalizadas lentamente (HOOVER et al., 2010; WANG et al., 2015).

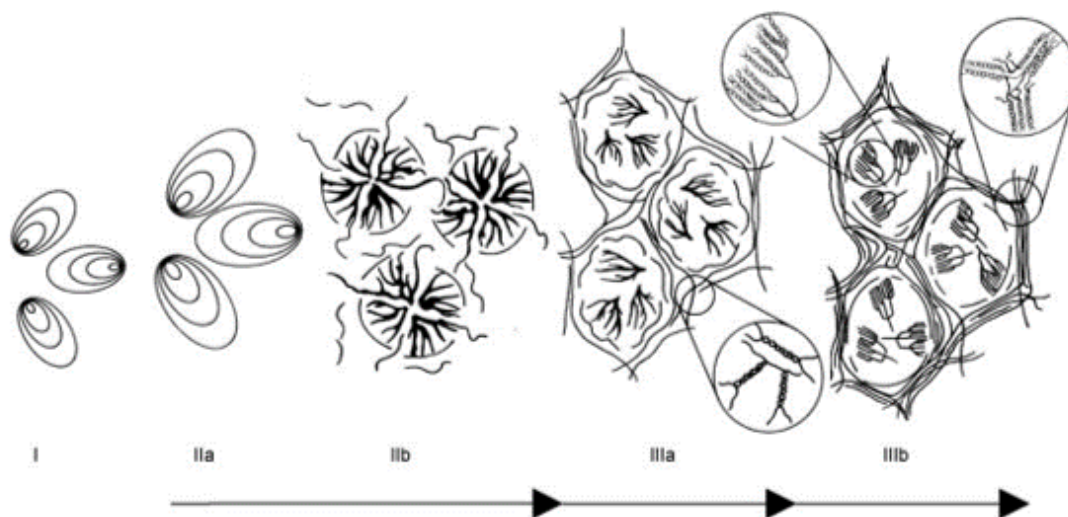


Figura 6. Esquema do processo de gelatinização do amido. (I) – Grânulos de amidos em temperatura ambiente; (IIa) Início do processo de gelatinização ocorrendo inchamento dos grânulos em formação da pasta (IIb); Ocorrência do resfriamento levando ao processo de retrogradação havendo formação de rede de amilose (IIIa) e posteriormente formação de moléculas de amilopectina organizadas ou cristalinas (IIIb).

Fonte: (GOESAERT et al., 2005)

Tanto o processo de gelatinização quanto o processo de retrogradação são importantes para compreensão da formação de filmes a base de amido. O amido é gelatinizado e por isso as macromoléculas de amilose e amilopectina se dispersam na solução aquosa, contudo, durante a secagem, as mesmas macromoléculas reorganizam-se por ligação de hidrogênio e integram uma matriz contínua dando origem aos filmes. Dessa forma, a cristalinidade dos materiais a base de amido decorre de elementos como condição de secagem e armazenamento (temperatura e umidade relativa) e também a presença de plastificantes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; JIMÉNEZ et al., 2012).

Podem ser citados como benefícios dos filmes a base de amido nativo seu baixo custo de produção, ser inodoro e incolor, não tóxico, biocompatível e contribuir positivamente com o meio ambiente devido a sua biodegradabilidade (SILVA et al., 2019). Todavia, existem algumas desvantagens a serem apontadas, como as limitadas propriedades mecânicas e baixas propriedades de barreiras (LA FUENTE et al., 2019). Posto isto, os amidos podem ser

modificados e por conseguinte, suas propriedades também podem ser aprimoradas, de modo que amplie seu alcance de uso (EL HALAL et al., 2017).

2.1.1.1 Amidos modificados

As modificações do amido visam potencializar a aplicação deste em diversos ramos, alterando suas propriedades físico-químicas ou físico-mecânicas para atender às necessidades da indústria. Assim, resultam em produtos segmentados de ligações glicosídicas (transformação ácida de dextrinas), ou formação de novos grupos funcionais (surgimento de grupo carbonila durante a oxidação), ou substituição de grupos hidroxila disponíveis por esterificação ou eterificação ou ainda formação de pontos de junção entre diferentes macromoléculas por reticulação. Atualmente há 4 métodos para modificar amidos: químico, físico, enzimático e genético (THARANATHAN, 2005; MASINA et al., 2017).

Para Masina et al. (2017), a modificação química tem sido mais explorada quando comparada às outras técnicas em virtude do iminente aumento da aplicabilidade do amido modificado. Esta técnica introduz um grupo funcional nas cadeias do amido nativo, produzindo mudanças consideráveis na gelatinização e propriedades de pasta, além da retrogradação do amido. Além disso, esta técnica modifica a estrutura química do polímero e conseqüentemente altera as interações intra e intermoleculares. Normalmente, faz-se a modificação química dos amidos através de derivatização por acetilação, cationização, hidrólise ácida, oxidação e reticulação (ZIA-UD-DIN; XIONG; FEI, 2017).

Na oxidação, os anéis de glicose são rompidos, gerando grupos carboxílicos (COOH) e carbonílicos (C=O), em diferentes graus e proporções, dependendo do tipo de amido e das condições de reações. Sendo assim, o número de carboxilas ou carbonilas no amido oxidado estão associados ao nível de oxidação, que acontece majoritariamente nos grupos hidroxilas das posições C-2, C-3 e C-6. Vários agentes oxidantes têm sido utilizados no processo tais como peróxido de hidrogênio, ar, oxigênio, ozônio, bromo, ácido crômico, permanganato e dióxido de nitrogênio, contudo, a oxidação por hipoclorito de sódio apresenta maior notoriedade a nível industrial (KUAKPETOON; WANG, 2001; LAWAL et al., 2005).

Os amidos oxidados podem ser aniônicos devido a presença dos grupos carboxílicos. Isso fica evidente ao submeter os grânulos à coloração diferencial com azul de metileno a fim de observar qualitativamente os grupos carboxilas nos amidos oxidados. Os grupos carboxilas aniônicos, desprotonados, interagem melhor com azul de metileno do que com os amidos protonados, além disso os amidos nativos quando submetidos à mesma análise apresentam uma coloração azul mais clara e menos intensa que os amidos oxidados (grupos carboxilas protonados ou não) (SILVA et al., 2008). Outra comparação que fica clara entre o amido nativo e oxidado, é que este último exibe uma tendência a menor viscosidade e massa molar, assim como melhor estabilidade e facilidade para formação de filmes (CHEN et al., 2015).

A aplicação dos amidos oxidados abrange a indústria de papel, já que são agentes de colagem, melhorando as propriedades mecânicas e formadoras de filmes de papel, papelão e têxteis; indústria alimentícia na elaboração de pudins, pudins de creme, chantilly e alimentos congelados, além de poderem atuar como emulsificantes e substituintes da goma arábica (VANIÉR et al., 2017). Além de tudo, são relatados estudos com filmes a base destes amidos para fabricação de embalagens de alimentos (EL HALAL et al., 2015; BIDUSKI et al., 2017; FONSECA et al., 2018; OLUWASINA et al., 2019).

Outro método químico de modificação do amido é a cationização. Os amidos catiônicos são fabricados a partir da reação dos amidos com reagentes contendo amino, imino, amônio, sulfônio ou grupos fosfônio. As hidroxilas livres dos amidos nativos serão substituídas por grupos catiônicos utilizando-se monômeros como o 2,3- cloreto epoxipropiltrimetilamônio

(ETA) ou cloreto de 3-cloro-2-hidroxi-propiltrimetil amônio (CTA) através de um procedimento seco, úmido ou intermediário, sendo o úmido, o mais comumente utilizado. Esta modificação dos amidos é responsável por diminuir as temperaturas de pasta e aumentar a viscosidade, além de promover aumento de inchaço dos grânulos (RADOSTA et al., 2004; ZIA-UD-DIN; XIONG; FEI, 2017).

Esta categoria de amidos modificados também é empregada no processo de fabricação do papel, uma vez que consegue interagir com fibras celulósicas de cargas negativas, aumentando a resistência e aprimorando a organização da fibra (HORIMOTO; CABELLO, 2005). E assim como os amidos oxidados, os amidos catiônicos também têm sido estudados para servirem de base de filmes na indústria de embalagens de alimentos (CHANG; LAI, 2016; ŞEN et al., 2017).

Tanto os amidos nativos, quanto os modificados são estudados para serem utilizados pela indústria de embalagem de alimentos com o intuito de produzir embalagens verdes e/ou biodegradáveis e reduzir o uso de materiais contendo polímeros sintéticos não biodegradáveis. Conclui-se então que estes amidos também podem servir de base na confecção de embalagens ativas.

2.2 Embalagens ativas

As embalagens de alimentos são produzidas a partir de diversos materiais que incluem plásticos, metais, vidro e celulose (LANDIM et al., 2016). Dados da Fundação Getúlio Vargas (FGV) de 2017 mostraram que naquele ano, no Brasil, o papel/papelão e cartão representaram o maior volume de produção (40,5%), seguido do plástico (35%), metal (15,1%), vidro (8%) e madeira (1,4%) (ABRE, 2017). Para a indústria de alimentos é mais interessante a utilização de plásticos para a formação de suas embalagens pois os mesmos podem se adequar às necessidades específicas de cada produto de acordo com sua composição (SOUZA et al., 2012).

Os plásticos sintéticos não biodegradáveis tem se tornado um produto preocupante para o meio-ambiente e por isso atualmente há maiores buscas em torno de plásticos biodegradáveis. Ainda no âmbito alimentício, espera-se encontrar soluções para estender a conservação dos alimentos. Neste sentido, as embalagens podem ser consideradas importantes colaboradoras na busca por alimentos seguros e duradouros.

A embalagem tem o papel fundamental de conter, proteger e facilitar o transporte de produtos, entretanto, com o advento da tecnologia, as embalagens vêm evoluindo para um outro patamar ao comunicar com o consumidor e interagir com o produto acondicionado. As embalagens responsáveis por interagir com os alimentos são intituladas como embalagens ativas e são encarregadas de manter a qualidade, frescor e segurança dos alimentos, ampliando, desse modo, a validade comercial destes produtos (SOARES et al., 2009; SOARES et al., 2012; BRAGA; SILVA, 2017).

Segundo Janjarasskul e Suppakul (2017) as embalagens ativas têm sido empregadas pela indústria alimentícia no intuito de prolongar a validade comercial dos produtos, simplificar os processos de produção, facilitar a logística, diminuir os conservantes sintéticos inseridos diretamente nos produtos, aperfeiçoar a qualidade e atributos do marketing e conferir conveniência aos consumidores.

Dentre as embalagens ativas ressaltam-se os filmes, sachês e revestimentos. Os filmes podem ser definidos como películas finas cuja aplicação nos alimentos ocorre após sua elaboração. Os filmes podem ser produzidos pelo método *casting* baseado na evaporação do solvente quando a solução filmogênica, formada por solventes e solutos tais quais polímeros, é dispersa e espalhada em superfície lisa, ou ainda, por meio da extrusão, embasada na moldagem por sopro em teores baixos de umidade (VILLADIEGO et al., 2005; TAPIA-BLÁCIDO;

SOBRAL; MENEGALLI, 2013; TAVASSOLI-KAFRANI; SHEKARCHIZADEH; MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016; ANDRADE et al., 2018).

Ao contrário dos filmes que cobrem os produtos alimentares após serem formados, os revestimentos ou coberturas comestíveis são formados de modo direto nos alimentos mediante a imersão do produto em uma solução líquida ou aspersão da solução líquida no produto (YOUSUF; QADRI; SRIVASTAVA, 2017).

No que diz respeito ao sachê, este difere dos filmes e revestimentos, uma vez que requer embalagem adicional para ser utilizado. Neste caso, pode-se chamar de um sistema de embalagem. São inseridos dentro das embalagens junto aos alimentos, por isso, sofrem uma pequena rejeição devido ao receio de ingestão indevida (OZDEMIR e FLOROS, 2004; OTONI et al., 2016).

De acordo com Yildirim et al. (2018) a adição de substâncias ativas diretamente no alimento não é recomendada devido à interação entre os componentes ativos e os compostos constituintes dos alimentos ou em virtude do processamento no qual o alimento é submetido. Diante desses fatos, filmes, sachês e revestimentos agem como veículos para absorver ou conceder substâncias ativas aos produtos.

Portanto, o mecanismo da embalagem ativa consiste, por um lado, na absorção de compostos responsáveis por acelerar a degradação dos alimentos como umidade, etileno, oxigênio e dióxido de carbono (VERMEIREN et al., 1999; BRAGA; PERES, 2010). Por outro lado, o sistema emissor refere-se à migração controlada de compostos tais quais antioxidantes, aromatizantes e antimicrobianos aos alimentos ou ao *headspace* da embalagem (BRAGA; PERES, 2010).

Dentre os sistemas emissores, os filmes antimicrobianos são considerados uma das principais e mais promissoras tecnologias de embalagens ativas.

2.2.1 Filmes antimicrobianos

A contaminação por microrganismos patogênicos e deteriorantes se inicia na superfície dos alimentos, desse modo, a aplicação de filmes antimicrobianos permite inibir ou reduzir o crescimento dos mesmos, garantindo, por mais tempo, a qualidade e segurança dos produtos alimentícios (GUO et al., 2017; YILDIRIM et al., 2018).

A ação antimicrobiana dos filmes é baseada em dois mecanismos. O primeiro compreende a imobilização dos compostos antimicrobianos na superfície das embalagens, por métodos químicos modificados, inibindo o crescimento microbiano, porém, impedindo a transferência destes compostos para o alimento. O segundo refere-se ao método mais usual, no qual os aditivos antimicrobianos são incorporados à matriz poliméricas e difundidos à superfície dos alimentos durante seu tempo de exposição. O esperado é que a liberação dos compostos se estenda de maneira prolongada, desta forma, a migração deve ser lenta e constante (QUINTAVALLA; VICINI, 2002; GALLOTO; GUARDA; DICASTILLO, 2015).

Caso haja uma migração rápida, o antimicrobiano será consumido ligeiramente e a concentração mínima inibitória necessária para controlar o desenvolvimento do microrganismo não será mantida por muito tempo na superfície do alimento (NERIN et al., 2016).

De acordo com Soares et al. (2012) os filmes antimicrobianos devem atender a alguns atributos: eficiência frente a um amplo espectro de microrganismos e a baixas concentrações dos compostos agregados, não ocasionar mudanças sensoriais nos produtos, obter baixo custo tanto no processo quanto aos materiais utilizados na produção e atender à legislação vigente.

Por sua vez, fatores como concentrações, estabilidade e estrutura química do composto ativo, próprio filme (tecnologia usada na sua preparação, propriedades de barreira e polaridade), interação química entre o agente antimicrobiano e o polímero, período de tempo do processo, fatores ambientais que podem interferir na migração (temperatura, umidade relativa) e

composição química dos alimentos (pH, Aw (atividade de água) e composição) devem ser levados em consideração pelo fato de que ao se adicionar compostos antimicrobianos a filmes, por menor que seja a quantidade, pode ser prontamente suficiente para modificar as propriedades dos materiais como permeabilidade a gases e a água, resistência mecânica, aspectos ópticos, térmicos, morfológicos e físicos (PINHEIRO et al., 2010; NERIN et al., 2016; KHANEGHAH; HASHEMI; LIMBO, 2018).

Como já citado anteriormente, estes filmes podem ser formados através de biopolímeros, ecologicamente corretos, substituindo os materiais sintéticos não biodegradáveis (RIBEIRO-SANTOS; ANDRADE; SANCHES-SILVA, 2017).

A escolha dos compostos antimicrobianos advém da aplicação do material ativo e dos microrganismos alvos decorrentes do produto alimentício em questão. Isso abrange algumas características dos microrganismos tais como composição da parede celular (gram-positivo, gram-negativo), exigência de oxigênio (aeróbios, anaeróbios), estágios de crescimento e células vegetativas, resistência a ácidos e temperaturas ótimas de crescimento (psicrófilos, psicrotróficos, mesófilos e termófilos) (MALHOTRA; KESHWANI; KHARKWAL, 2015).

Alguns dos agentes antimicrobianos que podem ser incorporados à matrizes poliméricas dos filmes incluem ácidos sórbico, benzoico, cítrico, benzoato de sódio; bacterioricinas nisina e pediocina; compostos naturais como os óleos essenciais e surfactantes com atividade antimicrobiana como o LAE (N^α-lauril-L-arginina etil éster monoclórohidrato) (FALGUERA et al., 2011; FAIT et al., 2012).

Pesquisas em torno de filmes antimicrobianos a base de diferentes amidos (modificados ou nativos) e incorporados com diversos tipos e concentrações de agentes antimicrobianos têm sido realizadas com o intuito de inibir inúmeros microrganismos (Tabela 1).

Tabela 1. Filmes antimicrobianos a base de diferentes amidos nativos e modificados incorporados com diferentes compostos antimicrobianos

Fonte dos amidos nativos usados como base dos filmes	Agentes antimicrobianos	Concentrações dos agentes antimicrobianos	Microrganismos alvos	Referências bibliográficas
Batata	Óleo de coco virgem	0; 3,5; 7; 14; 28; 56 e 112% em relação à concentração de amido	<i>Listeria monocytogenes</i> , <i>Escherichia coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i>	(FANGFANG et al., 2020)
Inhame	Eugenol	1, 3 e 5% em relação ao amido e plastificante	<i>Escherichia coli</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Listeria monocytogenes</i>	(CHENG et al., 2019)
Mandioca	Óleo essencial de orégano	0 a 2% em relação a solução filmogênica	<i>Escherichia coli</i> , <i>Listeria monocytogenes</i> e <i>Staphylococcus aureus</i>	(CAETANO et al., 2018)

Mandioca	Óleo essencial de laranja	0,3; 0,5 e 0,7 $\mu\text{L/g}$	<i>Listeria monocytogenes</i> e <i>Staphylococcus aureus</i>	(EVANGELHO et al., 2019)
Milho	Óleos essenciais de <i>Zataria multiflora</i> e <i>Bonium persicum</i>	1; 2,5; 5; 10; 15 e 20 mg/mL	<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Listeria monocytogenes</i> e <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	(AMINZARE et al., 2017)
Sagu	Nanopartículas de óxido de zinco (ZnO)	1, 2, 3 e 5% em relação à concentração de amido	<i>Staphylococcus aureus</i>	(NAFCHI et al., 2012)
Fonte dos amidos modificados				
	Nisina e ϵ -polilisinina	Diferentes combinações entre os dois compostos	<i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Echerichia coli</i>	(SUN et al., 2019)
Milho	LAE e natamicina	LAE (400-4000 mg/L) e natamicina (80-800 mg/L)	<i>Rhizopus stolonifer</i> , <i>Colletotrichum gloesporioides</i> , <i>Botrytis cinerea</i> e <i>Salmonella saintpaul</i>	(OCHOA et al., 2017)

2.3 LAE

O LAE é um surfactante catiônico cuja atividade antimicrobiana é atribuída aos distúrbios que este composto provoca no potencial de membrana das células dos microrganismos, além de alterações da estrutura e perda de viabilidade celular sem que haja lise celular (RODRÍGUEZ et al., 2004). Para Muriel-Galet et al. (2016), seu efeito antimicrobiano é resultado de sua estrutura química, pois é eletrostaticamente absorvido na superfície celular dos microrganismos e tem como alvo principal a membrana plasmática.

Logo, este agente antimicrobiano atua em bactérias gram-negativas, na alteração da membrana externa e citoplasmática e em bactérias gram-positivas na membrana celular e citoplasmática (RODRÍGUEZ et al., 2004). Com relação aos fungos filamentosos, não existem muitos estudos explicando a ação do LAE frente aos mesmos, no entanto, Xu et al., (2018) encontraram efeito antimicrobiano desse surfactante catiônico em relação às hifas e esporos de *Penicillium digitatum* e observaram em imagens de microscopia eletrônica de transmissão que o comportamento da ação do LAE para estes microrganismo era semelhante quanto para a bactéria *Pectobacterium carotovorum*. O LAE provocou uma superfície áspera, organelas celulares irregulares, encolhimento do protoplasto, coagulação intracitoplasmática e cavidades

vazias nas hifas e esporos de *Penicillium digitatum* e na célula da bactéria *Pectobacterium carotovorum*.

O laboratório Miret S.A (Lamirsa) na Espanha detém a patente do composto, o qual apresenta um aspecto de um pó branco, entretanto, o mesmo quando utilizado para alimentos, é encontrado no mercado em solução como Minerat[®]. Existem diversos tipos de formulação e cada uma delas é específica para um grupo de alimentos, sendo composta pelo LAE e mais um ou mais componentes. Por exemplo, o Minerat-G é composto por 90% de glicerina e 10% de LAE e é indicado para uma gama de produtos alimentícios, já o Minerat-S é constituído por uma mistura de extratos especiais, aroma, propilenoglicol, glicerina, água e LAE e também possui vasto campo de aplicação nos alimentos. Além disso, o LAE também é usado em cosméticos sob o nome de Aminat[®] como conservante em produtos como cremes, loções, condicionadores e xampus para cabelos e desodorantes (VEDEQSA, 2018).

O LAE (Figura 7) é proveniente de compostos comumente encontrados na alimentação humana, como ácido láurico, encontrado no óleo de coco (DAYRIT, 2015), arginina, aminoácido encontrado em muitos produtos alimentícios, como exemplo nozes (MARTÍNEZ et al., 2010) e etanol, sendo facilmente hidrolisado no corpo humano (ASKER; WEISS; MCCLEMENTS, 2009).

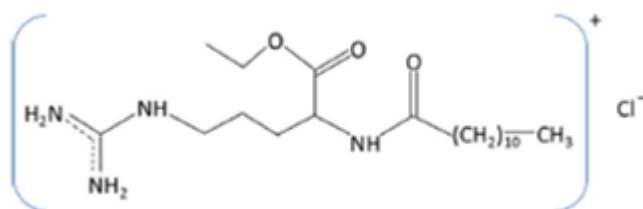


Figura 7. Estrutura do LAE.

Fonte: (NERIN et al., 2016)

Estudos do metabolismo realizados por Ruckman al. (2004), verificaram que o LAE é rapidamente hidrolisado ao aminoácido arginina através da hidrólise das funções éster etílico e amida lauroil. Em seguida, a arginina é metabolizada em ornitina e uréia e possivelmente em CO₂ pelas vias bioquímicas normais. Já o ácido láurico entra no metabolismo normal de ácidos graxos.

Logo, o LAE demonstra baixa toxicidade e aliada a sua alta atividade antimicrobiana, o tornam um poderoso agente antimicrobiano para controlar ou inibir o crescimento microbiano nos alimentos (ASKER; WEISS; MCCLEMENTS, 2009). Para ser utilizado como tal, em 2005, a FDA (*Food and Drug Administration*), transmitiu uma carta de não objeção a respeito de que este composto é geralmente reconhecido como seguro (GRAS) e deve ser usado em níveis de até 200 ppm. Já em 2007, a EFSA – *European Food Safety Authority* considerou o LAE como até então um novo conservante alimentar para ser usado em diversas matrizes alimentares (EFSA, 2007).

