

Mônica Souza Cortes

**Características estruturais e físicas de material biodegradável
produzido a base de zeína e fibras de milho e bananeira**

**São José do Rio Preto
2015**

Mônica Souza Cortes

**Características estruturais e físicas de material biodegradável
produzido a base de zeína e fibras de milho e bananeira**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração em Ciência e Tecnologia de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. José Francisco
Lopes Filho

São José do Rio Preto

2015

Cortes, Mônica Souza.

Características estruturais e físicas de material biodegradável
produzido a base de zeína e fibras de milho e bananeira / Mônica Souza
Cortes. -- São José do Rio Preto, 2015

97 f. : il., tabs.

Orientador: José Francisco Lopes Filho

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Biofilme. 3. Zeína. 4. Plásticos
biodegradáveis - Propriedades físicas. 5. Fibras. I. Lopes Filho, José
Francisco. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 547.962.7

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Mônica Souza Cortes

Características estruturais e físicas de material biodegradável produzido a base de zeína e fibras de milho e bananeira

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração em Ciência e Tecnologia de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho
UNESP – São José do Rio Preto / SP
Orientador

Prof. Dr. Marinônio Lopes Cornélio
UNESP – São José do Rio Preto / SP

Prof. Dr. José Antônio Gomes Vieira
UNESP – São José do Rio Preto / SP

Profa. Dra. Débora Maria Moreno Luzia
UEMG – Frutal / MG

Prof. Dr. Joel Fernando Nicoleti
UTFPR – Apucarana / PR

**São José do Rio Preto
03 de Agosto de 2015**

Dedico este trabalho

As minhas filhas Letícia e Lorena, amores da minha vida.

Aos meus pais, Aldemir e Eliane, por serem meus exemplos de amor, luta e dedicação.

A minha irmã Alexsandra, pelo apoio incondicional em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo agradeço a Deus pelo dom da vida e oportunidade de crescimento moral, espiritual e intelectual;

Ao meu querido orientador, Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho, pela oportunidade de realização deste trabalho, meu agradecimento e admiração pelo exemplo de orientação e, principalmente, pela sua contribuição na minha formação científica;

Aos colegas da Pós-Graduação e aos companheiros do Laboratório;

À todas as unidades que me auxiliaram nesta pesquisa USP, UNESP e EMBRAPA;

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos;

A Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG) pelo apoio para a capacitação pedagógica;

À FAPEMIG, pela concessão da bolsa de estudo;

A minha mãe Eliane, as minhas filhas Letícia e Lorena, pela presença ativa com muito amor, incentivo, atenção e carinho, pela compreensão nos meus longos períodos de ausência e por estarem ao meu lado em todos os momentos;

A minha irmã Alexsandra, pela infinita cumplicidade e apoio incondicional;

À toda minha família, por acreditar em mim sempre, e;

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho e para que eu me tornasse uma pessoa melhor tanto profissional como ser humano. A todos vocês, minha eterna gratidão.

RESUMO

A busca por materiais substitutos do petróleo para a produção de polímeros tem crescido muito na última década, devido a grande poluição causada por estes derivados. Dentre várias alternativas de novos materiais estudados a zeína, uma proteína componente do glúten do milho, apresenta ótimas características de polimerização com a possibilidade de formar filmes com funcionalidades compatíveis aos materiais derivados de petróleo. Entretanto, para determinadas utilizações, há necessidade de melhorias em algumas propriedades mecânicas e de resistência. O milho é um produto agrícola de grande consumo na alimentação humana e animal, devido a sua composição química, que confere aos seus derivados importantes funções nutricionais e tecnológicas. O Brasil é o terceiro maior produtor e a moagem úmida é o processo utilizado para obtenção de vários coprodutos do grão e tem como objetivo separar o grão em frações relativamente puras: germe (com alto teor de óleo), fibra (proveniente do pericarpo e endosperma dos grãos), amido (64%) e glúten (10%) de alto teor proteico (constituído pelas proteínas glutelina, globulina, albumina e zeína). A banana é uma das frutas mais importantes do mundo, tanto no que se refere à produção quanto à comercialização, constituindo o quarto produto alimentar mais produzido mundialmente, a seguir ao arroz, trigo e milho. O Brasil é o segundo colocado em área plantada com 7 milhões de toneladas ao ano, produzindo de 180 a 200 toneladas de resíduos vegetais, o que pode favorecer a proliferação de fungos com difícil controle de tratamento, devido à alta umidade incidente nas plantações. A extração do pseudocaule das bananeiras pode ser uma alternativa de renda interessante para a mão de obra rural, além de poder ser uma alternativa viável para reforço de compósitos. Estudos têm sido realizados para buscar alternativas de uso dos subprodutos obtidos, principalmente para os de menor valor agregado, como as frações de fibra, já que devido ao baixo valor, vêm sendo usados basicamente em formulações para ração animal. A elaboração de novos materiais utilizando esses componentes permitirá agregar valor, proporcionando melhores alternativas de uso. Assim, o objetivo deste trabalho foi elaborar filmes com zeína adicionados de fibras naturais do próprio milho e de bananeiras e determinar suas propriedades físicas, estruturais e funcionais. Foram feitas seis formulações com a adição de 5, 10 e 15% de fibra de milho e de bananeira e as análises das características comparadas entre os tratamentos e com o filme controle, sem adição de fibras. Os filmes apresentaram-se homogêneos, livre de partículas insolúveis, flexíveis e espessura uniforme. Na análise da estrutura verificou-se uma dispersão aleatória das fibras na matriz polimérica indicando que

não houve muita interação com a matriz. Verificou-se também um aumento no tamanho de agregados de lipídeos quando aumentou-se a concentração de fibras.

Palavras-chave: Zeína. Polímero biodegradável. Fibras. Filmes.

ABSTRACT

The search for materials which substitute oil for the production of polymers has increased a lot in the last decade, due to the high pollution caused by its derivatives. Among several alternatives of new materials studied, zein, a protein component of corn gluten, presents great polymerization characteristics with the ability to form films with compatible roles to materials derived from petroleum, however for certain uses there is need for improvement in some mechanical and resistance properties. Corn is an agricultural product of major consumption in both human and animal food attributable to its chemical composition, which gives its derivatives important nutritional and technological functions. Brazil is the third largest producer and the second largest sector of corn processing in the country is the wet milling which aims to separate the grain in relatively pure fractions: germ (with high content of oil), fiber (from the pericarp and endosperm of the grain), starch (64%) and gluten (10%) of high protein content (formed by the glutelin, globulin, albumin and zein proteins). The banana is one of the most important fruit in the world, both as regards production and marketing, being the fourth most food product produced worldwide, after rice, wheat and corn. Brazil is the second in area planted to 7 million tons a year, producing 180-200 tons of plant residues, which may favor the proliferation of fungi difficult to control with treatment, due to high humidity incident on the plantations. The extraction of the pseudostem of banana trees can be an interesting alternative income for the hand of rural work, and can be a viable alternative for reinforcing composites. There is an emerging need to seek alternatives by using its by-products, primarily the ones of lower aggregated value such as fiber, since they have low value, and are used mainly for animal food formulations. The development of new materials using these components will add value providing better alternatives to their use. Thus, the objective of this work is to produce films with zein added with natural fibers of corn and banana trees and determine its physical, structural and functional properties. Six formulations were made with the addition of 5, 10 and 15% of corn and banana fiber and analyses of the characteristics compared between treatments and with the film control, without fibers addition. The films were homogenous, free of insoluble particles, flexible and uniform thickness. In the analysis of the structure there was a random dispersion of fibers in the polymer matrix indicating not that there was a lot of interaction with the matrix. There was also an increase in lipid aggregate size was increased when the concentration of fibers.

Keywords: Zein. Biodegradable polymer. Fibers. Films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do modelo da α -zeína: uma das hélices mostra as partes polares _____	22
Figura 2 - Classificação dos materiais compósitos quanto ao tipo de reforço _____	25
Figura 3 - Orientações dos reforços no compósito: compósito particulado (a), compósitos reforçados por fibras curtas orientadas (b) e fibras curtas aleatórias (c) _____	25
Figura 4 - Constituição de uma fibra vegetal elementar _____	28
Figura 5 - Estrutura do mero da celulose _____	28
Figura 6 - Esquema ilustrativo de uma bananeira _____	32
Figura 7 - Pseudocaule da bananeira e suas bainhas foliares _____	33
Figura 8 - Representação do ângulo de contato _____	47
Figura 9 - Fluxograma do processo de obtenção do filme _____	53
Figura 10 - Esquema do dispositivo para determinação da permeabilidade ao vapor _____	57
Figura 11 - Texturômetro _____	60
Figura 12 - Aspecto visual homogêneo de um filme de zeína-ácido oleico _____	62
Figura 13 - Espectros FTIR-ATR dos filmes de zeína com fibras de bananeira _____	64
Figura 14 - Espectros FTIR-ATR dos filmes de zeína com fibras de milho _____	64
Figura 15 - Eletromicrografias das superfícies frontais dos filmes, obtidas por MEV (10 μ m): (A) Padrão; (B) 05% de fibras de bananeira; (C) 10% de fibras de bananeira; (D) 15% de fibras de bananeira; (E) 05% de fibras de milho; (F) 10% de fibras de milho; (G) 15% de fibras de milho _____	66
Figura 16 - Eletromicrografias das superfícies laterais dos biofilmes, obtidas por MEV (10 μ m): (A) Padrão; (B) 05% de fibras de bananeira; (C) 10% de fibras de bananeira; (D) 15% de fibras de bananeira; (E) 05% de fibras de milho; (F) 10% de fibras de milho; (G) 15% de fibras de milho _____	67
Figura 17 - Micrografias dos filmes, obtidas por MO: (A) Padrão; (B) 05% de fibras de bananeira; (C) 10% de fibras de bananeira; (D) 15% de fibras de bananeira; (E) 05% de fibras de milho; (F) 10% de fibras de milho; (G) 15% de fibras de milho _____	68
Figura 18- Difractogramas de WAX para os filmes de zeína: (A) Padrão; (B) 10% de fibras de bananeira; (C) 10% de fibras de milho _____	70
Figura 19 - Opacidade dos filmes de zeína: (A) fibras de bananeira; (B) fibras de milho _____	72
Figura 20 - Solubilidade dos filmes de zeína em água: (A) fibras de bananeira; (B) fibras de milho _____	75

Figura 21 - Molhabilidade dos filmes compósitos de zeína e fibras naturais: (A) fibras de bananeira; (B) fibras de milho _____	76
Figura 22 - Termograma DSC para filme padrão _____	77
Figura 23 - Termograma DSC para filme adicionado de 5% de fibra de bananeira _____	78
Figura 24 - Termograma DSC para filme adicionado de 5% de fibra de milho _____	78
Figura 25 - Curva de TG para o filme padrão _____	80
Figura 26 - Valores de tensão de ruptura: (A) fibras de bananeira; (B) fibras de milho _____	81
Figura 27 - Valores de alongação na ruptura: (A) fibras de bananeira; (B) fibras de milho _____	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de fibras vegetais _____	30
Tabela 2 - Composição da fibra de bananeira _____	34
Tabela 3 - Cristalinidade dos filmes de zeína _____	71
Tabela 4- Opacidade dos filmes de zeína e do polietileno comercial _____	72
Tabela 5 - Permeabilidade dos filmes compósitos de zeína e fibras naturais _____	73
Tabela 6 - Solubilidade dos filmes de zeína em água _____	74
Tabela 7 - Molhabilidade dos filmes compósitos de zeína e fibras naturais _____	76
Tabela 8 - Temperatura de Transição vítrea (°C) _____	79
Tabela 9 - Valores de tensão de ruptura e alongação na ruptura _____	81

LISTA DE ABREVIACÕES

IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
IV	Infravermelho
ATR	Reflexão total atenuada
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
DSC	Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial
PVA	Permeabilidade ao Vapor de Água
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE ABREVIACÕES	13
SUMÁRIO	14
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos	18
3 REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1 Embalagem	19
3.2 Zeína	21
3.3 Compósitos com fibras vegetais	24
3.4 Fibras de bananeira	32
3.5 Fibras de milho	37
3.6 Filmes biodegradáveis	38
3.7 Processamento de filmes biodegradáveis por <i>casting</i>	40
3.8 Propriedades gerais dos filmes	41
3.8.1 Espessura	41
3.8.2 Textura e aparência	41
3.9 Caracterização estrutural e molecular dos filmes	42
3.9.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de fourier (FTIR-ATR)	42
3.9.2 Microestrutura	43
3.9.3 Difração de raios-X	44
3.10 Propriedades Funcionais dos Filmes	45
3.10.1 Opacidade	45
3.10.2 Solubilidade	45
3.10.3 Permeabilidade ao vapor de água	46
3.10.4 Molhabilidade	47
3.10.5 Propriedades Térmicas	48

3.10.6	Propriedades mecânicas	50
4	MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1	Materiais	51
4.2	Métodos	52
4.2.1	Obtenção das fibras de bananeira	52
4.2.2	Obtenção das fibras de milho	52
4.2.3	Preparação dos filmes de zeína	52
4.2.4	Caracterização geral dos filmes	54
4.2.5	Caracterização estrutural dos filmes	54
4.2.6	Caracterização Funcional dos Filmes	56
4.3	Análise Estatística	61
4.4	Processos de Formação e Secagem dos Filmes	62
4.5	Caracterização Estrutural dos filmes	63
5.2.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier acoplada à Técnica de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)	63
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
5.2.3	Microscopia Óptica (MO)	68
5.2.4	Difração de Raios-X: Análise de WAXS	69
5.3	Caracterização Funcional dos Filmes	72
5.3.1	Opacidade / Transparência	72
5.3.2	Permeabilidade	73
5.3.3	Solubilidade em Água	74
5.3.4	Molhabilidade	75
5.3.5	Propriedades Térmicas	77
5.3.6	Propriedades Mecânicas	80
5	CONCLUSÕES	83
	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

O milho tem uma composição química que confere aos seus derivados importantes funções nutricionais e tecnológicas. Nas últimas décadas ele tem sido vastamente estudado e melhorado geneticamente para atender ou melhorar os seus diversos usos finais, tanto pela indústria de alimentos, a exemplo das moageiras, quanto para produtos das indústrias de alta tecnologia, como farmacêuticas, de pneus, papéis, adesivos, filmes e embalagens biodegradáveis. Desta maneira, a qualidade física e química dos grãos e os processos industriais utilizados para a produção destes produtos sofreram grande influência, tornando possível a geração de novos materiais ou de produtos com melhor qualidade, resultando na conceituação do milho como matéria prima de alto valor agregado.

Apesar dos crescentes estudos desenvolvidos nos últimos anos relacionados à moagem úmida com objetivos de aperfeiçoar e reduzir seus custos há a necessidade de buscar alternativas de uso dos subprodutos obtidos, principalmente para os de menor valor agregado como as frações de fibra e glúten. O glúten e a fibra, devido ao baixo valor, vêm sendo utilizados basicamente em formulações para ração animal. Neste sentido a elaboração de outros produtos utilizando esses componentes ou o seu refino permitirá agregar valor, proporcionando melhores alternativas para seu uso. Para isto, novas tecnologias devem ser desenvolvidas. O presente estudo visa tornar mais efetivas a utilização destas propriedades dos subprodutos do milho, do ponto de vista da funcionalidade de materiais produzidos, assim como melhorar o valor agregado dos subprodutos da moagem úmida do grão.

A zeína é uma proteína do milho, solúvel em álcool, com peso molecular variando de 23.000 a 27.000 e com um grau de polimerização de 210 a 245, duas vezes maior que o necessário para produzir polímeros lineares de poliamida ou poliéster. Seu processamento com ácido oleico (ômega 9), substância encontrada em diferentes tipos de óleos vegetais, produz filmes plásticos flexíveis e transparentes, com propriedades que permitem seu uso tanto no setor agrícola quanto no de alimentos.

Devido à busca por materiais não agressivos ao meio ambiente, o desenvolvimento de compósitos poliméricos envolvendo o emprego de fibras vegetais e polímeros naturais vêm apresentando grande destaque. O uso de fibras naturais como agentes de reforço para polímeros tem despertado interesse crescente devido ao baixo custo e à utilização de recursos naturais disponíveis, além de contribuir para a despoluição ambiental. Desta forma, fibras

naturais, extraídas de plantas, se tornam materiais de reforço atrativos na preparação de polímeros biodegradáveis com boas propriedades de interface. As fibras naturais são adicionadas a matriz polimérica visando melhorar suas propriedades e reduzir custos da composição polimérica e/ou a geração de efluentes. A utilização das fibras vegetais, tais como juta, algodão, sisal e coco, como reforço em comparação às cargas inorgânicas demonstrou possuir muitas vantagens, tais como: obtenção de materiais de baixa densidade, menor abrasão durante processamento, altos níveis de preenchimento que resultam em aumento na rigidez, elevado módulo específico, aumento na durabilidade. Além disso, as fibras naturais são biodegradáveis, provenientes de fontes renováveis de grande disponibilidade e de baixo custo.

A banana é uma das frutas mais importantes do mundo, tanto no que se refere à produção quanto à comercialização, constituindo o quarto produto alimentar mais produzido mundialmente, a seguir ao arroz, trigo e milho. O Brasil é o segundo colocado em área plantada com 7 milhões de toneladas ao ano, produzindo de 180 a 200 toneladas de resíduos vegetais, o que pode gerar a proliferação de fungos com difícil controle de tratamento, devido à alta umidade incidente nas plantações. A extração do pseudocaule das bananeiras pode ser uma alternativa de renda interessante para a mão de obra rural, além de poder ser uma alternativa viável para reforço de compósitos.

Os materiais produzidos à base de zeína com adição de fibras devem ter suas propriedades físicas e características estruturais determinadas e comparadas com um padrão confeccionado com zeína e ácido oleico. Assim, estudos fundamentais que contribuam para a identificação e o conhecimento do comportamento desses novos materiais são essenciais. Dentre essas informações, a caracterização estrutural e a determinação de propriedades térmicas, mecânicas e umidade são de grande importância para entender o mecanismo de formação e o comportamento dos filmes produzidos em diferentes condições.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Elaborar filmes biodegradáveis a base de zeína adicionados de fibras naturais de milho e de bananeira e determinar os efeitos dessa incorporação na matriz polimérica.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir filmes biodegradáveis à base da proteína zeína/ácido oleico puro com adição de diferentes concentrações (5, 10 e 15%) de fibras de milho e de bananeira;
- Caracterizar a estrutura básica dos biomateriais elaborados, através das propriedades mecânicas, térmicas, de solubilidade e de molhabilidade em função do teor de fibras adicionados.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Embalagem

A embalagem é um recipiente ou envoltura que armazena produtos temporariamente, individualmente ou agrupando unidades, tendo como principal função protegê-lo e estender o seu prazo de vida (*shelf life*), viabilizando sua distribuição, identificação e consumo. Tornou-se ferramenta crucial para atender à sociedade em suas necessidades de alimentação, saúde, conveniência, disponibilizando produtos com segurança e informação para o bem estar das pessoas, possibilitando a acessibilidade a produtos frágeis, perecíveis, de alto ou baixo valor agregado (VILLADIEGO et al., 2005).

É considerada o reflexo de uma sociedade, de sua cultura, hábitos, e do seu estágio de desenvolvimento econômico, social e ambiental. Ao mesmo tempo, a embalagem é tida como o termômetro de uma economia, contribuindo para aferir o volume de atividade do setor produtivo. Mundialmente a embalagem movimenta mais de US\$ 500 bilhões, representando, dentre 1% e 2,5% do Produto interno bruto (PIB) de cada país. No Brasil, esta movimenta atualmente, R\$ 47 bilhões (ABRE, 2015).

Os plásticos representam a maior participação no valor da produção, correspondente a 39,07% do total, seguido pelo setor de embalagens celulósicas com 34,30% (somados os setores de papelão ondulado com 18,54%, cartolina e papel cartão com 9,87% e papel com 5,89%), metálicas com 17,14%, vidro com 4,81% e madeira com 2,59% (ABRE, 2015).

O sucesso comercial de plásticos como um produto de embalagem é devido a uma combinação de flexibilidade, resistência, leveza, estabilidade, facilidade de impermeabilidade e de esterilização. Estas características tornam os plásticos um material de embalagem ideal para todos os tipos de usuários comerciais e industriais (ABRE, 2015).

Plásticos de embalagem de alimentos, por exemplo, não afeta o sabor e a qualidade do gênero alimentício. Na verdade, as propriedades de barreira de plásticos asseguram que os alimentos mantenham o seu sabor natural, enquanto protegendo-o contra a contaminação externa. Além disso, a versatilidade sem paralelo do material é demonstrada em uma infinidade de aplicações, tais como películas de embalagem para carnes frescas, garrafas para bebidas, azeite, óleos e molhos, copos de iogurte de frutas ou potes de margarina (VILLADIEGO et al., 2005).

Hoje, um terço do lixo doméstico é composto por embalagens. Cerca de 80% das embalagens são descartadas após usadas apenas uma vez! Como nem todas seguem para reciclagem, este volume ajuda a superlotar os aterros e lixões, exigindo novas áreas para depositarmos o lixo que geramos. Isso quando os resíduos seguem mesmo para o depósito de lixo... (MMA, 2015).

Recentemente, foi descoberta uma enorme quantidade de lixo boiando no meio do oceano Pacífico - uma área igual a dois Estados Unidos. Esse grande depósito de entulho se formou com o lixo jogado por barcos, plataformas petrolíferas e vindos dos continentes, sendo reunido devido às correntes marítimas. Acredita-se que lá exista algo em torno de 100 milhões de toneladas de detritos. Uma boa quantidade é composta de embalagens e sacolas plásticas. Estima-se que resíduos plásticos provoquem anualmente a morte de mais de um milhão de aves e de outros 100 mil mamíferos marinhos (MMA, 2015).

No Brasil, aproximadamente um quinto do lixo é composto por embalagens. São 25 mil toneladas de embalagens que vão parar, todos os dias, nos depósitos de lixo. Esse volume encheria mais de dois mil caminhões de lixo, que, colocados um atrás do outro, ocupariam quase 20 quilômetros de estrada (MMA, 2015).

Ou seja, as embalagens, quando consumidas de maneira exagerada e descartadas de maneira regular ou irregular causam um problema ambiental enorme. Existe a preocupação técnica e científica em se desenvolver materiais com propriedades que atendam às finalidades das embalagens, mas que também sejam comestíveis e/ou biodegradáveis.

3.2 Zeína

No milho, as proteínas correspondem a aproximadamente 10% da massa seca dos grãos, o amido corresponde de 70 a 80%, os açúcares solúveis de 1 a 4% e o óleo de 3 a 6% (TORRES-GINER et al., 2008). As proteínas do milho são constituídas de aproximadamente 20% globulinas e albuminas - proteínas solúveis em água e solução salina; 40% prolaminas - proteínas solúveis em álcool e 40% de glutelinas - proteínas insolúveis em água e álcool (SHEWRY, 1990). As prolaminas são comuns a todos os cereais e são ricas em prolina e glutamina. No milho, as prolaminas são denominadas de zeínas. A maioria das glutelinas torna-se solúvel em álcool após redução das ligações dissulfeto, e também têm sido classificadas como prolaminas (zeínas) por várias semelhanças de sequência e composição de aminoácidos. Assim, as zeínas representam cerca de 80% das proteínas do milho (FORATO, 2000).

