



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS - CÂMPUS DE ARARAQUARA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE BIOMATERIAIS E
BIOPROCESSOS**

MESTRADO PROFISSIONAL

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOPLÁSTICO OBTIDO A PARTIR
DO AMIDO RESIDUAL PROVENIENTE DA INDUSTRIALIZAÇÃO DE BATATA FRITA**

KAROLINE MANSANO ROMEIRA

ORIENTADOR: PROF. DR. RONDINELLI DONIZETTI HERCULANO

ARARAQUARA - SP

2019

KAROLINE MANSANO ROMEIRA

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOPLÁSTICO OBTIDO A PARTIR
DO AMIDO RESIDUAL PROVENIENTE DA INDUSTRIALIZAÇÃO DE BATATA FRITA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos (Mestrado Profissional), Área de Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos.

ORIENTADOR: PROF. DR. RONDINELLI DONIZETTI HERCULANO

ARARAQUARA - SP

2019

R763d Romeira, Karoline Mansano.
Desenvolvimento e caracterização de bioplástico obtido a partir
do amido residual proveniente da industrialização de batata frita /
Karoline Mansano Romeira. – Araraquara: [S.n.], 2019.
70 f. : il.

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade Estadual
Paulista. "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciências
Farmacêuticas. Programa de Pós Graduação em Engenharia de
Biomateriais e Bioprocessos. Área de Biomateriais, Bioprocessos,
Bioprodutos.

Orientador: Rondinelli Donizetti Herculano.

1. Amido residual. 2. Batata. 3. Bioplástico. I. Herculano, Rondinelli
Donizetti, orient. II. Título.

Diretoria do Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - Faculdade de Ciências Farmacêuticas
UNESP - Campus de Araraquara

CAPES: 33004030170P0
Esta ficha não pode ser modificada



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Desenvolvimento e caracterização de bioplástico obtido a partir do amido residual proveniente da industrialização de batata frita.

AUTORA: KAROLINE MANSANO ROMEIRA

ORIENTADOR: RONDINELLI DONIZETTI HERCULANO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em ENGENHARIA DE BIOMATERIAIS E BIOPROCESSOS, área: Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. RONDINELLI DONIZETTI HERCULANO

Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - UNESP - Araraquara

Profa. Dra. HENRIETTE MONTEIRO CORDEIRO DE AZEREDO

Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Prof. Dr. DARÍO ABEL PALMIERI

Departamento de Biotecnologia / Faculdade de Ciências e Letras - UNESP Assis

Araraquara, 06 de setembro de 2019

Dedico este trabalho de
modo especial, à minha família.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por todas as oportunidades que Ele me proporciona.

Ao meu marido Alex Dias de Souza, à minha mãe Vera Maria Mansano, ao meu pai Roberto Martins Romeira e à toda minha família, por estarem comigo desde sempre, em cada passo dado, essa jornada só tem sentido com eles ao meu lado.

Ao meu orientador Professor Rondinelli Donizetti Herculano, por ter confiado em mim e por ter me orientado durante minha vida acadêmica da graduação até o mestrado.

Ao Grupo de Bioengenharia e Biomateriais e ao Núcleo de Proteômica (Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara, UNESP) pela infraestrutura fornecida, pelas amizades e parcerias de pesquisa construídas. De maneira especial agradeço a Felipe Azevedo Borges, Gabriela Abdalla, Mariana Ferraz Pacheco e Rogério Penna Gonçalves, que foram pessoas fundamentais para a construção do pensamento crítico, desenvolvimento das metodologias, avaliação e discussão dos dados e comemoração dos resultados obtidos.

E por fim, às agências CAPES, CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro que fomentam a pesquisa na nossa universidade.

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
ABSTRACT	10
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	11
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE EQUAÇÕES	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	14
1. Introdução.....	15
2. Objetivos.....	17
2.1. Objetivo Geral.....	17
2.2. Objetivos Específicos	17
3. Revisão Bibliográfica	18
3.1. A batata e seu processo de industrialização	18
3.2. Amido	20
3.3. Bioplástico	22
3.4. Bioplásticos de amido.....	24
3.5. Viabilidade econômica e potencial de inovação	26
4. Metodologia	29
4.1. Materiais.....	29
4.2. Métodos.....	30
4.2.1. Desenvolvimento do bioplástico de amido, glicerol e ácido acético	30
4.2.2. Desenvolvimento do bioplástico de amido, alginato e glicerol	31
4.2.3. Caracterização do bioplástico	32
4.2.3.1. Avaliação microbiológica.....	32
4.2.3.2. Cromatografia Gasosa.....	32
4.2.3.3. Ensaio Mecânico (Teste de Tração versus deformação)	33
4.2.3.4. Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	35
4.2.3.5. Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA).....	35
4.2.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
4.2.3.7. Aplicação do bioplástico por imersão no mamão (<i>Carica papaya</i>)	37
5. Resultados e Discussão	39
5.1. Avaliação microbiológica	39
5.2. Cromatografia gasosa	42
5.3. Ensaio mecânico (Teste de tração versus deformação).....	44
5.4. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	46

5.5. Permeabilidade de vapor de água (PVA)	48
5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
5.7. Aplicação do bioplástico por imersão no mamão (<i>Carica papaya</i>)	53
6. Conclusão	58
7. Referências	59

RESUMO

Durante o processamento industrial das batatas fritas há a produção de uma grande quantidade de amido residual proveniente da lavagem da matéria prima. Os biopolímeros, tipo amido, têm sido propostos para formulação de materiais biodegradáveis. A aplicação do amido na produção de bioplástico se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais para formar géis e filmes. O objetivo desse estudo foi desenvolver bioplásticos elaborados a partir de amido residual, utilizando diferentes proporções de amido residual e glicerol combinado com alginato e com ácido acético; caracterizar os materiais obtidos quanto à composição e características das ligações formadas, contaminação microbiológica, propriedades mecânicas e características de barreira; e aplicar o bioplástico, utilizando o método de imersão, em frutos de mamão (*Carica papaya*), avaliando qualitativamente os resultados obtidos. Os resultados apresentados expressam que as soluções filmogênicas produzidas a partir de amido são viáveis para a obtenção de filmes, sendo possível fabricar bioplásticos com as duas composições propostas. As análises de viabilidade microbiológicas e as análises de cromatografia gasosa apontaram que os bioplásticos, em ambas composições, se tornam microbiologicamente estáveis e ausentes de solventes controlados, como o toluol. No FTIR observou-se que ligações de hidrogênio foram formadas em ambas as amostras e essas ligações de hidrogênio conferiram as amostras diferentes características mecânicas. Quanto maior a relação amido:glicerol maior foi o alongamento da amostra no teste de tensão *versus* deformação, e quanto mais glicerol, maior foi a tensão de ruptura, devido ao aumento das pontes de hidrogênio formadas. Para a PVA, não houveram diferenças estatisticamente significantes entre as duas formulações, sendo, portanto, as duas amostras iguais quanto as características de barreira ao vapor de água. As análises qualitativas do teste de prateleira mostraram o potencial da aplicação do bioplástico na conservação do mamão. O fruto revestido por imersão no bioplástico apresentou resultados satisfatórios, retardando a deterioração visual. Contudo, o presente estudo demonstrou ser possível fabricar bioplásticos com as duas composições.