Embora seja um GRAS e tenha sido considerado pela EFSA um conservante alimentar, cada país possui uma legislação diferente para este agente antimicrobiano. Países membros do MERCOSUL como Brasil, Argentina, Paraguai, Uruguai e Venezuela aguardam sua aprovação desde 2009. Outros países como Estados Unidos, México, Colômbia, Chile, Canadá e Israel permitem a utilização contanto que não ultrapasse o limite máximo de 200 ppm. Além disso, há lugares que estabelecem sua própria quantidade a ser utilizada. Países da Europa, neste caso, delimita uma quantidade máxima de 160 ppm em produtos cárneos submetidos a tratamentos térmicos e Austrália e Nova Zelândia determinam a utilização de 200 ppm para a maioria dos

produtos alimentícios, exceto para os produtos derivados do pescado, os quais podem ser incorporados até 400 ppm (VEDEQSA, 2015).

A legislação não padronizada mundialmente frente à este composto, faz com que, apesar de apresentar muitas vantagens em comparação a outros compostos antimicrobianos, o LAE seja ainda pouco conhecido. Estas vantagens incluem: O LAE apresenta alta estabilidade térmica, permitindo que este seja utilizado em produtos que requerem altas temperaturas durante o processamento, bem como na incorporação de materiais para formação de embalagens ativas. Este composto também se mantém estável em uma larga faixa de pH (3 a 7), permitindo que o mesmo possa ser utilizado em uma vasta gama de matrizes alimentares (BECERRIL et al., 2013).

As características sensoriais dos produtos são preservadas, sendo esta uma propriedade importante, uma vez que, outros compostos antimicrobianos podem modificar o *flavor* dos produtos. A exemplo dos óleos essenciais (OEs), os quais para serem utilizados em alimentos devem ser compatíveis com o sabor do produto final. Por outro lado, o LAE pode ser incorporado a qualquer matriz alimentar (BECERRIL et al., 2013).

O potencial antimicrobiano frente à uma gama de microrganismos incluindo bactérias gram-positivas, gram-negativas, fungos filamentosos e leveduras demonstra outra vantagem do LAE sobre nisina e pediocina, por exemplo. Estas últimas, por serem bacterioricinas, apresentam efeito antimicrobiano somente contra bactérias gram-positivas (HERNANDEZ; CARDELL; ZARATE, 2005; NERIN et al., 2016).

Como já mencionado, o LAE é derivado de compostos presentes na dieta humana, além de ser rapidamente hidrolisado. Posto isto, o próprio pode substituir outros conservantes, tais como o nitrito, cujo uso é limitado em virtude da possível conversão do nitrato em nitrito por bactérias, que pode vir a reagir com aminas primárias e secundárias, ocasionando, assim, nitrosaminas carcinogênicas, sendo maléfica à saúde do consumidor (JANSEN et al., 2018).

Por outro lado, também podem ser citados algumas desvantagens como possibilidade de redução do potencial antimicrobiano ao reagir com componentes aniônicos presentes nos alimentos; percepção de amargor, caso esteja em alta concentração ao reagir com biopolímeros aniônicos presentes na boca. Estas circunstâncias podem acarretar em transformações nas funções do composto, motivadas pelas interações com outras moléculas presentes no sistema (ASKER; WEISS; MCCLEMENTS, 2011).

Ademais, apesar de ser um agente antimicrobiano ainda pouco falado, estudos têm demonstrado seu potencial antimicrobiano *in vitro*, *in vivo* e adicionado à embalagens ativas.

Al-Nemr et al. (2016) estudaram o potencial antimicrobiano do LAE *in vitro*, individualmente e em combinação com a nisina, contra as bactérias: *Escherichia coli* e as bactérias formadoras de esporos *Bacillus subtilis* e *Clostridium sporogenes*. Enquanto *E. coli* foi inibida completamente a 600 ppm de LAE, as bactérias esporuladas tiveram sua ação reduzida com valor mais alto do antimicrobiano (1000 ppm). Foi observado ainda, neste estudo, o efeito sinérgico da nisina com LAE, numa combinação de 1:3 p/p, potencializando a ação microbiana contra os microrganismos estudados.

Em estudo semelhante, Becerril et al. (2013), estudaram a concentração mínima inibitória (CMI) e concentração mínima bactericida (CMB) do LAE frente aos microrganismos: *Escherichia coli*, *Listeria innocua*, *Salmonella enterica*, *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* e encontraram valores da CMI em 25 ppm para *Escherichia coli*, *Listeria innocua* e *Salmonella enterica*, 12,5 ppm para *Staphylococcus aureus* e 100 ppm para *Pseudomonas aeruginosa*. Além desse efeito inibitório, os autores constataram que o LAE exibiu concentração bactericida igual a inibitória para todos os microrganismos estudados, exceto para *Staphylococcus aureus*, cujo CMB foi de 50 ppm.

Já *in vivo*, Kozak et al. (2018) avaliaram o poder listericida do LAE no leite integral propositalmente contaminado com *Listeria monocytogenes* e constataram que não houve

eficiência antimicrobiana a 100, 200 e 400 ppm, durante 21 dias a 7°C, entretanto, a 800 ppm o LAE conseguiu exibir uma redução significativa dos níveis de *L.monocytogenes*. Além do LAE, foram testados outros agentes antimicrobianos, a saber: ácido caprílico, caprilato de sódio e ϵ -polilisinina, dos quais apresentaram efeito sobre a *Listeria* em concentrações de 3200 ppm, 3200 ppm e 100-400 ppm, respectivamente. O único efeito sinérgico observado foi da combinação caprilato de sódio e ϵ -polilisinina.

Por sua vez, Nübling et al. (2017), utilizaram o LAE com o objetivo de reduzir a contagem das bactérias patogênicas *Escherichia coli* O157:H7 e *Listeria monocytogenes* no alface e ficou constatado que o LAE conseguiu, de fato, diminuir a contagem destas bactérias nesta hortaliça.

No que tange as embalagens ativas incorporadas com LAE, Apicella et al. (2018), produziram filmes de BoPET poli(tereftalato de etileno) de orientação biaxial, com uma camada de revestimento a base de PLA poli(ácido láctico) e LAE em pó a diferentes concentrações (0, 5, 10 e 20% p/p). Análises antimicrobianas *in vitro* dos filmes contra a bactéria *Escherichia coli* foram avaliadas e os autores concluíram que os filmes que continham acima de 5% de LAE, diminuíram viavelmente a contagem da bactéria gram-negativa, enquanto que os filmes que continham 20% de LAE inibiram totalmente o crescimento.

Embalagem a base de ácido γ -poliglutâmico inserida de LAE na proporção 1:1 e 1:0,5, respectivamente foi avaliada por Gamarra-Montes et al. (2017) contra as bactérias gram-negativas *Salmonella enterica* e *Escherichia coli* e bactérias gram-positivas *Listeria monocytogenes* e *Staphylococcus aureus* através do método do meio líquido em função do tempo. Foi observado pelos autores que houve uma redução do crescimento após 24h de ensaio para as bactérias gram-positivas. Para as bactérias gram-negativas também houve diminuição do crescimento, porém em um tempo maior do que quanto para as bactérias gram-positivas, comprovando uma maior resistência das bactérias gram-negativas ao efeito antimicrobiano do LAE.

Todavia, Haghghi et al. (2019) encontraram em seu trabalho, menor resistência das bactérias gram-negativas pela aplicação dos filmes produzidos a base de quitosana, gelatina, blenda e laminação destes polímeros contendo 0,1% de LAE (v/v). Foi realizado com estes filmes análises antimicrobianas *in vitro* em relação as bactérias *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium* e *Campylobacter jejuni*. Ficou constatado que os filmes contendo LAE apresentaram atividade antimicrobiana e além disso, os filmes foram mais eficientes frente à bactéria gram-negativa *Campylobacter jejuni*.

Percebe-se que o LAE apresenta amplo espectro antimicrobiano em diferentes complexos, contudo, por ser um surfactante catiônico, as propriedades antimicrobianas desse agente podem ser afetadas entre a interação do mesmo e as outras moléculas presentes no sistema (ASKER; WEISS; MCCLEMENTS, 2011).

2.3 Interação entre polímero e surfactante

Surfactantes ou tensoativos podem ser definidos como substâncias orgânicas anfipáticas as quais contêm em sua molécula uma parte polar e outra apolar. A parte apolar, também conhecida como cauda é composta por uma ou duas cadeias carbônicas, fluorocarbônicas ou siloxânicas. Ao passo que a parte polar, ou cabeça, pode possuir grupos iônicos (cátions ou ânions), não iônicos (não dissociam ou ionizam em solução aquosa) ou anfóteros ou zwitteriônicos (que se comportam como ácido ou base decorrente do pH do meio). Deste modo, os surfactantes são classificados conforme o grupo existente na porção polar em aniônicos, catiônicos, não iônicos ou anfotéricos (Figura 8) (DALTIM, 2011; FELIPE; DIAS, 2017).

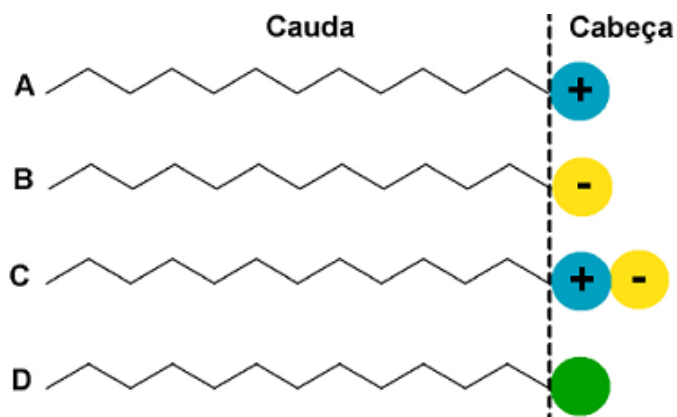


Figura 8. Reprodução ilustrada dos surfactantes catiônicos (A), aniônicos (B), anfóteros (C) e não iônicos (D).

Fonte: (FELIPE; DIAS, 2017)

Quando os surfactantes estão em solução aquosa, eles têm como característica aderir em interfaces, e com isso reduzem a tensão superficial. A medida em que aumenta a concentração do surfactante, esta tensão superficial diminui até que o surfactante não consiga entrar mais na interface, produzindo assim, micelas na superfície (NASCIMENTO, 2018).

Além disso, também quando em solução aquosa, a parte hidrofílica tende a se concentrar no solvente polar, enquanto a parte hidrofóbica tende a se localizar em regiões mais apolares, e esse efeito recebe o nome de efeito hidrofóbico. Nesta mesma situação, caso a concentração do surfactante seja baixa (Figura 9 (a)), as moléculas estarão presentes na interface água-ar. Por outro lado, em concentrações mais elevadas (Figura 7(b)), as moléculas de surfactante começam a se auto-organizar em agregados devido às interações hidrofóbicas atrativas entre as cadeias de hidrocarboneto e formam micelas (OSELIERO FILHO, 2013).

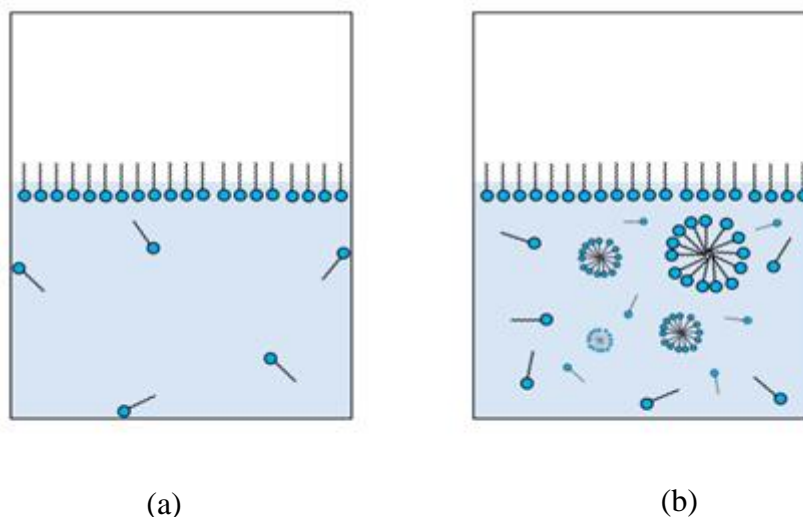


Figura 9. Moléculas de surfactante em baixa concentração (a), tendendo a se concentrarem nas interfaces água-ar. Moléculas de surfactante em alta concentração (b), tendendo a formar micelas.

Fonte: (OSELIERO FILHO, 2013)

A formação de micelas ocorre acima da concentração micelar crítica (CMC) e possui ampla aplicação tecnológica, tais como liberação de compostos, detergência, extração analítica, catálise, auxílio na formulação de alimentos e cosméticos (JAVADIAN; KAKEMAM, 2017).

Outra aplicação abrangendo surfactantes implica na adoção da mistura com polímeros. São utilizados pela indústria, por exemplo, na elaboração de xampus e condicionadores e também na fabricação de pomadas. Na ocasião em que estão juntos, os polímeros e surfactantes podem interagir entre si e conseqüentemente promover alterações significativas no sistema em que se encontram. No entanto, espera-se compreender o comportamento de cada um separadamente para então julgar a mistura dos dois (ANTONIO, 2011).

Segundo Piculell e Lindman (1992) em um sistema envolvendo polímeros pode haver dois tipos de separação de fases, que podem ser segregativa ou associativa. A fase segregativa ocorre quando há repulsão entre os polímeros ou ainda quando ambos não possuem afinidade com o solvente, permanecendo em cada fase um polímero. Já a fase associativa decorre por ora com os polímeros se concentrando em uma fase e o solvente em outra (PICULELL; LINDMAN, 1992).

Ao misturar polímero e surfactante, é importante primeiramente conhecer as propriedades interfaciais do polímero/surfactante tais como a conformação e rigidez dos polímeros/surfactantes, o tipo de surfactante desde sua carga até o equilíbrio hidrofílico-lipofílico, a condição da interface, sendo água-ar ou água-óleo, pH, força iônica e temperatura do sistema. Posteriormente, a interação que pode ser obtida entre polímero-surfactante predispõem a partir de três variáveis: densidade de carga das cadeias, hidrofobicidade e caráter iônico do surfactante e nas interações entre as cadeias ou micelas de surfactantes. Finalmente, a formação de complexos entre polímeros/surfactantes geralmente ocorre através de (GUZMÁN et al., 2016):

- Interações eletrostáticas através da cabeça do surfactante junto à cadeia do polímero;
- Interações hidrofóbicas entre a cauda do surfactante e a cadeia hidrofóbica do polímero;
- Interações envolvendo polímeros e agregados do tipo micelar do surfactante que podem levar a diminuir tanto a repulsão das cabeças das micelas, quanto a interação da região hidrofóbica das micelas com a água.

Em sistemas em que há forte interação entre polímeros e surfactantes, os polímeros podem agir como um sítio de nucleação, permitindo que o surfactante se agregue na cadeia do polímero em concentrações abaixo da CMC. A concentração para o surfactante formar micelas no sítio de nucleação do polímero é denominada concentração crítica de agregação (CAC) e quase não depende de fatores como concentração do polímero e sua massa molar. As moléculas de surfactante então se agregam no polímero em forma de micelas ligadas e cada cadeia de polímero é responsável por ligar várias micelas, formando então uma espécie de “colar de pérolas”. Com o aumento da concentração do surfactante, acima da CAC, as cadeias poliméricas ficam saturadas e começam a formar micelas surfactantes convencionais na solução (não ligadas ao polímero) (WESLEY et al., 2002).

Deve se levar em consideração também que as interações entre polímero e surfactante podem refletir e muito na aplicação do sistema. Por exemplo, em filmes antimicrobianos, a interação pode interferir na liberação do composto ou o surfactante pode interagir com compostos presentes em alimentos. Neste contexto, pode se afirmar que os polímeros ionizáveis se associam com surfactantes de cargas opostas através de interação eletrostática. Ao contrário, polímeros e surfactantes de mesma carga se repelem, no entanto, também podem se associarem mediante interações hidrofóbicas. Já a interação entre polímeros carregados e surfactantes não iônicos é dita fraca, mas também pode haver associação por meio da ligação de hidrogênio ou interação hidrofóbica (SHARMA et al., 2011).

No caso do LAE, como é um surfactante catiônico, sua atividade antimicrobiana pode ser influenciada devido a interação com outros componentes de uma formulação. Visto isso,

Bonnaud; Weiss; McClements, (2010) estudaram a interação entre o LAE e biopolímeros de cargas diferentes: aniônicos (pectina, alginato, carragena e xantana), catiônico (quitosana) e não iônico (dextrana) e chegaram a conclusão que não houve complexação entre o LAE e os biopolímeros catiônicos ou não iônicos. Porém, forte interação foi observada entre o LAE com os biopolímeros aniônicos. Além do mais, foi observado que a quantidade de surfactante ligado, bem como a solubilidade dos agregados formados dependeram do tipo de biopolímero.

Já Asker; Weiss; McClements, (2009) avaliaram possível interação entre o LAE e a pectina e constataram que realmente ocorreu interação entre ambos a qual foi atribuída à atração eletrostática do surfactante catiônico com grupos aniônicos da pectina. Ainda segundo os autores, em concentrações consideradas baixas de surfactante, os complexos LAE-pectina foram pequenos, mas em compensação, em concentrações altas de surfactantes, obteve-se complexos considerados grandes. Por fim, os autores atentaram-se que essa forte interação pode impactar nos atributos sensoriais ou na capacidade antimicrobiana do LAE.

Tendo em vista que os amidos podem ser modificados e dependendo da modificação podem se tornar catiônicos e aniônicos dando características distintas aos mesmos e que não se tem encontrado estudos incorporando LAE em filmes a base de amidos modificados assim como estudos quanto as alterações nas características dos materiais devido a interação entre os polímeros de diferentes cargas e o surfactante, buscou-se com isto, neste trabalho, elucidar parte do desconhecido.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Desenvolver e comparar filmes antimicrobianos a base de amidos modificados e não modificados incorporados com o surfactante catiônico LAE (N^α-lauril-l-arginina etil éster monohidrato).

3.2 Objetivos específicos

- Estudar as propriedades de amidos modificados (catiônico e aniônicos) e nativo (não iônico) quanto ao teor de amilose e amilopectina, umidade, morfologia dos grânulos, propriedades de pasta e estrutura química;
- Produzir filmes à base de amidos modificados (catiônico e aniônicos) e nativo (não iônico) e ativá-los com a incorporação do surfactante catiônico LAE;
- Avaliar o efeito do LAE nos filmes à base de amidos modificados e nativo quanto à espessura, teor de solubilidade e inchamento, taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA), propriedades mecânicas e antimicrobianas, estrutura química (FT-IR), superfície (MEV) e propriedades ópticas (L*a*b* e opacidade).

4 MATERIAL E MÉTODOS

As análises foram realizadas no Laboratório Agroindustrial de Embalagem e Tecnologia (LAETec), Laboratório de Materiais Poliméricos (LMPol), Laboratório de Microscopia e Preparação de Amostras Metalográficas e Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LMME) situados na Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda – UFF e Embrapa Agroindústria de Alimentos – Rio de Janeiro, RJ.

4.1 Materiais

- Amido solúvel (batata) PA não iônico (Alphatec, Brasil);
- Amido modificado catiônico (milho) FOXHEAD® 5804 (DS = 0,036 mol/mol) - fornecido pela Ingredion, Brasil;
- Amidos modificados aniônicos (mandioca) Superior 3050 (DS = 0,040 mol/mol) e Horizonte HC 50 (DS = 0,012 mol/mol) – fornecidos pela Horizonte Amidos, Brasil;
- Glicerol PA (99,5%) (VETEC, Brasil);
- LAE – Mirenat G (10% de LAE e 90% de glicerol) (VEDEQSA, Espanha) – fornecido pela Dynatech Indústrias Químicas LTDA;
- Meios de cultura Mueller Hinton (Kasvi, Itália) e peptona caseína (Himedia, Índia);
- Amilose (70%) (Sigma-Aldrich, Alemanha);
- Álcool etílico absoluto 99,5% PA (CRQ, Brasil)

4.2 Caracterização dos amidos

4.2.1 Teor de amilose aparente

O conteúdo de amilose dos quatro amidos estudados (amido não iônico, catiônico e os dois aniônicos) foi determinado por método colorimétrico, segundo Martínez; Cuevas, (1989) e Zavareze et al. (2009), com adaptações. Para produção da curva analítica, 40 mg de amilose pura foi pesada em tubo de ensaio e acrescida de 1 mL de álcool etílico 96% GL e 9 mL de solução de NaOH 1 M e então submetida a aquecimento em banho-maria a 97 ± 2 °C durante 10 min. Posteriormente, a solução foi resfriada durante 30 min em temperatura ambiente, transferida para balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado com água destilada. Alíquotas de 1, 2, 3, 4 e 5 mL foram retirados desse balão e transferidas para outro balão volumétrico de 100 mL e acrescidos de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mL de ácido acético 1 M e de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2 mL de iodo 2% (p/v), respectivamente, o volume foi novamente completado com água destilada. A leitura da absorbância foi realizada a 610 nm em espectrofotômetro (Spectrum – SP1105-UV-VIS, China).

Em relação aos amidos testados neste estudo, o procedimento foi semelhante a construção da curva analítica, exceto algumas alterações. Amostras de 100 mg de cada amido foram colocadas em tubos de ensaio e então submetidas ao mesmo processo da curva analítica. Após o resfriamento das soluções, alíquotas de 5 mL foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL e acrescidas de 1 mL de ácido acético 1 M e 2 mL de solução de iodo 2% (p/v), sendo também o volume completado com água destilada. Leitura de absorbância foi realizada no mesmo número de onda usado para a curva analítica.

4.2.2 Teor de umidade

O teor de umidade dos amidos (Equação 1) foi encontrado por método gravimétrico para produtos amiláceos, de acordo com Instituto Adolfo Lutz (2008). Cadinhos de porcelana foram levados à estufa a 130 °C por 30 min, resfriados em dessecador até atingir temperatura ambiente e pesados. Posteriormente, 2 g de amido foram inseridos nestes cadinhos, levados a estufa a 130 °C e após 1 hora, estas amostras foram deixadas em dessecador até atingir temperatura ambiente para então serem novamente pesadas. A análise foi realizada em triplicata.

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \left(\frac{M_{\text{inicial}} - M_{\text{final}}}{M_{\text{inicial}}} \right) * 100 \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

M_{inicial} = Massa inicial da amostra antes de 1 h

M_{final} = Massa final da amostra após 1 h

4.2.3 Microscopia óptica dos grânulos

A observação do comportamento dos grânulos, em água, em relação a temperatura seguiu a metodologia de Chen et al. (2007), com modificações. 0,5% de amido (m/v) foi aquecido em água e a mistura foi mantida sob agitação em agitador magnético (Labtec, Brasil) com agitação constante (400 rpm). Para evitar a evaporação da água, os béqueres foram fechados com papel alumínio, entretanto, um pequeno furo foi feito com o intuito de inserir o termômetro de mercúrio e controlar a temperatura.

Alíquotas de 1,5 mL foram retiradas da solução com auxílio de uma pipeta pasteur a medida em que a mesma atingisse as temperaturas de 40, 50, 60, 70, 80 e 90 °C e transferidas para tubos de eppendorfs. Adiante, a suspensão de amido de cada temperatura (uma gota) foi selada em lâminas de vidro e cada amostra foi fotografada através de um microscópio óptico (Olympus SC30, Japão) sob luz normal com aumento de 100x. O software usado para avaliar as imagens foi o ImageJ®.