A zeína é a principal proteína do milho, contida no endosperma do grão, e tem um reduzido valor biológico em decorrência do desequilíbrio provocado pelo alto teor de leucina e deficiências de lisina e triptofano (REGINA; SOLFERINI, 2002; MCGOWAN; LEE, 2006), necessitando de suplementação ao ser usada em rações animais. É produzida comercialmente, ainda de forma limitada, a partir do glúten do milho, subproduto da moagem úmida de pouco valor comercial. O processo de extração convencional da zeína é feito por solução aquosa de álcool que deve ser removido ao final por evaporação obtendo-se a fração proteica mais ou menos pura, dependendo da eficiência de remoção do solvente (ALMEIDA, 2010).

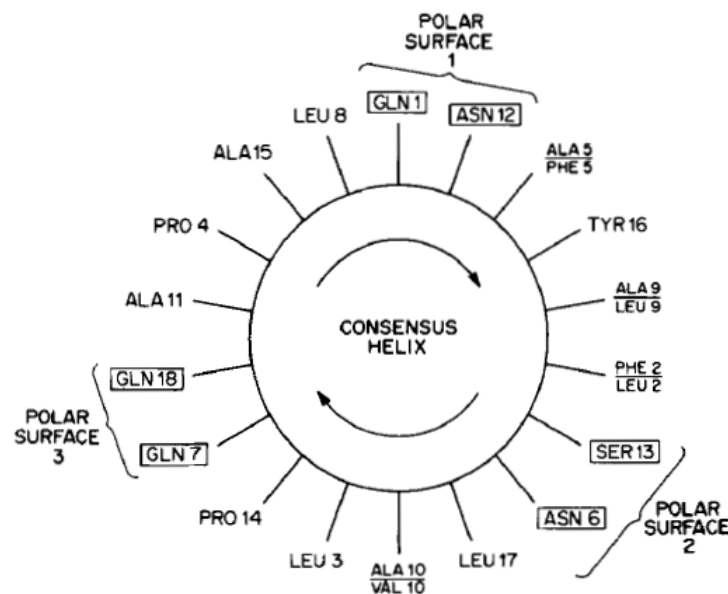
Possui grau de polimerização duas vezes maior que o necessário para formar polímeros lineares de poliamida/poliésteres com a adição de ácido oleico (ômega 9), produz filmes plásticos flexíveis e transparentes, com propriedades que permitem seu uso como cobertura em alimentos (LAWTON, 2002).

A zeína é uma família de proteínas altamente hidrofóbicas, foram inicialmente classificadas em α -, β - e γ -zeínas, conforme sua solubilidade em 40-95%, 30-80% e 0-80% de isopropanol, respectivamente. No entanto, esta classificação não reflete a relação estrutural entre as proteínas. Assim sendo, o sequenciamento de um gene de zeína, previamente descrito como pertencente à classe das β -zeínas, revelou uma estrutura completamente diferente e resultou na criação de uma quarta classe de zeínas, as δ -zeínas (KIRIHARA et al., 1988).

Os polipeptídeos de zeína mais abundante têm peso molecular aparente de 19 e 22 KDa, enquanto os outros componentes possuem peso molecular de 27, 16, 14 e 10 KDa.

As α -zeínas (Figura 1), constituídas pelas proteínas com pesos moleculares aparentes de 19 e 22 KDa, correspondem a aproximadamente 70% do total das prolaminas do endosperma do milho. As zeínas de 19 e 22 KDa possuem uma composição de aminoácidos similar, sendo que os mais abundantes são a glutamina (20%), leucina (20%), alanina (14%) e prolina (9%) (LARKINS et al., 1984).

Figura 1 - Esquema do modelo da α -zeína: uma das hélices mostra as partes polares



Fonte: LARKINS et al., 1984.

As β e δ -zeínas correspondem às proteínas de 14 e 10 KDa e, juntas, constituem 10% da zeína total. As classes de zeína de 14 e 10 KDa são caracterizadas pelo alto conteúdo de aminoácidos contendo enxofre, principalmente, metionina e cisteína (GIANAZZA et al., 1977).

A classe das γ -zeínas contribue com 20% do conteúdo total de zeínas, sendo composta pelos polipeptídeos de 16 e 27 KDa. O grupo das γ -zeínas é rico em enxofre e solúvel em soluções aquosas e solventes alcóolicos, na presença de um agente redutor. A zeína de 16 KDa tem propriedades de solubilidade semelhantes às de β -zeína, uma das características da zeína de 27 KDa é o seu alto teor de prolina (25%) (ESEN, 1986).

Tatham et al. (1993) propuseram um modelo que consiste em longas hastes rígidas formando hélices dobradas sobre si mesmas formando um feixe de duas hélices mantidas

juntas por ligações de hidrogênio. Eles demonstraram que um modelo assimétrico pode explicar a capacidade de formação de filme de zeína. Moléculas longas em forma de bastonete poderiam sofrer orientação em duas e três dimensões estabilizados por ligações de hidrogênio entre cadeias laterais de resíduos polares formando o filme.

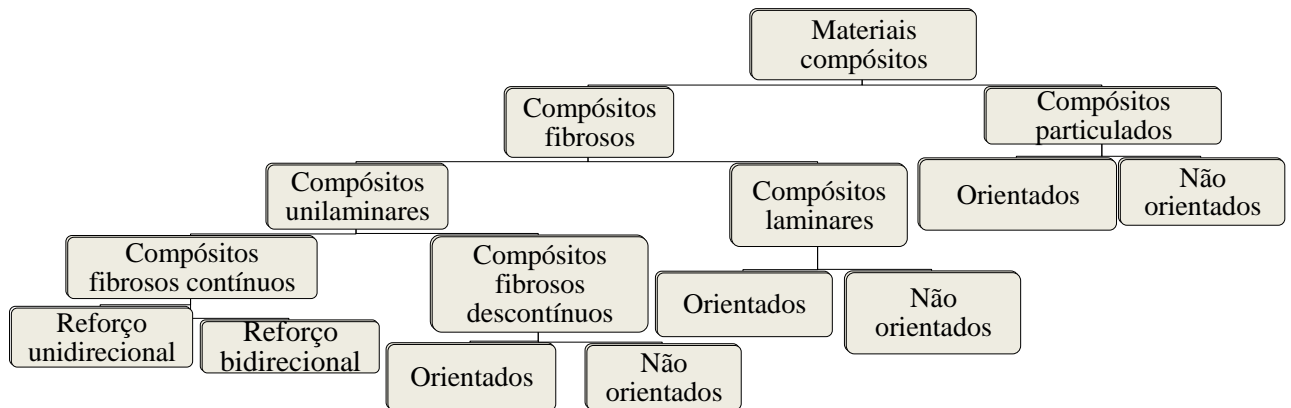
Estudos, realizados por vários autores apresentam modelos para a representação estrutural de filmes produzidos com zeína, mostrando que as moléculas de zeína formam segmentos helicoidais dobrados em segmentos anti-paralelos mantidos por ligações de hidrogênio. Eles propuseram que os segmentos helicoidais foram alinhados para formar um prisma compacto em vez de um anel aberto. Este modelo explicaria a formação de filme por alinhamentos das hastes e a sua auto associação em filmes bidimensionais (Matsushima et al. 1997; Tatham et al., 1993; Argos et al., 1982). De acordo com Dong, Sun, Wang (2004), pesquisas demonstram que os filmes de zeína são compostos por partículas cujos diâmetros podem ser alterados conforme o método de preparação do material.

3.3 Compósitos com fibras vegetais

Compósitos são definidos como materiais que apresentam duas ou mais fases físicas ou químicas, distintas. Uma destas fases é contínua (matriz) e a outra é distribuída e adequadamente arranjada nesta chamada de reforço ou carga (CHAWLA, 1998). Estes constituintes retêm sua identidade após o processamento, mas exibem propriedades superiores à de cada um dos constituintes isolados. Assim, os compósitos são diferentes das ligas, embora estas também consistam de dois ou mais materiais, sendo que, neste caso, os constituintes perdem suas identidades como materiais individuais. Deste modo, a propriedade do compósito é a soma das propriedades de ambos, matriz e reforço, e em muitos casos efeitos sinérgicos são observados.

Em relação ao reforço, os compósitos podem ser classificados em compósitos laminados (reforçados por fibras) e compósitos particulados (reforçados por partículas). As partículas podem ser materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos, podendo ser sintéticos ou naturais. Segundo Agarwal (1990), uma partícula é naturalmente não fibrosa, podendo ser esférica, cúbica, tetragonal, escamada ou quaisquer outras formas regulares ou irregulares, sendo que a forma sempre será possível de se aproximar, por abstrações matemáticas, das quatro formas supracitadas. A fibra, por sua vez, é caracterizada pelo seu comprimento ser muito maior que a sua seção transversal, podendo ser de origem animal, vegetal (sisal, juta, bananeira etc.) ou sintética (fibras de vidro, fibras de carbono, fibras de aramida etc.). A figura 2 exibe a classificação dos compósitos em relação ao tipo de reforço em um organograma.

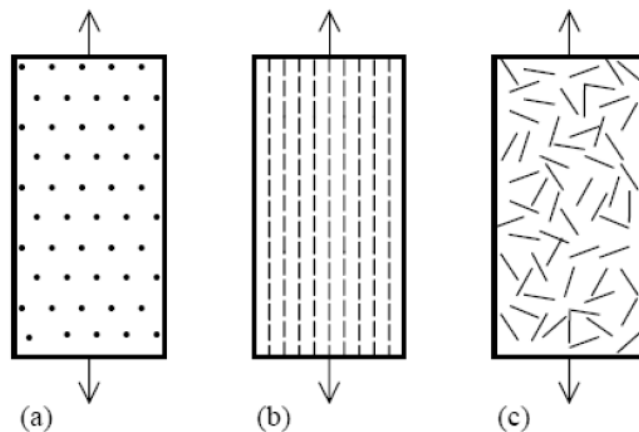
Figura 2 - Classificação dos materiais compósitos quanto ao tipo de reforço



Fonte: AGARWAL, 1990.

Nos compósitos fabricados com apenas uma camada de fibras, as fibras podem ser classificadas em contínuas ou descontínuas (também chamadas de fibras curtas ou Whiskers). Os compósitos fabricados com uma única camada de fibras contínuas são classificados como compósitos unidirecionais, cujas fibras são alinhadas em uma dada direção preferencial e podem também ser classificados como compósitos bidirecionais ou multidirecionais quando fabricados com tecidos de fibras. Os compósitos laminados são aqueles fabricados com camadas de fibras sobrepostas, sejam unidirecionais ou multidirecionais (Figura 3).

Figura 3 - Orientações dos reforços no compósito: compósito particulado (a), compósitos reforçados por fibras curtas orientadas (b) e fibras curtas aleatórias (c)



Fonte: AGARWAL, 1990.

A matriz pode ser um material metálico, cerâmico ou polimérico. Dessa forma, os materiais são denominados de compósitos de matriz metálica (CMM), compósitos de matriz cerâmica (CMC), e compósitos de matriz polimérica (CMP), respectivamente (AGARWAL, 1990).

Três fatores determinam as características de um compósito: o reforço, a matriz e a interface entre eles. Eles exibem propriedades mecânicas únicas que dependem da quantidade e da maneira com que seus constituintes estão arranjados. Os compósitos podem ser classificados como “naturais e artificiais” (CHAWLA, 1998).

Um exemplo de compósito natural é a madeira, que é caracterizada por fibras de celulose fortes e rígidas que estão embebidas em uma matriz de lignina. Devido às características da matriz e da carga, o material resultante pode ser considerado de baixa densidade, rígido e de boa resistência mecânica. Por outro lado, compósitos artificiais desenvolveram a partir do momento em que o homem encontrou limitações no uso dos materiais puros. Por este motivo iniciou-se a procura de materiais com melhores características.

Deste modo, o desenvolvimento histórico dos compósitos artificiais originou-se a partir de argilas. Estes compósitos artificiais eram reforçados com fibras de plantas (arroz ou palhas) visando à confecção de tijolos de lama usados em paredes de templos, tumbas e casas (SINHA, 1996).

A partir da década de 80 começou o uso de fibras vegetais como agente de reforço nos compósitos poliméricos em substituição às fibras sintéticas. Sua utilização atraiu a atenção do ponto de vista ecológico (KANDACHAR, 2002), pois apresentou algumas vantagens como: I) são materiais ecologicamente corretos em todas as fases, desde o crescimento até a extração e preparação; II) são de fácil processamento e geram pequena quantidade de resíduos; III) são fontes renováveis e apresentam baixo consumo de energia na produção; IV) são preparadas e extraídas das plantas utilizando processos convencionais; V) apresentam propriedades técnicas comparáveis às fibras sintéticas, tal como a fibra de vidro; VI) apresentam isolamento acústico e absorção de vibração; VII) produzem polímeros naturais biodegradáveis; VIII) geram menores teores de CO₂ e CO e outros gases tóxicos na queima.

De acordo com Silva (2003), devido às exigências legislativas quanto ao uso e destino final das fibras sintéticas e resinas derivadas do petróleo, os materiais compósitos naturais vêm sendo uma alternativa na busca de novos materiais, uma vez que diminui os resíduos da agricultura e agroindústria, e conseqüentemente os danos ao meio ambiente com baixo custo de processamento; além disso, o alto preço das fibras sintéticas e a maior conscientização dos

consumidores da necessidade de preservação do meio ambiente têm contribuído para o desenvolvimento de novas pesquisas nesta área.

As fibras naturais têm baixa densidade, são biodegradáveis e não abrasivas. Os compósitos reforçados com fibras naturais têm propriedades comparáveis às de compósitos reforçados com fibras convencionais.

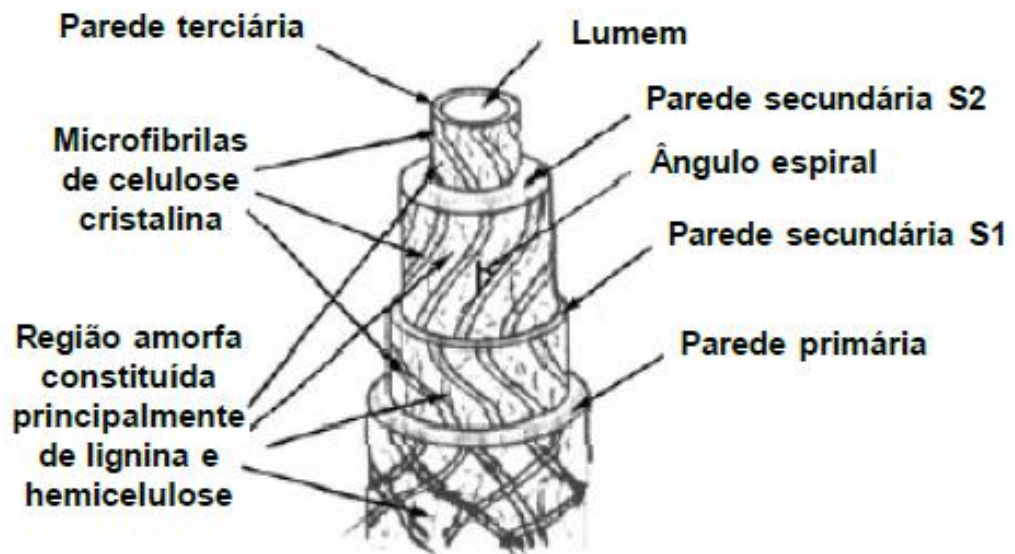
Vários estudos foram desenvolvidos com a incorporação de fibras vegetais em compósitos poliméricos nas últimas décadas, porém apesar das fibras naturais possuírem características completamente biodegradáveis, as matrizes poliméricas sendo recicláveis e de origem sintética têm limitado o uso extensivo desses compósitos (AVELLA, MARTUSCELLI, RAIMO, 2000; CAVANI; SANCHEZ, 2004; MATTOSO, LEÃO, 2004; MOHANTY, MISRA, HINRICHSEN, 2000).

As fibras vegetais apresentam algumas desvantagens, tais como a incompatibilidade com matrizes poliméricas hidrofóbicas e a tendência de formar agregados durante o processamento, que reduzem o potencial das fibras a serem utilizadas como reforço em polímeros. Outras desvantagens apresentadas pelas fibras vegetais são a baixa temperatura de processamento, limitadas a aproximadamente 200°C, falta de uniformidade de propriedades que dependem da origem das fibras, da região do plantio e da habilidade manual durante a colheita e a alta absorção de umidade que pode causar o “inchaço” das fibras (NABI SAHEB, JOG, 1999; SILVA, 2003).

De acordo com Morassi (1994), as fibras vegetais são, geralmente, classificadas de acordo com a sua origem e podem ser agrupadas em fibras de semente (algodão), fibras de caule (bananeira, juta, linho, cânhamo), fibras de folhas (sisal, piaçava, curauá, abacá, henequém), fibras de fruto (coco) e fibras de raiz (zacatão). Segundo Nabi Saheb e Jog (1999), as fibras de juta, rami e sisal são as mais utilizadas para compósitos poliméricos.

A composição química e a estrutura celular das fibras vegetais são bastante complexas. A fibra é constituída de várias fibras elementares ligadas fortemente entre si por um material de cementação constituído principalmente de lignina. Uma fibra natural elementar é essencialmente um compósito natural no qual microfibrilas rígidas de celulose são envolvidas em uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose. A lignina atua como matriz, unindo as microfibrilas, enquanto a hemicelulose age como interface entre a lignina e as microfibrilas de celulose (NABI SAHEB, JOG, 1999; SILVA, 2003). A figura 4 mostra a constituição estrutural de uma fibra vegetal elementar apresentando um lúmen no centro com uma parede externa espessa formada por várias espirais de microfibrilas ao longo do eixo da fibra.

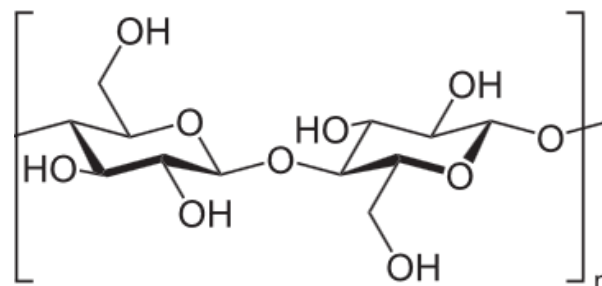
Figura 4 - Constituição de uma fibra vegetal elementar



Fonte: SILVA, 2003.

A celulose, que é o principal componente das fibras vegetais e principal responsável pela estabilidade e resistência mecânica, é um polissacarídeo linear de cadeia longa de peso molecular variável, formado pela união de unidades de anidro-D-glicose, ou simplesmente glicose-D com fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, com um valor mínimo de $n=200$ (tipicamente 300 a 700, podendo passar de 7000). A estrutura da glicose-D é mostrada na figura 5, sendo que cada unidade contém três grupos hidroxila (-OH). Estas hidroxilas formam ligações de hidrogênio dentro da molécula (intramolecular) e entre moléculas de celulose (intermolecular). As ligações de hidrogênio intermoleculares são as principais responsáveis pela cristalinidade da celulose (LIMA JÚNIOR, 2007; SILVA, 2003).

Figura 5 - Estrutura do mero da celulose



Fonte: SILVA, 2003.

As ligações de hidrogênio proporcionam natureza hidrofílica às fibras vegetais que é incompatível com a natureza hidrofóbica da maioria dos polímeros. Este é o maior problema da utilização de fibras vegetais como reforço em compósitos de matriz polimérica, haja vista que a natureza hidrofílica influencia tanto nas propriedades da fibra quanto nas propriedades do compósito (SILVA, 2003). Ainda segundo Passos (2005), fibras com grande quantidade de celulose seriam econômicas e tecnicamente viáveis para serem usadas na produção de têxteis, papel, e como reforços em compósitos. Entretanto, além do teor de celulose, o tipo de polímero a ser utilizado no compósito deve ser levado em consideração.

A hemicelulose é um polissacarídeo constituído por diferentes unidades de açúcares incluindo glicose, xilose, galactose, arabinose e manose (PASSOS, 2005). O seu grau de polimerização é de 10 a 100 vezes menor que o da celulose e as cadeias possuem um considerável grau de ramificação em relação à celulose (SILVA, 2003). Normalmente, a hemicelulose atua como um elemento de ligação entre a celulose e a lignina, não estando diretamente correlacionada à resistência e rigidez das fibras. Fibras contendo grande concentração de hemicelulose tornam-se interessantes para a produção de açúcares e combustíveis, tal como o etanol, pelo fato da hemicelulose ser hidrolisada mais facilmente que a celulose (PASSOS, 2005).

A lignina tem a função de unir as fibras celulósicas, formando a parede celular. É um polímero amorfo com constituintes alifáticos e aromáticos. Sua concentração nas fibras influencia a estrutura, as propriedades, a morfologia, a flexibilidade e a taxa de hidrólise. Fornece resistência à compressão ao tecido celular e às fibras, enrijecendo a parede celular e protegendo os carboidratos (açúcares) contra danos físicos e químicos. Fibras com alto teor de lignina são de excelente qualidade e flexíveis (PASSOS, 2005).

Outros constituintes das fibras vegetais são a pectina e componentes minerais. A pectina, que tem função aglutinante, é um polissacarídeo rico em ácido galacturônico, presente nas paredes celulares. Já os componentes minerais, após a incineração das fibras, são os responsáveis pela formação das cinzas (PASSOS, 2005).

A Tabela 1 exhibe a composição de algumas fibras vegetais especialmente cultivadas para obtenção de fibras para reforços em compósitos, fabricação de cordas ou de subprodutos da agricultura.

Tabela 1 - Composição de fibras vegetais

Fonte de fibra	Ângulo espiral (°)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Pectina (%)	Cinzas (%)	Água (%)
Sisal	20	65,8	12	9,9	0,8	NA	10
Folha de bananeira	-	60-65	6-8	5-10	NA	4,7	10-15
Juta	8,0	64,4	12	11,8	0,2	NA	10
Rami	7,5	69,6	13,1	0,6	1,9	NA	10
Coco	45	36-43	0,15-0,25	20-45	3,0	2,7-10,2	10-12
Algodão	-	82,7	5,7	-	5,7	NA	10
Linho	10,0	64,1	16,7	2,0	1,8	NA	10

Fonte: BLEDZKI, GASSAN, 1999.

Quanto maior for o alinhamento das microfibrilas da celulose ao longo do eixo da fibra, maior é a sua resistência.

Nos compósitos reforçados por fibras vegetais, vários tipos de polímeros têm sido utilizados como matrizes. Os mais comumente empregados são polímeros termorrígidos como poliéster, epóxi e fenólico. A reação de polimerização desses polímeros pode ser realizada em baixa temperatura o que evita a deterioração da fibra. No entanto, termoplásticos como polietileno, poliestireno, polipropileno e polímeros naturais, também têm sido utilizados como matrizes. Em geral, os polímeros podem apresentar diferentes afinidades com as fibras devido a diferenças em suas estruturas químicas. Como consequência, o efeito de reforçamento das fibras nessas matrizes pode variar bastante (JOSEPH et al., 1996). Muitas vezes, devido à incompatibilidade entre as fibras hidrofílicas e os polímeros que são hidrofóbicos, torna-se necessária a inserção de aditivos para aumentar a capacidade de ligação química entre as fases. Os aditivos químicos podem ser utilizados para tratamentos tanto nas fibras quanto no próprio polímero.

Soares (2012) estudou a produção e caracterização de compósitos de matriz epóxi reforçada com fibra de rami para fins de reforço estrutural.