Palavras chave: Amido residual; Batata; Bioplástico.

ABSTRACT

During industrial processing of potato, a large amount of residual starch is produced from the washing of the raw material. Starch-like biopolymers have been proposed for formulation of biodegradable materials. The application of starch in bioplastic production is based on chemical, physical and functional properties to form gels and films. The aim of this study was to develop bioplastics made from residual starch using different proportions of residual starch and glycerol combined with alginate and acetic acid; characterize the materials obtained for the composition and characteristics of the formed bonds, microbiological stability, mechanical properties and barrier characteristics; and to apply the bioplastic, using the immersion method, in papaya fruits (*Carica papaya*), qualitatively evaluating the obtained results. The presented results express that the filmogenic solutions produced from starch are viable to obtain films, being possible to manufacture bioplastics with the two proposed compositions. Microbiological viability analyzes and gas chromatography analyzes indicated that bioplastics in both compositions become microbiologically stable and absent from controlled solvents such as toluol. In the FTIR it was observed that hydrogen bonds were formed in both samples and these hydrogen bonds gave the samples different mechanical characteristics. The higher the starch: glycerol ratio, the greater the elongation of the sample in the stress versus strain test, and the more glycerol, the greater the rupture stress, due to the increase of hydrogen bonds formed. For PVA, there were no statistically significant differences between the two formulations, therefore, both samples were equal in terms of water vapor barrier characteristics. The qualitative analysis of the shelf test showed the potential of applying bioplastic in papaya conservation. The fruit coated by immersion in the bioplastic presented satisfactory results, delaying the ripening. However, the present study has shown that it is possible to manufacture bioplastics with both compositions.

Key words: Starch; Potato; Bioplastic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Geração de resíduos sólidos mundial em kg por pessoa por dia.	15
Figura 2 -	Produção de batata na América do Sul.	18
Figura 3 -	Sistema de lavagem na linha de produção de batata frita e amido residual de batata após secagem.	20
Figura 4 -	Estrutura molecular do amido.	21
Figura 5 -	Capacidade de produção de bioplástico por região em 2016.	23
Figura 6 -	Evolução do mercado nacional de batata entre os anos de 1961 a 2014.	26
Figura 7 -	Patentes de filme a base de amido plastificados com glicerol depositadas por país.	28
Figura 8 -	Pesquisas para tipos de amido e plastificante glicerol.	28
Figura 9 -	Dispersão filmogênica de amido, ácido acético e glicerol e bioplástico de amido, ácido acético e glicerol após secagem.	30
Figura 10 -	Dispersão filmogênica de amido, alginato e glicerol e bioplástico de amido, alginato e glicerol após secagem.	31
Figura 11 -	Amostra do bioplástico posicionado para o ensaio mecânico e amostra do bioplástico pós ensaio mecânico (ruptura da amostra).	34
Figura 12 -	Ensaio de permeabilidade de vapor de água.	36
Figura 13 -	Dispersão de amido, glicerol e ácido acético aquecida a 180°C em resfriamento.	38
Figura 14 -	Processo de imersão da fruta do grupo teste na dispersão do bioplástico em estado líquido.	38
Figura 15 -	Frutos antes da aplicação do revestimento.	39
Figura 16 -	Frutos após a aplicação do revestimento no grupo teste.	39
Figura 17 -	Resultados de microbiologia para o amido residual bruto referente a contagem de Coliformes totais e <i>E. Coli</i> , Coliformes termotolerantes a 45°C, Contagem padrão, <i>Straphylococcus aureus</i> , Bolores e leveduras, <i>Bacillus</i>	41

cereus e *Salmonela sp.*

Figura 18 -	Resultados de microbiologia para o bioplástico de amido residual, alginato e glicerol referente a contagem de Coliformes totais e <i>E. Coli</i> , Coliformes termotolerantes a 45°C, Contagem padrão, <i>Straphylococcus aureus</i> , Bolores e leveduras, <i>Bacilus cereus</i> e <i>Salmonela sp.</i>	41
Figura 19 -	Resultados de microbiologia para o bioplástico de amido residual, ácido acético e glicerol referente a contagem de Coliformes totais e <i>E. Coli</i> , Coliformes termotolerantes a 45°C, Contagem padrão, <i>Straphylococcus aureus</i> , Bolores e leveduras, <i>Bacilus cereus</i> e <i>Salmonela sp.</i>	42
Figura 20 -	Cromatograma bioplástico de amido, ácido acético e glicerol.	43
Figura 21 -	Cromatograma bioplástico de amido, alginato e glicerol.	43
Figura 22 -	Curva Tensão versus Deformação dos ensaios mecânicos realizados nas amostras dos bioplásticos.	44
Figura 23 -	Espectroscopia por Infravermelho de amostras das substâncias individuais: água, amido, ácido acético, alginato e glicerol e das substâncias conjugadas: amido, ácido acético e glicerol (A+AC+G) e amido, alginato e glicerol (A+AG+G).	47
Figura 24 -	Processo de permeação de gases.	49
Figura 25 -	MEV do bioplástico de amido, glicerol e ácido acético.	51
Figura 26 -	MEV do bioplástico de amido, alginato e glicerol.	51
Figura 27 -	Imagens MEV com ampliação de x 500 com foco nos grânulos gelatinizados das amostras.	53
Figura 28 -	Acompanhamento dos frutos do grupo controle e teste após 1, 3, 5 e 10 dias.	54
Figura 29 -	Foco do grupo controle no 10º dia.	55
Figura 30 -	Foco do grupo teste no 10º dia.	55
Figura 31 -	Corte mediano com foco na parte interna dos frutos do grupo controle e grupo teste no 10º dia.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Geração de resíduos sólidos per capita distribuídos por região.	16
-		
Tabela 2	Resultados da pesquisa no banco de dados Espacenet, novembro de 2018.	27
-		
Tabela 3	Custo por kilo de componentes usados nas formulações de bioplásticos a base de amido.	29
-		
Tabela 4	Análises microbiológicas do amido residual, do bioplástico de amido, alginato e glicerol, e bioplástico de amido, ácido acético e glicerol.	40
-		
Tabela 5	Tempo de retenção do toluol (min).	44
-		
Tabela 6	Resultados dos ensaios mecânicos amostras de bioplástico com amido, ácido acético, alginato e glicerol.	45
-		
Tabela 7	Resultados dos ensaios de permeabilidade de vapor d'água das amostras de bioplástico com amido, ácido acético, alginato e glicerol.	49
-		