4.2.4 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta dos amidos foram analisadas através de um *Rapid Visco Analyzer* (RVA), modelo série 4 (Newport Scientific PTY Ltd, Warriewood, Austrália), de acordo com Dias-Martins et al. (2019). Cerca de 3 g de amostras dos amidos tiveram a umidade ajustada para 14% de umidade e foram adicionados a 25 g de água destilada, tendo aproximadamente como concentração final de amido: 10,4% do amido não iônico e aniônicos e 10,5% do amido catiônico. O perfil de temperatura abrangeu de início manter uma mistura da amostra girando a 160 rpm durante 2 min a 25 °C, aquecimento a 95 °C por 3 min e logo em seguida resfriamento a 25 °C, seguindo de um tempo total de 20 min. As etapas de aquecimento e resfriamento ocorreram com gradientes de temperatura de 6 °C/min. Os parâmetros obtidos foram: temperatura de pasta (°C), viscosidade máxima, mínima, final, *breakdown*, *setback* (cP) e tempo de pico (min).

4.2.5 Análise de estrutura química (FT-IR)

As estruturas químicas dos amidos foram analisadas diante de um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho, modelo FT-IR-4700 (Jasco Corporation), em modo de transmitância, com uma resolução de 4 cm⁻¹, 32 varreduras e número de onda de 400-4000 cm⁻¹. O bromato de potássio (KBr) (Pike Technologies, Estados Unidos) foi previamente seco em estufa a 105°C durante 2 horas e inserido em dessecador até atingir temperatura ambiente. Logo

após, o próprio foi macerado com as amostras de amido para formação de pastilhas a serem lidas no espectro. A análise do LAE procedeu de forma semelhante sendo misturado ao KBr uma pequena gota do surfactante, colhida através de pipeta pasteur, para formação de pastilha. Os parâmetros de análise foram os mesmos.

4.3 Produção e caracterização dos filmes

4.3.1 Elaboração dos filmes

Os filmes foram produzidos pelo método *casting* de acordo com Luchese et al. (2018), com modificações. 4 g de amido foram adicionados em água, acrescidos do glicerol (30 m/m) e o volume completado com água (100 mL de solução). O aquecimento e a agitação no agitador magnético (Labtec, Brasil) durou 35 min a fim de certificar a completa gelatinização do amido. Para os amidos catiônico e os dois aniônicos, a temperatura de gelatinização usada foi de 80 °C e a velocidade de agitação foi de 1200 e 800 rpm, respectivamente. Em relação ao amido não iônico a temperatura de aquecimento utilizada foi de 90 °C e a velocidade de agitação foi de 1200 rpm. Após os 35 min as soluções filmogênicas foram novamente submetidas a agitação, sem aquecimento, até atingir temperatura de 50 °C. Por fim, aproximadamente 0,3 g/cm² desta solução foi adicionada em placas de acrílico ($\varnothing = 8,5$ cm) e expostas a secagem em temperatura ambiente (25 ± 2 °C) por cerca de 48 horas.

Para a incorporação do LAE, houve correção da adição de glicerol para obtenção da concentração final equivalente, sendo adicionado apenas 0,75 g. O processo de elaboração dos filmes foi o mesmo sem LAE, sendo que no momento no qual a solução filmogênica atingiu temperatura de 50 °C, o LAE foi acrescentado em uma concentração de 0,05% (devido à testes preliminares) em relação à solução filmogênica, e agitado com um bastão de vidro. As soluções filmogênicas foram também submetidas a secagem em temperatura ambiente (25 ± 2 °C), contudo, o processo de secagem demorou aproximadamente 72 horas.

4.4 Caracterização dos filmes

4.4.1 Análise de estrutura química dos filmes (FT-IR/ATR)

Para analisar as estruturas químicas dos materiais foi utilizado um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho sob *attenuated total reflectance* ATR, modelo FT/IR-4700 (Jasco Corporation, Japão), em transmitância, número de onda de 400-4000 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras (SILVA et al., 2019).

4.4.2 Superfície – Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

As análises de superfície dos materiais foram realizadas através do Microscópio Eletrônico de Varredura (Carl Zeiss, modelo EVO MA 10), de acordo com Gonçalves et al. (2019a). Amostras de aproximadamente (0,5 x 0,7 cm) foram fixadas em um suporte específico (*stub*). Por serem amostras com baixa condutividade elétrica, as mesmas foram revestidas com ouro (metalizador EMITEC K550X) com corrente de 25 mA/2min. A observação através de microscopia eletrônica de varredura foi realizada em baixo vácuo com tensão de aceleração de 5 kV, corrente de filamento de 480 A e ampliações de 1000x. Foi observada tanto a superfície quanto o corte transversal das amostras.

4.4.3 Espessura

A espessura (mm) dos filmes foi obtida pela média dos valores encontrados, tomando como base 5 pontos distintos de cada amostra, com auxílio de um micrômetro digital 0-25 mm (Digimess Instrumentos de Precisão Ltda., Brasil).

4.4.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram avaliadas de acordo com a norma ASTM D 882-12 (2012) para filmes finos, com espessura menor que 1 mm, empregando um texturômetro TA.XT plus (Stable Micro Systems, Haslemere, Inglaterra), com modificações. Os filmes foram acondicionados a 23 ± 2 °C e $50 \pm 10\%$ de UR (umidade relativa) e ao menos 6 corpos-de-prova contendo 5 cm de comprimento e 2,5 cm de largura foram fixados nas garras com separação inicial de 25 mm em texturômetro operado com célula de carga de 30 kg, força de 0,049 N e velocidade de 1 mm/s. Os resultados foram analisados com auxílio do programa *Exponent Texture TEE32 (Stable Micro Systems)*.

Foram determinados os seguintes parâmetros: resistência à tração (Equação 2), módulo de elasticidade (*Young*) – encontrado a partir da região linear da curva tensão vs deformação, expressando a rigidez e alongamento na ruptura (Equação 3):

$$\text{Resistência à tração (MPa)} = \left(\frac{F}{A}\right) \quad \text{Equação 2}$$

Em que: F = Força máxima (N)

A = Área de seção transversal original da amostra (mm²)

$$\text{Alongamento na ruptura (\%)} = \left(\frac{L}{Ci}\right) * 100 \quad \text{Equação 3}$$

Em que: L = Deformação no momento da ruptura (mm)

Ci = Comprimento inicial da amostra (mm)

4.4.5 Índice de intumescimento

O teor de inchamento dos filmes foi investigado através de método gravimétrico (Equação 4) segundo a metodologia de Basiak; Lenart; Debeaufort (2018). Amostras de tamanho 2x2 foram extraídas dos filmes, pesados e imersos em água destilada (50 mL) por 2 min, a temperatura ambiente. As amostras foram então retiradas do contato com a água, secas em filtros de papel com o propósito de remover a umidade excessiva e pesadas. A quantidade de água adsorvida pelos filmes foi calculada em porcentagem (%):

$$\text{Índice de intumescimento (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \quad \text{Equação 4}$$

Em que: m₁ = Fragmentos dos filmes antes de serem imersos na água

m₂ = Fragmentos dos filmes retirados após imersão em água

4.4.6 Solubilidade

A solubilidade dos filmes foi avaliada através de análise gravimétrica de acordo com Nakashima; Chevalier; Cortez-Vega (2016). Amostras dos filmes foram cortadas em quadrados de 2 cm. A matéria seca inicial (m₁) foi pesada após secagem em estufa durante 24 h a 105°C. Posteriormente, os quadrados foram imersos em erlenmeyers contendo 50 mL de água destilada

e submetidos a agitação constante, com velocidade de 150 rpm, em shaker (Nova técnica NT145, Brasil), por 24 h a temperatura ambiente. Finalmente, as amostras foram removidas e novamente foram inseridas na estufa ao longo de 24 h, em 105 °C a fim de determinar a matéria seca que não se dissolveu (m_2). A solubilidade final foi expressa em porcentagem (%) (Equação 5):

$$\text{Solubilidade em água (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

4.4.7 Taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA)

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água foi determinada por método gravimétrico, de acordo com Gonçalves (2016). Amostras dos filmes foram fixadas em cápsulas contendo 4 g de CaCl_2 (cloreto de cálcio anidro), acondicionados em dessecador contendo solução saturada de NaCl a 75% de umidade relativa e em temperatura ambiente. A partir dos dados do ganho do peso e com o tempo foi possível obter o gráfico de peso ganho (g) vs tempo de ensaio (dias). Através do coeficiente angular da parte linear foi possível obter o TPVA (Equação 6):

$$TPVA = \frac{G}{t \cdot A} \quad \text{Equação 6}$$

Em que: TPVA = Taxa de permeabilidade ao vapor d'água (g de água . m^{-2} . dia^{-1})
 G/t = Coeficiente angular da reta (g de água . dia^{-1})
 A = Área de permeação do corpo de prova (m^2)

4.4.8 Propriedades ópticas

a) Cor

A avaliação de cor dos materiais foi realizada com o auxílio de um colorímetro Minolta CM-5-ID através dos parâmetros L^* a^* b^* (Figura 10), conhecido como CIELAB utilizando D65 (iluminante) e 10° (ângulo de observação), em transmitância. Sendo que o L^* refere-se à luminosidade do material e varia de 0 = preto a 100 = branco, o chroma a^* indica o eixo verde-vermelho ($-a^*$ = verde, $+a^*$ = vermelho) e o chroma b^* o eixo azul-amarelo ($-b^*$ = azul, $+b^*$ = amarelo) (KONIKA MINOLTA, 2019). Três pontos de cada filme foram analisados em triplicata.

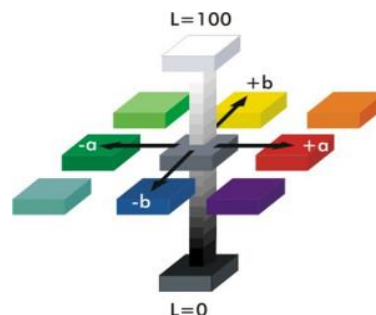


Figura 10. Sistema de coordenadas $L^*a^*b^*$
 Fonte: Corisectelmo, 2011

b) Opacidade

A opacidade dos materiais foi avaliada através do método de teste padrão para transparência de filmes plásticos (ASTM D 1746-15, 2015). Três pontos dos filmes foram alocados no colorímetro Minolta CM-5-ID e medidos em absorbância em um número de onda de 560 nm em triplicata.

4.4.9 Propriedades antimicrobianas

As análises antimicrobianas dos materiais poliméricos foram realizadas através do método de difusão em ágar (ANVISA, 2008).

A concentração bacteriana usada foi de 1×10^8 células/mL, padronizando através da comparação visual referente a turvação correspondente a 0,5 da escala McFarland e a concentração de fungos utilizada também foi de 1×10^8 esporos/mL e padronizada por meio da contagem de esporos em câmara de Neubauer.

Sobre o ágar (Mueller Hinton) impregnado com os microrganismos alvos (bactéria gram-positiva *Staphylococcus aureus*, gram-negativa *Escherichia coli* e fungo *Penicillium* sp.) foram dispostos fragmentos circulares ($\emptyset = 6$ mm) retirados dos filmes e a atividade antimicrobiana verificada pela formação de halos de inibição e/ou redução da densidade microbiana.

4.4.10 Análises estatísticas

Os tratamentos foram dispostos segundo um delineamento inteiramente casualizado (DIC). Foi realizada uma análise de variância (ANOVA) e posteriormente teste de média (Tukey) a nível de 5% de significância. O programa estatístico utilizado foi o SISVAR[®].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do amido

5.1.1 Teor de amilose e umidade

A amilose é um importante componente do amido na produção de filmes pois a sua estrutura linear favorece a formação de ligações de hidrogênio entre hidroxilas de cadeias poliméricas adjacentes em comparação com a amilopectina a qual possui cadeias ramificadas em sua estrutura e dificulta a interação entre os mesmos. Por consequência, a interação entre os polímeros aumentada favorece a formação de pastas opacas e filmes mais resistentes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Pode ocorrer formação de complexos entre as moléculas de amilose e o iodo, tendo como resultado um complexo de cor azul, sendo que a intensidade de cor é associada a posição do iodo nas cadeias lineares da amilose, ou seja, a cor fica mais intensa quando a molécula de iodo é melhor encaixada na cadeias de amilose (LOUREIRO et al., 2019).

Assim, para determinar tanto o teor de amilose quanto de amilopectina dos amidos, construiu-se primeiramente uma curva analítica para amilose (Figura 11). Foi realizado um ajuste linear em função das absorvâncias encontradas a 610 nm vs concentração de amilose (4, 8, 12, 16 e 20 $\mu\text{g/mL}$).

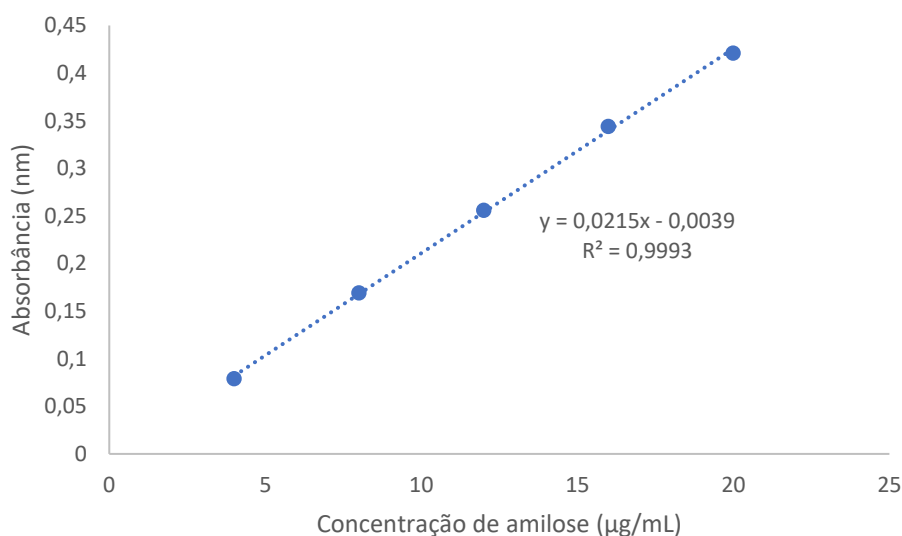


Figura 11. Curva analítica para obtenção dos teores de amilose

Fonte: Autor próprio

A equação da reta ajustada foi de $y = 0,0215x - 0,039$ e o coeficiente de correlação linear $R^2 = 0,9993$, sendo o eixo das ordenadas representado por y que representa a absorvância e o eixo das abscissas representado por x que mostra o conteúdo de amilose. Sendo assim, substituindo os valores de absorvâncias encontrados referentes aos quatro amidos, pode-se definir o teor de amilose e consequentemente o teor de amilopectina através do desconto da proporção (Tabela 2). Já a umidade refere-se ao teor de umidade (%) nos amidos e seus valores se encontram também presentes na Tabela 2.

Tabela 2. Valores (%) dos teores de amilose, amilopectina e umidade dos amidos não iônico (AN), catiônico (AC) e aniônicos HC 50 (AAhc) e Superion 3050 (AAs)

Amido	Amilose (%)	Amilopectina (%)	Umidade (%)
AN	20,88	79,12	12,26 ± 0,04 ^a
AC	30,62	69,38	11,54 ± 0,40 ^a
AAhc	30,56	69,44	11,80 ± 0,15 ^a
AAs	23,14	76,86	11,80 ± 0,08 ^a

*Letras iguais, na mesma coluna, para a umidade, não diferem entre si pelo Teste de Tukey a nível de significância de 5%.

O amido não iônico (AN), empregado neste estudo, é derivado da batata e não passa por processos de modificação, mas sim, por um processo de purificação, no qual se utiliza água fervendo e se faz refluxo com água gelada abaixo de 10°C, de acordo com seu fabricante. Visto isso, foi encontrado para o mesmo um teor de 20,88% de amilose. Domene-López et al. (2019) relataram em seu estudo um teor de 20,5% de amilose para o amido de batata, valor muito próximo ao encontrado neste trabalho. Os autores também acrescentaram que o teor de amilose pode apresentar certa discrepância na literatura devido à fonte botânica exata de cada amido e os métodos para quantificá-los. Já Bandeira & Marques (2015) depararam com um teor de amilose de 21,85% para amido solúvel PA comercial, do mesmo perfil o qual foi utilizado neste trabalho, com diferença apenas na marca. O valor também foi próximo ao encontrado.

Apesar de ter sido baixo o conteúdo de amilose do amido não iônico referente aos outros, este valor é considerado normal e típico de amidos nativos. O “normal” varia em um teor de 20-40% de amilose. Portanto, os quatro amidos são classificados como tal. Ao passo que se o amido contivesse um teor de amilose abaixo de 15%, o próprio seria classificado como amido ceroso e acima de 40%, o teor de amilose seria considerado alto (TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

Referindo-se aos amidos catiônico (AC) e aniônicos, segundo seus fabricantes, são modificados a partir da esterificação do amido de milho e oxidação da mandioca com hipoclorito de sódio e/ou peróxido de hidrogênio, respectivamente. A principal diferença entre os amidos aniônicos está associada ao teor de carboxila. O amido aniônico HC 50 (AAhc) possui 0,3% e o amido aniônico Superion 3050 (AAs) 1% de COOH (m/m) e apresentaram teor de 30,56 e 23,14% de amilose, nesta ordem. De acordo com Sukhija; Singh; Riar (2017) o teor de amilose dos amidos oxidados diminui a medida em que se aumenta a concentração do oxidante, o que pode ter contribuído para a notável diferença da amilose entre ambos. No entanto, neste trabalho, não é possível afirmar que a modificação reduziu o conteúdo de amilose do amido aniônico em relação ao amido nativo, pois a procedência da fonte botânica do amido de mandioca é desconhecida. Todavia, na teoria, os conteúdos de amilose variam ao se comparar os amidos nativos e modificados.

Lopez-Silva et al. (2019) observaram que a modificação de três amidos de milho com diferentes teores de amilose alteraram o conteúdo da amilose. Esta alteração foi atribuída à esterificação dos amidos que ocorreu principalmente nas cadeias de amilose e aos tratamentos os quais os amidos foram submetidos. Wang e Wang (2003) frisaram que realmente a amilose é mais susceptível a oxidação. Pereira (2014) também observou que a oxidação com peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio alterou os teores de amilose, reduzindo-os, visto que o conteúdo para o amido de milho nativo encontrado foi de 26,32% e os modificados variaram de 17 a 22%.

Como a modificação ocorre principalmente nas cadeias de amilose, isto pode justificar o fato dos amidos aniônicos terem valores de amilose diferentes. O iodo pode ter tido um pior encaixe nas moléculas de amilose que foram mais suscetíveis a modificação, ocasionando uma cor menos intensa e consequentemente menor teor de amilose.

No que se refere ao teor de umidade dos amidos, os mesmos não manifestaram diferença entre si ($p>0,05$) (Tabela 2). Oluwasina et al. (2019) comparou teores de umidade de amido nativo e oxidado de mandioca com o propósito de obtenção de filmes a base destes polímeros. Segundo os autores, o teor de umidade do amido oxidado (11,12%) foi menor que o de amido nativo (12,38%), citando que o menor conteúdo de umidade em amidos oxidados ajudaria na preservação da deterioração dos bioplásticos, pois conseguiria fornecer menos umidade aos microrganismos. Contudo, a diferença foi considerada baixa e torna-se, portanto, difícil afirmar que no caso da umidade a modificação influencia diretamente a umidade dos amidos.

5.1.2 Microscopia dos grânulos

Os grânulos dos amidos dispersos em água apresentaram comportamentos distintos em função da temperatura como verificado na Figura 12 e 13. Foi observado que os grânulos de AN obtiveram um aumento visível de tamanho a partir de 70 °C e ao atingir 90 °C, poucos grânulos sobraram e estes poucos incharam consideravelmente.

Esta é uma característica típica da gelatinização de amidos não modificados nos quais de início, os grânulos exibem comportamento de partículas irregulares e conforme aumenta a temperatura, os grânulos absorvem água, levando a hidratação da parte amorfa e consequentemente ao inchaço gradual, até o rompimento das ligações de hidrogênio e assim dos grânulos (SCHIRMER; JEKLE; BECKER, 2015; TAO et al., 2018).