Marinelli et al., (2008) estudou o desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais, com o objetivo da sustentabilidade Amazônica.

Carvalho (2002) estudou uma metodologia para a obtenção de compósitos de amido termoplástico reforçados com polpas celulósicas de *Eucalyptus*, com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas e resistência à água.

Avérous et al. (2001), estudaram as interações entre fibras de celulose e filmes com matriz a base de amido de trigo obtendo filmes mais resistentes do que aqueles formulados apenas com o amido de trigo.

Mittenzey et al. (1998) estudaram três sistemas distintos: amido termoplástico reforçado com fibras de linho, blendas de amido termoplástico e poliuretana termoplástica e blendas de amido termoplástico e poli(e-caprolactana).

Wollerdorfer e Bader (1998) realizaram estudos com três classes de polímeros biodegradáveis, poliésteres, polissacarídeos e blendas de amido, reforçados com fibras naturais, como linho, rami, juta, fibras de palmeira “oil palm” da Malásia e fibras comerciais de celulose regenerada.

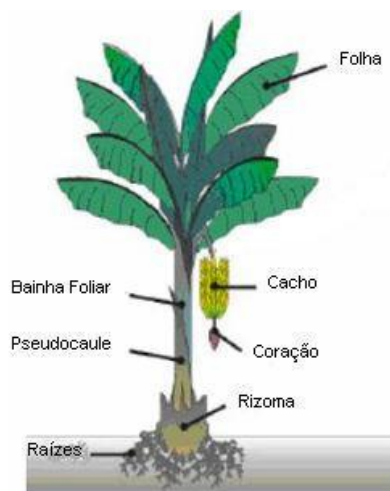
3.4 Fibras de bananeira

A fibra de bananeira é uma fibra celulósica extraída do pseudocaulo da planta, sendo classificada como uma fibra de caule com propriedades mecânicas relativamente atrativas para utilização em materiais compósitos poliméricos. No entanto, a extração da fibra de bananeira não é prática comum, sendo considerado um subproduto do cultivo da banana (JOSEPH et al., 2002; MUKHOPADHYAY et al., 2009).

A banana é uma das frutas mais importantes do mundo, tanto no que se refere à produção quanto à comercialização, constituindo o quarto produto alimentar mais produzido mundialmente, a seguir ao arroz, trigo e milho (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE), 2015). As bananas formam-se em cachos na parte superior dos "pseudocaulos" da bananeira (Figura 6) que nascem de um verdadeiro caule subterrâneo (rizoma ou cormo) que chega a ter uma longevidade de 15 anos ou mais. Depois da maturação e colheita do cacho de bananas, o pseudocaulo morre (ou é cortado), dando origem, posteriormente, a um novo pseudocaulo (SOFNNER et al., 2001).

O Brasil, com sete milhões de toneladas por ano (IBGE, 2015) é o segundo colocado com área plantada aproximadamente de 518020 hectares (SILVA NETO, 2011). De acordo com Garavello (1999), as condições de produção da bananicultura resultam em grande quantidade de matéria vegetal acumulada no solo após a colheita dos cachos, gerando de 180 a 200 toneladas de resíduos vegetais (folhas, pseudocaulo e engaço) por hectare, por ano, podendo provocar problemas fitossanitários (SILVA NETO, 2011).

Figura 6 - Esquema ilustrativo de uma bananeira



Fonte: SOFNNER, 2001.

Após o corte, o pseudocaule da bananeira pode servir como fonte de matéria-prima para a produção de fios na indústria têxtil, fibras para reforços em compósitos, adubo orgânico, substrato para produção de cogumelos comestíveis e alimentação.

A matéria-prima para o artesanato - palhas e fibras - é extraída do pseudocaule verde, cortado após a colheita do cacho (Figura 7). As bainhas foliares são destacadas do tronco, uma por uma, e recortadas em tiras longitudinais. Cada tira pode ser aproveitada inteira ou ser desdobrada, retirando-se as camadas internas. Numa mesma bainha, após o desmembramento, obtêm-se diferentes tipos de palha (GARAVELLO, 1999).

Figura 7 - Pseudocaule da bananeira e suas bainhas foliares



Fonte: SOFNNER, 2001.

Para a obtenção de fibras pode-se utilizar processo manual ou mecânico. No processo de extração manual, após o corte do pseudocaule, as bainhas foliares são retiradas e passadas numa calandra manual (tipo cilindro para massas), para extração da água, colocadas sobre uma mesa e “penteadas” com garfo ou escova fina de aço para soltar a porção não fibrosa existente entre as fibras. Esse procedimento se repete e depois o material é lavado e pendurado em varal, onde as fibras são separadas com as mãos e deixadas para secar.

Após a operação de desfibragem, seja manual ou mecânica, recomenda-se que a fibra de bananeira seja lavada em água para se eliminar a mucilagem residual, melhorando a limpeza e aumentando o brilho. Também é indicada a secagem ao sol, que age como um alvejante natural (por degradar a clorofila).

A Tabela 2 exhibe a composição química da fibra de bananeira, segundo Mukhopadhyay et al. (2009).

Tabela 2 - Composição da fibra de bananeira

Número	Constituinte	Porcentagem
01	Celulose	31,27 ± 3,61
02	Hemicelulose	14,98± 2,03
03	Lignina	15,07 ± 0,66
04	Extrativos	4,46 ± 0,11
05	Umidade	9,74 ± 1,42
06	Cinzas	8,65 ± 0,10

Fonte: MUKHOPADHYAY et al., 2009.

Mukhopadhyay et al. (2009) e Kulkarni et al. (1983) estudaram a resistência mecânica de fibras de bananeira investigando o efeito do diâmetro da fibra, comprimento livre entre as garras e a velocidade de deformação da fibra no ensaio de tração. Os resultados encontrados pelos primeiros autores sugerem que as fibras com diâmetros menores apresentam maior tenacidade e comportamento mais regular se utilizadas para aplicações em compósitos, resultado divergente de Kulkarni et al. (1983). Em relação às outras características do teste, comprimento da fibra e velocidade, os resultados de ambos os trabalhos estão em concordância. A resistência diminuiu com o aumento do comprimento entre as garras, devido à maior probabilidade de ocorrer defeitos nas fibras, levando à concentração de tensões e, conseqüentemente, reduzindo a resistência da fibra. A taxa de deformação (velocidade do ensaio) desempenha um papel importante na determinação da resistência da fibra, aumentando sua tenacidade. No entanto, os resultados apontaram um valor ótimo acima do qual a resistência diminuiu devido, provavelmente, à presença de defeitos na estrutura da fibra.

A fibra de bananeira tem se mostrado com potencial para utilização no desenvolvimento de compósitos estruturais (JÚSTIZ-SMITH et al., 2008). Conforme demonstrado por Joseph et al. (2002), compósitos de matriz termorrígida fenólica e fibras de bananeira exibem propriedades mecânicas equivalentes às propriedades do mesmo compósito com fibras de vidro, em termos de propriedades específicas. Ainda, segundo estes autores, a adesão interfacial é muito superior para as fibras de bananeira devido à natureza hidrofílica da resina fenólica e da fibra de bananeira.

Pothen et al. (2006) estudaram vários tratamentos superficiais em fibra de bananeira. A autocondensação de agentes silanos e a rede formada na vizinhança da superfície da fibra é uma excelente ferramenta para a funcionalização da mesma, podendo ser usada para aumentar a compatibilidade com a matriz polimérica. Segundo esses autores, os produtos da reação dos silanos contribuem para proteger as fibras contra absorção de água indesejada em materiais compósitos. Em outro trabalho de Pothen et al. (2006), estudou o efeito do tratamento superficial de fibras curtas (30 mm) de bananeira em compósitos de poliéster com fração volumétrica de fibras de 40%. Dos agentes de modificação analisados (silanos, hidróxido de sódio e anidrido acético), os melhores resultados foram apresentados pelo silano A174 e NaOH, mostrando maiores valores de módulo de armazenamento para os compósitos (análise mecânico-dinâmica). Ainda de acordo com esses autores, compósitos com melhor módulo e baixo amortecimento, ideal para a utilização como substituto de materiais de construção, podem ser desenvolvidos com resina poliéster e fibra de bananeira por meio do controle criterioso da interfase química.

Estudos tais como o realizado por Kiran et al. (2007) demonstram haver um comprimento ótimo para fibras curtas de bananeira em matrizes termorrígidas, assim como há também uma fração ótima de fibras para o melhor desempenho do compósito. Kiran et al. (2007) apontaram maior resistência à tração para o compósito fabricado com resina poliéster reforçada com 51% (em massa) de fibras de bananeira com 30 mm de comprimento, sendo essas fibras tratadas em solução de 1% de NaOH por 30 minutos. Resultados semelhantes foram apresentados por Joseph et al. (2002), demonstrando maiores resistência à tração, flexão e impacto para fibras de bananeira sem tratamento e com comprimento de 30 mm em matrizes de resina fenólica. Ainda de acordo com esses autores, as propriedades mecânicas aumentaram com o aumento da fração volumétrica de fibras, apresentando um valor ótimo em torno de 50%. Análise mecânico-dinâmica em compósitos de matriz poliéster reforçada por fibras curtas de bananeira (30 mm) foi realizada por Pothen et al. (2003). Os resultados mostraram dependência das propriedades com a fração volumétrica das fibras, apresentando valores máximos com 40% de fibras. O módulo dinâmico mostrou diminuição com a inserção de fibra de bananeira abaixo da temperatura de transição vítrea, e efeito positivo em temperaturas acima de Tg. A avaliação do relaxamento de tensão foi realizada por Pothen et al. (2004) para os mesmos compósitos de poliéster e fibras curta de bananeira, mostrando que a fração volumétrica de 40% proporcionou o menor valor do módulo de relaxamento de tensão.

Compósitos de matriz termoplástica têm sido também estudados para fibras de bananeira. Balzer et al. (2007) verificaram que fibras curtas (10 mm) inseridas em matriz de PVC rígido produzem compósito com maior resistência à tração e impacto em comparação ao PVC puro. Foi obtido efeito de reforçamento para as três frações volumétricas de fibras avaliadas de 5, 10 e 15%. No entanto, melhores resultados foram obtidos com a fração de 10% de fibras.

Hannefa et al. (2008) estudaram compósitos híbridos de fibras de vidro e bananeira em matriz de poliestireno, variando a proporção entre as fibras e a fração volumétrica total. Melhores resultados foram obtidos para os compósitos fabricados com fibra de vidro e bananeira na proporção de 70: 30, sendo observado que a resistência à tração e o módulo de elasticidade dos compósitos aumentaram com a fração volumétrica de fibras de vidro, devido à melhor compatibilidade entre esta fibra e o poliestireno, enquanto o alongamento na ruptura diminuiu com o aumento do teor da fibra de vidro. Comportamento similar foi encontrado para a resistência e módulo de flexão dos compósitos. O efeito da quantidade de fibras nos compósitos mostrou aumento regular das propriedades até a fração de 30% de fibras.

Idicula et al. (2010 e 2005) estudaram compósitos de matriz poliéster com reforços híbridos de fibras curtas (30 mm) e aleatórias de bananeira e sisal. Os resultados apontaram um aumento das propriedades mecânicas com o aumento da fração volumétrica de fibras, entretanto, o maior desempenho foi obtido com 40% de fibras. Uma maior resistência à tração foi observada para os compósitos tendo fração de fibras de bananeira e sisal de 3:1, mostrando o efeito da adição de fibra de bananeira no reforço híbrido (IDICULA et al., 2010). Mantendo a fração de fibras em 40% e a relação de fibras de bananeira e sisal em 1:1, diferentes ordenamentos de camadas das fibras foram avaliados. Propriedades de impacto e flexão foram maiores em compósitos com reforços de bicamadas sisal/bananeira.

O efeito do ordenamento de camadas em compósitos de matriz poliéster com reforço híbrido de fibra de vidro e bananeira foi também avaliado por Pothan et al. (2007). Das curvas de absorção dos compósitos, pôde-se concluir que a absorção de água é máxima para amostras fabricadas com as fibras de bananeira e fibras de vidro totalmente misturadas e mínima para amostras com a fibra de bananeira formando um sanduíche entre duas camadas de fibra de vidro, devido à descontinuidade no fluxo de solvente.

Guimarães et al. (2006) mostraram resultados preliminares sobre a preparação de compósitos biodegradáveis a partir de amido de milho, fibra de bananeira e glicerina bruta, advinda do processo de fabricação do biodiesel. Testes preliminares, realizados com a glicerina bruta, demonstraram que devido a sua alcalinidade residual, produz compósitos

ainda mais homogêneos e de melhores propriedades que àqueles produzidos com glicerol comercial.

3.5 Fibras de milho

O milho é um dos cereais mais cultivados no mundo. É um produto agrícola de largo consumo, na alimentação humana e animal, sendo também matéria prima de fácil manipulação e conservação, para um expressivo complexo industrial. Traz em sua composição vitaminas A e do complexo B, proteínas, gorduras, carboidratos, cálcio, ferro, fósforo, amido e fibras (ABIMILHO, 2015).

A safra da produção mundial de milho nos anos de 2015 a 2016 prevê uma safra de produção global de 987,1 milhões de toneladas. O consumo mundial do grão é estimado em 991,1 milhões de toneladas, com estoques próximos a 190 milhões (EMBRAPA, 2015). O Brasil é o terceiro maior produtor mundial, abaixo somente dos Estados Unidos e China (ABIMILHO, 2015).

No Brasil, cerca de 4% do total da produção do milho, representando aproximadamente 1,6 milhão de toneladas, tem sido utilizada diretamente como alimento humano e cerca de 15% da produção destinada às indústrias alimentícias, que transformam os grãos em diversos produtos, tais como amido, farinhas, canjica (mungunzá), flocos de milho e xaropes, isto se deve principalmente à falta de informação sobre o milho e uma maior divulgação de suas qualidades nutricionais. Dados da pesquisa de aquisição domiciliar do Brasil, realizada pelo IBGE, em 2002/2003, confirmam o milho como uma das mais importantes fontes alimentares da população brasileira (PAES, 2006; ABIMILHO, 2015).

A fibra do milho é composta, principalmente pelo pericarpo (estrutura que protege as outras estruturas do grão), entretanto, também contém material da parede celular do endosperma (CALLEGARO et al., 2005). A fibra do milho é composta quase completamente por fibra insolúvel (cerca de 90%). As fibras alimentares insolúveis do milho são compostas de celulose (~28%) e hemicelulose (~60%), e uma pequena quantidade de lignina (~1%) (PAES, 2006; ROSE et al., 2010). Representa um rendimento entre 8,0 e 11,0 % do total do grão.

No ano de 2008, nos Estados Unidos, cerca de 2,4 toneladas de fibra de milho foram produzidas através da moagem úmida (ROSE et al., 2010). Geralmente, esse co-produto é

largamente utilizado em ração animal, o que não gera alto valor agregado, porém, pesquisas recentes têm sido desenvolvidas para expandir a utilização da fibra de milho (RAUPP et al., 2002; HASKA et al., 2010; ROSE et al., 2010).

3.6 Filmes biodegradáveis

A conservação de alimentos exige, normalmente, tratamentos físicos, químicos ou a associação deles. Além disso, a utilização de embalagem, rígida ou flexível, é imprescindível. Muitas embalagens flexíveis são feitas com plásticos, utilizados em grande escala para produtos alimentícios e utensílios domésticos, além de suas aplicações científico-tecnológicas. A popularização dos plásticos se deve, basicamente, ao seu baixo custo de produção, peso reduzido, elevada resistência e a possibilidade de seu uso na fabricação de peças nas mais variadas formas, cores e tamanhos (BONA, 2007; ROSA; FRANCO, CALIL, 2001).

Apesar de os plásticos possuírem excelentes propriedades funcionais, são considerados não biodegradáveis e estão envolvidos em problemas ambientais, pois levam muito tempo para se degradarem, permanecendo praticamente intactos ao longo dos anos (BONA, 2007).

A biodegradação consiste na degradação dos materiais poliméricos através da ação de organismos vivos. Segundo a American Standard for Testing and Methods (ASTM-D-883), polímeros biodegradáveis são polímeros degradáveis, nos quais a degradação resulta primariamente da ação de micro-organismos, tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. Em geral, deriva desse processo dióxido de carbonos, gás metano, componentes celulares microbianos e outros produtos (ASTM, 1999).

Desenvolvimentos em ciência e tecnologia, especialmente nas duas últimas décadas, têm aumentado a produção de polímeros sintéticos em todo o mundo. Por ano, aproximadamente 140 milhões de toneladas destes polímeros são produzidos (LEJA; LEWANDOWICZ, 2010). Os polímeros sintéticos são derivados de fonte de petróleo (não renováveis), tais como poliolefinas, poliésteres e poliamidas, sendo inertes ao ataque imediato de microrganismos. Essa propriedade implica tempos de degradação da ordem de, no mínimo, 100 anos, ocasionando sérios problemas ambientais (ROSA; FRANCO; CALIL, 2001; ZULLO; IANNACE, 2009).

Com a intenção de substituir, parcialmente, esse tipo de material, estudos vêm sendo realizados com intuito de encontrar materiais com durabilidade em uso e degradabilidade após

o descarte. Há um interesse crescente na produção de plásticos biodegradáveis, a partir de polímeros biodegradáveis, que podem ajudar a minimizar o impacto ambiental dos plásticos sintéticos (BERTAN, 2003; CHARLES; GUILLAUMEA; GONTARDA, 2008; MORAES, 2009).

Atualmente, existem vários tipos de polímeros biodegradáveis comercialmente disponíveis, sejam de origem agrícola, sintetizados por processos fermentativos ou por síntese química tradicional. Existem várias classificações para os polímeros biodegradáveis, entre elas a classificação baseada na proposta de Avérous e Boquillon (2004), em que os polímeros biodegradáveis são divididos em duas grandes famílias: os agropolímeros e os poliésteres biodegradáveis.

Os agropolímeros biodegradáveis estão presentes na natureza e são obtidos do fracionamento da biomassa, sendo representados, principalmente, pelos polissacarídeos e proteínas. Já os poliésteres biodegradáveis dividem-se em três grupos, de acordo com o processo de obtenção: produzidos por micro-organismos (fermentação), por via biotecnológica, e aqueles provenientes da indústria petroquímica (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004).

Na literatura encontram-se trabalhos com produção de biopolímeros a partir de proteínas: zeína (GHANBARZADEH et al., 2007; GHANBARZADEH; OROMIEHI, 2008, SERNA, FILHO, 2013), glúten (SUN; SONG; ZHENG, 2007; TÜRE; GÄLLSTEDT; HEDENQVIST, 2012), gelatina (CAO; FU; HE, 2007; MARTUCCI; RUSECKAITE, 2010; WANG; AUTY; KERRY, 2010), queratina (MARTELLI et al., 2006; MOORE et al., 2006; ZHANG; YU; CU, 2011), proteínas do soro (HONG; KROCHTA, 2006; CAO; FU; HE, 2007; RAMOS et al., 2012), (CARVALHO FILHO, 1996), com adição de fibras (REDDY; YANG, 2011; HUDA, YANG, 2008) entre outros.

3.7 Processamento de filmes biodegradáveis por *casting*

A técnica “*casting*” é definida como a desidratação da solução filmogênica (macromoléculas, solvente e plastificante) sobre um objeto suporte e é o procedimento mais usado para analisar as propriedades filmogênicas dos materiais. Nessa técnica, a solução filmogênica é colocada em suportes adequados, seguida de secagem em condições controladas. Após secos, os filmes são retirados e armazenados para análises estruturais e de comportamento (YANG; PAULSON, 2000; MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 2000, MILLER et al., 2008).

Em relação à nomenclatura, a maioria dos pesquisadores usa os termos “filme” e “cobertura” indiscriminadamente. No entanto, a cobertura é uma fina camada de material aplicado e formado diretamente na superfície do produto, enquanto que o filme é pré-formado separadamente e aplicado posteriormente sobre o produto. Podem ser classificados em comestíveis e/ou biodegradáveis, dependendo dos constituintes utilizados para sua produção e da quantidade das substâncias empregadas, (KROCHTA, MULDER- JOHNSTON, 1997; GONTARD, GUILBERT, 1995).

Para o preparo de uma solução filmogênica são necessários constituintes básicos como: polímeros de alto peso molecular, denominados agentes formadores (lipídios, proteínas e polissacarídeos), solventes (água/etanol), agente plastificante ou plasticizante (glicerol, sorbitol e triacetina) e agente ajustador de pH. Cada uma dessas substâncias contribui para determinadas características desejadas no filme (BATISTA, 2004; THARANATHAN, 2003).

Os plastificantes são utilizados para reduzir as forças de ligação entre moléculas em sistemas de baixa umidade, aumentando a flexibilidade do filme. No entanto, seu aumento pode resultar em redução nas propriedades mecânicas de tração dos filmes, e em alguns casos, também na redução da barreira ao vapor d’água (COUPLAND et al., 2000).

3.8 Propriedades gerais dos filmes

3.8.1 Espessura

A espessura dos filmes é um parâmetro que influencia suas propriedades, sendo o seu controle muito importante para avaliar a uniformidade desses materiais, a repetibilidade da medida de suas propriedades e a validade das comparações entre filmes. Nos processos de produção de filmes do tipo *casting* é muito importante controlar o nível do local onde o suporte com a solução filmogênica será mantido durante o processo de secagem, para evitar diferenças na espessura desses filmes (XIE et al., 2002, GENNADIOS et al., 1993).

SOBRAL (1999) observou que a obtenção de filmes pela metodologia *casting* podem gerar filmes não homogêneos e de diferentes espessuras, podendo dar lugar a respostas diferentes com relação aos testes mecânicos.

3.8.2 Textura e aparência

A textura de uma forma geral está relacionada com a aparência do filme e a avaliação subjetiva pode ser feita por observações visuais e táteis. O filme deve apresentar uma superfície contínua e homogênea, ou seja, não deve apresentar rupturas após o processo de secagem, nem partículas insolúveis, poros abertos, zonas de opacidade ou diferenças de coloração (CARVALHO FILHO, 2002).

3.9 Caracterização estrutural e molecular dos filmes

3.9.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de fourier (FTIR-ATR)

Atualmente a espectroscopia no infravermelho é uma das mais importantes técnicas analíticas à disposição dos cientistas. Uma das grandes vantagens da espectroscopia no infravermelho é que praticamente toda a amostra em qualquer estado pode ser estudada. Líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies podem ser examinados com uma escolha criteriosa de técnica de amostragem. A aplicação de técnicas de preparação de amostras (transmissão e reflexão) para análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma boa prática para avaliação mais completa dos materiais, ou seja, análise do seu interior e superfície (JAWHARI et al., 1994).

A espectroscopia no Infra Vermelho (IV) é uma das espectroscopias que possui a capacidade de fornecer informações sobre as estruturas secundárias das proteínas. A interação da radiação infravermelha com a matéria pode ser entendida em termos de mudanças nos dipolos moleculares associados com vibrações e rotações. A absorção no IV ocorre com o acoplamento entre o campo elétrico oscilante da vibração molecular e o da radiação incidente. O espectro de IV de uma proteína é decorrente das absorções do grupo peptídico, que são conhecidos como bandas de amida I, II, III e IV. Dentre elas, as bandas de amida I e III contribuem com informações estruturais de relevância ao estudo de proteínas (SCRAMIM, 2007).