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Cálculo de tensão (MPa).	34
-		
Equação 2	Cálculo do alongamento (mm/mm).	34
-		
Equação 3	Calculo do módulo de Young (MPa).	34
-		
Equação 4	Cálculo da permeabilidade de vapor de água (g.mm/dia.KPa.m ²).	36
-		

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área
ABBA	Associação Brasileira da Batata
ABIA	Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	American Public Health Association
ASTM	American Society For Testing And Materials
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
F	Força
FAO	Food and Agriculture Organization
FCF	Faculdade de Ciências Farmacêuticas
FEG	Canhão de Emissão por Campo
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
ISO	International Standards Organization
L	Comprimento final
L0	Comprimento inicial
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NE	Limite não estabelecido
NPM	Número Mais Provável
ONU	Organização das Nações Unidas
PA	Produto acabado
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PVA	Permeabilidade do vapor de água
RDC	Resolução Da Diretoria Colegiada
TTVA	Taxa de transmissão de vapor de água
UFC	Unidades formadoras de colônias por grama de amostra
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UR	Umidade Relativa
VPM	Valor máximo permitido

1. Introdução

As taxas de crescimento da economia brasileira subiram bastante no fim da década passada e no início desta década, acompanhadas pela promoção de inclusão social e aumento do consumo. Este último, por sua vez, aumentou a demanda pela extração de matéria-prima, seu processamento, produção, distribuição, geração de resíduos, tratamento e disposição final. Naquele período (2007-2012), o país encontrava-se diante de um momento histórico de progresso socioeconômico. A elevação do consumo implica no aumento dos impactos ambientais em todas as fases do sistema linear de produção, e tem também como consequências o acréscimo da geração de resíduos (PAIXÃO, 2012).

Nas últimas décadas, a indústria alimentícia tem sido marcada pelo grande volume de resíduos produzidos. Aproximadamente um terço das partes comestíveis de alimentos produzidos para o consumo humano, é perdido ou desperdiçado mundialmente. (GUSTAVSSON *et al.*, 2011).

O relatório do Banco Mundial *“What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management”*, 2012, mostrou que atualmente são gerados em torno de 1,3 bilhão de toneladas de resíduos sólidos por ano no mundo, o que significa, 1,2kg por dia para cada habitante [Figura 1]. Além dos números atuais, a projeção apresentada pelo relatório é assustadora, onde esse volume deve aumentar para 2,2 bilhões de toneladas em 2025. Quando o foco é a América Latina, os dados atuais não são muito diferentes do restante do mundo, tendo-se uma média de 1,1kg por dia para cada habitante [Tabela 1].



Figura 1: Geração de resíduos sólidos mundial em kg por pessoa por dia (HOORNWEG; BHADA-TATA, 2012).

Para se produzir alimentos, variados são os subprodutos indesejáveis gerados que representam, além de perda de matéria-prima, gastos adicionais com seu tratamento para futuro descarte no ambiente. O correto direcionamento desses subprodutos como novas fontes de matérias primas possibilitam aumentar o valor agregado dos produtos, que antes seriam apenas resíduos, tornando-os aptos a serem embutidos em outras cadeias produtivas.

Tabela 1: Geração de resíduos sólidos per capita distribuídos por região.

Região	Kg/capita/dia
<i>África</i>	0,65
<i>Leste da Ásia e região do Pacífico</i>	0,95
<i>Europa e região da Ásia Central</i>	1,1
<i>América Latina e Caribe</i>	1,1
<i>Médio Oriente e Norte da África</i>	1,1
<i>Ásia</i>	2,2

Fonte: HOORNWEG; BHADA-TATA, 2012.

Além dos benefícios econômicos decorrentes desta medida, importante também passa a ser o impacto social, uma vez que o reaproveitamento de resíduos pode levar a uma diminuição de preço dos produtos que passariam a utilizar tais ingredientes ou componentes, aumentando a competitividade do mercado, conseguindo, portanto, atingir camadas sociais de renda mais baixa com produtos mais baratos, sem perda de qualidade (CARVALHO, 2012).

Um ponto também de extrema relevância é a vertente ambiental que pode ser atingida favoravelmente com a utilização desses subprodutos. A Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento postulou que é necessário identificar e difundir amplamente tecnologias e procedimentos adequados para reduzir ao mínimo os resíduos, trabalho que deve ser coordenado pelos governos, com a cooperação e colaboração de organizações não governamentais, instituições de pesquisa e organismos competentes da Organização das Nações Unidas (ONU).

As tais entidades, portanto, compreende, entre outras coisas, facilitar a transferência de tecnologias de redução dos resíduos para a indústria, principalmente nos países em desenvolvimento (MMA, 1992).

A preocupação com o meio ambiente tem levado à viabilização desses projetos que permitam a sustentabilidade do sistema de produção industrial. Inúmeros estudos utilizando resíduos industriais do processamento de alimentos têm sido realizados com objetivo de desenvolver novos produtos. Com isso, minimiza-se o impacto ambiental destes tipos de indústrias e ainda se agrega valor aos resíduos (PELIZER; PONTINERI; MORAES, 2007).

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar bioplásticos elaborados a partir de amido residual, proveniente da etapa de lavagem do processo de industrialização de batata frita, para posterior aplicação como revestimento de frutos.

2.2. Objetivos Específicos

Elaborar bioplásticos utilizando o método de casting, utilizando diferentes proporções de amido residual e glicerol combinado com (a) alginato e (b) ácido acético;

Caracterizar os materiais obtidos quanto à composição e características das ligações formadas, contaminação microbiológica, propriedades mecânicas e características de barreira.

Aplicar o bioplástico, utilizando o método de imersão, em frutos de mamão (*Carica papaya*) e avaliar qualitativamente os resultados obtidos.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. A batata e seu processo de industrialização

A batata (*Solanum tuberosum* L.) é um tubérculo de enorme importância na economia e alimentação humana mundial. Caracteriza-se como o quarto produto agrícola mais produzido no planeta e no Brasil está entre os dez mais consumidos, sendo a hortaliça mais relevante economicamente. Segundo o relatório da FAO de 2014, o Brasil produziu mais de 3,9 mil toneladas de batata no ano, ficando atrás apenas do Peru, que produziu mais de 4,6 mil toneladas [Figura 2]. Ela é muito consumida *in natura* e sua industrialização está em ascensão, principalmente na produção de fécula e de batatas fritas (PINELI *et al.*, 2006).