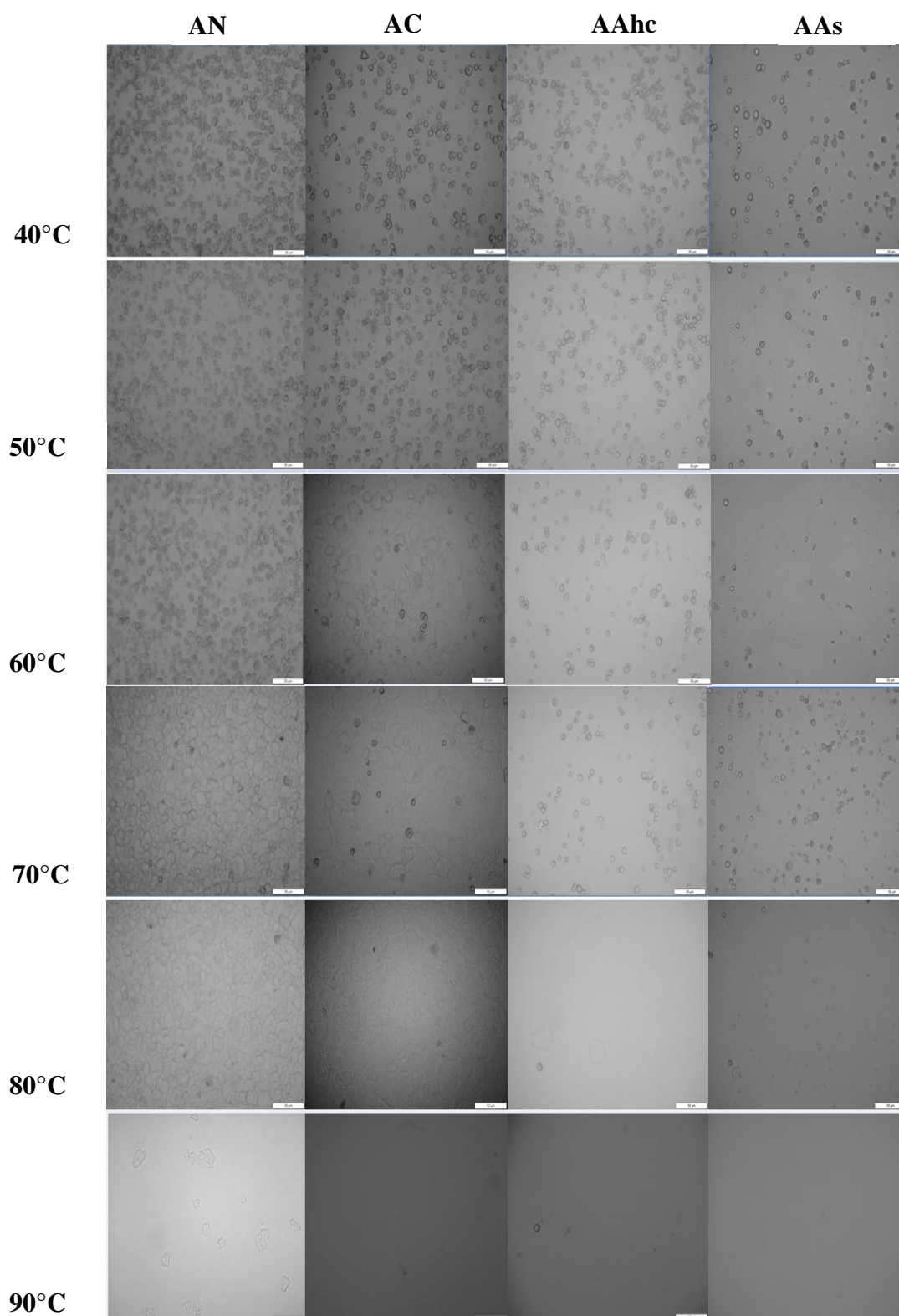


Figura 12. Micrografias dos comportamentos dos grânulos de amido não iônico (AN), catiônico (AC) e aniônicos HC 50 (AAhc) e Superior 3050 (AAs) de 40 a 90 °C através do microscópio óptico em aumento de 100x
Fonte: Autor próprio

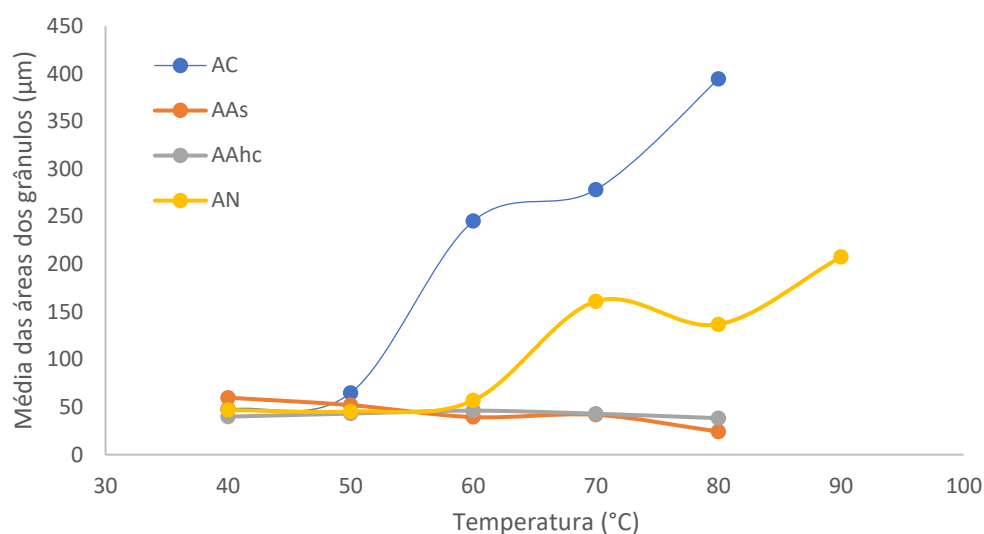


Figura 13. Médias das áreas dos grânulos de amido catiônico (AC), aniônicos Superiorion 3050 (AAs) e HC 50 (AAhc) e não iônico (AN) em relação a temperatura

Fonte: Autor próprio

Han et al. (2019) estudaram as mudanças na estruturas dos grânulos de amido de batata e mandioca e observaram que os tamanhos dos grânulos de amido nativo de mandioca dissolvidos em água também mudaram de tamanho de acordo com o aumento da temperatura em 60, 70 e 80 °C. Os autores também relataram que o amido de batata não obteve o mesmo comportamento, uma vez que acima de 60 °C, os grânulos racharam e rapidamente se quebraram. Concluindo que a temperatura afetou muito mais o amido de batata em comparação ao amido de mandioca.

Apesar do amido AN estudado neste trabalho ser de batata e ter tido comportamento distinto ao avaliado por Han et al. (2019), deve ser levado em consideração que a fonte botânica exata pode não ter sido a mesma e além disso, o amido solúvel PA passou por processos para se obter alto grau de pureza. Deduzindo, assim, que estes fatores foram determinantes para observar o amido com diferentes características.

Em relação aos amidos aniônicos, não houve diferença aparente entre os tamanhos dos grânulos, mesmo com o aumento da temperatura. Os grânulos romperam sem que inchassem. Pereira et al. (2017) estudaram os efeitos da oxidação do amido de aveia em três diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (0,5, 1 e 1,5%). Os autores observaram que o amido oxidado apresentou diminuição da entalpia de gelatinização, sugerindo que a oxidação enfraqueceu os grânulos de amido através da degradação parcial das moléculas da lamela cristalina e assim, menos energia foi exigida para iniciar a gelatinização, além disso, a oxidação também foi responsável por promover diminuição da cristalinidade. Por conseguinte, esta redução das moléculas da lamela cristalina restringiu a capacidade dos grânulos de reter água e de inchar.

Ao contrário dos amidos aniônicos, o AC obteve um aumento considerável do tamanho dos grânulos a partir de 60 °C e com 90 °C já não foi mais possível observar os grânulos, inferindo que foram rompidos antes de atingir esta temperatura, como observado com clareza na Figura 13 que apresenta a área dos grânulos em função do aumento de temperatura de aquecimento. Dessa forma, o processo de gelatinização dos amidos catiônicos pode ser semelhante ao dos amidos nativos. De acordo com Ai e Jane (2015), a modificação química dos amidos, tornando-os catiônicos, aumenta o inchaço dos grânulos dos amidos e por consequência

abaixa a temperatura de gelatinização, uma vez que a agregação destes derivados químicos desarranjam a estrutura cristalina dos grânulos de amido.

5.1.3 Propriedades de pasta

As análises de propriedades de pasta (Figura 14) podem colaborar na avaliação da intensidade das alterações que se sucedem ao modificar amidos (DIAS et al., 2011). Assim sendo, os parâmetros de viscosidade dos amidos obtidos através do RVA (*Rapid Visco Analyser*) (Figura 15 e Tabela 3) apresentaram comportamentos distintos entre os mesmos.

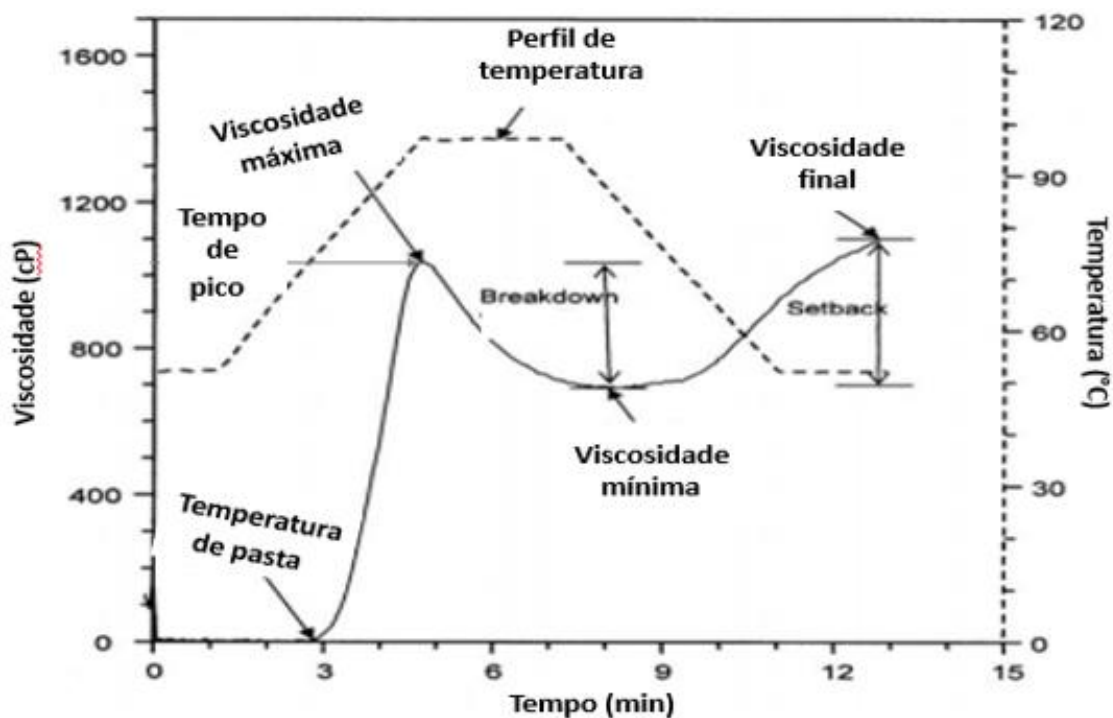


Figura 14. Parâmetros avaliados pelo *Rapid Visco Analyser* (RVA)

Fonte: Adaptado de Kaur et al. (2009)

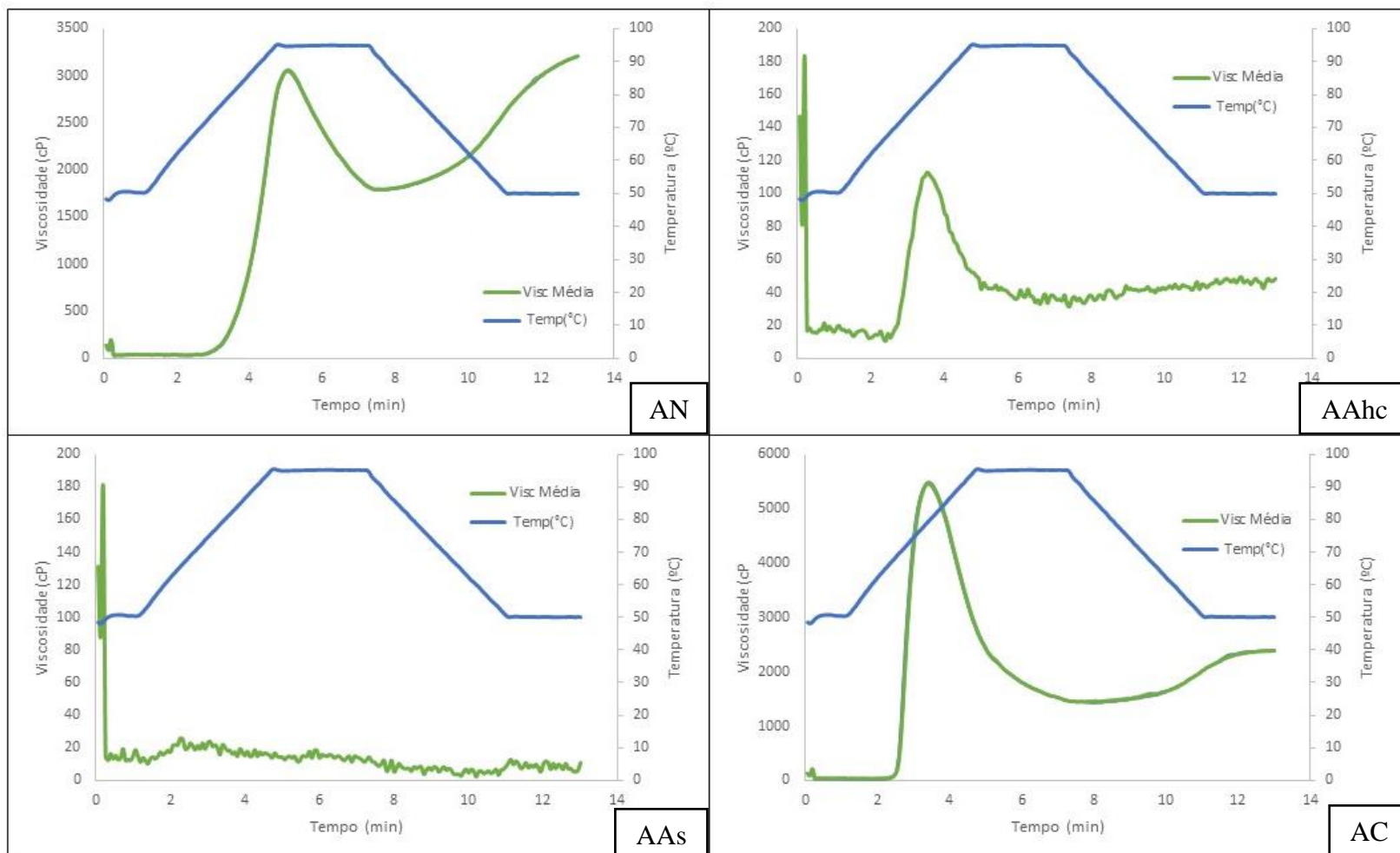


Figura 15. Perfis de viscosidades dos amidos não iônico (AN), aniônico HC 50 (AAhc), aniônico Superior 3050 (AAs) e catiônico (AC) obtidos no RVA

Fonte: Autor próprio

Tabela 3. Propriedades de pasta dos amidos não iônico (AN), catiônico (AC) e aniônicos HC 50 (AAHC) e Superior 3050 (AAs)

Amido	Temperatura de pasta (°C)	Viscosidade máxima (cP)	Viscosidade mínima (cP)	Viscosidade final (cP)	Breakdown (cP)	Setback (cP)	Tempo de pico (min)
AN	75,9	3049,5 ± 17,7	1787,5 ± 2,1	3200,5 ± 2,1	1262,0	1396,0	5,0
AC	67,7	5468,5 ± 30,4	1448,0 ± 31,1	2391,5 ± 3,5	4020,5	939,5	3,4
AAhc	-	113,0 ± 8,5	31,5 ± 7,8	48,5 ± 2,1	81,5	18,0	3,5
AAs	-	26,0 ± 1,4	2,5 ± 0,7	11,0 ± 2,8	23,5	12,0	2,3

cP = centiPoise

A temperatura de pasta refere-se a temperatura na qual se inicia o inchamento dos grânulos e conseqüentemente tem-se um aumento na viscosidade da solução (GALKOWSKA; JUSZCZAK, 2019). Não se deve confundir com a temperatura de gelatinização, pois nesta última os grânulos perdem sua birrefringência e o processo de expansão se torna irreversível (MUCILLO, 2009). Os amidos aniônicos, como vistos no microscópio óptico (Figura 10) não incham e por isso não foi encontrado valores para tais. Lawal (2004) associou a redução ou eliminação da temperatura de pasta dos amidos oxidados ao próprio processo de modificação que debilitou os grânulos durante o processo de modificação.

Lazzarotto et al. (2017) oxidaram amidos de milho com permanganato de potássio (KMnO₄) a diferentes concentrações (0,01; 0,02 e 0,05 mol/L). Os autores reportaram que não foi possível determinar a temperatura de pasta para os amidos modificados com a maior concentração de

KMnO₄ pois o pico de viscosidade máxima foi muito baixo. A viscosidade máxima ou pico de viscosidade ocorre após se inicializar o processo de pasta e a viscosidade aumentar gradativamente até que o inchaço atinja o máximo, sem que ocorra ruptura (ZHU et al., 2018).

Neste estudo os valores de pico de viscosidade apresentaram valores muito baixos também: 113 cP e 26 cP para o AAhc e AAs, respectivamente, com o tempo para atingir o pico máximo de 3,5 e 2,3 min. Zhou et al. (2016) observaram que os amidos tratados com baixa concentração do agente oxidante não obtiveram diferença significativa na viscosidade em relação aos amidos nativos, por outro lado, ao adicionar alta concentração do agente oxidante, a viscosidade reduziu consideravelmente. O que indica que os amidos aniônicos HC 50 e Superion 3050 foram tratados com alta concentração do agente oxidante.

As razões para a redução do pico de viscosidade em amidos oxidados incluem segundo Sukhija; Singh; Riar (2016) e Kaur; Bhullar (2016) a segregação parcial das cadeias de amido, o que leva a produção de amidos de baixa massa molar.

Todavia, o fato dos amidos aniônicos não terem aumento na viscosidade não significa que não precisem de aquecimento mediante agitação. Sem estes processos não é possível solubilizar os amidos e produzir filmes, por exemplo. Além disso, os amidos oxidados também são insolúveis em água fria (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008). Para Naknaen; Tobkaew; Chaichaleom (2017) a oxidação promoveu um aumento da solubilidade de amidos de jaca modificados com hipoclorito de sódio, mas necessitou do auxílio do aumento da temperatura.

Em se tratando dos AC e AN, ambos obtiveram temperaturas de pasta e apresentaram picos de viscosidade maiores que os amidos aniônicos. Comparando os dois, o AC apresentou menor temperatura de pasta e maior pico de viscosidade. Resultado semelhante foi encontrado por Kuo e Lai (2007) os quais estudaram as mudanças nas propriedades de pasta e térmicas de amidos de milho introduzidos com grupos catiônicos. Estes autores relataram que estes grupos catiônicos introduzidos às moléculas de amido se repeliam e por isso inibiam as associações intermoleculares. Dessa forma, obteve-se uma estrutura granular mais enfraquecida e que possibilitou a captação de água mais rapidamente em comparação com o amido não modificado. Conclui-se então que os amidos catiônicos apresentam menores temperaturas de pasta e maior viscosidade que os amidos não modificados.

No que tange o parâmetro da viscosidade mínima, o mesmo diz respeito ao menor valor da viscosidade, quando a temperatura se mantém constante em 95 °C e existe maior dissolução dos grânulos do amido (KAPPES et al., 2016). Seguindo essa lógica, o AC apresentou menor viscosidade mínima, pois o processo de modificação tornou os grânulos mais instáveis e dessa forma houve perda mais rápida da estrutura granular quando comparado ao AN (KUO; LAI, 2007). Os amidos aniônicos apresentaram valores muito baixos, o que era de se esperar, uma vez que os valores de pico de viscosidade foram muito baixos comparados aos AC e AN.

Através da diferença entre o pico da viscosidade e viscosidade mínima é possível determinar o *breakdown* ou quebra. O mesmo refere-se ao ponto, após o pico de viscosidade, o qual os grânulos de amido não conseguem mais resistir a força de cisalhamento contínua e às altas temperaturas e com isso, se rompem, libertando polímeros de amido e sobras de grânulos. A medida em que se reduz o volume de grânulos, ocorre uma redução da viscosidade da solução (MAJZOBI et al., 2011).

Assim como os outros parâmetros observados, os amidos aniônicos tiveram baixos valores de quebra. Sandhu et al. (2008) compararam amidos normais e cerosos modificados ou não por oxidação e constataram que os amidos oxidados tiveram redução

dos parâmetros de propriedades de pasta, incluindo a quebra. Estas reduções foram motivadas por fatores já citados: introdução de grupos carboxílicos e carbonílicos, próprio processo de modificação que enfraqueceu os grânulos e diminuição da massa molar das moléculas de amido.

O AC obteve valor bem mais alto de quebra que o AN, decorrente provavelmente do resultado encontrado do alto valor de pico de viscosidade. Além disso, como já mencionado, a quebra pode ter sido maior pois mais grânulos se dissolveram devido ao processo de eterificação do AC. Para Chen et al. (2015), a capacidade de formar uma pasta mais viscosa e conseqüentemente o aparecimento de maiores picos de viscosidades e quebras provêm de amidos eterificados.

Já a tendência a retrogradação dos amidos ou *setback* foi avaliada mediante a diferença entre a viscosidade máxima após a solução do amido resfriar e sua viscosidade mínima durante temperatura constante de 95 °C. O AN apresentou maior tendência a retrogradação, seguido do amido catiônico. Um dos traços dos amidos nativos é a baixa estabilidade de estocagem ocasionada diretamente pela alta tendência à retrogradação, sendo um dos motivos pelos quais os amidos são modificados. Por esta razão, uma das peculiaridades dos amidos eterificados é justamente a redução da retrogradação (KAUR; SINGH, 2016).

Os amidos aniônicos mais uma vez apresentaram valores baixos comparados ao AC e AN. Uma das características dos amidos oxidados é sua menor tendência a retrogradação e portanto, acaba sendo bem empregado pela indústria alimentícia a qual busca esta propriedade, uma vez que a retrogradação afeta a textura, aceitabilidade e digestibilidade dos alimentos processados com amidos, a deterioração de alguns produtos, como os panificados e aumenta insatisfatoriamente a perda de água em sobremesas amiláceas, processo conhecido como sinerese (HORNUNG et al., 2016).

Resultado semelhante foi encontrado por Królikowska et al. (2019) os quais modificaram amidos de milho cerosos de diferentes formas, inclusive por meio de oxidação. Os amidos oxidados apresentaram valores baixos de *setback* e os autores associaram a baixa susceptibilidade à retrogradação e Zhang et al. (2016) oxidaram amidos de milho, cana e mandioca e compararam o efeito do vácuo como forma de oxidar estes amidos. Os autores destacaram que todos os amidos oxidados tiveram grande diminuição dos valores de *setback* e justificaram que esta redução foi motivada pela introdução dos grupos carboxila e carbonila, os quais foram responsáveis por aumentar o espaço entre as cadeias de amilose e limitar a formação de forças de ligação. Por isso as pastas foram menos propensas a reaproximação durante o resfriamento e reduziu-se, assim, a tendência a retrogradação.

Por fim, a viscosidade final expressa o valor da viscosidade alcançado após o final de ciclo de resfriamento a 50 °C. O AN apresentou o maior valor, seguido do AC e amidos aniônicos com valores muito pequenos de viscosidade. Dessa forma, o AN apresentou maior propensão a formar uma pasta viscosa logo após o cozimento e resfriamento.

5.1.4 Estrutura química dos amidos e do LAE

Os espectros de infravermelho dos amidos estão inclusos na Figura 16. Apesar dos amidos serem oriundos de diferentes fontes botânicas, bem como, os processos de modificação, os espectros foram idênticos. Luchese (2018) avaliou amidos de batata, milho, mandioca e trigo e também observou que os amidos exibiram ligações químicas iguais, sendo que os picos estavam no mesmo número de onda, com as mesmas intensidades.

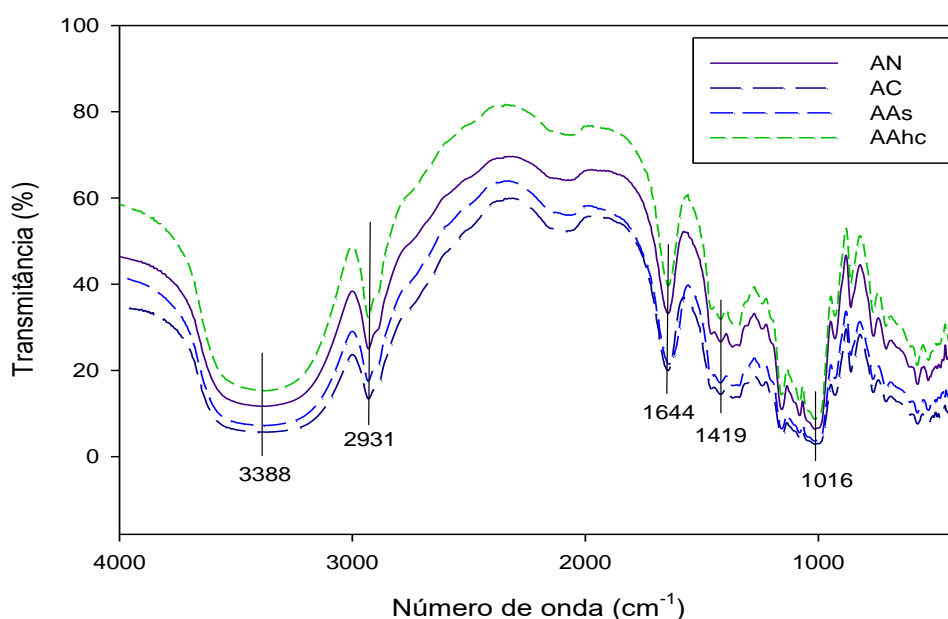


Figura 16. Espectros de infravermelho dos amidos não iônico (AN), aniônicos HC 50 (AAhc) e Superior 3050 (AAs) e catiônico (AC)

Fonte: Autor próprio

Não foi possível observar sequer a modificação do amidos, ou seja, a presença de bandas características como de grupamentos carboxila e carbonila nos amidos aniônicos que comprovassem este processo. Para Demiate et al. (2000) a modificação é difícil de ser detectada porque as posições dos picos são semelhantes e a modificação, em sua grande maioria, induz mudanças em até um pouco mais de 1% em peso do amido nativo. Bustillos-Rodríguez et al. (2019) compararam amidos nativos e oxidados a base de três cultivares de milho Landrance e uma variedade híbrida deste milho no infravermelho e relataram que os picos os quais envolviam a presença de grupos carboxila e carbonila nos amidos oxidados não foram precisos devido ao conteúdo desses grupos funcionais serem considerados baixos para detecção por FT-IR.