Reflexão total atenuada (ATR) é uma técnica de amostragem utilizada em conjunto com a espectroscopia de infravermelhos, que permite que as amostras sejam examinadas diretamente, no estado sólido ou líquido sem outra preparação. ATR utiliza uma propriedade de reflexão interna total, resultando em uma onda evanescente. Um feixe de luz infravermelha é passada através do cristal ATR de tal maneira que reflete, pelo menos, uma vez a superfície interna em contato com a amostra. Esta constitui a reflexão da onda evanescente, que se prolonga para dentro da amostra. A profundidade de penetração na amostra é tipicamente entre 0,5 e 2 micrômetros, com o valor exato determinado pelo comprimento de onda da luz, o ângulo de incidência e os índices de refração para o cristal ATR e o meio a ser investigado. O número de reflexões pode ser variado através da variação do ângulo de incidência. O feixe é então recolhido por um detector à medida que sai do cristal (DE SOUZA; POPPI, 2012).

3.9.2 Microestrutura

A Microscopia eletrônica tem sido uma ferramenta de trabalho utilizada pelos pesquisadores em várias áreas de concentração, uma vez que ela abrange um conjunto de técnicas que possibilitam a caracterização da morfologia do material, composição química e determinação da estrutura atômica, tanto de metais, cerâmicas e polímeros, como de espécimes biológicas. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite observações diretas das estruturas polimérica sendo a principal vantagem o método simples de preparação na maioria dos casos. A possibilidade de caracterização da microestrutura pode ser realizada em uma escala de dimensões variando de alguns milímetros a frações nanométricas. A MEV é usado para estudar as superfícies dos materiais poliméricos tais como, plásticos, filmes, membranas, fibras e compósitos (FORATO, 2000; HOLINK et al., 1979).

Entretanto, o filme pode ser degradado se submetido diretamente ao feixe de luz. Uma alternativa é utilizar um feixe de luz de intensidade bem baixa, 5 a 15 kV. Segundo Batista (2004), a visualização a partir da microscopia eletrônica de varredura permite a identificação da incorporação dos materiais formando uma estrutura homogênea ou, ainda, a separação dos mesmos originando uma estrutura heterogênea (ALMEIDA, 2010).

3.9.3 Difração de raios-X

Os raios-X são ondas eletromagnéticas caracterizadas por um campo elétrico cuja intensidade varia senoidalmente com o tempo em qualquer ponto do feixe. O campo elétrico exerce força em uma partícula carregada e, devido a seu caráter oscilatório, esta carga (um elétron, por exemplo) oscilará em torno de sua posição média pela influência deste campo elétrico.

A aceleração ou desaceleração de uma carga gera a emissão de uma onda eletromagnética secundária (JACKSON, 1975). Sendo assim, um elétron que é posto em oscilação por um feixe de raios-X é continuamente acelerado e desacelerado durante seu movimento, reemitindo uma onda eletromagnética. Neste sentido pode-se dizer que o elétron espalha raios X, sendo que esta onda espalhada é uma onda irradiada pelo elétron sob ação do feixe incidente.

O método de espalhamento de raios-X é uma das técnicas mais antigas e mais usadas no estudo da estrutura dos polímeros. Um feixe de raios-X incidente em um material é parcialmente absorvido, outra parte é espalhada e o restante é transmitido sem modificação. O espalhamento dos raios-X ocorre como um resultado da interação com os elétrons no material. Os raios-X espalhados sofrem interferência entre si e produzem um padrão de difração que varia com o ângulo de espalhamento. A variação da intensidade espalhada e difratada com o ângulo dá informações sobre a distribuição de densidade eletrônica e, portanto, das posições atômicas dentro do material (ROE, 1985).

A difração de raios-X encontra aplicação na determinação do grau de cristalinidade do polímero. O difratograma pode ser dividido e ajustado matematicamente em duas partes: uma amorfa e a outra cristalina. A quantificação destas áreas permite avaliar o grau de cristalinidade de um polímero. (HALASA et. al, 1991; ALMEIDA, 2010).

3.10 Propriedades Funcionais dos Filmes

3.10.1 Opacidade

Dentre as propriedades óticas de filmes para aplicação em embalagem, destacam-se a cor e a opacidade. A cor pode ser considerada um importante parâmetro de caracterização dos filmes, pois está associada com a matéria-prima utilizada na elaboração dos mesmos (VICENTINI, 2003).

Segundo Oliveira et al. (1996), para uma boa apresentação visual do produto, é desejável que as embalagens plásticas apresentem elevado brilho e alta transparência. Por outro lado, muitas vezes a proteção contra a incidência de luz se faz necessária (transparência baixa ou nula), como no acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz.

A opacidade dos filmes pode ser determinada através da luz refletida e/ou absorvida, utilizando-se um espectrofotômetro. Este aparelho faz passar um feixe de luz monocromática através de um material, e mede a quantidade de luz que foi refletida e/ou absorvida pelo mesmo. O espectrofotômetro permite-nos saber que quantidade de luz é absorvida a cada comprimento de onda. Para avaliação dos parâmetros de cor e opacidade, é recomendado que todas as amostras sejam avaliadas com a mesma data de fabricação, para que possíveis degradações do material não interfiram nos resultados (VEIGA-SANTOS et al., 2005).

O grau de opacidade depende do conteúdo e do tamanho das partículas de lipídeo. A adição de lipídeos muda a aparência dos filmes tornando-os mais opacos (BERTAN, 2003).

3.10.2 Solubilidade

A solubilidade em água é uma importante propriedade dos filmes no que se refere a embalagens, pois algumas aplicações requerem insolubilidade em água para proteger a integridade do produto. Entretanto, outras aplicações requerem alta solubilidade como é o caso de revestimentos de produtos que serão cozidos juntamente com seus envoltórios e encapsulação de alimento ou de aditivo (BERTUZZI et al., 2007).

A solubilidade dos materiais é avaliada pela porcentagem de peso seco não solubilizado, após a imersão da amostra em água destilada por 24 h sob agitação. Pela diferença entre o peso seco inicial da amostra e peso seco após a solubilização, calcula-se a porção solúvel da amostra (GONTARD et al., 1994).

Segundo Veiga-Santos et. al, (2005), a solubilidade em água de filmes biodegradáveis é importante, pois que a grande maioria dos filmes elaborados a partir de carboidratos e proteínas possui grande afinidade com a água.

Dias et al. (2010) observaram que o aumento do teor de glicerol aumentou a permeabilidade ao vapor de água de filmes a base de amido de arroz e associou esse comportamento com o alto coeficiente de solubilidade desses filmes, promovido pelo glicerol. Quando a concentração de glicerol foi aumentada de 20% para 30%, o coeficiente de solubilidade teve um aumento de 40%.

3.10.3 Permeabilidade ao vapor de água

A proteção do alimento contra alterações provocadas pelo meio ambiente desde a sua obtenção até chegar ao consumidor é uma das preocupações mais importantes nos dias de hoje (MARTIN-POLO et al., 1992). A migração de vapor de água é um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial e da estabilidade na estocagem (GONTARD et al., 1995).

A permeabilidade ao vapor de água é definida pela ASTM 96/96M-10 como a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área através do filme, de espessura conhecida, induzida por um gradiente de pressão entre duas superfícies específicas, de temperatura e umidade relativa especificada.

Uma das formas mais utilizadas para avaliar a taxa de permeabilidade ao vapor de água dos filmes biodegradáveis é através de método gravimétrico. Tal método consiste em pesagens sucessivas de uma cápsula hermeticamente fechada, contendo o filme na sua superfície e substância dessecante (sílica gel) no seu interior, colocadas em ambientes com umidade controlada.

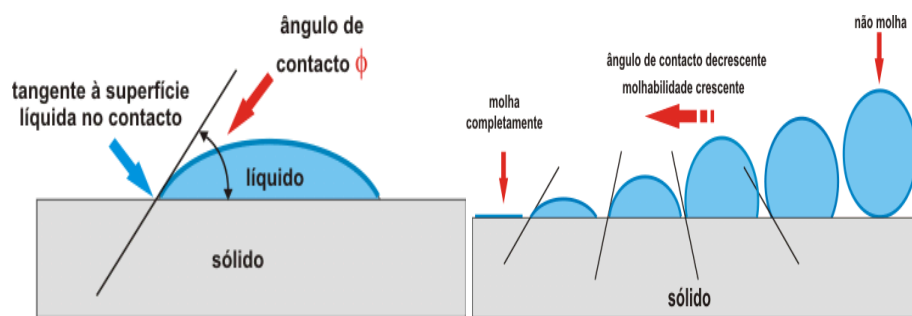
3.10.4 Molhabilidade

A técnica de determinação do ângulo de contato ou ângulo de molhabilidade representa o valor em graus que uma determinada substância líquida forma com a superfície.

O termo molhabilidade é definido como a manifestação macroscópica da interação molecular entre sólidos e líquidos em contato direto na interface entre eles, ou seja, é o reconhecimento existente entre as forças coesivas do líquido e as forças adesivas entre o sólido e o líquido. As forças coesivas do líquido tendem a formar uma gota esférica, já as forças adesivas entre o sólido e o líquido tendem a espalhar o líquido sobre o sólido, assim o ângulo de contato é determinado pela competição entre estas duas forças. Para ângulos inferiores a 90° o líquido é considerado molhante e para ângulos acima de 90° , não molhante (JAYASEKARA et al., 2004).

Neste caso, tem-se o conceito de hidrofobicidade e hidrofiliicidade (Figura 8). A água possui caráter polar e quando ela apresenta com outra superfície um ângulo de contato menor que 90° esta superfície é considerada hidrofílica, porém, se este ângulo de contato for maior que 90° , o material é considerado hidrofóbico (JAYASEKARA et al., 2004).

Figura 8 - Representação do ângulo de contato



Fonte:

SILVA

et

al,

2007.

3.10.5 Propriedades Térmicas

3.10.5.1 Temperatura de transição vítrea (T_g) e Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O conhecimento da temperatura de transição vítrea é de extrema importância na formulação e na determinação das condições ideais de processamento e armazenagem de alimentos, de forma a manter a qualidade do produto pelo maior tempo possível (KUMAGAI, SUGIYAMA, IWANAMOTO, 2000).

A transição vítrea ocorre quando as cadeias moleculares de um polímero adquirem energia suficiente (geralmente de fonte térmica) para superar as barreiras de energia necessárias à rotação de ligações. Sob estas condições o material passa do estado vítreo, caracterizado pela mobilidade limitada, para o estado de mobilidade, atingindo o equilíbrio termodinâmico, é específica para cada material e corresponde a mudanças na mobilidade e flexibilidade molecular (PEREZ, 1994).

Segundo Rogers (1985), a temperatura de transição vítrea (T_g) é aquela na qual começam os movimentos dos segmentos das cadeias, é uma transição de segunda ordem e acompanhada de uma mudança na capacidade calorífica. O valor da T_g é governado primeiramente pela composição química e pela presença de plastificantes e, secundariamente pelas características estruturais como ramificações da cadeia, ligações cruzadas e cristalinidade.

Acima da temperatura T_g, o material se encontra no domínio gomoso (“like-liquid rubbery”); abaixo da T_g, o mesmo está no estado vítreo. Neste estado, os movimentos moleculares estão restritos a movimentos rotacionais e movimentos de extremidades de fraca amplitude. Com o aumento da temperatura, ao se ultrapassar a T_g, as cadeias de macromoléculas aumentam sua mobilidade. Neste ponto, as propriedades físicas e mecânicas sofrem uma forte mudança de comportamento (CANEVAROLO, 2001, SOBRAL, 1999).

Di Gioia et al., (1998) encontraram um valor de 188° C para a temperatura de transição vítrea, T_g do glúten de trigo utilizando análise termomecânica. Ao analisar a variação de T_g em função do conteúdo de plastificante, foi encontrado um aumento temperatura crescente com o aumento da massa molar, em polietilenoglicol > trietanolamina > dietanolamina > glicerol > uréia (MM: 300, 149, 105, 92 e 60 g/mol, respectivamente).

Filmes de gelatina puros apresentaram uma Tg de 214,1° C, enquanto que os mesmos filmes, plastificados com sorbitol, tiveram uma Tg de 132,1° C (PORTO, 2007).

Portanto, o conhecimento desta temperatura nos filmes comestíveis e/ou biodegradáveis favorece a escolha das melhores condições de armazenamento, sendo esperado que a permeação a gases e ao vapor d'água seja maior acima da Tg, onde as cadeias de polímeros estão em maior mobilidade.

3.10.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria determina as temperaturas de decomposição de substâncias orgânicas e inorgânicas.

A análise térmica é útil na identificação de compostos poliméricos do material analisado, especialmente para detecção de blendas poliméricas. Para fins qualitativos, a análise térmica combinada com técnicas como espectroscopia de infravermelho e microscopia ótica é comumente utilizada na identificação estrutural do material (LEMOS, 2003).

Ghaffari et al., (2007) caracterizaram filmes a base de pectina/quitosana/Eudragit e obtiveram análises termogravimétricas de cada um desses compostos puros, sendo que para a pectina, os resultados de degradação ficaram entre 200 e 234 °C, atribuídos a despolimerização da cadeia de pectina.

Tripathi et al., (2010) em estudos sobre a preparação e avaliação físico-química de filmes ternários a base de quitosana / poli (vinil álcool)/pectina, encontraram, nas análises termogravimétricas, valores para a degradação desses filmes ternários entre 250 e 350 °C e consideraram como satisfatório o resultado obtido para aplicação em embalagens de alimentos.

3.10.6 Propriedades mecânicas

Algumas propriedades mecânicas de filmes podem ser avaliadas por ensaios de tração, que são úteis para identificação e caracterização de filmes flexíveis, com aplicação no desenvolvimento, na especificação e na avaliação da qualidade desses materiais. O ensaio de tração de um filme envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo-de-prova, registrando ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

As propriedades mecânicas finais dos compósitos poliméricos dependem basicamente de parâmetros como natureza das cargas, distribuição e orientação das cargas na matriz polimérica e adesão interfacial carga-matriz. Melhores propriedades mecânicas são obtidas pela transferência de tensões entre matriz e carga. Para que haja eficiência nesta transferência é necessário que haja uma boa adesão na interface polímero-carga, uma vez que essa transferência ocorre na região de contato entre as fases (CHAWLA, 1998; SEVER et al., 2012).

As propriedades mecânicas de tração são úteis para a identificação e caracterização de filmes, pois expressam a resistência do material ao alongamento e ao rompimento quando submetido à tração. Para manter a integridade e a propriedade de barreira, os filmes devem ser hábeis em resistir ao estresse normal encontrado durante sua aplicação. Normalmente, uma alta resistência é requerida, mas os valores de deformação devem ser ajustados de acordo com a aplicabilidade (HENRIQUE, 2002, CUQ et al, 1996). Os filmes devem ser flexíveis o suficiente para se adaptar a eventuais deformações dos alimentos (VICENTINI, 2003).

4 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida no Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP – campus de São José do Rio Preto, no Departamento de Física da UNESP, campus de São José do Rio Preto, no Departamento de Física, Química e Biologia da UNESP, campus de Presidente Prudente, no Laboratório de Microscopia da UNESP, campus de São José do Rio Preto, na Embrapa - CNPDIA / São Carlos, no Instituto de Química em São Carlos (IQSC-USP), na Universidade Estadual de Ponta Grossa, no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

4.1 Materiais

Zeína PA (SIGMA) em pó em embalagem de 500 g;

Ácido oleico PA (SYNTH) líquido em embalagem de 1L;

Etanol PA (MERCK) líquido em embalagem de 1L;

Glicerina PA (MERCK) líquida em embalagem de 1L;

Emulsificante (Emustab[®]) para alimentos em pasta em embalagem de 250 g;

Fibra natural de bananeira (PELA PRÓPRIA). As fibras de bananeira foram obtidas dos resíduos do pseudocaule da bananeira tipo prata após a colheita dos cachos de banana da cidade de Frutal-MG. Foram secas, moídas e peneiradas para a obtenção de tamanhos de 0,1 mm;

Fibra natural de Milho (INTEGRADA COOPERATIVA AGROINDUSTRIAL) em pó em embalagens de 500g. Código de produto: farinha do pericarpo do milho (FPM-400), data da coleta

17/03/10.

4.2 Métodos

4.2.1 Obtenção das fibras de bananeira

As fibras de bananeira foram extraídas manualmente na forma de tiras do pseudocaule de bananeiras da variedade prata, lavadas em solução aquosa de água sanitária a 10% e secas em estufa a 60 °C. Após secagem foram desfiadas, cortadas e moídas com comprimento médio das partículas de 0,1 mm (CARVALHO, 2007).

4.2.2 Obtenção das fibras de milho

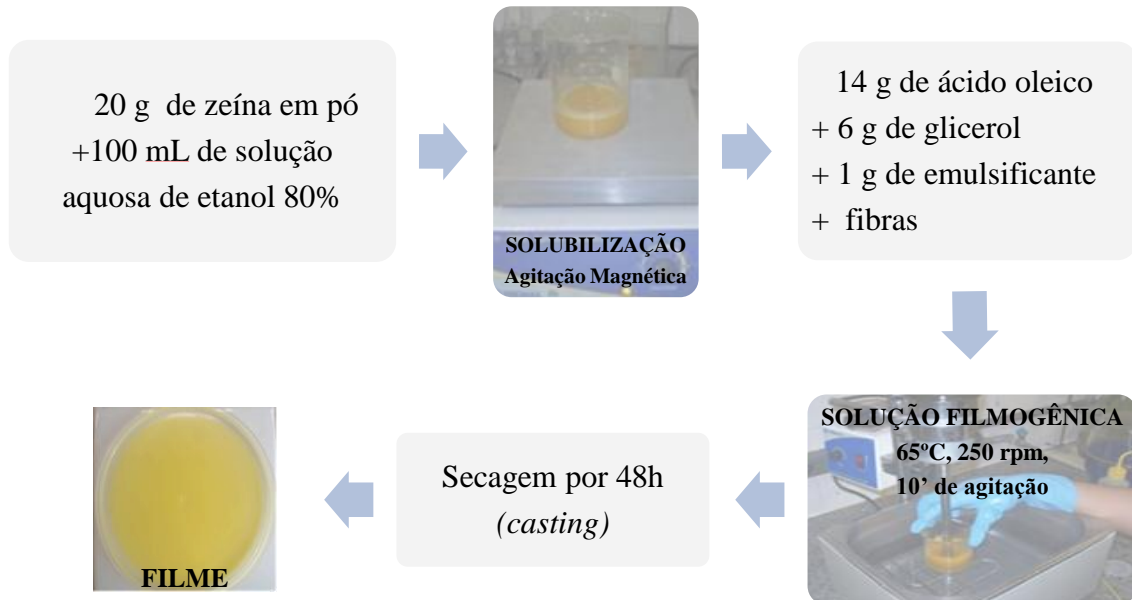
A fibra de milho foi fornecida pela Integrada Cooperativa Agroindustrial. Para separar e obter partículas de comprimento médio de 0,1 mm, porções de fibras foram submetidas ao peneiramento utilizando conjunto de peneiras vibratórias.

4.2.3 Preparação dos filmes de zeína

A zeína foi solubilizada de acordo com o fluxograma (Figura 9), na proporção de 20 g para 100 mL de etanol 80% à temperatura ambiente. As fibras foram adicionadas à solução de zeína nas concentrações de 5, 10 e 15% em relação ao peso da proteína. Ácido oleico foi incorporado numa proporção de 70 g/100 g zeína (w/w), enquanto se agitava (250 rpm) a solução em banho maria a 65 °C, conforme descrito por Kleen, Padua, Engeseth, (2002). Adicionou-se emulsificante (Emustab[®]) na proporção de 5 g/100 g zeína (w/w), e glicerol como agente plastificante coadjuvante na proporção de 30 g glicerol/100 g zeína. Após 10 min, obteve-se uma amostra de 120 mL de solução filmogênica. Seguindo a metodologia “*casting*”, foram despejados 40 mL dessa solução em uma placa de acrílico com superfície plana (50 x 30 cm) realizando-se inclinações manuais da placa em todas as direções para obter homogeneidade na espessura dos filmes. Após 48 horas de secagem à temperatura ambiente,

as amostras foram retiradas das placas e acondicionadas em sacos plásticos para análises posteriores.

Figura 9 - Fluxograma do processo de obtenção do filme



4.2.4 Caracterização geral dos filmes

4.2.4.1 Aspecto visual

Após a secagem dos filmes, foram realizadas análises visuais e táteis de acordo com Bertan et al. (2005), para a seleção daqueles que apresentavam estrutura homogênea em relação à coloração e espessura, sem a presença de partículas insolúveis, para que as análises não fossem prejudicadas.

4.2.4.2 Espessura

A espessura foi obtida pela média aritmética dos valores de seis pontos aleatórios em amostras de 1 x 7 cm em diferentes segmentos dos filmes (PEREZ-GAGO; KROCHTA, 2001). Utilizou-se para as medidas um micrômetro digital (Digimess) com resolução de 0,001 mm.

4.2.5 Caracterização estrutural dos filmes

4.2.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de fourier acoplada à técnica de refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A análise FTIR-ATR das sete amostras de filmes foi realizada no Departamento de Física da UNESP, campus de São José do Rio Preto. Amostras de aproximadamente 1 x 7 cm foram analisadas em espectrômetro Nexus 670 FTIR (Nicolet, USA) em uma resolução de 4,0 cm^{-1} , com 128 scans. O espectrômetro foi continuamente purgado com gás nitrogênio (N_2) para eliminar o vapor de água. O elemento de reflexão interna foi um cristal de ATR de

seleneto de zinco com um ângulo de abertura de 45°, obtendo-se 12 reflexões internas. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

4.2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Departamento de Física, Química e Biologia da UNESP, campus de Presidente Prudente. Foram feitas análises na superfície dos filmes e em cortes perpendiculares à superfície. Para o corte perpendicular das amostras, os filmes foram imersos em nitrogênio líquido por 2 minutos, retirados e quebrados com a ajuda de duas pinças. Em seguida foram fixados em *stubs*, com fita condutora dupla face de carbono e recobertas com ouro. Segundo (Ghanbarzadeh et al., 2007; Georget, Barker, Belton, 2008). Observados em microscópio eletrônico de varredura (EVO LS15), com detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante com uma tensão de aceleração de 15kV. O potencial variou de acordo com o que as amostras suportavam.

4.2.5.3 Microscopia óptica (MO)

A Microscopia Óptica (MO) foi realizada no Laboratório de Microscopia da UNESP, campus de São José do Rio Preto. Utilizou-se a técnica de coloração *Xilidine Ponceau* pH 2,5, um corante acidófilo que evidencia proteínas totais nesse pH (VIDAL, 1970). Após a coloração, as lâminas foram secas em estufa por 24 horas a 37°C. Pingou-se 4 gotas de Bálsamo do Canadá sobre a lâmina e adicionou-se a lamínula. As lâminas secaram em temperatura ambiente (25°C) por 24h, para então serem analisadas em microscópio (Olympus BX60) com captador de imagens (Olympus DP-71).

4.2.5.4 Análise de Difração de Raios-X em Ângulo Alto (WAXS)

A análise de WAXS foi realizada segundo Vanin (2003), no Departamento de Física, Química e Biologia da UNESP, campus de Presidente Prudente. Utilizou-se o equipamento Bruker General Area Detector Diffraction System (GADDS, Bruker AXS, Inc., Madison, WI). O sistema foi equipado com um difratômetro (Siemens HiStar 2D), a uma distância de 8,5 cm e operado a 30 mA, 40 kV, velocidade de varredura 2° min^{-1} .