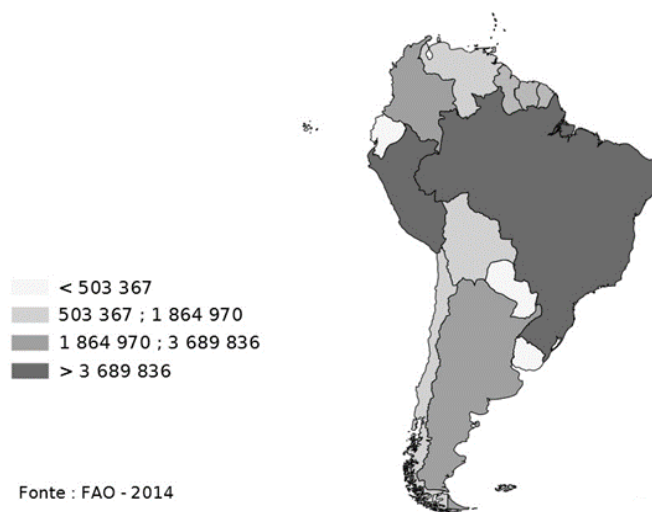


Figura 2: Produção de batata na América do Sul (FAO, 2014).

Há mais de 4.000 variedades de batatas nativas encontradas principalmente nos Andes. Elas têm diferentes tamanhos, cores e formas. Há também 151 espécies de batatas silvestres. Sua biodiversidade inclui características importantes, tais como resistência natural a pragas, doenças e condições climáticas (PRADA OSPINA; OCAMPO, 2018).

A maior parte da produção nacional ainda é comercializada *in natura*, sendo 10% destinados ao processamento industrial, nas formas de pré-frita congelada, chips e batata palha. No país ainda há muito espaço para crescimento do processamento industrial, que é uma tendência irreversível, tendo em vista a mudança de hábitos da população que cada vez mais faz as suas refeições fora de

casa; a necessidade de produtos de preparo mais rápido. Estas mudanças de comportamento têm reflexo direto na forma de consumo (EMBRAPA, 2015).

O consumo de batata chips e batata palha, segundo estimativas da ABBA (Associação Brasileira da Batata), é de cerca de 375 g/pessoa/ano e 100 g/pessoa/ano, respectivamente. Toda batata usada para processamento na forma de chips e batata palha é produzida no país, e de acordo com ABBA, atualmente, são produzidas 300 mil toneladas de batata fresca para fabricação chips e 80 mil toneladas para batata palha (EMBRAPA, 2015).

Os valores de plantio e consumo de batata são cada vez mais promissores, visto que o mercado do produto industrializado ainda tem grande espaço para crescimento. Para o varejo (supermercados em geral), a perspectiva é de faturamento positivo nos próximos anos. A Euromonitor indica crescimento de 10% até 2021 no faturamento frente aos dados de 2017, que chegaram ao valor de R\$ 2,2 bilhões. Isso significa que a área de batata para a indústria deve continuar crescendo fortemente nos próximos anos (ABIA, 2017).

No entanto, um problema aparente desse tipo de industrialização é sua grande produção de resíduos de alto poder poluidor. A geração de resíduos industriais se caracteriza como grande problema no desenvolvimento das empresas. Para se produzir, variados são os dejetos indesejáveis gerados que representam, além de perda de matéria-prima, gastos adicionais com seu tratamento para futuro descarte no ambiente.

Resíduos muito importantes da indústria de processamento de batatas fritas são obtidos após o descascamento, corte e lavagem das batatas (MAYER, 1998). Após o peneiramento da água de lavagem, são gerados dois resíduos: o retido, denominado de casca, e o permeado, após sedimentação, denominado de polpa residual de batata. Ambos são ricos em compostos orgânicos que, se lançados indiscriminadamente como efluentes no solo e rios, podem acarretar sérios problemas ambientais (WANG *et al.*, 2009).

Durante o processamento industrial das batatas fritas há a produção de uma grande quantidade de um resíduo proveniente da lavagem da matéria prima [Figura 3], que consiste basicamente de água, restos celulares, moléculas de amido intacto e pequenas partes da casca da batata (MAYER, 1998). Este resíduo [Figura 3] é composto de amido, celulose, hemicelulose, pectina, proteínas, aminoácidos livres e

saís, exibindo propriedades físicas e físico-químicas de um coloide típico (MAYER; HILLEBRANDT, 1997).

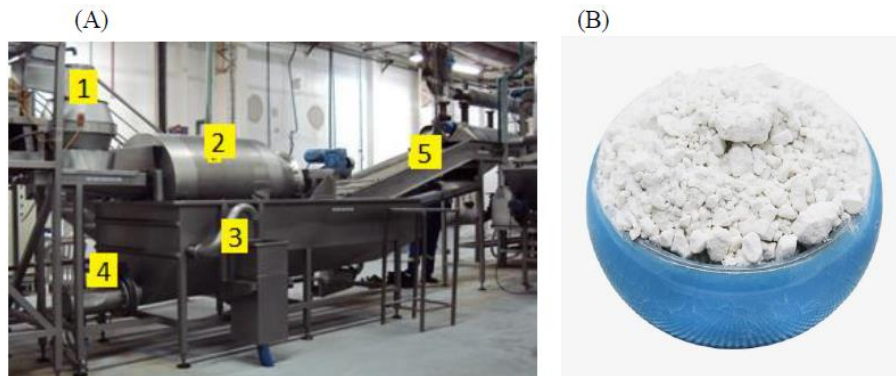


Figura 3: (A) Sistema de lavagem na linha de produção de batata frita, onde (1) é o fatiador, (2) cilindro de lavagem, (3) saída de água para a estação de tratamento, (4) saída do resíduo amiláceo sedimentado no tanque e (5) saída da batata lavada; (B) Amido residual de batata após secagem.

3.2. Amido

O amido é o polissacarídeo de reserva dos vegetais e está armazenado sob a forma de grânulos, que apresentam um certo grau de organização molecular, o que confere aos mesmos um caráter parcialmente cristalino, ou semicristalino, com graus de cristalinidade que variam de 20 a 45% (YOUNG, 1984). Este polissacarídeo é formado por dois tipos de polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, com estruturas e funcionalidade diferentes.

A amilose é um polímero linear composto por unidades de D-glicose ligadas por ligações α -(1 $\rightarrow$ 4), com grau de polimerização de 200 a 3000, dependendo da fonte do amido. A amilopectina é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações α -(1 $\rightarrow$ 4) e ramificações em α -(1 $\rightarrow$ 6) [Figura 4] (ELLIS *et al.*, 1998).