Todavia, as bandas apresentaram características típicas de amidos. A banda larga que aparece a 3388 cm^{-1} corresponde a umidade e ligações de hidrogênio do grupo hidroxila (O-H) (MALLAKPOUR; EZHIEH, 2017). Em 2931 cm^{-1} houve o surgimento do pico que representa o estiramento das ligações C-H dos amidos (OYHEYINKA et al., 2015). O pico a 1644 cm^{-1} revela as ligações de hidrogênio intramoleculares (BABU et al., 2018). A vibração em 1419 cm^{-1} , por sua vez, indica grupos hidroxilas da ligação simples de carbono (HE et al., 2016; AWOKOYA et al., 2018). Por fim, o pico a 1016 cm^{-1} pode ser associado à ligação C-O que se estende no grupo C-O-C dos anéis de androglucose (LOURDIN et al., 2015).

Já em relação ao LAE, seu espectro se encontra na Figura 17 e a interpretação dos picos na Tabela 4.

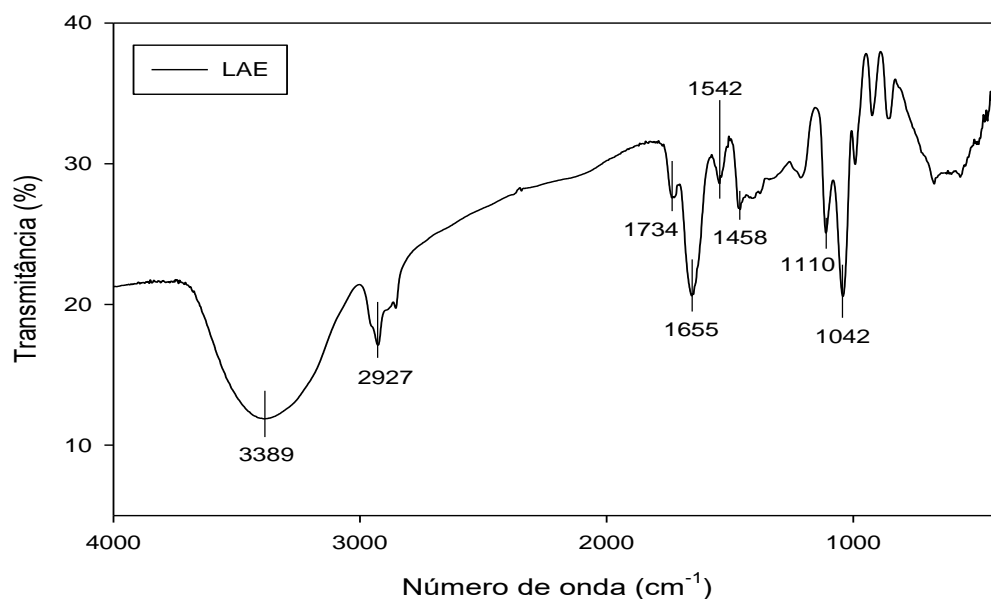


Figura 17. Espectros de infravermelho do LAE

Fonte: Autor próprio

Não há muitos estudos que relatam o uso do FT-IR para analisar o LAE. Porém, Gamarra et al. (2018) estudaram a junção do LAE com ácido hialurônico com o intuito de formar complexos iônicos. O LAE foi investigado sozinho e em duas combinações diferentes com o ácido hialurônico, além deste último ser investigado sozinho também. Os autores mencionaram que somente algumas bandas características do LAE foram observadas e se encontram entre $1526 - 1176 \text{ cm}^{-1}$ e uma outra em 2927 cm^{-1} . Dentre estas bandas, a de 2927 cm^{-1} foi observada pelos autores e neste trabalho e é típica de surfactantes, de acordo com Li; Gallus (2005), os quais citaram também que monômeros e micelas têm vibrações nesta faixa de número de onda ($2857-2931 \text{ cm}^{-1}$).

Já em relação às bandas correspondentes a 1542 e 1458 cm^{-1} , as quais se encontram dentro da faixa mencionada por Gamarra et al. (2018), estas também são bandas características de surfactantes. Mao et al. (2016) investigaram a estrutura química de surfactantes gemini, que são aqueles que possuem duas porções anfifílicas idênticas ou diferentes, com a estrutura de surfactantes convencionais ligados por um grupo espaçador. Os autores também encontraram a banda de 1542 cm^{-1} e associaram à vibração de dobramento de C-N no acilamino secundário e a de 1458 cm^{-1} , foi encontrado um valor próximo de 1465 cm^{-1} , no qual foi relacionado à vibração de dobramento de C-H no grupo metil.

A banda atenuada em 3389 representa grupos hidroxila típicos de plastificantes (KAHVAND; FASIHI, 2019). Como o Minerat é constituído de LAE e glicerina, esta banda está associada desse modo à glicerina.

Tabela 4. Principais picos observados na espectroscopia de infravermelho e suas atribuições referentes ao LAE

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Referências bibliográficas
3389	Grupo OH	(HADIAN et al., 2017)
2927	Estiramento C-H	(OIRERE et al., 2015)
1734	Estiramento	(TARAJ et al., 2017)
1655	C=O	(ABDELGHANY et al., 2015)
1542	C-N das vibrações de estiramento ou C-N-H das vibrações de dobramento	(LIU et al., 2009)
1458	CH ₂ e OH	(CALVINI; GORASSINI, 2002)
1110 - 1042	C-O	(ZHU et al., 2012)

5.2 Produção dos filmes

Foi possível formar filmes a partir dos diferentes amidos. Os filmes produzidos apresentaram aparência clara e ficaram inodoros, porém exibiram aspectos visuais diferentes entre si (Figura 18).

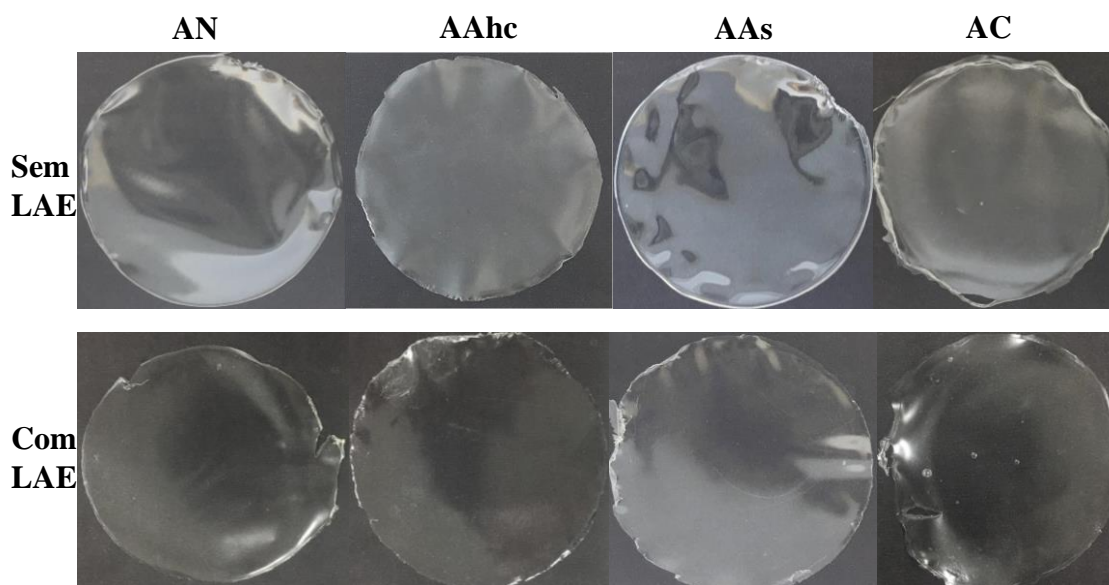


Figura 18. Aspectos visuais dos filmes sem e com LAE a base de amido não iônico (AN), aniônicos HC 50 (AAhc) e Superior 3050 (AAs) e catiônico (AC)

Fonte: Autor próprio

5.3 Caracterização dos filmes

5.3.1 Estrutura química dos filmes

Os espectros de infravermelho de todos os filmes se encontram na Figura 19. Através desta técnica foi possível verificar as possíveis interações entre os componentes dos filmes. No geral, não foi observada diferenças entre os filmes de amidos modificados ou não, com LAE e sem LAE e os espectros foram semelhantes aos dos amidos puros, cabendo ressaltar que o pico em 2362 cm^{-1} expressa a interferência do CO_2 (IMRAN et al., 2018).

O filme AAhc sem LAE não mostrou com muita evidência as bandas. Pode ser que o filme não tenha conseguido absorver com precisão as frequências de radiações na região infravermelha.

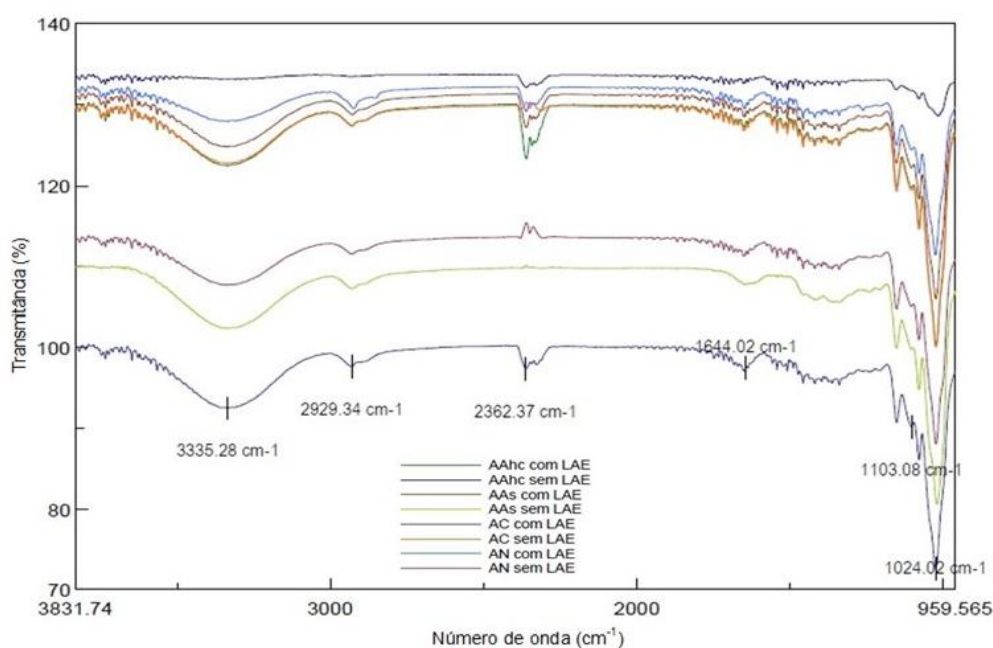


Figura 19. Espectros de infravermelho dos filmes a base de amidos não iônico (AN), aniônicos HC 50 (AAhc) e Superior 3050 (AAs) e catiônico (AC) com e sem LAE

Fonte: Autor próprio

Assim como na análise de FT-IR para os amidos, os filmes sem LAE também não exibiram diferenças entre si, apesar dos filmes serem de diferentes fontes botânicas e terem diferentes processos de modificação. Luchese (2018) observou em seu trabalho que os espectros de FT-IR não apresentaram diferenças para filmes a base de diferentes fontes de amido (trigo, milho e mandioca), relacionando este resultado ao fato de que os amidos são constituídos pelos mesmos grupos funcionais e os mesmos componentes principais (amilose e amilopectina).

Já em relação aos filmes incorporados com LAE, a semelhança com os filmes sem LAE pode estar atribuída ao fato de que o LAE foi incorporado à baixa concentração (0,05%), ficando mais evidente os picos característicos dos amidos. Moreno et al. (2017) produziram filmes a base de blenda de gelatina com amidos oxidados, glicerol e LAE e constataram que a inserção do LAE foi responsável pelo aparecimento de picos nas regiões de vibração em 1730 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} atribuídos aos grupos $\text{C}=\text{O}$ e NH_2 , além do LAE ter promovido a geração de grupos $\text{C}=\text{N}$ reagindo com o grupo carbonila do amido ou amino da gelatina em 1630 cm^{-1} , entretanto, é importante salientar que a concentração

do LAE utilizada por estes autores foi de 0,5 e 1% em relação a solução filmogênica, isto equivale a mais de 10% da concentração a qual foi usada neste trabalho.

5.3.2 Análise morfológica dos filmes

As imagens dos filmes incorporados com LAE e sem LAE obtidas através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) podem ser observadas na Figura 20. Os filmes, no geral, apresentaram certas irregularidades que podem estar relacionadas à sujidades aderidas aos filmes ou “fantasmas”, que segundo Maniglia (2012) corresponde àqueles grânulos que não foram completamente dissolvidos durante o processo de gelatinização. Ainda de acordo com a autora, a agitação não suficiente para produzir boa força de cisalhamento pode dar origem à grânulos constituídos de restos de cadeia de amilopectina na fase líquida.

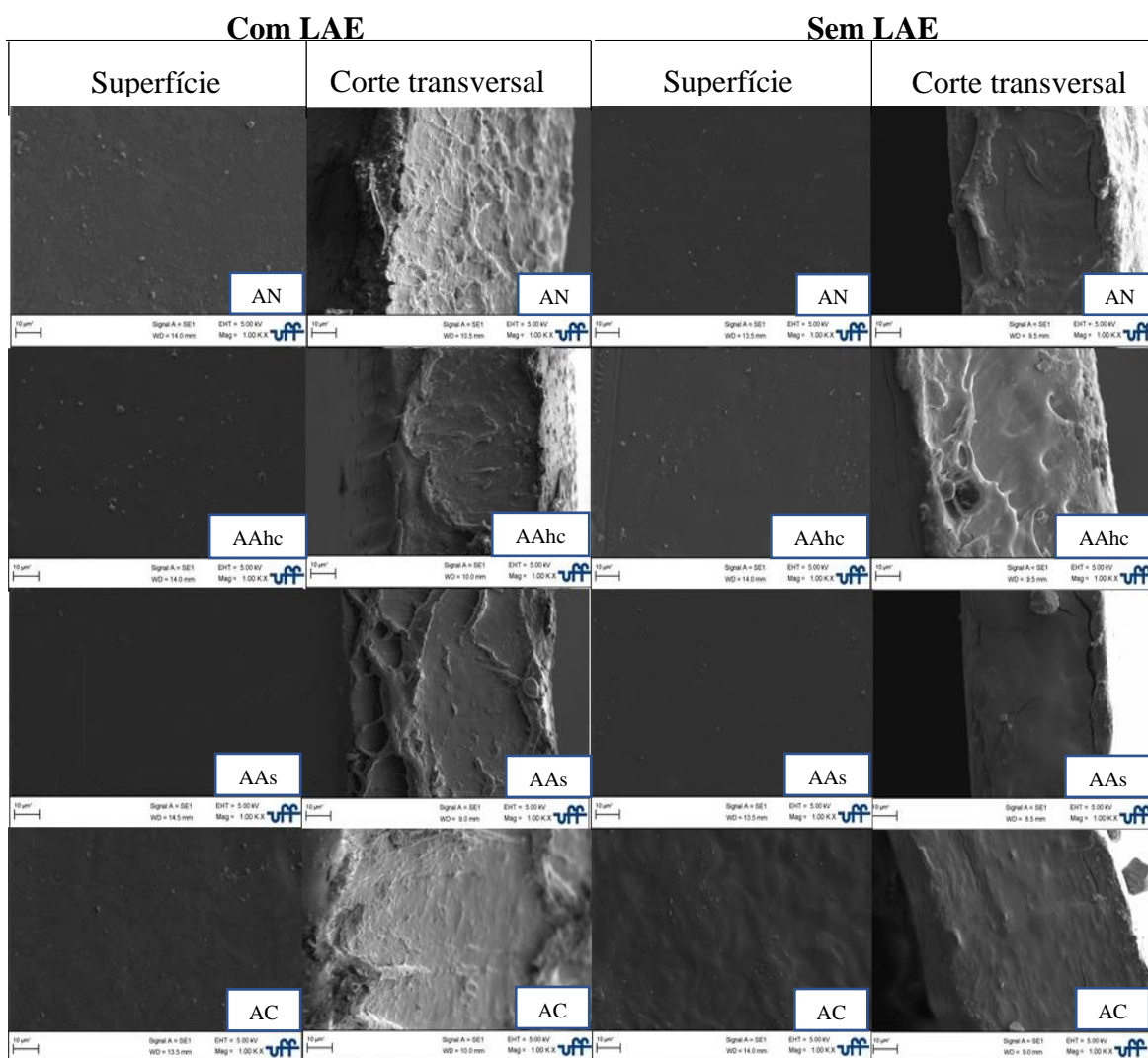


Figura 20. Imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (1000x) da superfície e corte transversal dos filmes com e sem LAE a base de amido não iônico (AN), aniônicos HC 50 (AAhc) e Superior 3050 (AAs) e catiônico (AC)

Fonte: Autor próprio

Ademais, os filmes a base de AAs tanto com, quanto sem LAE apresentaram uma superfície mais lisa e homogênea e que pode ter havido menos presença de “fantasmas”. Isto pode estar associado ao fato de que este amido ao ser modificado pelo processo de

oxidação, teve redução de sua viscosidade como observado no RVA (Figura 13), facilitando a agitação e favorecendo a dissolução dos grânulos.

Para o AC, na ausência de LAE, foi observado uma superfície mais rugosa e em comparação com os demais filmes sem LAE, esta característica foi atenuada, porém na presença do surfactante, a rugosidade foi reduzida, inferindo que o LAE pode ter sido responsável por diminuir a rugosidade do material. Já em relação aos filmes de AN e AAhc, a incorporação do LAE não promoveu uma observação de diferença nas superfícies dos filmes.

Entretanto, mediante à técnica utilizada onde os os filmes foram cortados com auxílio de uma lâmina afiada, supõe-se que a adição do LAE promoveu um aumento da irregularidade de todos os filmes pela visualização dos cortes transversais, inferindo que este surfactante pode ter causado uma interferência nas cadeias do polímero, tornando-os mais amorfos e por consequência, ocasionando em possível aumento da flexibilidade destes materiais, agindo como plastificantes (Tabela 4). Este resultado foi compatível aos encontrados por Ma; Zhang; Zhong, (2016) e Gaikwad et al. (2017) os quais relataram também através de análise de morfologia que o LAE foi responsável por interromper a estrutura organizada em filmes a base de quitosana.

5.3.3 Espessura

A incorporação do LAE resultou em um aumento de espessura para todos os filmes, exceto para o AAhc (Tabela 5), o qual não apresentou diferença ($p>0,05$) com o filme controle. Haghighi et al. (2019) não encontraram diferença ($p>0,05$) entre os filmes com LAE (0,1%) e sem LAE a base de quitosana, gelatina e tendo blenda e laminação destes polímeros. Os autores alegaram que a concentração de 0,1% foi insuficiente para aumentar a espessura dos materiais. No entanto, deve se levar em consideração que tanto a quitosana quanto a gelatina são polímeros diferentes do amido e por isso durante o processo de secagem, as perdas voláteis e as ligações que ocorreram entre os compostos podem ter sido diferentes, já que variam de polímero para polímero.

Tabela 5. Espessura média dos filmes a base de amido não iônico (AN), amidos aniônicos HC 50 (AAhc) e Superion 3050 (AAs) e amido catiônico (AC) com adição de 0,05% de LAE e sem sua adição

Filmes	Espessura (mm)
AN com LAE	0,145 ± 0,001 ^b
AN sem LAE	0,127 ± 0,001 ^{cd}
AAhc com LAE	0,136 ± 0,003 ^{bc}
AAhc sem LAE	0,136 ± 0,001 ^{bc}
AAs com LAE	0,134 ± 0,005 ^c
AAs sem LAE	0,122 ± 0,001 ^d
AC com LAE	0,159 ± 0,004 ^a
AC sem LAE	0,136 ± 0,002 ^{bc}

*Letras iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo Teste de Tukey a nível de significância de 5%.

Para Shaikh et al. (2019), o processo de modificação de amido não interfere na espessura dos filmes a base destes, porém neste trabalho, mesmo utilizando a mesma gramatura, comparando separadamente os filmes a base de amido com LAE e sem LAE, houve diferença entre si ($p < 0,05$). Esta diferença pode ser explicada pelo fato de que os amidos não apresentam a mesma fonte botânica, assim, neste trabalho não se pode concluir que a modificação interferiu na espessura dos materiais.

Com LAE, o filme de AC obteve a maior espessura, seguido do AN e os aniônicos AAhc e AAs, nesta ordem. Já nos filmes sem a incorporação do LAE, os filmes de AC e AAhs não apresentaram diferença significativa, exibindo os maiores valores de espessura, seguidos do AN e AAs. Segundo Basiak; Lenart; Debeaufort, (2017) um teor mais baixo de amilose resulta em diminuição da espessura e da heterogeneidade dos materiais, devido a retração do gel de amido durante a secagem a qual é favorecida pelo próprio menor teor de amilose e por isso a mesma beneficia a obtenção de filmes mais homogêneos, menos densos e por conseguinte, filmes mais finos. Resultado ficou em conformidade com o encontrado neste trabalho, uma vez que os amidos AAhc e AC apresentaram os maiores teores de amilose (Tabela 2) e maiores espessuras.

5.3.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas são responsáveis por indicar tanto a qualidade, quanto a aplicação dos materiais (SUN et al., 2018). Os valores das propriedades mecânicas dos filmes em relação à resistência a tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade estão citados na Tabela 6.