4.2.6 Caracterização Funcional dos Filmes

4.2.6.1 Opacidade / Transparência

Foram feitas análises em triplicata em espectrofotômetro (Bioespectro, SP-220), utilizando o valor médio como resultado, como proposto por Cao, Fu, He 2007 e Gounga, Xu, Wang, 2007. Os filmes foram cortados em retângulos e aderidos à parede interna da cubeta do espectrofotômetro. Utilizou-se a equação 1 para o cálculo da opacidade.

$$\text{Opacidade} = \frac{A_{600}}{X} \quad (\text{Eq. 1})$$

Sendo:

A_{600} = absorvância a 600 nm

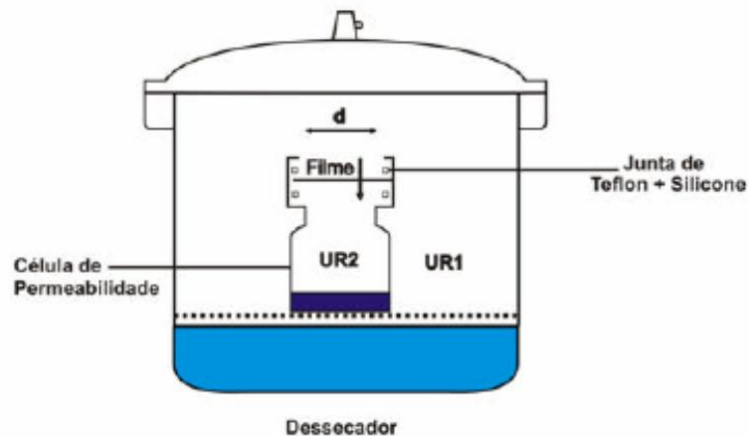
X = espessura dos filmes (mm)

4.2.6.2 Permeabilidade ao Vapor d'Água (PVA)

A Permeabilidade ao Vapor d'Água (PVA) dos filmes foi determinada gravimetricamente a 25°C utilizando-se o método padrão ASTM E 96/96M-10 (Figura 10). Três amostras de cada filme foram seladas em células de permeação de acrílico,

hermeticamente fechadas e contendo dessecante (sílica gel) em seu interior (0 % UR, 0 Pa). Essas células foram acondicionadas em dessecadores a 24 ± 2 °C com solução saturada de nitrato de cálcio (56 % UR e 2985 Pa). As células de permeação de acrílico, com abertura circular e diâmetro de 3,4 cm, possuíam área de exposição dos filmes de $9,08 \text{ cm}^2$. O peso das células foi verificado diariamente até a condição de estado estacionário onde o peso da célula tornou-se constante com o tempo (10 dias).

Figura 10 - Esquema do dispositivo para determinação da permeabilidade ao vapor



Fonte: ALMEIDA, 2010.

A PVA foi calculada empregando-se a Equação 2.

$$PVA = \frac{m \cdot e}{t \cdot A \cdot \Delta p} \quad (\text{Eq. 2})$$

Sendo:

PVA = permeabilidade ao vapor de água (Pa)

m = diferença de peso quantidade de permeante que atravessa o filme (g)

e = espessura do filme (mm)

t = tempo no qual ocorre ganho de massa (h)

A = área de exposição

Δp = variação da pressão de vapor

4.2.6.3 Solubilidade em Água

A solubilidade em água dos filmes foi realizada conforme Gontard et al. (1994). Inicialmente, três discos de cada amostra de filme com 2,0 cm de diâmetro foram cortados e submetidos à secagem por 24 horas a 105 °C, sendo posteriormente pesados. As amostras foram imersas em 50 mL de água destilada, mantidos sob agitação lenta e constante (72 rpm) em shaker (Marconi, MA-410) por 24 horas a temperatura de 25 °C. Passado este período, os filmes foram retirados da água e secos em estufa a 105 °C por 24 horas para determinação da massa seca final.

A solubilidade foi calculada como a relação entre a matéria seca final e a matéria seca inicial de acordo com a Equação 3.

$$\text{Solubilidade em água} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo:

m_i = massa inicial (g)

m_f = massa final (g)

4.2.6.4 Molhabilidade

As análises de ângulo de contato dos filmes foram realizadas na Embrapa - CNPDIA / São Carlos, de acordo com a metodologia descrita Wang, Fu, Wang (2009) e por SILVA et al, (2007).

A determinação do ângulo de contato da gota com o filme foi realizada a temperatura ambiente, no sistema medidor de ângulo de contato CAM 101. A molhabilidade foi estimada pela medida do ângulo de contato formado por uma gota de água deionizada (cerca de 2 µL), com um auxílio de uma micro seringa e a superfície do filme.

Amostras de 40 x 15 mm foram fixadas em uma lâmina de vidro por meio de fita adesiva dupla face, colocadas na base do aparelho. Uma gota de água de 2 µL foi colocada sobre a superfície da amostra com auxílio de uma seringa e a imagem da gota foi captada por

uma câmera digital durante 40 s com intervalos de 1 s. Os valores do ângulo de contato representam a média dos ângulos das três repetições.

4.2.6.5 Propriedades térmicas

4.2.6.5.1 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de calorimetria dos filmes foram realizadas na Universidade de São Paulo, no Instituto de Química em São Carlos (IQSC-USP). As curvas DSC foram obtidas em um módulo Calorimétrico Diferencial Q10 gerenciado pelo *software Thermal Advantage for Q10 Series*, da TA Instruments. A célula do equipamento foi previamente calibrada para a temperatura e entalpia utilizando Índio metálico com 99,999 % de pureza ($T_{\text{fusão}} = 156,6^{\circ}\text{C}$; $\Delta H_{\text{fusão}} = 28,7 \text{ J g}^{-1}$, de acordo com procedimento recomendado pelo fabricante. As condições empregadas foram de aproximadamente 4 mg de amostra submetida a um pré-aquecimento de 25 °C a 120 °C para eliminação da história térmica. A amostra foi novamente aquecida até 200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} .

4.2.6.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

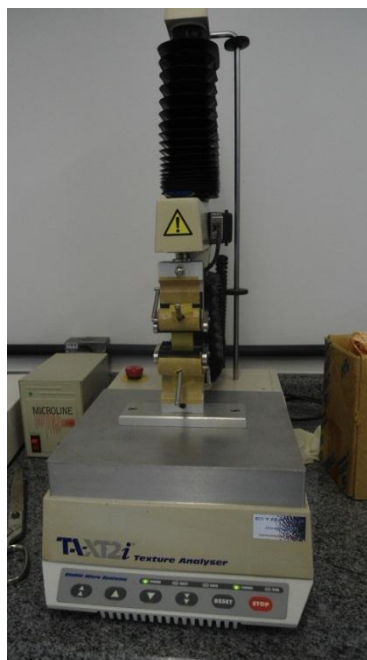
As análises termogravimétricas dos filmes foram realizadas na UEPG (Universidade Estadual de Ponta Grossa), em Ponta Grossa – PR. A estabilidade térmica dos materiais foi investigada por meio de um analisador termogravimétrico (TGA) TA Instruments, Modelo SDT 2960. Em todos os ensaios foi utilizada a massa de aproximadamente 9,0 mg, sob fluxo de nitrogênio de 100 mL min^{-1} e a taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sendo a faixa da temperatura varrida de 20 a 600 °C (LUCAS et al., 2001).

4.2.6.6 Propriedades Mecânicas

As análises de resistência à tração (σ) e porcentagem de alongação na ruptura (ϵ) dos filmes foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Alimentos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), no texturômetro TA.XT Plus (Stable Micro Systems, Reino Unido) (Figura 11), com o probe A/TGT, de acordo com o método ASTM D882-10 (2010), modificado conforme a necessidade (ASTM, 2002).

Amostras retangulares (130 mm x 25 mm) pré-condicionadas (75 % UR) por no mínimo 48 h, cortadas com guilhotina de dois cortes (2G-15, REGMED, Brasil), foram colocadas entre as garras do probe, com separação inicial de 10 mm e submetidas à tração a uma velocidade de $0,8 \text{ mm s}^{-1}$. A resistência máxima à tração foi calculada dividindo a força máxima obtida pela área original da amostra (de acordo com a sua espessura mínima). A porcentagem de alongação na ruptura foi calculada dividindo o alongamento do corpo de prova na ruptura pelo seu comprimento inicial, que corresponde à distância entre as garras. A força máxima e o alongamento do corpo de prova na ruptura foram obtidos das curvas força-deformação, com o auxílio do software EXPONENT, versão 4.0.13.0.

Figura 11 - Texturômetro



Fonte: (PELA PRÓPRIA), 2014.

4.3 Análise Estatística

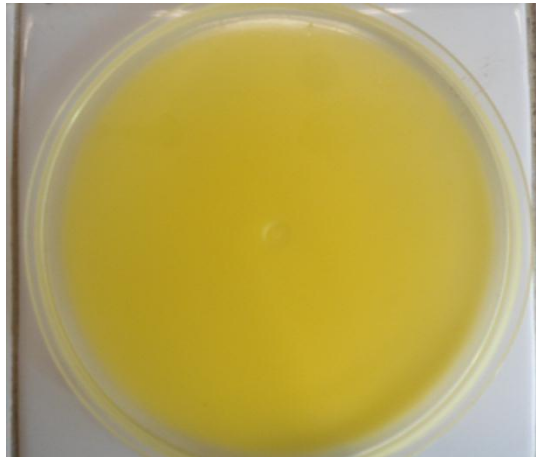
Todas as análises foram realizadas em triplicata, a partir de um Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC). A significância de cada fator ou suas interações com outros fatores foram avaliadas através das análises de variância (ANOVA) e da comparação de médias (Tukey) dos resultados obtidos, considerando um nível de significância de 5 % de probabilidade ($p < 0,05$), utilizou-se o programa estatístico computacional Minitab versão 10.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4 Processos de Formação e Secagem dos Filmes

Os filmes apresentaram aspecto visual homogêneo, livre de partículas insolúveis, espessura uniforme e boa maleabilidade. Verifica-se a aparência dos filmes na figura 12.

Figura 12 - Aspecto visual homogêneo de um filme de zeína-ácido oleico



Observa-se na figura 12 uma coloração amarelada presente em todos os materiais, que é atribuída aos carotenoides presentes na parte lipídica da proteína. Todos os filmes foram elaborados de forma a apresentarem homogeneidade na espessura, entre $0,15$ a $0,27 \pm 0,01$ mm. As amostras fora desses padrões foram eliminadas.

4.5 Caracterização Estrutural dos filmes

5.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier acoplada à Técnica de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Os resultados obtidos com o FTIR-ATR para os filmes de zeína estão apresentados nas figuras 13 e 14. Segundo Silva (2009), as bandas mais intensas do espectro mostrado são atribuídas principalmente aos grupos peptídicos da proteína que é caracterizada neste espectro como bandas dos grupos amida I (1600 a 1700 cm^{-1}), amida II (1500 a 1550 cm^{-1}) e amida A (3290 cm^{-1}). A presença de bandas entre 2800 e 3000 cm^{-1} indicam deformação simétrica e assimétrica de ligações C-H da cadeia alifática e pode ser atribuída também ao estiramento da ligação C-H dos grupos metila e metileno presentes em hemiceluloses e ligninas obtidas a partir de resíduos agrícolas segundo Averous et al. (2004). Verificou-se que as fibras adicionadas interferiram na intensidade desse estiramento, embora as diferenças de intensidade verificadas não indicam maiores ou menores absorções do infravermelho. Essas diferenças de absorbância são usuais neste tipo de análise e não implicam em alterações nos grupos constituintes da proteína. Desta forma, verificam-se, para todos os materiais analisados, porções indicando a presença dos mesmos constituintes. Assim as adições das porções de fibras não interferiram na conformação da matriz proteica.

Figura 13 - Espectros FTIR-ATR dos filmes de zeína com fibras de bananeira

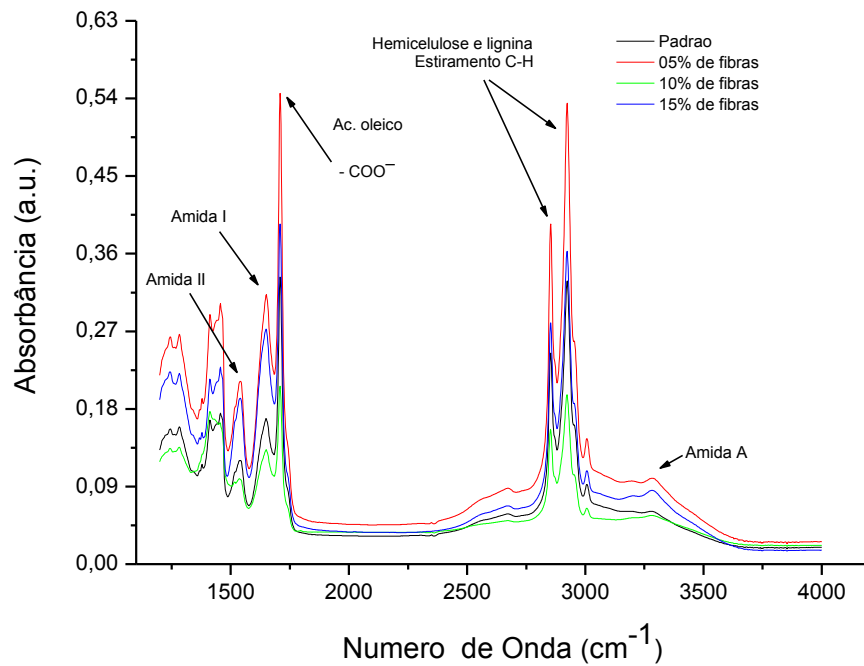
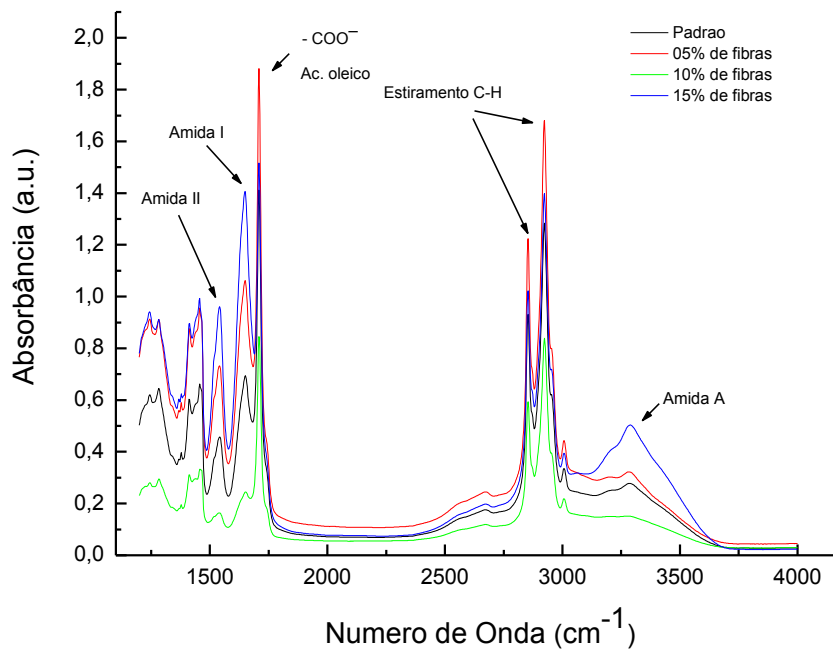


Figura 14 - Espectros FTIR-ATR dos filmes de zeína com fibras de milho



De acordo com (ARÊAS, 1990; ALMEIDA, 2010), a banda de amida I é observada a cerca de 1650 cm^{-1} e corresponde, predominantemente, ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ (80%), a banda de amida II é representado pela deformação do grupo N-H (60%) e pelo estiramento C-N

(40%) e é observada a cerca de 1550 cm^{-1} , indicando a predominância de estruturas secundárias α e β que são predominantes na zeína. Segundo Tavares (2010) as bandas em torno de 1750 , 2850 e 2950 cm^{-1} confirmam a presença do ácido oleico .

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Observa-se nas eletromicrografias laterais e frontais (Figuras 15 e 16) que a adição dos dois tipos de fibras modificou grandemente o aspecto das superfícies. Pelas imagens observa-se que houve uma maior interação da matriz proteica com a fibra de bananeira, verificando-se uma maior homogeneidade na distribuição dos componentes, apresentando menor número e tamanho de glóbulos de gordura. As imagens mostram menor homogeneidade quando da adição da fibra de milho.

Nas eletromicrografias frontais (Figura 16), nota-se a presença de lipídios, por meio da presença de estruturas arredondadas, observou-se também um maior número dessas estruturas nos filmes adicionados de fibras de milho, mostrando que não houve uma interação muito efetiva entre a matriz e as fibras. Já nos filmes adicionados de fibras de bananeira, observa-se uma interação maior, sendo que a melhor ocorreu com a adição de 10% de fibra. Segundo Villalobos et al. (2005), a fração de volume de lipídios no filme seco e o tamanho dos agregados lipídicos são os principais fatores envolvidos no grau de heterogeneidade do filme.

Figura 15 - Eletromicrografias das superfícies frontais dos filmes, obtidas por MEV (10 μ m): (A) Padrão; (B) 05% de fibras de bananeira; (C) 10% de fibras de bananeira; (D) 15% de fibras de bananeira; (E) 05% de fibras de milho; (F) 10% de fibras de milho; (G) 15% de fibras de milho

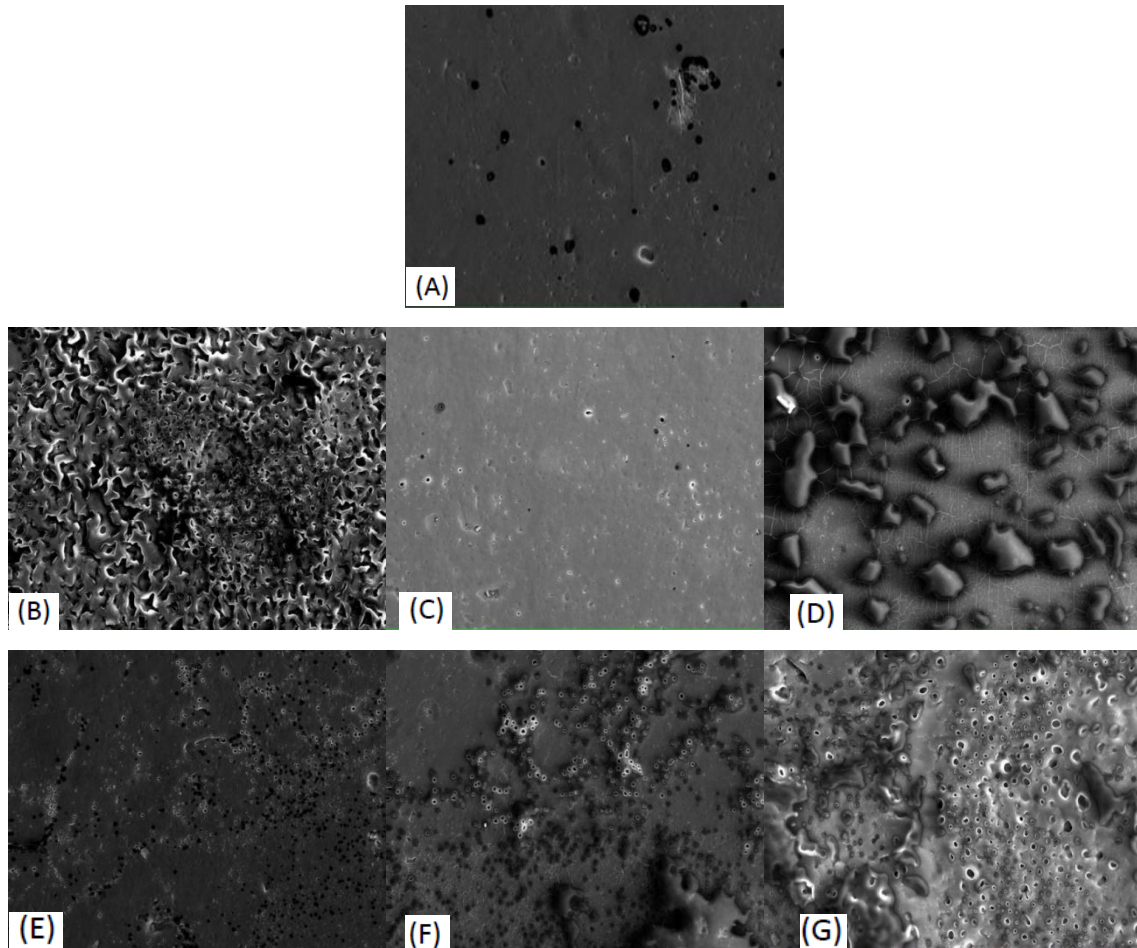
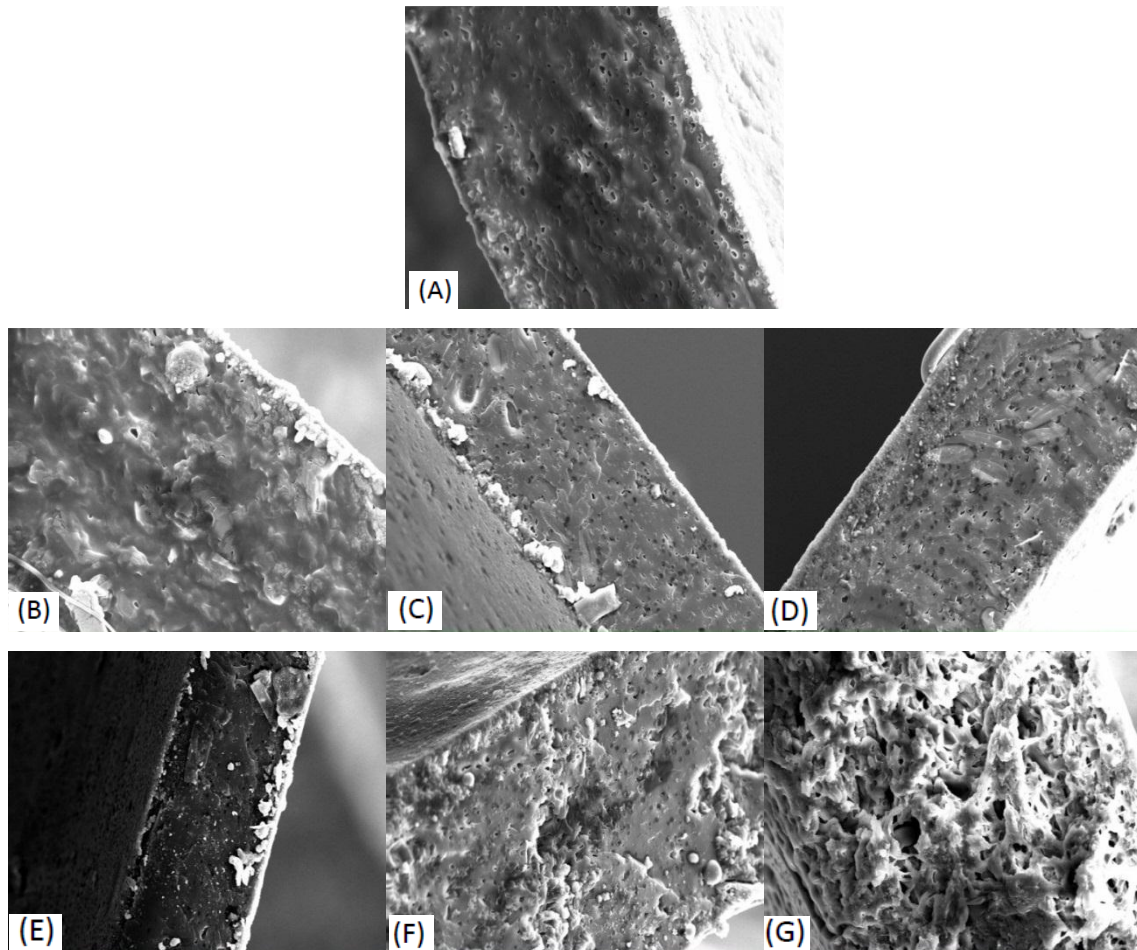