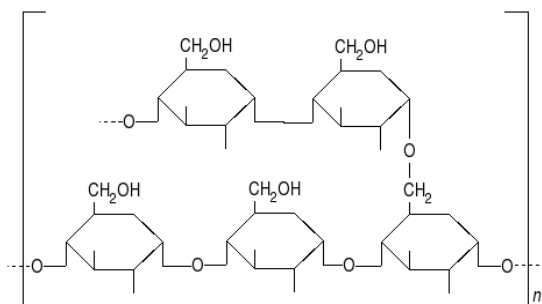


Figura 4: Estrutura molecular do amido.

Pelo caráter semicristalino, os grânulos de amido apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada. A parte linear das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila, dando origem às regiões cristalinas dos grânulos. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (SOUZA; ANDRADE, 2000).

De acordo com Zobel (1964), as regiões cristalinas dos grânulos proporcionam padrões específicos de difração de raios X, definidos com base nos espaços interplanares e na intensidade relativa das linhas de difração, que variam de acordo com a fonte do grânulo.

Os biopolímeros, como polissacarídeos tipo amido, obtidos a partir de subprodutos de origem agrícola têm sido propostos para formulação de materiais biodegradáveis por serem passíveis de biodegradação, oriundos de fontes renováveis e não tóxicos para o solo e para o ambiente (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; GUILBERT; GONTARD, 2005).

Embalagens elaboradas a partir de amido apresentam de baixa à moderada permeabilidade ao oxigênio e propriedades mecânicas aceitáveis, sendo sugeridos como alternativa para a produção de embalagens e revestimentos comestíveis (MCHUGH *et al.*, 1996; AZEREDO *et al.*, 2009, 2012; MARTELLI *et al.*, 2013; COFFIN; FISHMAN, 1994).

O resíduo amiláceo de batata é uma importante fonte de poluição, pois contém alta concentração de contaminantes orgânicos, tais como amido, sacarídeos, proteínas e outras substâncias solúveis (WANG *et al.*, 2009). Processos e produtos poderiam ser estabelecidos para a utilização do resíduo de industrialização de batata frita.

Diversas aplicações em diferentes áreas do conhecimento são estudadas a muito tempo para a utilização desse subproduto, dentre elas ração animal suplementada para bovinos e frangos, produção de biocombustíveis, produção de snacks e biscoitos usando o amido residual em substituição a farinha e produção de filmes em substituição aos filmes derivados de petróleo. (COFFIN; FISHMAN, 1994; MAYER; HILLEBRANDT, 1997; CHANG, Y. P *et al.*, 2000; MALI *et al.*, 2010; SILVA, J.S. *et al.*, 2013; DIAS, *et al.*, 2014; PARENTE, *et al.*, 2014; BARROS; BLUM, 2018)

Uma estratégia utilizada neste estudo foi a de converter o residual do processo de industrialização da batata, que é um biopolímero de alto potencial, em uma forma modificada e de baixo custo, o tornando adequado para aplicações, tais como a produção de plásticos mais sustentáveis do que os adquiridos a partir da cadeia do petróleo.

3.3. Bioplástico

Os bioplásticos não são apenas um único material, eles compreendem toda uma família de materiais com diferentes propriedades e aplicações. De acordo com a definição da European Bioplastics Association, plásticos produzidos a partir de fontes renováveis e/ou plásticos biodegradáveis são classificados como bioplásticos.

Embalagens biodegradáveis podem ser definidas como camadas finas de um material biodegradável, que podem ser aplicados como barreira entre o alimento e o ambiente circundante e, dependendo da matéria-prima utilizada, podem ser consumidos como parte do produto alimentar (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996; KROCHTA; MULDER JOHNSTON, 1997; SKURTYS *et al.*, 2009).

A busca por um material oriundo de fontes renováveis, com durabilidade em uso e degradabilidade após o descarte teve início com o conhecimento do crescente impacto ambiental causado por embalagens plásticas aliado ao crescimento do uso desse tipo de embalagem (CHEN, 1995; FALCONE; AGNELLI; FARIA, 2007).

No ano de 2010, do total de bioplásticos transformados no Brasil, aproximadamente 40% foram aplicados no setor de embalagens, sendo que, deste total, em torno de 25% foram aplicados em embalagens para o setor alimentício, mostrando a grande oportunidade de expansão (ABIPLAST, 2010). Segundo a European Bioplastics Institute, em 2016, de todo o bioplástico produzido no mundo, 5,9% foram produzidos na América do Sul [Figura 5].

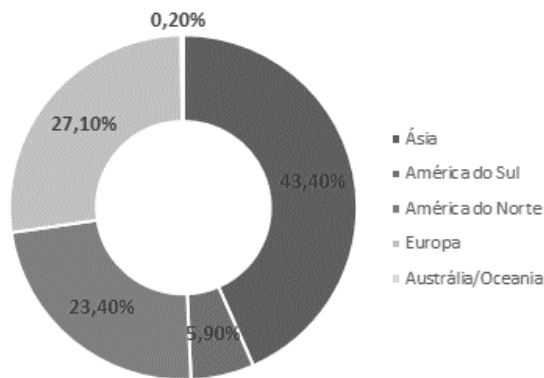


Figura 5: Capacidade de produção de bioplástico por região em 2016 (European Bioplastics, nova-Institute, 2016).

Para serem utilizados como embalagens, os bioplásticos devem atender a um número de requisitos funcionais específicos, tais como, barreira ao vapor de água e/ou a gás, solubilidade em água ou lipídio, características mecânicas e reológicas, não-toxicidade, etc. Estas propriedades funcionais são dependentes da composição, do procedimento de formação, do modo de aplicação, do condicionamento e da espessura do filme a ser formado (GUILBERT, GONTARD; GORRIS, 1996; OLIVEIRA, 2003; VICENTINI, 2003).

O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água é imprescindível para a aplicação dos filmes de amido, porém, de acordo com Sobral (2000), não é uma propriedade restritiva: um material muito permeável, como é o caso dos filmes de amido, poderá ser indicado para embalagem de vegetais frescos. Frutas e hortaliças sofrem deterioração progressiva imediatamente após a colheita. No mundo todo, as perdas pós-colheita têm sido estimadas em cerca de 50% do material colhido, muito disto, devido à rápida degradação do alimento fresco (GARCIA, 1999; NISPEROS-CARRIEDO, 1994; NISPEROS-CARRIEDO; BALDWIN, 1996; YAMASHITA *et al.*, 2005; YAMASHITA *et al.*, 2006).