Tabela 6. Propriedades mecânicas dos filmes a base de AN (amido não iônico), AAhc (amido aniônico HC 50), AAs (amido aniônico superior) e AC (amido catiônico), com e sem incorporação de LAE

Filmes	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
AN com LAE	5,67 ± 0,29 ^c	116,41 ± 5,69 ^a	3,16 ± 0,09 ^c
AN sem LAE	21,74 ± 1,72 ^a	29,27 ± 0,68 ^d	73,13 ± 13,06 ^a
AAhc com LAE	5,18 ± 0,53 ^c	93,62 ± 2,21 ^b	4,30 ± 0,20 ^c
AAhc sem LAE	11,50 ± 0,31 ^b	41,57 ± 3,72 ^d	20,01 ± 3,45 ^b
AAs com LAE	2,93 ± 0,25 ^d	61,58 ± 11,61 ^c	4,17 ± 0,66 ^c
AAs sem LAE	6,50 ± 1,61 ^c	35,79 ± 0,34 ^d	19,50 ± 2,51 ^b
AC com LAE	2,65 ± 0,33 ^d	119,63 ± 0,21 ^a	1,18 ± 0,06 ^c
AC sem LAE	5,46 ± 0,48 ^c	86,44 ± 5,17 ^b	3,76 ± 0,10 ^c

*Letras iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo Teste de Tukey a nível de significância de 5%.

O LAE, no geral, mudou ($p < 0,05$) as propriedades mecânicas dos materiais em relação à todos os parâmetros avaliados. A resistência a tração, ou seja, a resistência do material à deformação por alongamento quando submetido à uma força (CARVALHO et al., 2017), de todos os filmes, foi reduzida mediante à incorporação deste agente antimicrobiano. Como observado na análise de MEV, o LAE pode ter agido como um

plastificante, tendo assim, aumentado a distância entre as cadeias e reduzido a interação polímero-polímero.

Além disso, de acordo com Rodríguez et al. (2006) quando há glicerol na formulação, a adição de surfactantes causa um grande impacto na redução da resistência à tração. Isto é justificado por um possível efeito sinérgico entre o glicerol e o surfactante. Os autores também citaram que devido as moléculas de surfactante apresentarem tamanhos pequenos, as mesmas podem então permanecer entre as cadeias de amido, da mesma forma que o glicerol, resultando em aumento da mobilidade das cadeias e do teor de plastificação. A fração hidrofílica do surfactante pode interagir com a água, favorecendo sua influência nas cadeias de amido.

Esta explicação também esclarece o porquê do alongamento da ruptura ter aumentado tanto ao incorporar o LAE nos filmes. Este parâmetro indica o quanto o filme é capaz de esticar antes da ruptura, ou seja, sua flexibilidade e extensibilidade (GONÇALVES et al., 2019a).

Como o surfactante pode apresentar sinergia com os plastificantes, o comportamento inverso do alongamento na ruptura em comparação à resistência a tração, isto é, houve considerável aumento do alongamento na ruptura dos filmes com a adição do LAE. Isto pode estar relacionada à diminuição das ligações intermoleculares entre amilose, amilopectina e amilose-amilopectina acometida pelo plastificante e surfactante na matriz do amido, fazendo com o que houvesse substituição por ligações de hidrogênio construídas entre o glicerol, LAE e moléculas de amido, o que acabou promovendo filmes mais flexíveis, por ação das mobilidades das cadeias (SANYANG et al., 2015).

Zhong; Li, (2011) adicionaram glicerol e surfactantes: tween 20, tween 80 e mistura de tween 20 e 80 em filmes a base de amido de kudzu com ácido cítrico e também constataram que a adição de glicerol e os três diferentes tipos de surfactantes foram responsáveis por reduzir a resistência a tração e aumentar o alongamento da ruptura dos materiais.

Além disso, foi observado que os dois filmes que apresentaram a maior espessura (Tabela 5), AN e AC com LAE, apresentaram também os maiores valores de alongamento na ruptura: 116,41% e 119,63%, respectivamente. Isto pode estar associado novamente ao efeito plastificante do LAE que aumentou tanto o volume livre entre as cadeias dos polímeros quanto a flexibilidade destes materiais (MARENCO; VERCELHESE; MALI, 2013). O fato do aumento mais evidente neste dois filmes pode estar relacionada a interação LAE-surfactante que pode não ter ocorrido entre estes dois polímeros e o LAE, uma vez que o polímero catiônico tem carga positiva e o não iônico não tem carga, isto é, não são de cargas opostas ao surfactante catiônico, podendo inferir que o LAE pode ter ficado mais disperso, ou seja, não ligado aos polímeros (interação eletrostática), por consequência, atuando melhor como plastificante e ocasionando em aumento de espessura destes dois materiais.

Baixa resistência a tração e altos valores de alongamento na ruptura resultam em baixos valores de módulo de elasticidade ou módulo de Young. Em se tratando deste último, o mesmo refere-se a rigidez do material, dessa forma, quanto maior o módulo de young, mais rígido se encontra o filme (GONÇALVES et al., 2019b). Neste trabalho, os filmes a base de amido não iônico e aniônicos tiveram diminuição ($p < 0,05$) de sua rigidez, entretanto, a adição do LAE não afetou significativamente o amido catiônico neste quesito. Pode ser que como o AC já apresentava baixo valor de módulo de Young, a adição do LAE em pouco interferiu na sua rigidez.

O possível efeito sinérgico do LAE-glicerol também pode ter influenciado na redução da rigidez dos materiais. Maniglia et al. (2019) investigaram que filmes a base de amido de mandioca incorporados com o biosurfactante MEL (manosileritritol lipídio)

e observarem redução do módulo de Young em comparação com o filme controle (sem o biosurfactante). Os autores consideraram que além do amido poder ter interagido com o MEL através de ligações de hidrogênio encontradas nas duas moléculas, o efeito sinérgico MEL-glicerol, deram origem a filmes menos rígidos e mais flexíveis.

5.3.5 Índice de intumescimento, solubilidade e TPVA

O índice de intumescimento, teor de solubilidade e TPVA dos filmes estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7. Índice de intumescimento, solubilidade e TPVA dos filmes a base de AN (amido não iônico), AAhc (amido aniônico HC 50), AAs (amido aniônico superior) e AC (amido catiônico), com e sem incorporação de LAE

Filmes	Índice de intumescimento(%)	Solubilidade (%)	TPVA (g água/m ² /dia)
AN com LAE	78,65 ± 1,06 ^c	21,11 ± 0,05 ^d	470,02 ± 23,73 ^a
AN sem LAE	74,22 ± 11,66 ^c	19,31 ± 1,72 ^d	204,60 ± 6,13 ^d
AAhc com LAE	110,53 ± 7,55 ^b	45,47 ± 6,49 ^b	332,02 ± 27,14 ^b
AAhc sem LAE	78,85 ± 2,00 ^c	22,76 ± 0,77 ^d	229,92 ± 2,29 ^d
AAs com LAE	-	100 ± 0,00 ^a	309,32 ± 6,40 ^{bc}
AAs sem LAE	-	100 ± 0,00 ^a	360,08 ± 10,87 ^b
AC com LAE	173,87 ± 5,10 ^a	33,50 ± 0,00 ^c	425,56 ± 13,05 ^a
AC sem LAE	157,87 ± 6,40 ^a	17,54 ± 1,16 ^d	256,91 ± 3,23 ^{cd}

*Letras iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo Teste de Tukey a nível de significância de 5%.

Durante o intumescimento do material, seu volume é aumentado como resultado da difusão de moléculas de água para si, permanecendo estas moléculas na fase polimérica. Assim, o índice de intumescimento indica a manutenção da qualidade da embalagem, podendo também interferir na qualidade do alimento durante o armazenamento e no processo de degradação do material. Quando o valor é alto, os materiais são degradados mais rapidamente, pois é necessária afinidade com a água para os microrganismos agirem no processo de degradação (HASHEMI; MOUSAVI KHANEGHAH, 2017).

Quanto aos resultados observados, não foi possível calcular o índice de intumescimento dos filmes a base de amido aniônico Superior 3050 (AAs), tanto com LAE, quanto sem LAE pelo fato de que estes se dissolveram ao entrar em contato com a água. Ademais, os filmes sem LAE: AN, AC e AAhc tiveram grande aumento de intumescimento ao entrar em contato com a água. De acordo com Thiré et al. (2004), os filmes de amido adsorvem água com facilidade devido ao seu caráter hidrofílico.

No que diz respeito aos filmes a base de amido catiônico (AC) e não iônico (AN), a inserção do LAE na matriz polimérica não alterou ($p > 0,05$) o inchamento destes materiais, no entanto, o aumento do inchamento foi de 4,425% e 16% respectivamente para o AN e AC. Já o filme a base de amido aniônico HC 50 (AAhc) obteve aumento ($p < 0,05$) de 31,68% neste requisito.

Segundo Kavooosi; Dadfar; Purfard, (2013) os compostos hidrofílicos em solventes polares são responsáveis por aumentar o inchaço do filme, enquanto os compostos hidrofóbicos reduzem ou mantem este inchaço. Como o LAE é um surfactante e por isso é constituído por uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, a parte polar ou hidrofílica do LAE conhecida como cabeça pode ter interagido com as cadeias do polímero aniônico, aumentando seu inchaço. Enquanto que com os filmes AN e AC esta interação pode não ter ocorrido, uma vez que o amido catiônico possui carga positiva e o amido não iônico não é carregado. Assim, não havendo interação, não houve ligação entre as cadeias do polímero com o surfactante, mantendo seu inchaço.

Em se tratando do teor de solubilidade dos filmes, este representa a porcentagem do material o qual é dissolvido em água, a uma determinada temperatura (CARDOSO, 2017). É um importante indicador pra a aplicação de materiais para embalar alimentos. Tanto os filmes de alta solubilidade, quanto os de baixa podem ser utilizados pela indústria de embalagem de alimentos. Sendo assim, quando ocorre total solubilização em água, este filme pode ser usado para embalar alimentos semiprontos, os quais requerem cozimento em água e se dissolverão no meio, não havendo resíduos ou até mesmo quando o filme é planejado para ser ingerido, se tratando no caso de um filme comestível. Por outro lado, filmes que apresentam baixo teor de solubilidade podem ser usados para protegerem alimentos líquidos ou pastosos os quais possuem alta atividade de água (FAKHOURI et al., 2007; LUCHESE, 2018).

Os filmes a base de amido aniônico Superior 3050 (AAs), incorporados ou não com LAE, dissolveram por completo em água, podendo ser devido ao processo de modificação – oxidação que o amido foi submetido. De acordo com Zamudio-Flores et al. (2009) a oxidação produz maior efeito hidrofílico nas características dos amidos e nos filmes desta base, aumentando consideravelmente a solubilidade destes materiais. O AAhc também é oxidado, mas não se dissolveu por completo na água, isso porque como já citado o AAhc possui menor teor de carboxila inferindo que a oxidação foi mais branda para este amido.

O que ocorre com o aumento da solubilidade com filmes a base de polímeros aniônicos provém do efeito do pH ao oxidar amidos. Quando se adiciona peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de sódio no processo de oxidação, o pH aumenta devido a alcalinidade destes compostos. Isto faz com que a medida em que o pH aumenta, aumenta progressivamente a carga negativa do polímero (devido ao maior grau de ionização), resultando em uma expansão conformação helicoidal da amilose a partir da repulsão da carga e conseqüentemente aumento da solubilidade dos materiais provenientes destes polímeros (Bertuzzi; Armada; Gottifredi, 2007).

Sendo assim, a maior quantidade de cargas negativas presentes no AAs foi responsável por aumentar a solubilidade dos filmes. O pH também tem influencia nas cargas de proteínas, com isso, proteínas de soro do leite em $\text{pH} > 6$ são carregadas negativamente. Dessa forma, Tavares (2015) avaliou em um dos parâmetros a solubilidade do filme a base de proteína do soro do leite carregada negativamente e constatou que os filmes também se dissolveram completamente.

Em relação à inserção do LAE, esta aumentou ($p < 0,05$) a solubilidade dos filmes AAhc e AC. Segundo Haghghi et al. (2020) isto pode estar associado tanto à natureza hidrofílica do material quanto ao baixo coeficiente de partição de equilíbrio de água e óleo do LAE ($K_{oa} < 0,1$), tendendo este composto a uma alta afinidade pelas moléculas de água.

Já em relação ao filme a base de AN, o LAE não alterou ($p > 0,05$) a solubilidade e também como já mencionado o índice de intumescimento não foi afetado, mas influenciou na taxa de permeabilidade ao vapor d'água. A TPVA aponta a quantidade de

água que permeia por unidade de área e tempo através dos filmes, sendo uma propriedade importante, posto que espera-se que os filmes apresentem altas barreiras à umidade a fim de preservar determinadas características da textura dos alimentos como maciez, crocância e firmeza (GONTARD et al., 2011).

Como visto nas propriedades mecânicas, o LAE pode ter agido em sinergia com o glicerol e por isso ter aumentado a plastificação dos filmes AN, AC e AAhc. No filme AN, este aumento do efeito plastificante ficou mais evidente pois estes filmes eram mais rígidos inicialmente sem o LAE (Tabela 6), conseqüentemente, a TPVA destes filmes foram bem altas. De acordo com Guimarães et al. (2015) a estrutura química do polímero, bem como, outros fatores como densidade, cristalinidade, reticulação, plastificante, sensibilidade à umidade e temperatura influenciam na TPVA. Dentre esses fatores, a plasticidade é considerada um dos principais motivos para aumentar a TPVA, pois é favorável à adsorção e absorção de água, justamente devido ao aumento da mobilidade das cadeias do polímero, aumentando o volume livre do material.

Por outro lado, o filme AAs manteve ($p > 0,05$) a TPVA, o que pode ser justificado pelo menor efeito plastificante do LAE neste filme, o qual apresentou menor alongamento na ruptura dos filmes com LAE (Tabela 6) e que como já citado foi mais evidente o efeito plastificante do LAE nos filmes a base de AC e AN.

5.3.6 Propriedades ópticas

Os filmes apresentaram aspecto claro (altos valores de L^*), tendência a cor vermelha (valores positivos de a^*), amarela (valores positivos de b^*) e pouco opacos (Figura 18) (Tabela 8). Estes parâmetros são indicadores positivos quando se quer uma embalagem para alimentos que permita ao consumidor observar o produto embalado (MURIEL-GALET et al., 2014).

Tabela 8. Parâmetros de cor dos filmes a base de AN (amido não iônico), AAhc (amido aniônico HC 50), AAs (amido aniônico superior) e AC (amido catiônico), com e sem incorporação de LAE

Filme	L^*	a^*	b^*	Opacidade (560nm)
AN com LAE	96,95 ± 0,03 ^c	0,04 ± 0,01 ^c	0,75 ± 0,08 ^b	7,58 ± 0,09 ^{ab}
AN sem LAE	97,96 ± 0,07 ^a	0,21 ± 0,03 ^a	1,22 ± 0,15 ^a	5,31 ± 0,96 ^c
AAhccom LAE	96,92 ± 0,04 ^d	0,03 ± 0,00 ^c	0,33 ± 0,03 ^d	7,70 ± 0,10 ^{ab}
AAhc sem LAE	96,70 ± 0,15 ^{cd}	0,05 ± 0,0 ^{bc}	0,44 ± 0,09 ^{cd}	7,83 ± 0,64 ^a
AAs com LAE	96,91 ± 0,06 ^c	0,04 ± 0,0 ^c	0,41 ± 0,05 ^{cd}	7,70 ± 0,14 ^{ab}
AAs sem LAE	96,87 ± 0,09 ^{cd}	0,06 ± 0,00 ^{bc}	0,50 ± 0,21 ^{cd}	7,74 ± 0,92 ^{ab}
AC com LAE	96,79 ± 0,04 ^{cd}	0,01 ± 0,00 ^c	0,56 ± 0,04 ^{bc}	7,98 ± 0,09 ^a
AC sem LAE	97,27 ± 0,03 ^b	0,11 ± 0,02 ^b	1,08 ± 0,04 ^a	6,74 ± 0,51 ^b

*Letras iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo Teste de Tukey a nível de significância de 5%.

** L^* = Luminosidade (0-100); a^* = (verde (-a,0) – vermelho (0,+a)); b^* = (azul (-b,0) – amarelo (0,+b))

A incorporação do LAE alterou ($p < 0,05$) os parâmetros L^* , a^* e b^* dos filmes AN e AC. No entanto, essa mudança foi muito baixa em comparação ao seus respectivos controles. Sendo assim, pode se afirmar que o LAE influenciou muito pouco na cor dos filmes. Isto pode estar relacionado ao fato de que o LAE é incolor. Kashiri et al. (2016)

avaliou filmes de zeína com duas concentrações diferentes de LAE: 5 e 10%. A única diferença observada foi em relação ao parâmetro L^* , no qual os filmes que continham LAE apresentaram valores próximos a 90 e o filme controle (sem LAE) próximo a 88. Os autores também consideraram esta diferença baixa e citaram que a cor foi mantida.

Em relação à opacidade (0-100), valores baixos indicam filmes transparentes, enquanto valores altos indicam filmes opacos, ou seja, quanto maior o valor encontrado, maior a opacidade (ALMEIDA et al., 2013). A incorporação do LAE, aumentou a opacidade dos filmes AN e AC. Segundo Villalobos et al. (2005) diferença na opacidade dos materiais está diretamente relacionada com à estrutura interna do filme formada durante o processo de secagem, que por sua vez, é influenciada pela estrutura da solução filmogênica inicialmente e durante a secagem.

Como já mencionado nas propriedades antimicrobianas, de acordo com Asker; Weiss; McClements (2009) e Loeffler et al. (2014) polímeros aniônicos interagem com surfactantes de cargas opostas. Logo, o que pode ter contribuído para a manutenção dos parâmetros $L^*a^*b^*$ e opacidade nos filmes a base de amido aniônicos incorporados com LAE está relacionada à melhor distribuição do LAE no filme, em consequência desta interação polímero-surfactante.

Segundo Haghghi et al. (2019), um dos fatores que influencia na opacidade dos filmes está associada à distribuição do surfactante na rede dos polímeros. De toda forma, o aumento da opacidade destes filmes (AC e AN com LAE) foi também baixa, assim como nos parâmetros de L^* , a^* e b^* .

5.3.7 Análises antimicrobianas

Foi observada formação de halos de inibição somente em torno dos filmes incorporados com LAE (Tabela 9), sendo assim, a ação antimicrobiana destes filmes contra os microrganismos testados: as bactérias gram-positiva *Staphylococcus aureus*, gram-negativa *Escherichia coli* e o fungo *Penicillium* sp. estão diretamente ligadas ao efeito antimicrobiano do LAE.

Não foi observada atividade antimicrobiana inerente do polímero, isto significa que a modificação do amido não afetou os microrganismos. Esta hipótese foi levantada, pois a quitosana, um polímero catiônico, possui efeito antimicrobiano conhecido justamente devido à sua natureza catiônica que interage e forma complexos de polieletrólitos com polímeros ácidos produzidos na superfície celular bacteriana e produz distúrbios nas funções de membrana de microrganismos (MUZZARELLI et al., 1990).

Tabela 9. Médias dos halos de inibição (mm) dos filmes a base de amido não iônico (AN), amidos aniônicos HC 50 (AAhc) e Superior 3050 (AAs) e amido catiônico (AC) com adição de 0,05% de LAE frente às bactérias *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Escherichia coli* (*E. coli*) e o fungo *Penicillium* sp.

Filme	<i>S.aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>Penicillium</i> sp.
AN com LAE	14,74 ± 0,47 ^{bA}	7,99 ± 0,45 ^{aB}	7,74 ± 0,81 ^{bB}
AAhc com LAE	15,87 ± 0,68 ^{aA}	8,72 ± 0,79 ^{aB}	9,43 ± 0,70 ^{aB}
AAs com LAE	16,28 ± 0,30 ^{aA}	8,96 ± 0,63 ^{aB}	9,49 ± 0,91 ^{aB}
AC com LAE	14,36 ± 0,34 ^{bA}	8,39 ± 0,48 ^{aC}	9,80 ± 0,81 ^{aB}

*Letras minúsculas iguais, na mesma coluna, e letra maiúsculas iguais, na mesma linha, não diferem entre si pelo Teste de Tukey a nível de significância de 5%.

**Tamanho dos halos estão inclusos o tamanho dos filmes ($\varnothing=6$ mm).

*** Para todos os filmes sem incorporação de LAE não foi observado efeito inibitório.

Em relação à ação antimicrobiana dos filmes incorporados com LAE frente à bactéria gram-positiva *Staphylococcus aureus* foi observado que os maiores halos de inibição foram formados pelos filmes a base de amidos aniônicos ($p < 0,05$), seguidos dos filmes a base de AC e AN os quais não apresentaram diferença ($p > 0,05$) entre si.

Todavia, este resultado contradiz os resultados reportados na literatura. As cargas negativas dos amidos aniônicos geralmente interagem com surfactantes de cargas opostas (carga positivas) que conseqüentemente reduz a liberação do agente antimicrobiano. Asker; Weiss; McClements (2009) investigaram a interação entre a pectina (polímero aniônico) e o LAE e constataram que houve uma interação eletrostática entre o polímero aniônico e o surfactante positivo, formando complexos. Esta complexação segundo os autores afeta a capacidade antimicrobiana do LAE. Para Loeffler et al. (2014) a formação de complexos entre o LAE e um polímero aniônico influencia na liberação do composto pois a interação acaba dificultando sua liberação.

A resposta então em relação a maior atividade antimicrobiana dos filmes a base de amidos aniônicos incorporados com LAE contra à bactéria *Staphylococcus aureus* pode estar relacionada a sua solubilidade, a qual demonstrou que os filmes a base dos amidos aniônicos com LAE se dissolveram mais que os filmes a base de AC e AN.

Foi verificada (Tabela 7) uma maior dissolução dos filmes aniônicos ao entrarem em contato com a água. Isto pode por consequência ter o mesmo efeito em meios de cultura que se encontram úmidos ao entrarem em contato com os filmes e esta dissolução pode ter facilitado a difusão do agente antimicrobiano.

A dissolução descrita pode ser verificada na Figura 21, onde os filmes a base de AC e AN com LAE são vistos íntegros e com clareza, enquanto o filme a base de AAhc apresentou avarias e o filme a base de AAs, que como já relatado foi altamente solúvel, quase não consegue ser visto.