Figura 16 - Eletromicrografias das superfícies laterais dos biofilmes, obtidas por MEV (10 μ m): (A) Padrão; (B) 05% de fibras de bananeira; (C) 10% de fibras de bananeira; (D) 15% de fibras de bananeira; (E) 05% de fibras de milho; (F) 10% de fibras de milho; (G) 15% de fibras de milho



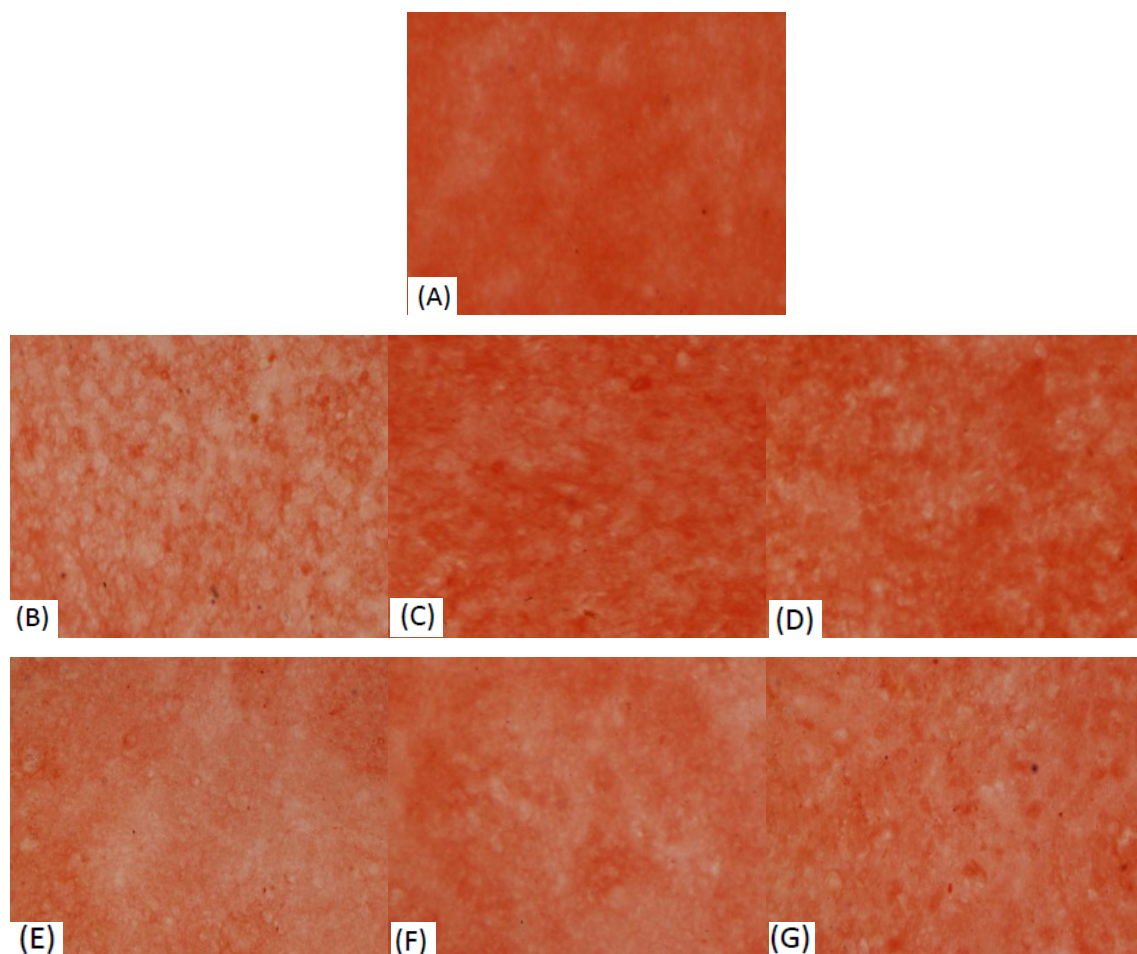
A diferença de homogeneidade observada entre os filmes pode estar relacionada com a constituição diferenciada das fibras. A fibra de bananeira apresenta um maior teor de celulose e lignina que a fibra de milho (MUKHOPADHYAY et al., 2009), permitindo uma melhor interação entre as fibras e a matriz polimérica. O maior tamanho das fibras de bananeira em relação às fibras de milho, também favorece essa maior interação.

5.2.3 Microscopia Óptica (MO)

As análises de MO, permite complementar a análise de MEV, sobre a homogeneidade da matriz dos filmes. Este ensaio é importante, pois permite a caracterização da matriz filmogênica através da observação da cor e forma dos seus componentes, onde as proteínas são coradas de vermelho (*Xylidine ponceau* em pH 2,5) e os glóbulos de gordura apresentam-se em tons brancos.

As imagens captadas para cada uma das amostras são mostradas na figura 17 onde os aumentos e correspondentes escalas das fotos foram de $10 \times$ ($500 \mu\text{m}$).

Figura 17 - Micrografias dos filmes, obtidas por MO: (A) Padrão; (B) 05% de fibras de bananeira; (C) 10% de fibras de bananeira; (D) 15% de fibras de bananeira; (E) 05% de fibras de milho; (F) 10% de fibras de milho; (G) 15% de fibras de milho



As micrografias mostram que o filme controle (zeína-ácido oleico) foi o que apresentou glóbulos menores e mais homogêneos (Figura 17 A), confirmando o que foi encontrado na análise de MEV, onde os pontos negros eram microbolhas de ar e não glóbulos de gordura. Os filmes adicionados de fibras de bananeira, (Figura 17 B - C- D) mostraram ser mais homogêneos que os adicionados de fibras de milho (Figura 17 E – F - G). Nos filmes adicionados de fibras de bananeira há uma maior heterogeneidade na dispersão dos glóbulos de gordura, observando entre eles, a melhor homogeneidade com a adição de 10% de fibra de bananeira.

Tavares et al., (2010) realizaram análise de Microscopia Óptica em filmes de zeína adicionados de goma xantana e concluíram que a diminuição do tamanho dos glóbulos de gordura foi decorrente da melhor homogeneização do óleo. Observou-se nas micrografias do presente trabalho que houve diminuição do tamanho dos glóbulos de gordura a medida que aumentou a concentração de fibras, sendo a melhor distribuição encontrada com a adição de fibras de bananeira.

Portanto, o filme sem adição de fibra formou uma matriz mais homogênea onde, com adição de fibras, observou-se uma menor quantidade de pontos brancos. A menor interação existente entre a zeína e as fibras provocou a exclusão do glicerol da matriz do filme e as manchas brancas como se observa na figura 17 (B, C, D, E, F, G). Por essa razão, os filmes adicionados de fibras apresentaram também uma percepção ao toque gordurosa.

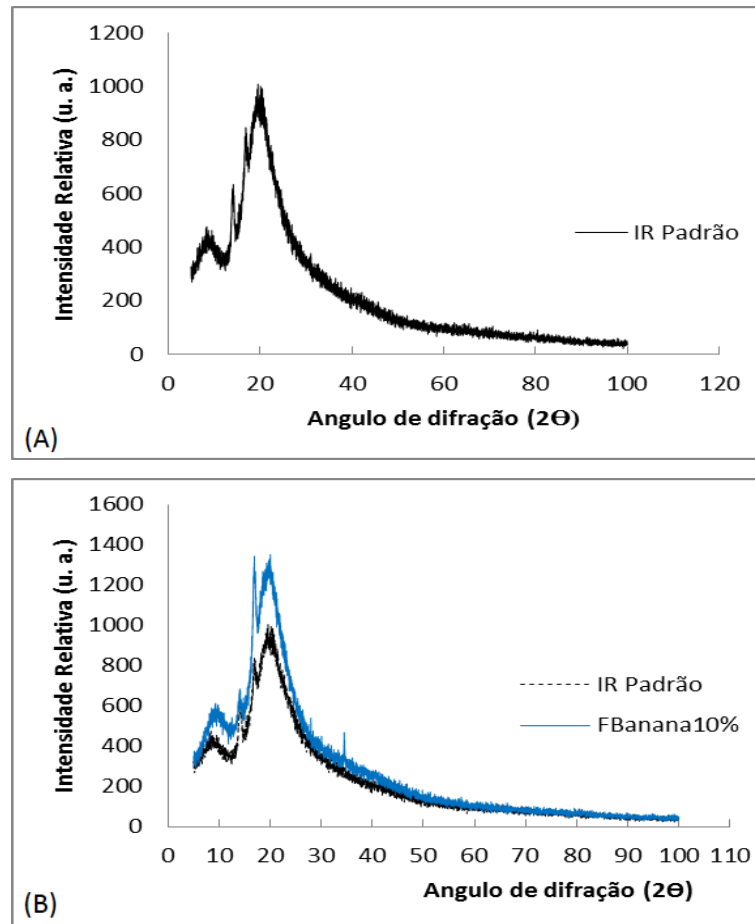
5.2.4 Difração de Raios-X: Análise de WAXS

A figura 18 apresenta um exemplo das análises de raios-X em altos ângulos (WAXS). Não foram observados diferenças entre os picos dos difratogramas dos filmes analisados. Isto sugere que não houve interferência da adição das fibras na conformação da matriz proteica, ou seja, o tamanho das partículas de fibra não permitiu a formação de um compósito característico, onde há intercalação das partículas no meio da matriz proteica. A presença de picos acentuados, em difratogramas de WAXS segundo Fakhouri (2009) indica regiões cristalinas. Essas regiões podem ser observadas na região de 2θ entre 15 e 30 °. Observa-se que não houve influência das fibras adicionadas na cristalinidade dos materiais, pois não houve alteração dos picos, sugerindo que não houve mudança na conformação da matriz proteica.

De acordo com a lei de Bragg, a intercalação deverá provocar uma mudança do pico de difração para um menor ângulo. Observamos que a maior cristalinidade (Tabela 3) ocorre no filme adicionado de 10% de fibra de milho, que condiz com a análise de MO. E o filme que se apresentou mais amorfo foi o adicionado de 5% de fibra de bananeira.

O difratograma obtido é semelhante ao apresentado por Tavares et al., (2010), confirmando não ter modificações da estrutura primária da matriz para o filme de zeína com o ácido oleico.

Figura 18- Difratogramas de WAX para os filmes de zeína: (A) Padrão; (B) 10% de fibras de bananeira; (C) 10% de fibras de milho



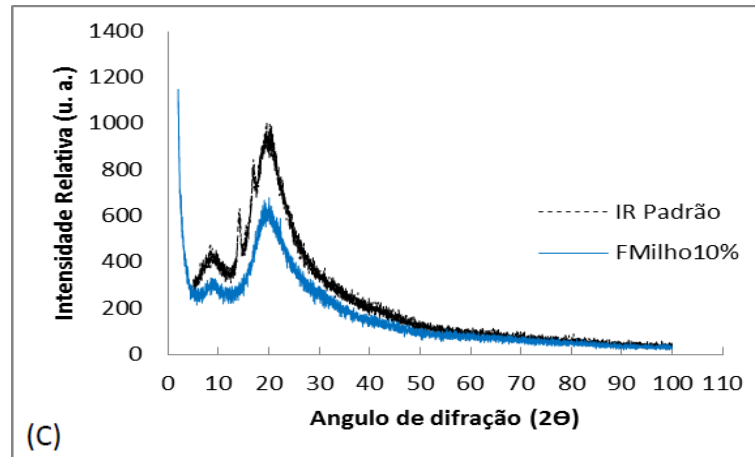


Tabela 3 - Cristalinidade dos filmes de zeína

Material	Cristalinidade
Z-A	0,3939 ^c
Z-A-05 FB	0,2976 ^g
Z-A-10 FB	0,3285 ^f
Z-A-15 FB	0,3705 ^d
Z-A-05 FM	0,4262 ^b
Z-A-10 FM	0,4696 ^a
Z-A-15 FM	0,3421 ^e

^{a,b,c,d} - Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, não diferem entre si pelo teste de tukey ($p < 0,05$).

5.3 Caracterização Funcional dos Filmes

5.3.1 Opacidade / Transparência

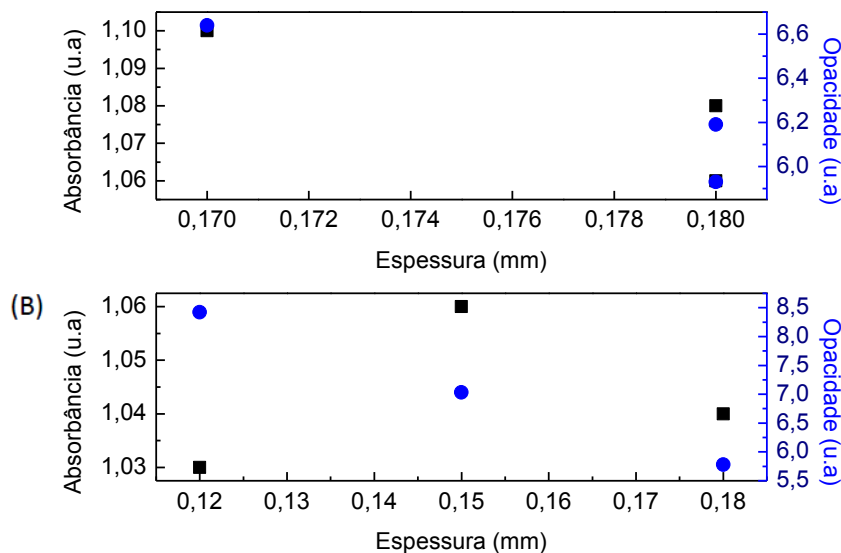
Na Tabela 4 e na figura 19, encontram-se os valores da opacidade dos filmes de zeína e de polietileno.

Tabela 4- Opacidade dos filmes de zeína e do polietileno comercial

Material	Espessura (mm)	Absorbância a 600 nm	Opacidade (Abs.nm ⁻¹)
Z-A	0,22 ± 0,02 ^a	1,20 ± 0,08 ^a	5,47 ± 0,19 ^b
Z-A-05 FB	0,18 ± 0,01 ^b	1,06 ± 0,12 ^a	5,93 ± 0,73 ^b
Z-A-10 FB	0,16 ± 0,00 ^b	1,10 ± 0,08 ^a	6,64 ± 0,66 ^b
Z-A-15 FB	0,18 ± 0,00 ^b	1,08 ± 0,07 ^a	6,19 ± 0,57 ^b
Z-A-05 FM	0,15 ± 0,00 ^{bc}	1,06 ± 0,03 ^a	7,03 ± 0,40 ^{ab}
Z-A-10 FM	0,17 ± 0,01 ^b	1,04 ± 0,08 ^a	6,23 ± 0,79 ^b
Z-A-15 FM	0,12 ± 0,01 ^c	1,02 ± 0,04 ^a	8,43 ± 0,31 ^a
Polietileno	0,05 ± 0,001	0,05 ± 0,01	2,66 ± 0,09

^{a,b,c} - Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, não diferem entre si pelo teste de tukey (p<0,05).

Figura 19 - Opacidade dos filmes de zeína: (A) fibras de bananeira; (B) fibras de milho



Conforme esperado a opacidade dos filmes foi maior quando comparados ao filme de polietileno. Esse resultado é principalmente devido à coloração amarela da zeína devido aos carotenoides presentes (SESSA et al., 2003).

Analisando a Tabela 4, verifica-se que os filmes adicionados de fibras tiveram a sua opacidade aumentada, o que era esperado devido ao processo de incorporação das fibras que diminui a transparência.

Observa-se maior valor de opacidade para os filmes adicionados de fibras de milho, devido a uma menor interação das partículas na matriz polimérica.

5.3.2 Permeabilidade

A PVA é importante para conhecer os níveis de proteção à entrada ou saída de umidade do material revestido pelo filme. A Tabela 5 apresenta os valores médios e os desvios-padrão da permeabilidade ao vapor de água dos filmes, de acordo com a quantidade de fibra adicionada, obtidos no teste de permeabilidade ao vapor de água.

Tabela 5 - Permeabilidade dos filmes compósitos de zeína e fibras naturais

Material	Espessura (mm)	PVA 10⁻³(g.mm/m².h.KPa)
Z-A	0,22 ± 0,02 ^a	4,84 ± 1,02 ^a
Z-A-05 FB	0,18 ± 0,01 ^b	3,60 ± 0,43 ^{abc}
Z-A-10 FB	0,16 ± 0,00 ^b	3,41 ± 0,23 ^{abc}
Z-A-15 FB	0,18 ± 0,00 ^b	4,64 ± 0,79 ^{ab}
Z-A-05 FM	0,15 ± 0,00 ^{bc}	3,09 ± 0,24 ^{bc}
Z-A-10 FM	0,17 ± 0,01 ^b	4,42 ± 0,60 ^{ab}
Z-A-15 FM	0,12 ± 0,01 ^c	2,19 ± 0,07 ^c

^{a,b,c} – Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, não diferem entre si pelo teste de tukey (p<0,05).

Observa-se que houve diferença significativa na PVA dos filmes adicionados de fibras. Segundo Brandelero, Grossmann e Yamashita (2013), a eficiência da substância hidrofóbica como barreira ao vapor de água pode estar relacionada com a razão entre as porções hidrofílicas e hidrofóbicas do filme e com as características da substância adicionada

como polaridade, presença de insaturações ou ramificações. Com isto, pode-se notar uma diminuição da PVA para os filmes adicionados de fibras, quando comparados com o filme padrão.

5.3.3 Solubilidade em Água

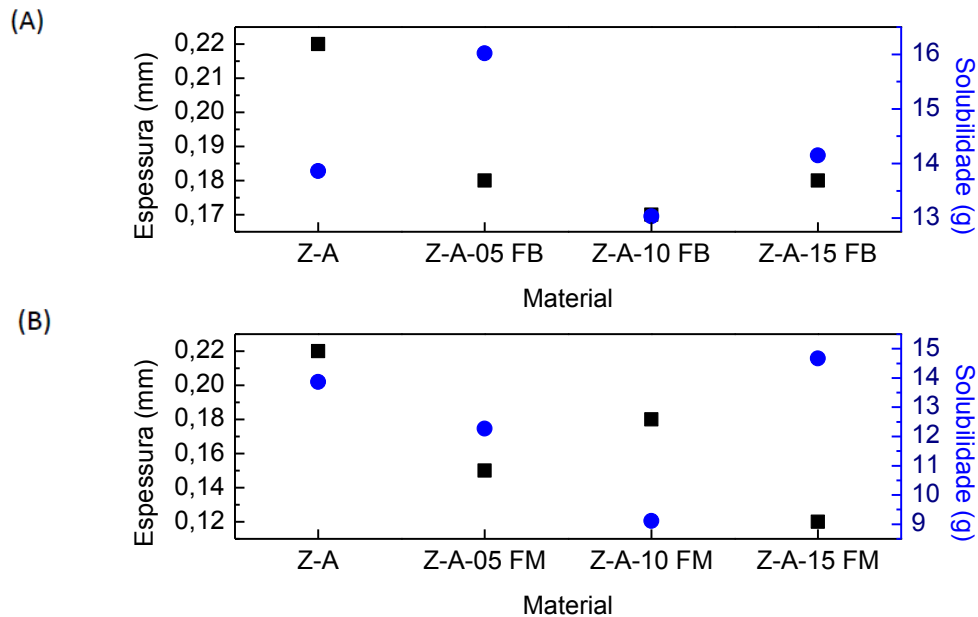
A Tabela 6 e a figura 20 abaixo mostram os teores de solubilidade e os desvios-padrão dos filmes de zeína adicionados ou não de fibras.

Tabela 6 - Solubilidade dos filmes de zeína em água

Material	Espessura (mm)	Solubilidade (%)
Z-A	$0,22 \pm 0,02^a$	$13,86 \pm 0,68^{ab}$
Z-A-05 FB	$0,18 \pm 0,01^b$	$16,02 \pm 0,93^a$
Z-A-10 FB	$0,16 \pm 0,00^b$	$13,03 \pm 0,17^b$
Z-A-15 FB	$0,18 \pm 0,00^b$	$14,15 \pm 0,38^{ab}$
Z-A-05 FM	$0,15 \pm 0,00^{bc}$	$12,27 \pm 1,70^b$
Z-A-10 FM	$0,17 \pm 0,01^b$	$9,11 \pm 1,69^c$
Z-A-15 FM	$0,12 \pm 0,01^c$	$14,67 \pm 0,60^{ab}$

^{a,b,c} – Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, não diferem entre si pelo teste de tukey ($p < 0,05$).

Figura 20 - Solubilidade dos filmes de zeína em água: (A) fibras de bananeira; (B) fibras de milho



Quanto à solubilidade, os filmes adicionados de fibras de bananeira se apresentaram mais solúveis que os filmes adicionados de fibras de milho. Sendo que os filmes de zeína com 5% de fibra de milho e 10% de fibra de bananeira, apresentaram solubilidades próximas ao padrão, o filme com adição de 5% de fibra de bananeira, apresentou a menor solubilidade em água, sendo, portanto, o filme menos hidrofílico. Resultado análogo foi encontrado por Perna-Serna e Lopes-Filho (2013), onde concentrações maiores de etanol apresentaram filmes com estrutura mais densa e menor solubilidade em água.

Esta informação é importante para uma melhor utilização do filme. Todos os filmes apresentaram-se íntegros após a solubilização.