3.4. Bioplásticos de amido

A aplicação do amido na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes.

As moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (WURZBURG, 1986).

Inúmeros estudos têm sido publicados sobre caracterização das propriedades funcionais de filmes de amido (BADER; GÖRITZ, 1994a, 1994b, 1994c; LOURDIN; DELLA VALLE; COLONNA, 1995; CHANG; CHEAH; SEOW, 2000; GARCIA; MARTINO; ZARITKY, 1998, 2000; MALI *et al.*, 2002, 2004a, 2005; TAJLA *et al.*, 2007; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008), principalmente porque o amido é uma matéria-prima abundante e disponível em todo o mundo, apresentando muitas possibilidades de modificação química e física.

Para a obtenção de um material termoplástico a base de amido, sua estrutura granular semicristalina precisa ser destruída para dar origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa (VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997; SOUZA; ANDRADE, 2000; LIU, 2005).

Um dos fenômenos que possibilitam a destruição da organização dos grânulos de amido é a gelatinização. Essa é a transformação irreversível do amido granular em uma pasta viscoelástica, fenômeno que acontece na presença de excesso de água e leva à destruição da cristalinidade e da ordem molecular do grânulo através do rompimento das ligações de hidrogênio que, inicialmente, mantinham a integridade deste.

Em técnicas do tipo casting (desidratação de uma dispersão filmogênica sobre placas de Petri), após a gelatinização térmica dos grânulos em excesso de água, amilose e amilopectina se dispersam na solução aquosa e, durante a secagem, se reorganizam, formando uma matriz contínua que dá origem ao bioplástico.

De acordo com Bader e Goritz (1994a, 1994b, 1994c), a estrutura cristalina dos filmes de amido, e conseqüentemente, as propriedades mecânicas e de barreira, são fortemente influenciadas pelas condições de secagem destes.

Os filmes de amido são relativamente quebradiços quando preparados isolados. Para melhorar as propriedades mecânicas dos mesmos é comum a adição de outros componentes, que agreguem características favoráveis a estrutura e de agentes plastificantes, que reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias dos polímeros, melhorando a flexibilidade dos filmes. (ANDREUCCETTI; CARVALHO; GROSSO, 2009; IRISSIN-MANGATA *et al.*, 2001; MALI; GROSSMAN; YAMASHITA, 2010). O efeito que os componentes adicionais causam nas propriedades funcionais dos filmes depende não só da concentração, mas também do tipo de plastificante empregado na combinação (CUQ *et al.*, 1995; McHUGH; KROCHTA, 1994; MALI *et al.*, 2005).

Em resumo, os filmes de amido apresentam baixa permeabilidade à gases, reduzindo a taxa de escurecimento enzimático; possui boa resistência à danos mecânicos; retarda o amadurecimento de frutos; mantém uma maior integridade da parede celular. Na sua produção, eles são combinados frequentemente com o glicerol, que atua como agente plastificante; que aumenta a flexibilidade do filme devido à redução das interações polímero-polímero e a aumenta as ligações de hidrogênio. Outros compostos também podem ser combinados na sua produção, visando agregar outras características aos filmes, entre esses compostos estão o ácido acético e o alginato. O ácido acético atua como agente de orientação nas cadeias dos polímeros, facilitando a reorganização na formação de géis e o alginato tem capacidade de formar géis, retarda a perda de umidade, possui baixa permeabilidade a gases, possui bom aspecto visual (brilho e transparência) (ANDREUCCETTI; CARVALHO; GROSSO, 2009; IRISSIN-MANGATA *et al.*, 2001; MALI; GROSSMAN; YAMASHITA, 2010); MALI *et al.*, 2005; CHANG; KARIM; SEOW, 2006; SHIMAZU; GROSSMANN, 2007).

3.5. Viabilidade econômica e potencial de inovação

Como já apresentado, é crescente o mercado de batata no Brasil ao longo dos últimos anos. A Figura 6 mostra o crescimento desse mercado entre os anos de 1961 a 2014 (FAO, 2016). Junto a esse crescimento, observa-se o substancial aumento do valor agregado que esse mercado apresenta na industrialização da batata.

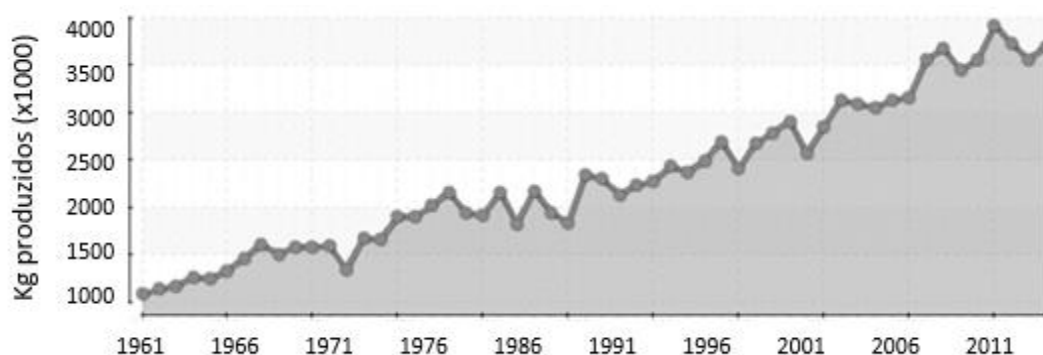


Figura 6: Evolução do mercado nacional de batata entre os anos de 1961 a 2014 (FAO, 2016).

Um comparativo da Euromonitor (2017) mostrou que o consumidor paga em média R\$ 2,96 pelo quilo de batata *in natura*, R\$ 10,00 pela mesma quantidade de batata congelada e R\$ 42,00 pelo quilo da batata industrializada tipo chips ou palha. Esses dados mostram a necessidade de se viabilizar alternativas que reduzam o valor do custo de produção da batata tipo chips e palha (ABIA, 2017).

O destino do material que hoje é resíduo para a indústria de batata tipo chips ou palha como um material de maior valor agregado ajudaria a subsidiar os custos de produção, tornando-os assim mais rentáveis. Nos bancos de patentes encontra-se alguns produtos para uso do amido residual de batata, que possibilitam tais aplicações rentáveis.

No banco de dados do Espacenet, quando pesquisado por '*residue*' e '*potato*' verifica-se um total de 137 patentes relacionando os itens ao título das patentes. Com base nesse resultado outras três variações foram aplicadas, com o objetivo de filtrar outros possíveis conflitos, entre elas usando as combinações: (a) '*residue*' '*potato*' '*edible*' '*membrane*' '*starch*'; (b) '*film*' e '*starch*', (c) '*potato*' '*film*' '*starch*', (d) '*residue*', '*potato*', '*film*' e '*starch*', (e) '*waste*' '*potato*' '*film*' '*starch*' e (f) '*by product*' '*potato*' '*film*' '*starch*', conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Resultados da pesquisa no banco de dados Espacenet, agosto de 2019.