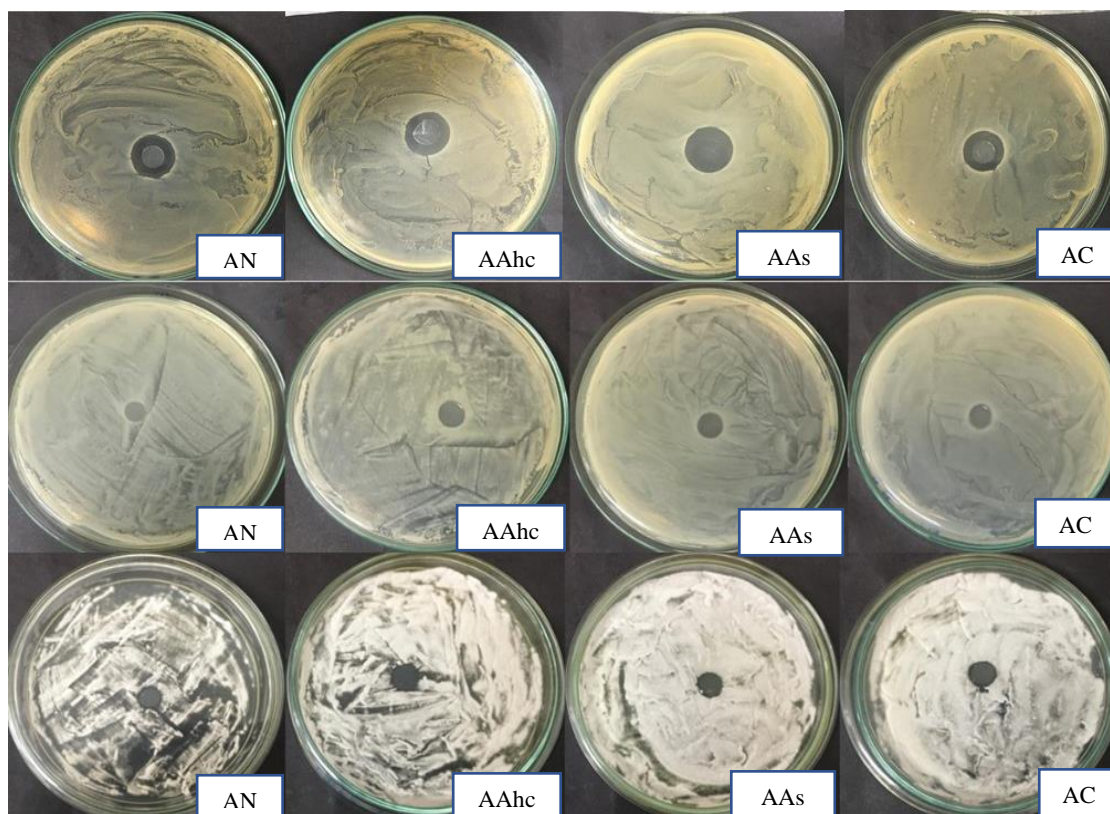


Figura 21. Comparação visual entre os halos de inibição dos filmes com LAE a base de amido não iônico AN, amidos aniônicos HC 50 (AAhc) e Superiorion 3050 (AAs) e amido catiônico (AC), respectivamente, frente à *S. aureus* (1ª linha), *E. coli* (2ª linha) e *Penicillium* sp. (3ª linha)

Fonte: Autor próprio

Moreno et al. (2017) estudaram filmes a base de blenda de amido de milho e gelatina, glicerol e LAE ou lisozima produzidos pelo método “casting” ou compressão. Os autores observaram que o filme incorporado com LAE e produzido pelo método “casting” foi o mais solúvel, além do que, os autores avaliaram também a migração do LAE em água e simulantes hidrofílicos e hidrofóbicos, chegando a conclusão que no simulante hidrofílico, a migração foi relativamente maior do que no hidrofóbico. Foi atribuída a esta alta migração em compostos hidrofílicos a alta solubilidade do material, considerando realizar uma reticulação dos filmes para limitar a migração rápida, caso esta não seja desejada.

Já em relação à bactéria gram-negativa *E. coli*, houve efetividade antimicrobiana (Tabela 8), porém não houve diferença ($p > 0,05$) quanta esta efetividade entre os filmes. Neste caso, a maior dissolução dos filmes a base de amidos aniônicos não interferiu na atividade antimicrobiana. Como as bactérias gram-negativas são mais resistentes aos agentes antimicrobianos (MACHADO et al., 2012) entende-se que a concentração do LAE presente nos filmes, mesmo que seja liberada com maior facilidade, não foi suficiente para aumentar a atividade antimicrobiana dos filmes (Figura 21).

Além disso, a efetividade antimicrobiana de todos os filmes testados com LAE (AN, AAhc, AAs e AC) em relação à *E. coli* foi menor ($p < 0,05$) em comparação à bactéria *S. aureus*. Isto geralmente ocorre pois estas bactérias são constituídas por estruturas diferentes. As bactérias gram-negativas possuem uma membrana extensa, a qual não existe nas bactérias gram-positivas e que é definida como uma bicamada lipídica, onde internamente é composta por fosfolipídios e externamente por lipopolissacarídeos,

dificultando a permeação ativa do agente antimicrobiano na membrana plasmática (MALANOVIC; LOHNER, 2016).

Higuera et al. (2013) produziram filmes a base de quitosana, glicerol e diferentes concentrações de LAE (1, 5 e 10%) e também observaram que os filmes obtiveram maior atividade antimicrobiana contra bactérias gram-positivas (*Listeria monocytogenese* *Staphylococcus aureus*) do que gram-negativas (*Escherichia coli*, *Pseudomonas putida* e *Salmonella enterica*).

Quanto a comparação da atividade antimicrobiana dos quatro filmes frente ao fungo *Penicillium* sp., os filmes AAs, AAhc e AC apresentaram maior efeito antimicrobiano e não obtiveram diferença entre si ($p>0,05$). Já o filme AN apresentou o menor halo de inibição. Este resultado também aponta maior facilidade de difusão do agente antimicrobiano através da dissolução dos filmes (Figura 21), que neste caso, incluiu o AC, o qual obteve mais tempo para se dissolver, já que o tempo de incubação do fungo *Penicillium* sp. (48 horas) é maior do que em relação às bactérias (24 horas).

Por fim, os resultados encontrados em relação ao fungo *Penicillium* sp. foram semelhantes aos encontrados frente à bactéria *E. coli*, isto é, não houve diferença ($p>0,05$) entre os tamanhos dos halos formados pelos filmes em relação à estes dois microrganismos, exceto para o filme a base de AC o qual apresentou ser mais eficiente em relação à bactéria gram-negativa do que ao fungo. Além disso, como observado, o *Penicillium* sp. demonstrou ser mais resistente ao LAE, assim como a *E. coli*, apresentando halos de inibição menores ($p<0,05$) do que em relação à bactéria *S. aureus*.

Higuera et al. (2013) também observaram atividade antimicrobiana de filmes a base de quitosana incorporados com LAE em fungos e mencionaram que esta atividade frente à *Aspergillus niger*, *Cladosporium cladosporioides* e *Penicillium chrysogenum*, foi menor, sugerindo que estes são realmente mais resistentes ao LAE.

Ficou evidente o potencial antimicrobiano do LAE para uma variedade de microrganismos tanto para bactérias gram-positivas, gram-negativas e fungos, observando que os filmes serviram como veículos para liberação do LAE e demonstrando que a estrutura do filme interfere nesta liberação.

6 CONCLUSÃO

Os filmes foram desenvolvidos e obtiveram características singulares. Foi observado que a modificação dos amidos, com a adição de cargas, mudou não só o polímero, mas as características dos filmes provenientes destes polímeros, principalmente nas propriedades hidrofílicas e mecânicas.

A adição do LAE também promoveu mudanças nas propriedades dos filmes, tornando-os, no geral, mais flexíveis e menos rígidos, possivelmente devido ao efeito plastificante do LAE ou interação deste surfactante com o glicerol.

O LAE também tornou os filmes antimicrobianos, comprovando sua ação antimicrobiana, em relação às bactérias gram-positiva *Staphylococcus aureus*, onde se destacou, e também à gram-negativa *Escherichia coli* e fungo *Penicillium* sp.

Visto que os filmes incorporados com LAE apresentaram amplo efeito antimicrobiano contra bactérias gram-positivas, gram-negativas e fungos, estes podem ser utilizados para embalar diversos alimentos.

Os filmes a base de amido aniônicos, catiônico e não iônico até mesmo sem o agente antimicrobiano têm potencial para serem utilizados pela indústria de embalagem de alimentos, sendo que o filme a base de amido aniônico Superior 3050 (AAs) é indicado, devido à alta solubilidade, para ser aplicado em produtos semiprontos nos quais requerem cozimento e logo, o filme ao entrar em contato com a água, se dissolve, não gerando resíduos e os demais podem ser usados para embalar produtos que contenham alta atividade de água. Já os filmes ativados com LAE podem ser empregados nos mesmos alimentos, podendo até excetuar os filmes a base de amido aniônico HC 50 (AAhc) e catiônico (AC), os quais o LAE foi responsável por aumentar sua solubilidade e consequentemente talvez adicioná-los ao grupo de filmes para embalar produtos semiprontos. Ainda é importante salientar que os alimentos acondicionados com estes materiais ativos tendem a ter uma maior validade comercial.

Além disso, todos os filmes apresentaram alta claridade e baixa opacidade, sendo então indicados para embalar produtos que não tenham sensibilidade a oxidação lipídica ou perda de compostos bioativos pela luz, ou ainda serem utilizados laminados em filmes de maior opacidade.

Espera-se que a legislação no Brasil e em outros países que ainda não permitem o uso do LAE, o libere, pois além de já ser dito um GRAS pela FDA, países desenvolvidos mais uma vez se saíram na frente ao pesquisar e usar este agente antimicrobiano. Salientando que o mesmo seria mais uma opção para a indústria alimentícia brasileira, uma vez que o país se encontra entre os grandes produtores de alimentos.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Utilização de somente uma fonte botânica de amido a ser modificada para dar origem a amidos catiônicos e aniônicos e posteriormente realizar as análises que foram realizadas neste trabalho nas mesmas;
- Realização de análises das propriedades de pasta das soluções de amido incorporadas com o LAE, para verificar possíveis mudanças que o LAE pode promover nas propriedades de pasta;
- Realização de análises de Difração de Raios X, tanto nos amidos, quanto nos filmes, para avaliar o grau de cristalinidade dos próprios;
- Realização de ensaios de migração dos filmes incorporados com LAE, em diferentes simulantes, com o intuito de avaliar a liberação do LAE em matrizes alimentares distintas;
- Avaliação da solubilidade observando quais componentes (Glicerol, LAE ou amido) são perdidos durante contato com a água;
- Aplicação dos filmes em diferentes matrizes alimentares para observar o efeito antimicrobiano *in vivo* dos filmes incorporados com LAE;
- Realização de análise sensorial dos produtos acondicionados com as embalagens a base de amidos incorporados com LAE para verificação da possibilidade do LAE ter modificado o *flavor* dos produtos;

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELGHANY, A. M. et al. Combined DFT/FTIR structural studies of monodispersed PVP/Gold and silver nano particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 646, p. 326–332, 2015.

ABRE. **Estudo macroeconômico da embalagem ABRE/FGV**. Disponível em: <<https://www.abre.org.br/dados-do-setor/ano2017/>>. Acesso em: 13 fev. 2020.

AHVENAINEN, R. **Novel food packaging techniques**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 2003. 590 p.

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

AL-NEMR, T. M. et al. Influence of nisin and lauryl arginine ester against some foodborne pathogens in recombined feta and processed spread cheese. **Journal of Food Safety**, v. 36, n. 2, p. 172–179, 2016.

ALMEIDA, D. M. et al. 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.

AMINZARE, M. et al. Antibacterial activity of corn starch films incorporated with *Zataria multiflora* and *Bonium persicum* essential oils. **Annual Research and Review in Biology**, v. 19, n. 1, 2017.

ANDRADE, I. H. P. et al. Documentos de patentes relacionados à produção de filmes biodegradáveis comestíveis. **Cadernos de Prospecção**, v. 11, n. 1, p. 183-197, 2018.

ANTONIO, C. B. **Estudo termodinâmico de associação de surfatantes zwitteriônicos e sua interação com polímeros através de titulação calorimétrica**. 2011. 124 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas.

ANVISA. **Módulo 5 - Teste de Sensibilidade aos Antimicrobianos**. 2008. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/servicos/controle/rede_rm/cursos/boas_praticas/modulo5/interpretacao.htm>. Acesso em: 09 dez. 2019.

APICELLA, A. et al. Antimicrobial biodegradable coatings based on LAE for food packaging applications. **AIP Conference Proceedings**, v. 1981, 2018.

ASKER, D.; WEISS, J.; MCCLEMENTS, D. J. Analysis of the interactions of a cationic surfactant (Lauric arginate) with an anionic biopolymer (Pectin): Isothermal titration calorimetry, light scattering, and microelectrophoresis. **Langmuir**, v. 25, n. 1, p. 116–122, 2009.

ASKER, D.; WEISS, J.; MCCLEMENTS, D. J. Formation and stabilization of

antimicrobial delivery systems based on electrostatic complexes of cationic-non-ionic mixed micelles and anionic polysaccharides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 3, p. 1041–1049, 2011.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM D 882-12 - **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. In: Annual Book of ASTM, 2012.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM D 1746-15 - **Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting**. In: Annual Book of ASTM, 2015.

AWOKOYA, K. N. et al. Pasting, morphological and functional properties of breadfruit (*Artocarpus altilis*) starch cross-linked with ethylene glycol dimethacrylate. **African Journal of Food Science and Technology**, v. 9, n. 1, p. 8-18, 2018.

BABU, A. S. et al. A comparative study on dual modification of banana (*Musa paradisiaca*) starch by microwave irradiation and cross-linking. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 12, n. 3, p. 2209–2217, 2018.

BANDEIRA, E. I.; MARQUES, P. T. Síntese e caracterização de micropartículas de amido solúvel e fécula de mandioca reticuladas com tripolifosfato de sódio. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 105–113, 2015.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348–356, 2017.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. How glycerol and water contents affect the structural and functional properties of starch-based edible films. **Polymers**, v. 10, n. 4, p. 1-18, 2018.

BECERRIL, R. et al. Antimicrobial activity of Lauroyl Arginate Ethyl (LAE), against selected food-borne bacteria. **Food Control**, v. 32, n. 2, p. 404–408, 2013.

BERNARDO, A. S. Di; BERNARDO, L. Di. Uso de amido de mandioca cationico como auxiliar de floculação. In: Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 27., 2000, Porto Alegre. **Anais...**Rio de Janeiro: ABES, p. 1-11.

BERSANETI, G. T. et al. Evaluation of the prebiotic activities of edible starch films with the addition of nystose from *Bacillus subtilis* natto. **LWT**, v. 116, p.1-6, 2019.

BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, v. 82, n. 1, p. 17–25, 2007.

BIDUSKI, B. et al. Physicochemical properties of nanocomposite films made from sorghum-oxidized starch and nanoclay. **Starch/Staerke**, v. 69, n. 11–12, p. 1-27, 2017.

BONNAUD, M.; WEISS, J.; MCCLEMENTS, D. J. Interaction of a food-grade cationic surfactant (Lauric Arginate) with food-grade biopolymers (pectin, carrageenan, xanthan,

alginate, dextran, and chitosan). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 17, p. 9770–9777, 2010.

BRAGA, L. R.; PERES, L. Novas tendências em embalagens para alimentos: revisão. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 28, p. 69-84, 2010.

BRAGA, L. R.; SILVA, F. M. Embalagens ativas: uma nova abordagem para embalagens alimentícias. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 8, n. 4, p. 170-186, 2017.

BUSTILLOS-RODRÍGUEZ, J. C. et al. Physicochemical, Thermal and Rheological Properties of Native and Oxidized Starch from Corn Landraces and Hybrids. **Food Biophysics**, v. 14, n. 2, p. 182–192, 2019.

CAETANO, K. et al. Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 138–147, 2018.

CALVINI, P.; GORASSINI, A. FTIR–deconvolution spectra of paper documents. **Restaurator**, v. 23, n. 1, p. 48–66, 2002.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros** - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2002. 280 p.

DOCSITY. **O estado sólido em polímeros**. 2013. Disponível em: <<https://www.docsity.com/pt/estado-solido-em-polimeros-apostilas-processos-de-polimerizacao/332728/>>. Acesso em 06 jan. 2020.

CAETANO, K. et al. Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 138–147, 2018.

CARDOSO, T. **Avaliação da *Spirulina platensis* na produção de biofilmes de derivados de mandioca e gelatina com aplicação em pimenta cambuci (*Capsicum sp.*)**. 2017. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

CARVALHO, D. de M. et al. Filme ativo de acetato de celulose incorporado com nanosuspensão de curcumina. **Polímeros**, v. 27, p. 70–76, 2017.

CHANG, S.-Y.; LAI, H.-M. Effect of trisodium citrate on swelling property and structure of cationic starch thin film. **Food Hydrocolloids**, v. 56, p. 254–265, 2016.

CHEN, P. et al. Phase transition of starch granules observed by microscope under shearless and shear conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 3, p. 495–501, 2007.

CHEN, Q. et al. Recent progress in chemical modification of starch and its applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 83, p. 67459–67474, 2015.

CHENG, J. et al. An active packaging film based on yam starch with eugenol and its application for pork preservation. **Food Hydrocolloids**, v. 96, p. 546–554, 2019.

CORISECTELMO. **Espaço de cor Lab.** 2011. Disponível em: <<http://corisectelmo.blogspot.com/2011/01/aula-21-espaco-de-cor-lab.html>>. Acesso em: 23 Jan. 2020.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações.** 1 ed. São Paulo: Blucher, 2011. 330 p.

DAYRIT, F. M. The properties of lauric acid and their significance in coconut oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 92, n. 1, p. 1–15, 2015.

DEMIATE, I. M. et al. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 2, p. 149–158, 2000.

DIAS-MARTINS, A. M. et al. Impacts of ohmic heating on decorticated and whole pearl millet grains compared to open-pan cooking. **Journal of cereal science**, v. 85, p. 120–129, 2019.

DIAS, A. R. G. et al. Pasting, expansion and textural properties of fermented cassava starch oxidised with sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 268–275, 2011.

DOBRUCKA, R.; PRZEKOP, R. New perspectives in active and intelligent food packaging. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 43, n. 11, p. 1-9, 2019.

DOMENE-LÓPEZ, D. et al. Influence of starch composition and molecular weight on physicochemical properties of biodegradable films. **Polymers**, v. 11, n. 7, p. 1-7, 2019.

EFSA. **Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food on a request from the commission related to an application on the use of ethyl lauroyl arginate as a food additive question number EFSA-Q-2006-035.** 2007. Disponível em: <<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2007.5111>>. Acesso em 09 Dez 2019.

EL HALAL, S. L. M. et al. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 644–653, 2015.

EL HALAL, S. L. M. et al. Morphological, mechanical, barrier and properties of films based on acetylated starch and cellulose from barley. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 2, p. 411–419, 2017.

EVANGELHO, J. A. et al. Antibacterial activity, optical, mechanical, and barrier properties of corn starch films containing orange essential oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 222, p. 114981, 2019.

FAIT, M. E. et al. Prodcción de un agente antimicrobiano con potencial actividad tensioativa mediante el empleo de tecnologías amigables con el medio ambiente. **AUGMDOMUS**, v. 4, p. 49-61, 2012.

FAKHOURI, F. M. et al. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativose gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 369–375, 2007.

FALGUERA, V. et al. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, p. 292-303, 2011.

FANGFANG, Z. et al. Effects of virgin coconut oil on the physicochemical, morphological and antibacterial properties of potato starch-based biodegradable films. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 55, n. 1, p. 192–200, 2020.

FELIPE, L. de O.; DIAS, S. de C. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens. **Química nova escola**, v. 39, n. 3, p. 228–236, 2017.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Química de alimentos de Fennema**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900 p.

FONSECA, L. M. et al. Fabrication and Characterization of Native and Oxidized Potato Starch Biodegradable Films. **Food Biophysics**, v. 13, n. 2, p. 163–174, 2018.

GAIKWAD, K. K. et al. Development of antimicrobial polyolefin films containing lauroyl arginate and their use in the packaging of strawberries. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 11, n. 4, p. 1706–1716, 2017.

GALKOWSKA, D.; JUSZCZAK, L. Effects of amino acids on gelatinization, pasting and rheological properties of modified potato starches. **Food Hydrocolloids**, v. 92, p. 143–154, 2019.

GALLOTO, M. J.; GUARDA, A.; DICASTILLO, C. L. D. Antimicrobial active polymers in food packaging. In: CIRILLO, G.; SPIZZIRRI, U. G.; IEMMA, F. **Functional Polymers in Food Science: From Technology to Biology**. Beverly: Scrivener Publishing, 2015. c. 10.

GAMARRA-MONTES, A. et al. Antibacterial films made of ionic complexes of Poly(γ -glutamic acid) and ethyl lauroyl arginate. **Polymers**, v. 10, n. 1, p. 1-14, 2017.

GAMARRA, A. et al. Ionic coupling of hyaluronic acid with ethyl N-lauroyl l-arginate (LAE): Structure, properties and biocide activity of complexes. **Carbohydrate polymers**, v. 197, p. 109–116, 2018.

GE, X. et al. Improved mechanical and barrier properties of starch film with reduced graphene oxide modified by SDBS. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 22, p. 1-8, 2017.

GOESAERT, H. et al. Wheat flour constituents: how they impact bread quality, and how to impact their functionality. **Trends in food science & technology**, v. 16, n. 1–3, p. 12–30, 2005.

GONÇALVES, S. M. **Caracterização das propriedades funcionais de filmes ativos antimicrobianos aditivados com óleos essenciais e plastificante**. 2016. 84 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

GONÇALVES, S. M. et al. Structure and functional properties of cellulose acetate films incorporated with glycerol. **Carbohydrate polymers**, v. 209, p. 190–197, 2019a.

GONÇALVES, S. S. et al. Efeito do glicerol nas propriedades mecânicas de filmes a base de quitosana. **DESAFIOS-Revista Interdisciplinar Da Universidade Federal Do Tocantins**, v. 6, n. Especial, p. 110–117, 2019b.

GONTARD, N. et al. Food packaging applications of biopolymer-based films. In: PLACKETT, D. **Biopolymers–New Materials for Sustainable Films and Coatings**. 1 ed. New Jersey: Wiley, 2011. p. 211–232.

GUIMARÃES, M. et al. High moisture strength of cassava starch/polyvinyl alcohol-compatible blends for the packaging and agricultural sectors. **Journal of Polymer Research**, v. 22, n. 10, p. 1-18, 2015.

GUO, M.; YADAV, M. P.; JIN, T. Z. Antimicrobial edible coatings and films from microemulsions and their food applications. **International Journal of Food Microbiology**, v. 263, p. 9-16, 2017.

GUZMÁN, E. et al. Polymer–surfactant systems in bulk and at fluid interfaces. **Advances in colloid and interface science**, v. 233, p. 38–64, 2016.

HADIAN, M. et al. Encapsulation of *Rosmarinus officinalis* essential oils chitosan-benzoic acid nanogel with enhanced antibacterial activity in beef cutlet against *Salmonella typhimurium* during refrigerated storage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 84, p. 394-401, 2017.

HAGHIGHI, H. et al. Comparative analysis of blend and bilayer films based on chitosan and gelatin enriched with LAE (lauroyl arginate ethyl) with antimicrobial activity for food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 19, p. 31–39, 2019.

HAGHIGHI, H. et al. Development of antimicrobial films based on chitosan-polyvinyl alcohol blend enriched with ethyl lauroyl arginate (LAE) for food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 100, n. 105419, p. 1-35, 2020.

HAN, H. et al. Insight on the changes of cassava and potato starch granules during gelatinization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 37–43, 2019.

HAN, J. H. **Innovations in Food Packaging**. 1. ed. London: Academic Press, 2005. 503 p.

HARI, P. K.; GARG, S.; GARG, S. K. Gelatinization of starch and modified starch. **Starch-Stärke**, v. 41, n. 3, p. 88–91, 1989.

HASHEMI, S. M. B.; MOUSAVI KHANEGHAH, A. Characterization of novel basil-

seed gum active edible films and coatings containing oregano essential oil. **Progress in Organic Coatings**, v. 110, p. 35–41, 2017.

HE, H. et al. Improved stability and controlled release of CLA with spray-dried microcapsules of OSA-modified starch and xanthan gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 243–250, 2016.

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.