5.3.4 Molhabilidade

A técnica de ângulo de contato permite avaliar a hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade dos filmes obtidos. Valores de ângulo de contato menores do que 90°, indicam que a superfície em análise é considerada hidrofílica, porém, se tais valores forem maiores que 90°, o material é considerado hidrofóbico. Observa-se que a adição de fibras modifica ângulo de contato (Figura 21) como verificado na tabela 7, tornando-os mais hidrofílicos, como verificado por Jústiz-Smith et al., 2008. Quanto maior o teor de fibra maior o caráter

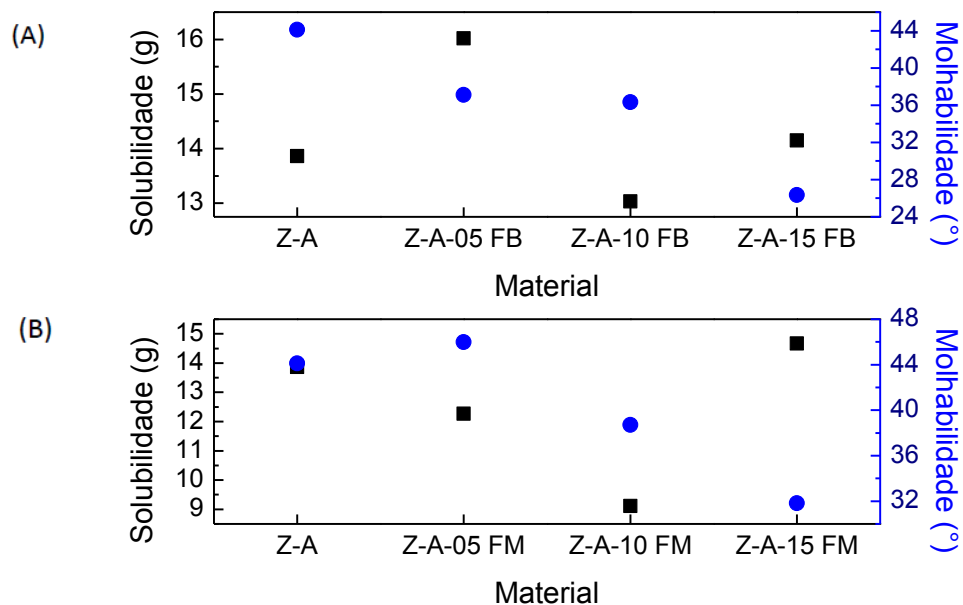
hidrofílico, sendo o maior valor encontrado para o filme adicionado de 15% de fibras de bananeira, o que pode ser explicado pelo maior grau de hidroflicidade encontrado na fibra de bananeira. Confirmando os dados de PVA e solubilidade.

Tabela 7 - Molhabilidade dos filmes compósitos de zeína e fibras naturais

Material	Ângulo de contato
Z-A	44,12 ± 3,82 ^a
Z-A-05 FB	37,11 ± 2,11 ^{ab}
Z-A-10 FB	36,32 ± 2,75 ^{abc}
Z-A-15 FB	26,33 ± 4,05 ^c
Z-A-05 FM	45,99 ± 3,63 ^a
Z-A-10 FM	38,70 ± 2,16 ^{ab}
Z-A-15 FM	31,82 ± 6,13 ^{bc}

^{a,b,c} - Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, não diferem entre si pelo teste de tukey (p<0,05).

Figura 21 - Molhabilidade dos filmes compósitos de zeína e fibras naturais: (A) fibras de bananeira; (B) fibras de milho



5.3.5 Propriedades Térmicas

5.3.5.1 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Observa-se um pico endotérmico próximo de 80°C, relativo à evaporação da água. Na tabela 8 podemos observar as temperaturas de transição vítrea, a qual estão de acordo com a mencionada pela literatura (MAGOSHI, 1992).

Pode ser observado que a temperatura de transição vítrea dos filmes de zeína mudou na medida em que foram modificadas as concentrações de fibras aos filmes, devido à incorporação das fibras na matriz polimérica.

Além disso, observam-se na Tabela 8 que os valores de Tg foram maiores para os filmes adicionados de fibra de milho, corroborando com as análises anteriores de MEV e MO, onde verificou a menor interação das fibras com a matriz.

Figura 22 - Termograma DSC para filme padrão

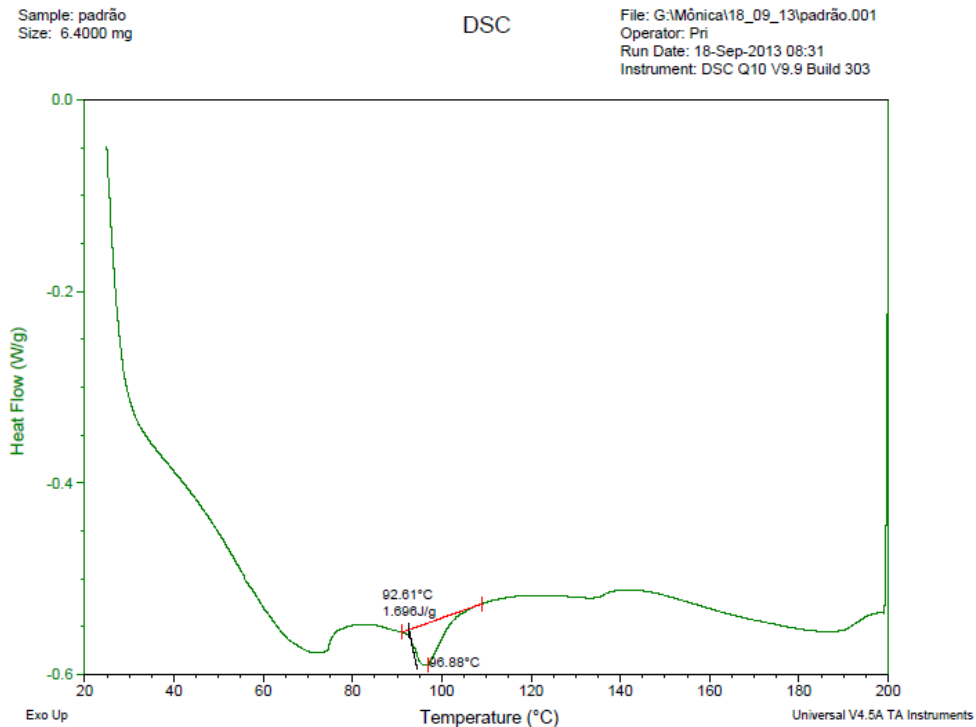


Figura 23 - Termograma DSC para filme adicionado de 5% de fibra de bananeira

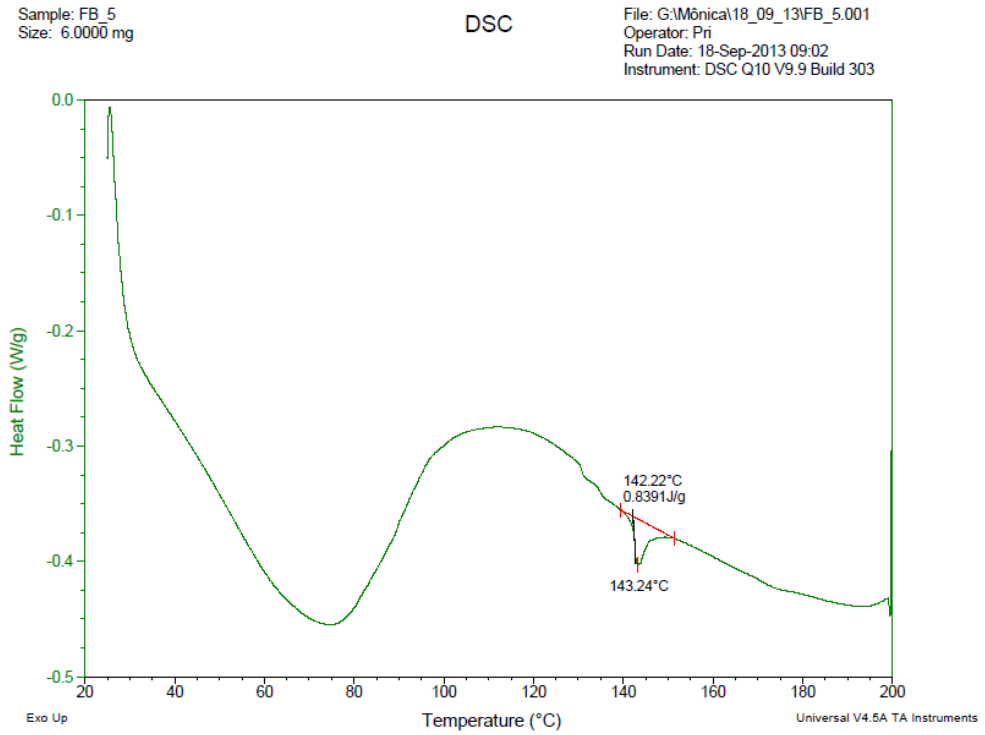


Figura 24 - Termograma DSC para filme adicionado de 5% de fibra de milho

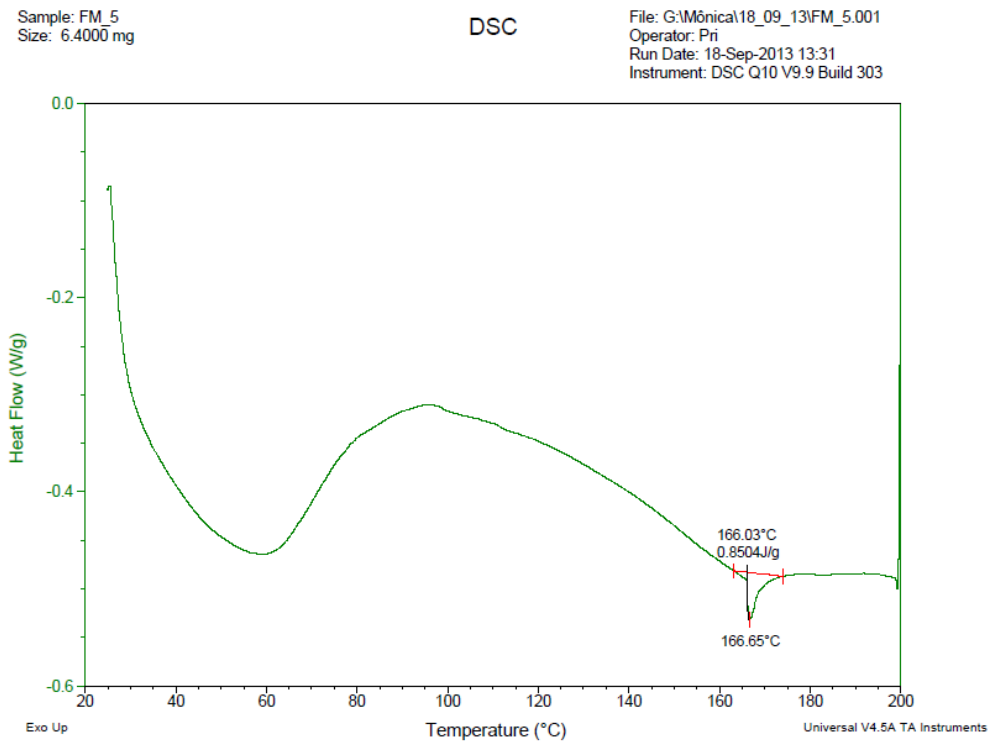


Tabela 8 - Temperatura de Transição vítrea (°C)

Material	Tg (°C)
Z-A	92,61 ^g
Z-A-05 FB	142,22 ^d
Z-A-10 FB	126,37 ^f
Z-A-15 FB	134,65 ^e
Z-A-05 FM	166,03 ^b
Z-A-10 FM	159,47 ^c
Z-A-15 FM	195,44 ^a

^{a,b,c,d} – Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, não diferem entre si pelo teste de tukey ($p < 0,05$).

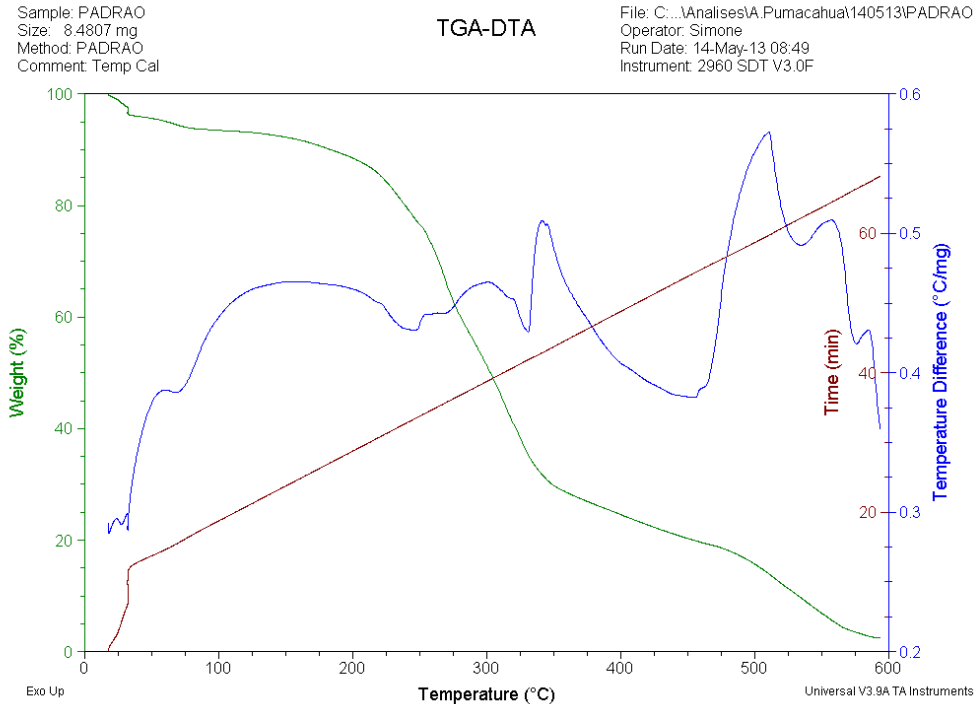
5.3.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta técnica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos filmes considerando a possibilidade de utilizá-los como coberturas, envoltório ou como embalagens de alimentos, e que os mesmos podem ser submetidos a processos térmicos durante a preparação, processamento ou mesmo no consumo (BARRETO, 2003).

Na figura 25 é apresentada a curva de degradação térmica do filme padrão. As curvas de TG para todos os filmes apresentaram uma perda de massa entre 50 - 120°C, sendo o primeiro estágio de perda de massa corresponde a perda de água dos filmes, que encontra-se ligada aos “sítios ligantes” da molécula. A principal etapa de degradação térmica para os filmes ocorre na faixa de 200 a 350 °C. Na curva, observa-se que o primeiro estágio se encerra à temperatura em torno de 330 °C. A partir desta temperatura inicia-se o segundo estágio, que é concluído na faixa de temperatura de 500°C. Observou-se que a temperatura da taxa máxima de decomposição térmica da amostra foi em torno de 350 °C, referente a uma perda de massa de 60%.

As curvas são semelhantes em todas as adições, mostrando que a incorporação de fibras vegetais na matriz polimérica não provocou alterações significativas nas curvas de degradação térmica dos filmes, no sentido de que os componentes da mistura não interferiram no mecanismo de degradação térmica do filme padrão.

Figura 25 - Curva de TG para o filme padrão



5.3.6 Propriedades Mecânicas

Em geral filmes produzidos por polímeros naturais apresentam baixa resistência mecânica, principalmente quando comparados com os polímeros sintéticos. Na tabela 9 e nas figuras 26 e 27, encontram-se resultados do presente trabalho e estão próximos dos valores observados por vários autores (ALMEIDA, 2010; DEBEAUFORT, VOILLEY, 1995; ELIZONDO, 2007) na elaboração de diferentes filmes biodegradáveis.

Considerando que à medida que se aumentou a quantidade de fibra, houve a diminuição da tensão de ruptura, devido à modificação do arranjo da matriz pela fibra.

Diferenças na espessura e a heterogeneidade apresentada pelos filmes biodegradáveis dão lugar a respostas diferentes com relação aos testes mecânicos. Mali (2002) demonstrou que esta variabilidade (nos testes mecânicos) podem ser controladas pela obtenção de uma espessura constante, porém como já afirmado, a obtenção de filmes pelo processo *casting* não permite uniformidade completa das espessuras, assim as análises mecânicas foram realizadas em filmes de espessura diferentes, como pode ser observado na Tabela 9. Sobral, 1999

constatou que a força na ruptura, a permeabilidade ao vapor de água e a cor desses filmes aumentaram linearmente com o aumento da espessura.

Tabela 9 - Valores de tensão de ruptura e alongação na ruptura

Material	Espessura (mm)	Tensão de ruptura (σ_r) (MPa)	Elongação na ruptura (ϵ_r) (%)
Z-A	0,22 ± 0,02 ^b	2,72 ± 0,42 ^b	948,4 ± 10,3 ^a
Z-A-05 FB	0,18 ± 0,0 ^c	7,64 ± 1,34 ^a	391,8 ± 59,5 ^c
Z-A-10 FB	0,17 ± 0,00 ^c	1,33 ± 0,10 ^{bc}	705,2 ± 76,1 ^b
Z-A-15 FB	0,18 ± 0,00 ^c	1,09 ± 0,11 ^c	315,4 ± 37,1 ^{cd}
Z-A-05 FM	0,15 ± 0,00 ^{cd}	1,11 ± 0,07 ^c	368,9 ± 58,5 ^c
Z-A-10 FM	0,28 ± 0,01 ^a	2,18 ± 0,32 ^{bc}	198,1 ± 8,3 ^d
Z-A-15 FM	0,12 ± 0,00 ^d	1,48 ± 0,21 ^{bc}	187,9 ± 36,3 ^d

^{a,b,c,d} – Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, não diferem entre si pelo teste de tukey ($p < 0,05$).

Figura 26 - Valores de tensão de ruptura: (A) fibras de bananeira; (B) fibras de milho

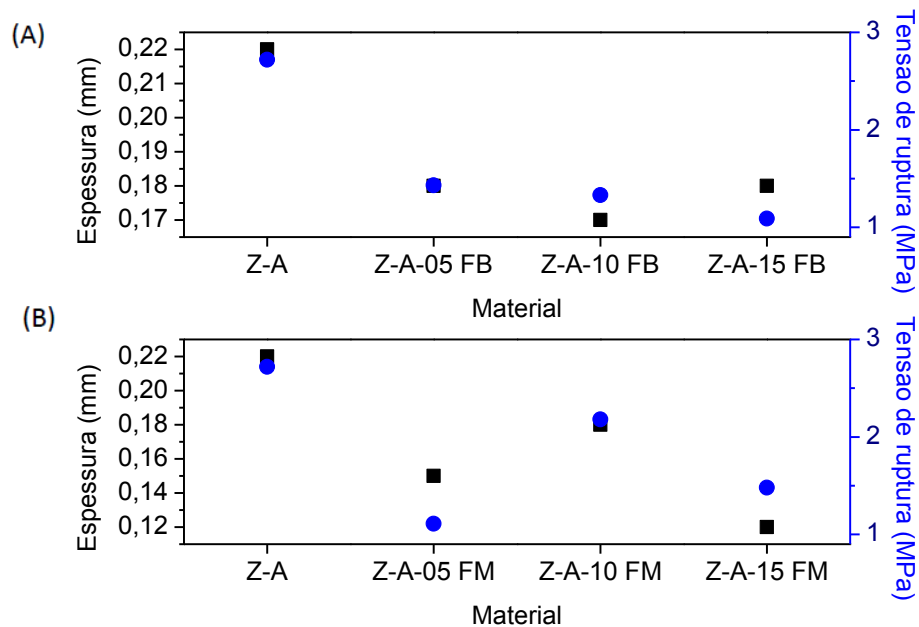
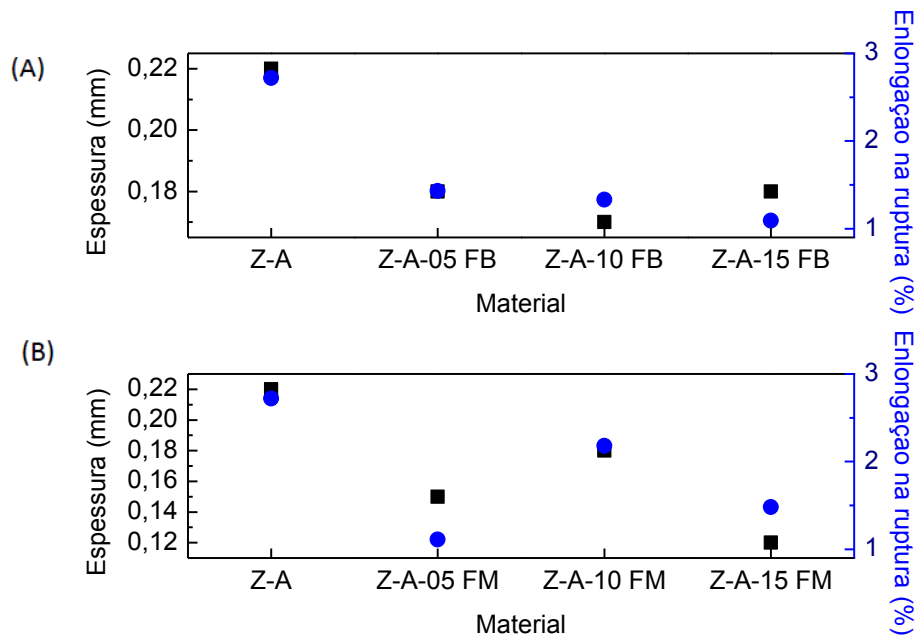


Figura 27 - Valores de alongação na ruptura: (A) fibras de bananeira; (B) fibras de milho



5 CONCLUSÕES

Os filmes apresentaram aspecto visual homogêneo, espessura uniforme e boa maleabilidade. Os filmes adicionados de fibras apresentaram uma percepção mais gordurosa ao toque.

Verificou-se, através das análises de infravermelho para todos os materiais analisados, porções indicando a presença dos mesmos constituintes. Assim as adições das porções de fibras não interferiram na conformação da matriz proteica.

Verificou-se na MEV e na MO que os filmes adicionados de fibras, apresentaram uma quantidade muito reduzida de poros, mas um aumento do tamanho dos glóbulos de gordura. As micrografias mostram que o filme controle (zeína-ácido oléico) foi o que apresentou glóbulos menores e mais homogêneos. Já para os filmes adicionados de fibras a melhor homogeneidade ocorreu com a adição de 10 % de fibra de bananeira.

Os filmes com adição de fibras apresentaram maior opacidade quando comparados com o filme padrão, o que pode ser devido ao processo de incorporação das fibras que diminui a transparência.

Houve diferença na solubilidade dos filmes adicionados de fibras, notando-se uma diminuição na solubilidade para os filmes adicionados de fibras de milho, quando comparados com os filmes adicionados de fibras de bananeira. O que pode ser devido ao maior teor de celulose das fibras de bananeira.

A maior cristalinidade ocorreu no filme adicionado com 10% de fibra de milho, que condiz com a análise de MO e, o filme que se apresentou mais amorfo, foi o adicionado de 5% de fibra de bananeira.

Notou-se uma diminuição da PVA para os filmes adicionados de fibras, quando comparados com o filme padrão. A adição de fibras de milho e bananeira nos filmes de zeína-ácido oleico aumentou o seu caráter hidrofílico, sendo maior com a maior quantidade de fibras adicionadas, e o maior caráter hidrofílico encontrado foi para o filme adicionado de 15% de fibras de bananeira.

Com relação às propriedades mecânicas, os filmes apresentaram diferenças na espessura e na heterogeneidade devido ao processo de obtenção e com o tamanho diferente das fibras, interferindo nas respostas, dificultando desta forma a comparação dos resultados.

Os filmes elaborados possuem diversas aplicações, as quais devem ser escolhidas de acordo com o tipo de alimento e a finalidade da embalagem. Possuem propriedades benéficas como fibras solúveis, não solúveis e ácidos graxos insaturados (ácido oleico – ômega 9).

REFERÊNCIAS

ABIMILHO. Associação Brasileira de Indústrias Moageiras de Milho. **Estatísticas**. Disponível em: <<http://www.abimilho.com.br>>. Acesso em: agosto de 2015.

ABRE. Associação Brasileira de Embalagem. Disponível em: < <http://www.abre.org.br>>. Acesso em: agosto de 2015.

AGARWAL, B.; HAGWAN D.; BROUTMAN, L. J. **Analysis and performance of fiber composites**. 2nd ed. Kanpur: John Wiley & Sons, 1990.