Palavras-chave	Nº de resultados
<i>'residue' 'potato'</i>	137 patentes
<i>'residue' 'potato' 'edible' 'membrane' 'starch'</i>	05 patentes
<i>'film' 'starch'</i>	477 patentes
<i>'potato' 'film' 'starch'</i>	10 patentes
<i>'residue' 'potato' 'film' 'starch'</i>	15 patentes
<i>'waste' 'potato' 'film' 'starch'</i>	01 patente
<i>'by product' 'potato' 'film' 'starch'</i>	0 patentes

A utilização do resíduo de batata apresenta aplicação nas patentes normalmente como fertilizante ou substrato para processos fermentativos, ou ainda muitos apresentam patentes para solucionar os problemas no tratamento de água contaminada com esse resíduo de batata. Encontra-se até mesmo métodos para se obter carvão ativo utilizando o resíduo de batata, ou ainda produção de biocombustível. Apenas em 15 patentes, encontra-se a utilização do amido residual de batata para a produção de filmes, embalagens e revestimentos.

Reis *et al.* (2011), também mostrou que na prospecção tecnológica do ano de 2011 houveram poucas patentes e estudos relacionados a filmes biodegradáveis a base de amido quando plastificados por glicerol.

No mesmo estudo também temos a corroboração a este trabalho, visto que o Brasil ainda se encontrava em 4º lugar para patentes deste tema. Os Estados Unidos e Canadá se destacaram por serem os maiores detentores das patentes acerca dos filmes a base de amido, sendo seguido pelo Reino Unido e Brasil [Figura 7].

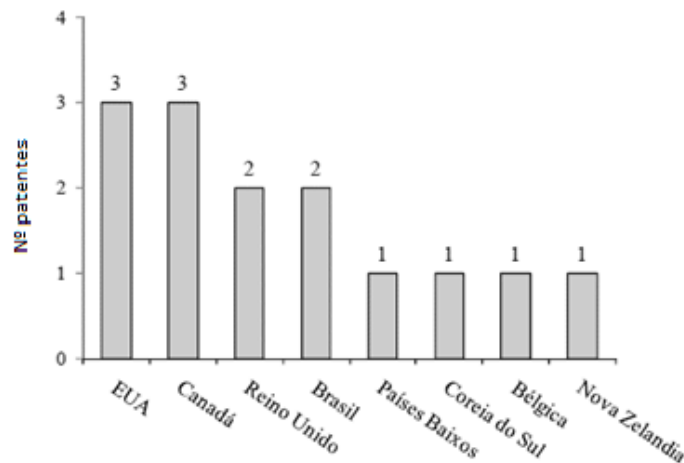


Figura 7: Patentes de filme a base de amido plastificados com glicerol depositadas por país (REIS *et al.*, 2011).

Na produção científica, Reis *et al.* (2011) ressaltou ainda que o amido de inhame (25%) e de mandioca (23%) eram os mais utilizados na confecção dos filmes biodegradáveis plastificados por glicerol, sendo seguidos pelo amido de milho (14%) e aveia (11%). Sendo muito baixo o percentual relacionado ao amido de batata (6%), frente ao tamanho da oportunidade já destacada até aqui [Figura 8].

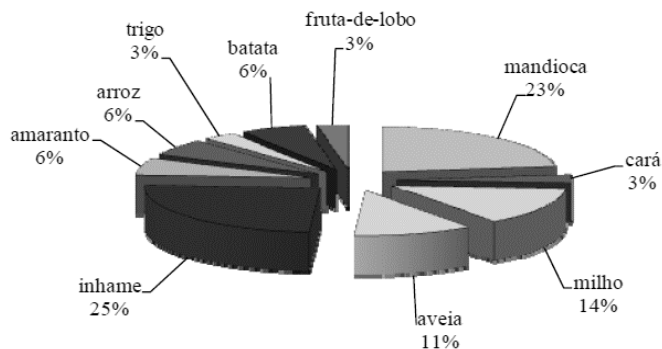


Figura 8: Pesquisas para tipos de amido e plastificante glicerol (REIS *et al.*, 2011).

Referente aos custos de formulação de bioplásticos a base de amido residual de batata juntamente aos custos dos compostos utilizados combinados ao amido, temos abaixo o cenário de preços praticados em 2019 [Tabela 3].

Tabela 3: Custo por quilograma dos componentes usados nas formulações de bioplásticos.

Componente	R\$/Kg
Amido residual de batata	R\$ 0,10 ^a
Glicerol	R\$ 168,00 ^b
Ácido acético	R\$ 60,72 ^c
Alginato	R\$ 737,08 ^d

^a Preço simbólico do amido residual; ^b Fonte: Synth, 2019 ; ^c Fonte: Embavi, 2019 ; ^d Fonte: Êxodo, 2019.

Frente aos dados apresentados, evidencia-se que existe uma área promissora confirmada pelo crescimento relevante de patentes e produções científicas nos últimos anos quando se trata do bioplástico a base de amido residual de batata. E quanto a viabilidade econômica evidencia-se que existe uma diferença significativa de preços nos componentes utilizados em combinação com o amido. Formulações de amido residual, glicerol e ácido acético mais acessíveis, em questões financeiras, do que formulações de amido residual, glicerol e alginato. Assim, é necessário uma boa avaliação dos custos das formulações a serem desenvolvidas, frente as aplicações propostas e as características necessárias que os bioplásticos podem proporcionar.

4. Metodologia

4.1. Materiais

Utilizou-se amido residual centrifugado oriundo da lavagem de batatas da cultivar Atlantic, da linha de produção de batatas fritas (chips e palha) de um empresa do ramo, situada no Paraná.

Também foi utilizado alginato de sódio ($C_6H_7O_6Na$)n P.A., código AS09191RA e massa molar de 216,12 g/mol adquirido da empresa Êxodo (Sumaré, Brasil); glicerol ($C_3H_8O_3$) P.A. – A.C.S., código: 01G1005.01.BJ e massa molar de 92,09 g/mol adquirido da empresa Synth (Diadema, Brasil); e ácido acético (CH_3COOH) na

concentração de 4% m/v adquirido da empresa Embavi (Valinhos, Brasil) no processo de formação do bioplástico.

4.2. Métodos

4.2.1. Desenvolvimento do bioplástico de amido, glicerol e ácido acético

Com base em testes preliminares anteriormente realizado pelo Grupo de Bioengenharia e Biomateriais, localizado na FCF da UNESP Araraquara, definiu-se as proporções de cada componente, sendo elas: 84% amido residual, 12,5% glicerol e 3,5% ácido acético à 4% (m/v).