HERNANDEZ, D.; CARDELL, E.; ZARATE, V. Antimicrobial activity of lactic acid bacteria isolated from Tenerife cheese: initial characterization of plantaricin TF711, a bacteriocin-like substance produced by *Lactobacillus plantarum* TF711. **Journal of applied microbiology**, v. 99, n. 1, p. 77–84, 2005.

HIGUERAS, L. et al. Development of a novel antimicrobial film based on chitosan with LAE (ethyl-N α -dodecanoyl-L-arginate) and its application to fresh chicken. **International Journal of Food Microbiology**, v. 165, n. 3, p. 339–345, 2013.

HOOVER, R. et al. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food research international**, v. 43, n. 2, p. 399–413, 2010.

HORIMOTO, L. K.; CABELLO, C. Parâmetros para a produção de amidos catiônicos de fécula de mandioca e de batata-doce. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v. 1, n. 1, p. 69–75, 2005.

HORNUNG, P. S. et al. Investigation of the photo-oxidation of cassava starch granules. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 3, p. 2129–2137, 2016.

IMRAN, M. et al. Synthesis of highly stable γ -Fe₂O₃ ferrofluid dispersed in liquid paraffin, motor oil and sunflower oil for heat transfer applications. **RSC advances**, v. 8, n. 25, p. 13970–13975, 2018.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.

JANJARASSKUL, T.; SUPPAKUL, P. Active and intelligent packaging: the indication of quality and safety. **Food Science and Nutrition**, v. 58, n. 5, p. 808-831, 2017.

JANSEN, S. et al. Analysis of nitrite and nitrate in the corned beef and smoked beef by Using Visible Spectrophotometry method. In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 1, **Anais...IOP Publishing**, 2018.

JAVADIAN, S.; KAKEMAM, J. Intermicellar interaction in surfactant solutions; a review study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 115–128, 2017.

JIMÉNEZ, A. et al. Edible and biodegradable starch films: a review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058–2076, 2012.

KAHVAND, F.; FASIHI, M. Plasticizing and anti-plasticizing effects of polyvinyl alcohol in blend with thermoplastic starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 140, p. 775-781, 2019.

KAPPES, M. C. et al. Estudo das propriedades de pasta de diferentes genótipos de cevada. In: XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 25., 2016, Gramado. **Anais...** Gramado: sbCTA, 2016. p. 1-6.

KASHIRI, M. et al. Novel antimicrobial zein film for controlled release of lauroyl arginate (LAE). **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 547-554, 2016.

KAUR, L.; SINGH, J. Starch: Modified Starches. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRÁ, F. B. T.-E. OF F. AND H. **Encyclopedia of Food and Health**. London: Academic Press, 2016. p. 152-159.

KAUR, M.; BHULLAR, G. K. Partial Characterization of Tamarind (*Tamarindus indica* L.) Kernel Starch Oxidized at Different Levels of Sodium Hypochlorite. **International Journal of Food Properties**, v. 19, n. 3, p. 605-617, 2016.

KAUR, S. et al. Diversity in properties of seed and flour of kidney bean germplasm. **Food Chemistry**, v. 117, n. 2, p. 282-289, 2009.

KAVOOSI, G.; DADFAR, S. M. M.; PURFARD, A. M. Mechanical, Physical, Antioxidant, and Antimicrobial Properties of Gelatin Films Incorporated with Thymol for Potential Use as Nano Wound Dressing. **Journal of Food Science**, v. 78, n. 2, p. 244-250, 2013.

KHANEGHAH, A. M.; HASHEMI, S. M. B.; LIMBO, S. Antimicrobial agents and packaging systems in antimicrobial active food packaging: an overview of approaches and interactions. **Food and Bioproducts Processing**, v. 111, p. 1-19, 2018.

KONITA MINOLTA. **Entendendo o espaço de Cor L*a*b***. 2019. Disponível em: <<http://sensing.konicaminolta.com.br/2013/11/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/>>. Acesso em 09 dez. 2019.

KRÓLIKOWSKA, K. et al. Relationship between sorption characteristic and selected functional properties of chemically modified waxy maize starches. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 43, p. 1-11, 2019.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. **Starch-Stärke**, v. 53, n. 5, p. 211-218, 2001.

KUO, W.-Y.; LAI, H.-M. Changes of property and morphology of cationic corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 3, p. 544-553, 2007.

LA FUENTE, C. I. A. et al. Ozonation of cassava starch to produce biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 141, p. 713-720, 2019.

LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26, p. 82-92, 2016.

LAROTONDA, F. D. S. **Desenvolvimento de biofilmes a partir da fécula de mandioca**. 2002. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina.

LAWAL, O. S. Composition, physicochemical properties and retrogradation characteristics of native, oxidised, acetylated and acid-thinned new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. **Food chemistry**, v. 87, n. 2, p. 205–218, 2004.

LAWAL, O. S. et al. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 35, n. 1–2, p. 71–79, 2005.

LAZZAROTTO, S. R. da S. et al. Induced effects by oxidation with potassium permanganate on the thermal, morphological, colorimetric and pasting properties of corn starch. **Ukrainian Food Journal**, v. 6, n. 2, 197-210, 2017.

LI, Z.; GALLUS, L. Surface configuration of sorbed hexadecyltrimethylammonium on kaolinite as indicated by surfactant and counterion sorption, cation desorption, and FTIR. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 264, n. 1–3, p. 61–67, 2005.

LIU, R. et al. Studies on best dose of X-ray for Hep-2 cells by using FTIR, UV–vis absorption spectroscopy and flow cytometry. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 73, n. 4, p. 601–607, 2009.

LOEFFLER, M. et al. Electrostatic interactions of cationic lauric arginate with anionic polysaccharides affect antimicrobial activity against spoilage yeasts. **Journal of applied microbiology**, v. 117, n. 1, p. 28–39, 2014.

LOPEZ-SILVA, M. et al. Effect of amylose content in morphological, functional and emulsification properties of OSA modified corn starch. **Food Hydrocolloids**, v. 97, p. 1–8, 2019.

LOURDIN, D. et al. Crystalline structure in starch. In: NAKAMURA, Y. **Starch: Metabolism and structure**. Japan: Springer, 2015. c. 3.

LOUREIRO, A. C. et al. Estudo em alimentos cotidianos: Pesquisa de polissacarídeos através da reação com iodo. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 11, p. 24243–24253, 2019.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2001. 366 p.

LUCHESE, C. L. et al. Evaluation of blueberry residue incorporated cassava starch film as pH indicator in different simulants and foodstuffs. **Food Hydrocolloids**, v. 82, p. 209–218, 2018.

LUCHESE, C. L. **Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de amido**

contendo subprodutos provenientes do processamento de alimentos. 2018. 226 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MA, Q.; ZHANG, Y.; ZHONG, Q. Physical and antimicrobial properties of chitosan films incorporated with lauric arginate, cinnamon oil, and ethylenediaminetetraacetate. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 173–179, 2016.

MACHADO, T. F. et al. Atividade antimicrobiana do óleo essencial de manjeriço contra patógenos e deterioradores de alimentos. **Embrapa Agroindústria Tropical-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E)**, v. 67, n. 1679-6543, p. 1-16, 2012.

MAJZOBI, M. et al. Effects of L-Cysteine on some characteristics of wheat starch. **Food chemistry**, v. 124, n. 3, p. 795–800, 2011.

MALANOVIC, N.; LOHNER, K. Gram-positive bacterial cell envelopes: The impact on the activity of antimicrobial peptides. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes**, v. 1858, n. 5, p. 936–946, 2016.

MALHOTRA, B.; KESHWANI, A.; KHARKWAL, H. Antimicrobial food packaging: potential and pitfalls. **Frontiers in Microbiology**, v. 6, n. 611, p. 1-9, 2015.

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

MALLAKPOUR, S.; EZHIEH, A. N. Effect of Starch- Valine Nanocomposite on the Optical, Morphological, Thermal, and Adsorption Properties of Chitosan. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 3, p. 875–883, 2017.

MANIGLIA, B. C. **Elaboração de filmes biodegradáveis a partir do resíduo da extração do pigmento de Cúrcuma.** 2012. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

MANIGLIA, B. C. et al. Production of active cassava starch films; effect of adding a biosurfactant or synthetic surfactant. **Reactive and Functional Polymers**, v. 144, p. 1-33, 2019.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros.** 2 ed. São Paulo: Blucher, 1999. 208 p.

MAO, J. et al. A novel gemini viscoelastic surfactant (VES) for fracturing fluids with good temperature stability. **RSC Advances**, v. 6, n. 91, p. 88426–88432, 2016.

MARENGO, V. A.; VERCELHESE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v. 36, n. 5, 2013.

MARTÍNEZ, C.; CUEVAS, F. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz.** 3 ed. Cali: CIAT, 1989. 73 p.

MARTÍNEZ, M. L. et al. Walnut (*Juglans regia* L.): genetic resources, chemistry, by-products. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 90, n. 12, p. 1959–1967, 2010

MASINA, N. et al. A review of the chemical modification techniques of starch. **Carbohydrate polymers**, v. 157, p. 1226–1236, 2017.

MLALILA, N. et al. Antimicrobial packaging based on starch, poly(3-hydroxybutyrate) and poly(lactic-co-glycolide) materials and application challenges. **Trends in Food Science & Technology**, v. 74, p. 1–11, 2018.

MORENO, O. et al. Influence of starch oxidation on the functionality of starch-gelatin based active films. **Carbohydrate Polymers**, v. 178, p. 147–158, 2017.

MUCILLO, R. C. S. T. **Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas**. 2009. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MURIEL-GALET, V. et al. Characterization of ethylene-vinyl alcohol copolymer containing lauryl arginate (LAE) as material for active antimicrobial food packaging. **Food packaging and shelf life**, v. 1, n. 1, p. 10–18, 2014.

MURIEL-GALET, V. et al. Ethyl Lauroyl Arginate (LAE): Usage and Potential in Antimicrobial Packaging. In: BARROS-VELÁSQUEZ, J. **Antimicrobial Food Packaging**. London: Academic Press, 2016. c. 24.

MUZZARELLI, R. et al. Antimicrobial properties of N-carboxybutyl chitosan. **Antimicrobial agents and chemotherapy**, v. 34, n. 10, p. 2019–2023, 1990.

NAFCHI, A. M. et al. Antimicrobial, rheological, and physicochemical properties of sago starch films filled with nanorod-rich zinc oxide. **Journal of Food Engineering**, v. 113, n. 4, p. 511–519, 2012.

NAKASHIMA, A. Y.; CHEVALIER, R. C.; CORTEZ-VEGA, W. R. Desenvolvimento e caracterização de filmes de colágeno com adição de óleo essencial de cravo-da-índia. **Journal of bioenergy and food science**, v. 3, n. 1, p. 50-57, 2016.

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

NASCIMENTO, S. M. S. do. **Caracterização termo-óptica de surfactantes catiônicos**. 2018. 64 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

NERIN, C. et al. Ethyl Lauroyl Arginate (LAE): Antimicrobial Activity and Applications in Food Systems. In: BARROS-VELÁSQUEZ, J. **Antimicrobial Food Packaging**. London: Academic Press, 2016. c. 23.

NÜBLING, S. et al. Antimicrobial effect of lauroyl arginate ethyl on *Escherichia coli* O157:H7 and *Listeria monocytogenes* on red oak leaf lettuce. **European Food Research and Technology**, v. 243, n. 5, p. 1–9, 2017.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4 ed. New Jersey: John Wiley & Sons. 2004. 848 p.

OIRERE, E. K. et al. Phytochemical analysis of N-hexane leaf extract of *Alpinia purpurata* (Vieill.) K. Schum using Uv-Vis, FTIR and GC-MS. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 7, n. 8, p. 1-3, 2015.

OLIVEIRA, A. S. B. de; MELO, N. R. de. Market and sustainability of food packaging: A review. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 36, n. 1, p. 1-10, 2018.

OLUWASINA, O. O. et al. Influence of oxidized starch on physicochemical, thermal properties, and atomic force micrographs of cassava starch bioplastic film. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 282–293, 2019.

ORDOÑEZ, J. A. et al. **Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos**. v. 1. Porto Alegre: Artmed, 2005. 294 p.

OSELIERO FILHO, P. L. **Estudo estrutural e termodinâmico de sistemas auto-organizados: Micelas em solução**. 2013. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física - Departamento de física experimental, Universidade de São Paulo, São Paulo.

OCHOA, T. A. et al. Design and characterization of corn starch edible films including beeswax and natural antimicrobials. **Food and bioprocess technology**, v. 10, n. 1, p. 103–114, 2017.

OTONI, C. G. et al. Trends in food antimicrobial food packaging systems: Emitting sachets and absorbent pads. **Food Research International**, v. 83, p. 60-73, 2016.

OYEYINKA, S. A. et al. Physicochemical properties of starches with variable amylose contents extracted from bambara groundnut genotypes. **Carbohydrate polymers**, v. 133, p. 171–178, 2015.

OZDEMIR, M.; FLOROS, J. D. Active food packaging technologies. **Food Science and Nutrition**, v. 44, n. 3, p. 185-193, 2004.

PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2009. 286 p.

PEREIRA, J. M. **Oxidação do amido de milho com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio**. 2014. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Coordenação de Tecnologia e Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão.

PEREIRA, J. M. et al. Crystallinity, thermal and gel properties of oat starch oxidized

using hydrogen peroxide. **International Food Research Journal**, v. 24, n. 4, p. 1545-1552, 2017.

PICULELL, L.; LINDMAN, B. Association and segregation in aqueous polymer/polymer, polymer/surfactant, and surfactant/surfactant mixtures: similarities and differences. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 41, p. 149–178, 1992.

PINHEIRO, A. et al. Utilização de revestimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares. **Boletim de Biotecnologia**, v. 1, n. 85, p. 18-28, 2010.

PONTES, B. R. B. **Preparação e caracterização de termoplásticos a partir de amido de arroz**. 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos.

QUINTAVALLA, S.; VICINI, L. Antimicrobial food packaging in meat industry. **Meat Science**, v. 62, n. 3, p. 373-380, 2002.

RADOSTA, S. et al. Properties of low-substituted cationic starch derivatives prepared by different derivatisation processes. **Starch-Stärke**, v. 56, n. 7, p. 277–287, 2004.

RIBEIRO-SANTOS, R.; ANDRADE, M.; SANCHES-SILVA, A. Application of encapsulated essential oils as antimicrobial agents in food packaging. **Current Opinion in Food Science**, v. 14, p. 78-84, 2017.

RODRIGUES, M. O. et al. Impacts of plastic products used in daily life on the environment and human health: what is known? **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 72, p.1-19, 2019.

RODRÍGUEZ, E. et al. Cellular effects of monohydrochloride of L-arginine, N α - lauroyl ethylester (LAE) on exposure to *Salmonella typhimurium* and *Staphylococcus aureus*. **Journal of Applied Microbiology**, v. 96, n. 5, p. 903–912, 2004.

RODRÍGUEZ, M. et al. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. **Food Research International**, v. 39, n. 8, p. 840–846, 2006.

RUCKMAN, S. A. et al. Toxicological and metabolic investigations of the safety of N- α -Lauroyl-l-arginine ethyl ester monohydrochloride (LAE). **Food and Chemical Toxicology**, v. 42, n. 2, p. 245–259, 2004.

SANDHU, K. S. et al. A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **LWT-Food Science and Technology**, v. 41, n. 6, p. 1000–1010, 2008.

SANYANG, M. et al. Effect of plasticizer type and concentration on tensile, thermal and barrier properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch. **Polymers**, v. 7, n. 6, p. 1106–1124, 2015.

SCHIRMER, M.; JEKLE, M.; BECKER, T. Starch gelatinization and its complexity for analysis. **Starch/Staerke**, v. 67, n. 1–2, p. 30–41, 2015.

ŞEN, F. et al. Antimicrobial agent-free hybrid cationic starch/sodium alginate polyelectrolyte films for food packaging materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 170, p. 264–270, 2017.

SHAIKH, M. et al. Physical, thermal, mechanical and barrier properties of pearl millet starch films as affected by levels of acetylation and hydroxypropylation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 209–219, 2019.

SHARMA, K. P. et al. Assembly of polyethyleneimine in the hexagonal mesophase of nonionic surfactant: Effect of pH and temperature. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 29, p. 9059–9069, 2011.

SHARMA, R.; GHOSHAL, G. Emerging trends in food packaging. **Nutrition and Food Science**, v. 48, n. 5, p. 764–779, 2018.

SILVA, O. A. et al. Synthesis and characterization of a low solubility edible film based on native cassava starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 128, p. 290–296, 2019.

SILVA, R. M. et al. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 66–77, 2008.

SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food chemistry**, v. 81, n. 2, p. 219–231, 2003.

SOARES, N. de F. F. et al. Embalagem ativa na conservação de alimentos. In: AZEREDO, H. M. C. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. Brasília: Embrapa, 2012. c. 8.

SOARES, N. de F. F. et al. Novos desenvolvimentos e aplicações em embalagens de alimentos. **Ceres**, v. 56, n. 4, p. 370-378, 2009.

SOARES, R. M. D. et al. Electrospinning and electrospray of bio-based and natural polymers for biomaterials development. **Materials Science and Engineering C**, v. 92, p. 969–982, 2018.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE FARMACOGNOSIA. **Amidos**. 2009. Disponível em: <<http://www.sbfgnosia.org.br/Ensino/amido.html>>. Acesso em: 12 fev. 2020.

SOFI, S. A. et al. A Comprehensive Review on Antimicrobial Packaging and its Use in Food Packaging. **Current Nutrition & Food Science**, v. 14, n. 4, p. 305–312, 2018.

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

SUKHIJA, S.; SINGH, S.; RIAR, C. S. Physicochemical, crystalline, morphological, pasting and thermal properties of modified lotus rhizome (*Nelumbo nucifera*) starch.

Food Hydrocolloids, v. 60, p. 50–58, 2016.

SUKHIJA, S.; SINGH, S.; RIAR, C. S. Molecular characteristics of oxidized and cross-linked lotus (*Nelumbo nucifera*) rhizome starch. **International Journal of Food Properties**, v. 20, p. 1065–1081, 2017.

SUN, Y. et al. Synergism Effect of Surfactant and Inorganic Salt on the Properties of Starch/Poly(Vinyl Alcohol) Film. **Starch - Stärke**, v. 70, n. 7–8, p. 1-6, 2018.

SUN, H. et al. Mechanical, barrier and antimicrobial properties of corn distarch phosphate/nanocrystalline cellulose films incorporated with Nisin and ϵ -polylysine. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 136, p. 839–846, 2019.

TAO, J. et al. A new methodology combining microscopy observation with Artificial Neural Networks for the study of starch gelatinization. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 151–158, 2018.

TÁPIA-BLÁCIDO, D. R.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C. Effect of drying conditions and plasticizer type on some physical and mechanical properties of amaranth flour films. **LWT**, v. 50, n. 2, p. 392-400, 2013.

TARAJ, K. et al. Eco-extraction of albanian chamomile essential oils by liquid Co₂ at different temperatures and characterisation by FTIR spectroscopy. **J Environ Prot Ecol**, v. 18, p. 117–124, 2017.

TAVARES, L. **Efeitos sinérgicos entre biopolímeros: aplicação a filmes e revestimentos edíveis para embalagem alimentar**. 2015. 87 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Bioengenharia) - Departamento de Química, Universidade do Porto, Porto.

TAVASSOLI - KAFRANI, E.; SHEKARCHIZADEH, H.; MASOUDPOUR-BEHABADI, M. Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 360-374, 2016.

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.

THARANATHAN, R. N. Starch—value addition by modification. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 45, n. 5, p. 371–384, 2005.

THIRÉ, R. M. S. M. et al. Redução da hidrofiliçidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polimerização por plasma. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 57–62, 2004.

USP. **Cereais e massas**. 2017. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4135326/mod_resource/content/1/Aula%20de%20TD%206%20-%20Cereais%20e%20Massas.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2019.

VANIER, N. L. et al. Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: A review. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1546–1559, 2017.

VEDEQSA. **Etil lauroil arginato E-243 (LAE®): Um nuervo conservante para la industria alimentaria.** 2015. Disponível em: <http://media.firabcn.es/content/S051015/docs/presentaciones_IMP/VEDEQSA-MIRENAT.pdf/>. Acesso em: 09 Dez 2019.

VEDEQSA. **Specialties for the food industry.** 2018. Disponível em: <<https://www.lamirsa.com/catalogo/ved2018eng/mobile/html5forpc.html/>>. Acesso em: 09 Dez 2019.

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

VERT, M. et al. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)*. **Pure Appl. Chem**, v. 84, n. 2, p. 377-410, 2012.

VILLADIEGO, A. M. et al. Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios. **Revista Ceres**, v. 52, n. 300, p. 748-753, 2005.

VILLALOBOS, R. et al. Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films containing surfactants as affected by their microstructure. **Food hydrocolloids**, v. 19, n. 1, p. 53-61, 2005.

WANG, S. et al. Starch retrogradation: A comprehensive review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, n. 5, p. 568-585, 2015.

WANG, Y.-J.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, n. 3, p. 207-217, 2003.

WESLEY, R. D. et al. Structure of polymer/surfactant complexes formed by poly (2-(dimethylamino) ethyl methacrylate) and sodium dodecyl sulfate. **Langmuir**, v. 18, n. 15, p. 5704-5707, 2002.

XU, X.-H. et al. Mechanisms of N α -lauroyl arginate ethyl ester against *Penicillium digitatum* and *Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum*. **Journal of food science and technology**, v. 55, n. 9, p. 3675-3682, 2018.

YILDRIM, S. et al. Active packaging applications for food. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 2017, n. 1, p. 165-199, 2018.

YOUSUF, B. QADRI, O. S.; SRIVASTAVA, A. K. Recent developments in shelf-life extension of fresh-cut fruits and vegetables by application of different edible coatings: A review. **LWT**, v. 89, p. 198-209, 2017.

ZAMUDIO-FLORES, P. B. et al. Effect of oxidation level on the dual modification of banana starch: The mechanical and barrier properties of its films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 2, p. 822-829, 2009.

ZAVAREZE, E. R. et al. Caracterização química e rendimento de extração de amido de arroz com diferentes teores de amilose. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 5, p.

24–30, 2009.

ZHANG, L. L. et al. Effects of modified starches on the processing properties of heat-resistant blueberry jam. **LWT - Food Science and Technology**, v. 72, p. 447–456, 2016.

ZHANG, Y. et al. Characterization of Extruded Thermoplastic Starch Reinforced by Montmorillonite Nanoclay. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 122–131, 2013.

ZHONG, Y.; LI, Y. Effects of surfactants on the functional and structural properties of kudzu (*Pueraria lobata*) starch/ascorbic acid films. **Carbohydrate polymers**, v. 85, n. 3, p. 622–628, 2011.

ZHOU, F. et al. Potato starch oxidation induced by sodium hypochlorite and its effect on functional properties and digestibility. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 84, p. 410–417, 2016.

ZHU, L. et al. Component analysis of extracellular polymeric substances (EPS) during aerobic sludge granulation using FTIR and 3D-EEM technologies. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 455–459, 2012.

ZHU, L. et al. Using RVA-full pattern fitting to develop rice viscosity fingerprints and improve type classification. **Journal of Cereal Science**, v. 81, p. 1–7, 2018.

ZIA-UD-DIN; XIONG, H.; FEI, P. Physical and chemical modification of starches: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 12, p. 2691–2705, 2017.