ALMEIDA, C. B. **Características estruturais e funcionais de biofilmes de zeína e óleos vegetais comestíveis**. 2010. 124f. Tese (Doutorado) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard terminology relating to plastics** – D 883, annual book of ASTM. Philadelphia, 1999.

ARÊAS, E. P. G; KAWANO, Y. Aplicações Técnicas Espectroscópicas Vibracionais ao Estudo Conformacioanl de Proteínas. **Química Nova**, São Paulo, v. 14, n.1, p. 31-43, 1991.

ARGOS, P. et al. Structure model for maize zein proteins. **The Journal of Biological Chemistry**, Bethesda, v. 257, n. 17, p. 9984-9990, 1982.

AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E.; RAIMO, M. Review-Properties of blends and composites based on poly (3-hydroxy) butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyratehydroxyvalerate) (PHBV) copolymers. **Journal of Materials Science**, v. 3, n. 35, p. 523- 545, 2000.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 56, n. 2, p. 111-122, 2004.

_____.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. **Polymer: the chemistry, physics and technology of high polymer**, London, v. 42, p. 6565–6572, 2001.

BALZER, P. S. et al. Estudo das propriedades mecânicas de um composto de PVC modificado com fibras de bananeira. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Paulo, v. 17, n. 1, p. 1-4, 2007.

BATISTA, J. A. **Desenvolvimento, caracterização e aplicações de filmes a base de pectina, gelatina e ácidos graxos em bananas e sementes de brócolos**. 2004. 141 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

BERTAN, L. C. **Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco**. 2003. 157 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

_____. et al. Effect of fatty acids and “brazilian elemi” on composite films based on gelatin. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 19, n. 1/6, p. 73-82, 2005.

BERTUZZI, M. A. et al. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal Food Engineering**, Essex, v. 82, n. 1, p. 17-25, 2007.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 24, n. 2, p. 221–274, 1999.

BONA, J. C. **Filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BRANDELERO, R.P.H, GROSSMANN, M.V., YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de filmes de amido/poli (butileno adipato co-tereftalato) (pbat) adicionados de tween 80 e óleo de soja. **Polímeros**, São Carlos, v. 23, n. 2, p. 270-275, 2013.

CALLEGARO, M. G. K. et al. Determinação da fibra alimentar insolúvel, solúvel e total de produtos derivados do milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p. 271-274, 2005.

CAO, N.; FU, Y.; HE, J. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatina composite films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 21, p. 1153-1162, 2007.

CARVALHO, A. J. F. **Compósitos de amido termoplástico e fibras celulósicas: preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificante e reforço.** 2002. 140 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

CARVALHO FILHO, C. D. **Conservação de cerejas (*Prunus avium L.*), cv. Ambrunés, utilizando coberturas comestíveis.** 1996. 108 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Centro de Ensino e Pesquisa em Agricultura, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

CAVANI, C. S. **Compósito Poliéster Insaturado-Bagaço de Cana-de-açúcar: Melhoria da Adesão matriz/Fibra e Envelhecimento Acelerado.** In: IX ENCONTRO DE INCICIAÇÃO CIENTÍFICA E II MOSTRA DE TCC, Campinas, São Paulo, Brazil, 20 a 22 de Setembro de 2004.

CHARLES, F.; GUILLAUMEA, C.; GONTARDA, N. A. Effect of passive and active modified atmosphere packaging on quality changes of fresh endives. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 48, p. 22-29, 2008.

CHAWLA, K. K. **Composite materials science and engineering.** 2nd. New York: Springer-Verlag, 1998.

COUPLAND, J. N. et al. Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 43, n. 1/3, p. 25-30, 2000.

CUQ, B. et al. Functional properties of myofibrillar protein based biopackaging as affected by film thickness. **Journal of Food Science**, Chicago v. 3, n.61, p. 580-584, 1996.

DE SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n.1, p. 223-229, 2012.

DIAS, A. B. et al. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, London, v. 51, n. 2, p. 213–219, 2010.

DONG, J.; SUN, Q. S.; WANG, J. Y. Basic study of corn protein, zein, as a biomaterial in tissue engineering, surface morphology and biocompatibility. **Biomaterials**, Surrey, v. 25, n. 19, p. 4691-4697, 2004.

EMBRAPA. Centro de inteligência do milho. Disponível em: <<http://cimilho.cnpms.embrapa.br>>. Acesso em: agosto de 2015.

ELIZONDO, N. J. **Propriedades mecânicas e de barreira, solubilidade e microestrutura de filmes de farinha de amaranto modificada com epiclorigrina ou misturada com poli(vinil álcool)**. 2007. 133 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

ESEN, A. Separation of alcohol-soluble proteins (zeins) from maize into three fractions by differential solubility. **Plant Physiology**, Bethesda, v. 80, n. 3, p. 623-627, 1986.

FAKHOURI, F. M. **Bioplásticos flexíveis e biodegradáveis à base de amido e gelatina**. 2009. 249 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) –, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

FORATO, L. A. et al. Identification of free fatty acids in maize protein bodies and purified zeins by ¹³C and ¹H nuclear magnetic resonance. **Biochimica et Biophysica Acta**, Amsterdam, v. 1543, p. 106–114, 2000.

GARAVELLO, M. E. P. E. (Coord.). **A palha e o fio da bananeira: manual de produção**. Piracicaba: USP, ESALQ, 1999.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. F. Property modification of edible wheat, gluten-based films. **Transactions of the ASAE**, Saint Joseph, v. 36, n. 2, p. 465-470, 1993.

GEORGET, D. M. R.; BARKER, S. A.; BELTON, P. S. A study on maize proteins as a potential new tablet excipient. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, London, v. 69, p. 718-726, 2008.

GHAFFARI, A. et al. Preparation and characterization of free mixed-film of pectin/chitosan/Eudragit_{RS} intended for sigmoidal drug delivery. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, London v. 67, p.175–186, 2007.

GHANBARZADEH, B.; OROMIEHI, A. R. Biodegradable biocomposite films based on whey protein and zein: barrier, mechanical properties and AFM analysis. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 43, p. 209-215, 2008.

GHANBARZADEH, B. et al. Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure properties of zein films. **Food Science and Technology**, London, v. 40, p. 1191-1197, 2007.

GIANAZZA, E. et al.. Amino acid composition of zein molecular components. **Phytochemistry: chemistry, biochemistry, molecular biology**, New York, v. 16, p. 315-317, 1977.

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. **Lebensmittel wissenschaft und technologie= Food science and technology = Science et technologie alimentaire**, London, v. 29, n. 1/2, p. 10-17, 1995.

GONTARD, N. et al. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 29, n. 1, p. 39-50, 1994.

GOUNGA, M. E.; XU, S. Y.; WANG, Z. Whey protein isolate-based edible films as affected by protein concentration, glycerol ratio and pullulan addition in film formation. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 83, n. 2/4, p. 521–530, 2007.

HALASA, F. A. et al. Relationship between interchain spacing of amorphous polymer and blend miscibility as determined by wide-angle X-ray scattering. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 43, p. 183-190, 1991.

HANEEFA, A. et al. Studies on tensile and flexural properties of short banana/glass hybrid fiber reinforced polystyrene composites. **Journal of Composite Materials**, Lancaster, v. 42, n. 15, p. 1471 -1489, 2008.

HASKA, L.; NYMAN, M.; ANDERSSON, R. Characterization of indigestible carbohydrates in various fractions from wheat processing. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 87, n. 2, p. 125-130, 2010.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P. **Caracterização de filmes de féculas modificadas de mandioca como subsídios para aplicação em pós-colheita de hortícolas**. 2002. 142 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências Agrônômicas) - faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu. 2002.

HOLINK A.S.; KAMBOUR R.P.; FINK D.G.; HOBBS .Y., *Microstructural science*, v.7,1979.

HONG, S.; KROCHTA, J. M. Oxygen barrier performance of whey-protein-coated plastic films as affected by temperature, relative humidity, base film and protein type. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 77, p. 739-745, 2006.

HUDA,S.; YANG, Y. Chemically extracted cornhusk fibers as reinforcement in light-weight poly(propylene) composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim,v. 293, p. 235–243, 2008.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agrícola. Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 10 mar. 2015.

IDICULA, M.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Mechanical performance of short banana/sisal hybrid fiber reinforced polyester composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**,Westport,v. 29, n. 1, p. 12-29, 2010.

IDICULA, M. et al. A study of the mechanical properties of randomly oriented short banana and sisal hybrid fiber reinforced polyester composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 96, n. 5, p. 1699 –1709, 2005.

JACKSON, J. **Classical Electrodynamics**.Nova York: John Wiley & Sons, 1975.

JAWHARI, T.; QUINTANILLA, L.; PASTOR, J. M. A Comparison of specular reflection and Pa-FTIR techniques in the analysis of annealed injection-molded polyamide 6,6. **Journal of Applied Polymer Science**,New York,v. 51, n. 3, p. 463-471, 1994.

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

JOSEPH, K. et al. Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behaviour of short sisal fibre reinforced polymer composites. **European Polymer Journal**,New York, v. 32, n. 10, p. 1243-1250, 1996.

_____. et al. A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibers and glass fibers. **Composites Science and Technology**,Barking,v. 62, p. 1857–1868, 2002.

JÚSTIZ-SMITH, N. G.; VIRGO, G. J.; BUCHANAN, V. E. Potential of jamaican banana, coconut coir and bagasse fibres as composite materials. **Materials Characterization**, New York, v. 59, p. 1273-1278, 2008.

KANDACHAR, P. V. Opportunities for product development for industrial applications in polymers reinforced with natural fibers. In: LILHOLT, H. et al. (ed). **Sustainable Natural and Polymeric Composites**. Roskilde, Denmark, 2002, p. 15-33.

KIHIRA, J. A. et al. Differential expression of a gene for a methionine-rich storage protein in maize. **Molecular Genetics and Genomics**, Berlin, v. 211, n. 3, p. 477-484, 1988.

KIRAN, C. U. et al. Tensile properties of sun hemp, banana and sisal fiber reinforced polyester composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 26, n. 10, p. 1043-1050, 2007.

KLEEN, D.; PADUA, G. W.; ENGESETH, N. Stabilization of lipids in a biodegradable zein-oleate film by incorporation of antioxidants. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 79, n. 1-6, p. 687-694, 2002.

KROCHTA, J. M.; MULDER- JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, Chicago, v. 51, n. 2, p. 61-74, 1997.

KULKARNI, A. G. et al. Mechanical properties of banana fibres (*Musa sapientum*). **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 18, p. 2290–2296, 1983.

KUMAGAI, H.; SUGIYAMA, T.; IWANAMOTO, S. Effect of water content on dielectric relaxation of gelatin in a glassy state. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, n. 1-12, p. 2260-2265, 2000.

LARKINS, B. A. et al. The zein proteins of maize endosperm. **Trends in Biochemical Sciences**, Amsterdam, v. 9, p. 306-308, 1984.

LAWTON, J. W. Zein: a history of processing and use. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 79, n. 1, p. 1-5, 2002.

LEJA, K.; LEWANDOWICZ, G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers: a review. **Polish Journal of Environment Studies**, Olsztyn, v. 19, n. 2, p. 255-266, 2010.

LEMOS, A. B. Generalidades da análise térmica. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, Campinas, v. 15, n. 3, p. 1-4, 2003.

LIMA JÚNIOR, U. M. **Fibras da semente do açaizeiro (*Euterpe Oleracea Mart.*):** avaliação quanto ao uso como reforço de compósitos fibrocimentícios. 2007. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Faculdades de Engenharia, Química e Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2007.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Editora E - papers Serviços Editoriais. Rio de Janeiro – RJ, Brasil, p. 151-323, 2001.

MAGOSHI, J.; NAKAMURA, S.; MURAKAMI, K. I. Structure and properties of seed proteins. I. Glass transition and cristalization of zein protein from corn. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 45, n.11, p 2043-2048, 1992.

MALI, S. **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará. (*Dioscorea alata*)**. 2002. 150 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Departamento de Tecnologia de Alimentos e Medicamentos, Univesidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina. 2002.

MARINELLI, A. L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Paulo, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MARTELLI, S. M. et al. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films . **Food Science and Technology**, London, v. 39, p. 292-301, 2006.

MARTUCCI, R. A.; RUSECKAITE, R. A. Biodegradable three-layer film derived from bovine gelatin. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 99, n. 3, p. 377-383, 2010.

MATTOSO, L.; LEÃO, A. A. International Symposium on Natural Polymers and Composites. In: PROC. **5TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES** (ISNaPol 2004). São Pedro, São Paulo, Brasil, 12 - 15 de September de 2004.

MATSUSHIMA, N. et al. Three-dimensional structure of maize α -zein proteins studied by small-angle x-ray scattering. **Biochimica et Biophysica Acta**, Amsterdam, v. 1339, n. 1, p. 14-22, 1997.

MCGOWAN, B. A.; LEE, S. Y. Comparison of methods to analyze time-intensity curves in a corn zein chewing gum study. **Food Quality and Preference**, Barking, v. 17, n. 1/8, p. 296-306, 2006.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: agosto de 2015.

MILLER, C. M. O; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 72, p. 82-87, 2008.

MOHANTY, A.; KHAN, M.; SAHOO, S.; HINRICHSEN, G. Effect of chemical modification on the performance of biodegradable jute yarn-Biopol(R) composites. **Journal Mater Science**, vol. 35, n. 10, p. 2589-2595, 2000.

MONTERREY-QUINTERO, E. S.; SOBRAL, P. J. A. Preparo e caracterização de proteínas miofibrilares de tilápia-do-nilo para elaboração de filmes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 1, p 179-190, 2000.

MOORE, G. R. P. et al. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 20, n. 7, p. 975-982, 2006.

MORAES, J. O. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. 2009. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MORASSI, O. J. Fibras naturais – aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 11., 1994, Águas de São Pedro. **Anais...**[S.I.: s.n].

MUKHOPADHYAY, S.; FANGUEIRO, R.; SHIVANKAR, V. Variability of tensile properties of fibers from pseudostem of banana plant. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 79, n.5, p. 387–393, 2009.

NABI SAHEB, D.; JOG, J. P. Natural fiber polymer composites: a review. **Advances in Polymer Technology**, New York, v. 18, n. 4, p. 351–363, 1999.

PAES, M. C. D. Aspectos Físicos, Químicos e Tecnológicos do Grão de Milho. **Circular Técnica**, 75. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Embrapa, Sete Lagoas, 2006.

PASSOS, P. R. A. **Destinação sustentável de cascas de coco (*cocos nucifera*) verde: obtenção de telhas e chapas de partículas**. 2005. 186 f. Tese (Doutorado em Ciências e Planejamento energético) - COPPE, Programa de Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PEREZ, J. Theories of liquid-glass transition. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 22, n. 11, p. 89-114, 1994.

PEREZ-GAGO, M. B.; KROCHTA, J. M. Denaturation time and temperature effects on solubility, tensile properties, and oxygen permeability of whey protein edible films. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 66, n. 5, p. 705-710, 2001.

_____. Drying temperature effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein-lipid emulsion films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, n. 1/12, p. 2687-2692, 2000.

POTHAN, L. A. et al. Effect of layering pattern on the water absorption behavior of banana glass hybrid composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 105, n. 5, p. 2540–2548, 2007.

POTHAN, L. A. et al. Stress relaxation behavior of banana fiber-reinforced polyester composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 23, n. 2, p. 153 – 165, 2004.

POTHAN, L. A.; OOMMEN, Z.; THOMAS, S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 63, n. 2, p. 283–293, 2003.

POTHAN, L. A.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. The role of fibre/matrix interactions on the dynamic mechanical properties of chemically modified banana fibre/polyester composites. **Composites: part A, applied science and manufacturing**, Kidlington, v. 37, n. 9, p. 1260–1269, 2006.

POTHAN, L. A. et al. XPS studies of chemically modified banana fibers. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v. 7, n. 3, p. 892-898, 2006.

RAMOS, O. L. et al. Features and performance of edible films, obtained from whey protein isolate formulated with antimicrobial compounds. **Food Research International**, Barking, v. 45, n. 1, p. 351-361, 2012.

RAUPP, D. S. et al. A. Arraste via fecal de nutrientes da ingestão produzido por bagaço de mandioca hidrolisado. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 59, n. 2, p. 235-242, 2002.

REDDY, N.; Yang, Y. Novel green composites using zein as matrix and jute fibers as reinforcement. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 35, n. 8, p. 3496- 3503, 2011.

REGINA, R.; SOLFERINI, O. Produção de cultivares de ingredientes de alto valor nutricional: características e benefícios. In: SIMPÓSIO SOBRE INGREDIENTES NA ALIMENTAÇÃO ANIMAL, 2. 2002, Uberlândia. **Anais...** Campinas: CBNA, 2002. p.105-116.

ROE, R. X-ray diffraction. In: KROSCWITZ, J. I.(Ed.) **Encyclopedia of polymer science and engineering**. Nova York: John Wiley & Sons, 1985, v.17.

ROGERS, C. E. Permeation of gases and vapors in polymer. In: Comyn, J.**Polymer permeability**. New York, Elsevier Applied Science, 1985. p.11-73.

ROSA, D. S.; FRANCO, L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, São Paulo, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.

ROSE, D. J.; INGLETT, G. E.; LIU, S. X. Utilisation of corn (*Zea mays*) bran and corn fiber in the production of food components. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. London, v. 90, n. 6, p. 915-924, 2010.

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

SCRAMIN, J. A. et al. Surface wetting and DMA characterization of zein/oleic acid based films. In: XI International Macromolecular Colloquium & 6th Isnapol, Gramado, 2007. **Proceedings**. Porto Alegre, RS : UFRGS/ABPol, 4p. 1 CD-ROM. Paper 117, 2007.

SERNA, C. P.; FILHO, J. F. L. Influence of ethanol and glycerol concentration over functional and structural properties of zeineoleic acid films. **Materials Chemistry and Physics**, 142, p. 580-585, 2013.

SEVER, K. et al. Surface treatments of jute fabric: The influence of surface characteristics on jute fabrics and mechanical properties of jute/polyester composites. **Industrial Crops and Products**, v. 35, p. 22-30, 2012.

SHEWRY, P. R.; TATHAM, A. S. The prolamin storage proteins of cereal seeds: structure and evolution. **Biochemical Journal**, London, v. 267, n. 1, p. 1-12, 1990.

SILVA, M. E. T. F. **Glicopéptidos fluorescentes: síntese e caracterização**. 2009. 148 f. Tese (Doutorado em Ciências) –Escola de Ciências, Universidade do Minho, Braga, Portugal, 2009.

SILVA NETO, S. P. da; GUIMARÃES, T. G. **Evolução da cultura da banana no Brasil e no mundo.** Planaltina: Embrapa Cerrados, 2011. Disponível em: <<http://www.cpac.embrapa.br/noticias/artigosmidia/publicados/287/>>. Acesso em: 13 maio 2015.

SILVA, R. V. **Compósito de resina poliuretana derivada de óleo de mamona e fibras vegetais.** 2003, 139 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SILVA, W. A. e tal. Determinação da cor, imagem superficial topográfica e ângulo de contato de filmes de diferentes fontes de amido. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n. 1, p. 154-163, 2007.

SINHA, P. In: WORKSHOP CUM SHORT TERM COURSE ON COMPOSITE MATERIALS AND STRUCTURES, Kharagpur, India: Institution of Engineering and Department of Aerospace Engineering, 19-23 de February de 1996.

SOARES, I.M. **Produção e Caracterização de Compósitos de Matriz de Epóxi Reforçada com fibra de Rami para fins de reforço Estrutural.** 2012. 72 f. (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2012.

SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de filmes de gelatina em função da espessura. **Ciência & Engenharia**, Uberlândia, v. 8, n.1, p.60-67, 1999.

_____.; MONTERREY-QUINTERO, E. S.; HABITANTE, A. M. Q. B. Glass transition of Nile tilapia myofibrillar protein films plasticized by glycerin and water. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 67, n. 2, p. 499-504, 2002.

SOFFNER, M. L. A. P. **Produção de polpa de celulose a partir do engaço de bananeira.** 2001. 56 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2001.

SUN, S.; SONG, Y.; ZHENG, Q. Morphologies and properties of thermo-molded biodegradable plastics based on glycerol-plasticized wheat gluten. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 21, p. 1005-1013, 2007.

TATHAM, A. S. et al. Solution conformational analysis of the α -zein proteins of maize. **The Journal of Biological Chemistry**, Bethesda, v. 268, n. 35, p. 26253-26259, 1993.

TAVARES, L. L. et al. Morphological and structural properties of zein-xanthan gum biofilms. **Food Technology and Biotechnology**, Zagreb, v. 48, n. 32, p 19-27, 2010.

TAVARES, L. L. **Efeito da adição de argilas modificadas na estrutura e propriedades funcionais de filmes produzidos a base de zeína**. 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia em Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2010.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, presente and future. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 14, n. 1/12, p. 71-78, 2003.

TORRES-GINER, S.; GIMENEZ, E.; LAGARON, J. M. Characterization of the morphology and thermal properties of zein prolamine nanostructures obtained by electrospinning. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 22, p. 601-614, 2008.

TRIPATHI S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, P. K. Preparation and physicochemical evaluation of chitosan/poly(vinyl alcohol)/pectin ternary film for food-packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 79, n. 3, p.711–716, 2010.

TÜRE, H.; GÄLLSTEDT, M.; HEDENQVIST, M. S. Antimicrobial compression-moulded wheat gluten films containing potassium sorbate. **Food Research International**, Barking, v. 45, n. 1, p. 109-115, 2012.

VANIN, M. **Obtenção caracterização e estudo da adsorção de proteínas na blenda biorreabsorvível poli (hidroxibutirato) (PHB)/poli (L-ácido láctico) (PLLA)**. 2003. 182 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

VEIGA-SANTOS, P. et al. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 19, n. 2, p. 341-349, 2005.

VICENTINI, N. I. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós colheita**. 2003. 198f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2003.

VIDAL, B. C. Dichroism in collagen bundles stained with Xylidine Ponceau 2. **Analytical Histochemistry**, v. 15, n. 4, p. 289-296, 1970.

VILLADIEGO, A. M. et al. Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios. **Revista CERES**, Viçosa, MG, v. 52, n. 300, p. 221-243, 2005.

XIE, L. et al. Edible film coating to minimize eggshell breakage and reduce post wash bacterial contamination measured by dye penetration in eggs. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 67, n. 1, p. 280-284, 2002.

WANG, H. J.; FU, J. X.; WANG, J. Y. Effect of water vapor on the surface characteristics and cell compatibility of zein films. **Colloids and Surfaces B: biointerfaces**, Amsterdam, v. 69, n. 1, p.109-115, 2009.

WANG, L.; AUTY, M. A. E.; KERRY, J. P. Physical assessment of composite biodegradable films manufactured using whey protein isolate, gelatin and sodium alginate. **Journal Food Engineering**, Essex, v. 96, p. 199–207, 2010.

WOLLERDORFER, M.; BADER, H. Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 8, n. 2, p. 105-112, 1998.

YANG, L.; PAULSON, A. T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. **Food Research International**, Barking, v. 33. N. 7, p. 571-578, 2000.

ZHANG, H.; YU, Y. CU, S. Multilayer fluorescent thin films based on keratin-stabilized silver nanoparticles. **Colloids and Surfaces**. A physicochemical and nengineering aspects, Amsterdam, v. 384, p. 501-506, 2011.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 77, n. 2, p. 376-383, 2009.