Com as proporções definidas, o amido residual, o glicerol e o ácido acético 4% foram pesados, sendo diluídos em água, com uma relação m/v de 0,074 g/ml. A dispersão foi aquecida por 10 minutos, até atingir a temperatura de 180°C [Figura 9].

O bioplástico foi confeccionado pela técnica de *casting*. Para a produção das amostras, após obtida a mistura homogênea e gelificada, 8 ml da dispersão foram vertida em placa Petri de 5 cm de diâmetro e mantidas em local fresco e arejado por no mínimo 24 horas [Figura 9]. As amostras prontas foram armazenadas em local a temperatura ambiente de 25°C e com baixa umidade (UR = 35%) até seguirem para a etapa de caracterização.

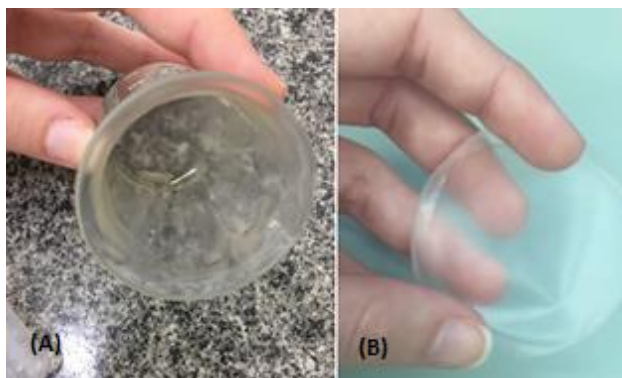


Figura 9: (A) Dispersão filmogênica de amido, ácido acético e glicerol e (B) bioplástico de amido, ácido acético e glicerol após secagem.

4.2.2. Desenvolvimento do bioplástico de amido, alginato e glicerol

Com base em testes preliminares anteriormente realizado pelo Grupo de Bioengenharia e Biomateriais, localizado na FCF da UNESP Araraquara, definiu-se as proporções de cada componente, sendo elas: 51% amido residual, 34% alginato e 15% glicerol.

A relação m/v dos componentes pesados e da água foi de 0,074 g/ml. Com as proporções definidas, o amido residual e o glicerol foram pesados e diluídos em metade da água total utilizada, na sequência, o alginato foi pesado e diluído no restante de água. A dispersão de amido e glicerol foi vertida na dispersão de alginato. A dispersão final foi aquecida por 10 minutos, até atingir a temperatura de 180°C [Figura 10].

O bioplástico foi confeccionado por casting. Para a produção das amostras, após obtida a mistura homogênea e gelificada, 8 ml desta dispersão foi vertida em placa Petri de 5 cm de diâmetro e mantidas em local fresco e arejado por no mínimo 24 horas [Figura 10]. As amostras prontas foram armazenadas em local a temperatura ambiente de 25°C e com baixa umidade (UR = 35%) até seguirem para a etapa de caracterização.

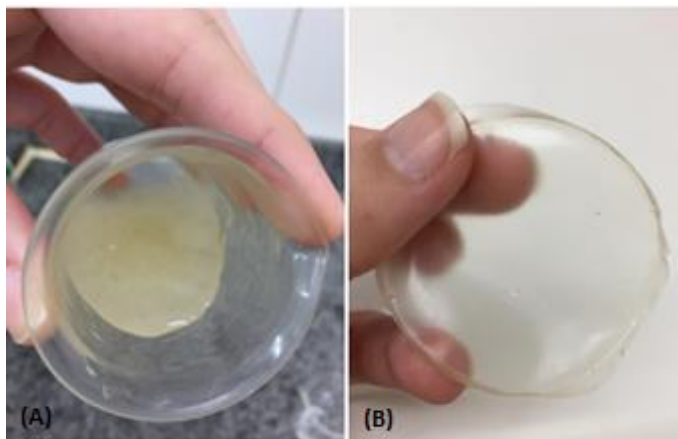


Figura 10: (A) Dispersão filmogênica de amido, alginato e glicerol e (B) bioplástico de amido, alginato e glicerol após secagem.

4.2.3. Caracterização do bioplástico

4.2.3.1. Avaliação microbiológica

Por se tratar de um produto para contato direto com alimento, a avaliação microbiológica faz-se necessária para atender aos requisitos da legislação brasileira e não apresentar risco proeminente para a saúde humana do material em estudo, bem como os produtos desenvolvidos. Mediante a isso, as análises precisam apresentar resultados que estejam de acordo com os padrões estabelecidos para amidos e féculas conforme RDC n.12 de 02 de janeiro de 2001, sinalizando a segurança para utilização como ingrediente e/ou matéria prima (BRASIL, 2001; BRASIL, 2005).

As avaliações microbiológicas foram realizadas para o amido residual e para as amostras de bioplástico com alginato e com ácido acético, produzidas conforme seção 2.2.1 e seção 2.2.2. Todas as metodologias foram replicadas para os três materiais seguindo os mesmos procedimentos, sendo elas preparadas por dupla diluição e incubadas com auxílio de disco difusor.

As contagens de Coliformes totais e termotolerantes a 45 °C, *Escherichia coli*, Contagem padrão e *Staphylococcus aureus* foram realizadas de acordo com a metodologia descrita em FDA (1998) e suas variações descritas por Silva *et al.* (2007).

Para a contagem de Bolores e leveduras utilizou-se as orientações descritas pela ISO 1999 e adaptações da ISO 2001. Para *Bacillus cereus* a metodologia utilizada foi a descrita na ABNT 1993. Já a pesquisa de presença de *Salmonella sp.* foi realizada de acordo com metodologia descrita pela American Public Health Association (APHA, 2001).

4.2.3.2. Cromatografia Gasosa

Conforme previsto na portaria RDC n. 91 de 11 de maio de 2001, as embalagens e equipamentos que estejam em contato direto com alimentos devem ser fabricados em conformidade com as boas práticas de fabricação para que, nas condições normais ou previsíveis de emprego, não produzam migração para os alimentos de componentes indesejáveis, tóxicos ou contaminantes em quantidades tais que superem os limites máximos estabelecidos de migração total ou específica, tais que: a) possam representar um risco para a saúde humana; b) ocasionem uma

modificação inaceitável na composição dos alimentos ou nas características sensoriais dos mesmos (BRASIL, 2001).

O teste foi realizado no cromatógrafo G-CROM - Modelo: GC 8700 e teve como principal objetivo a confirmação da ausência de compostos restritos pela legislação brasileira para produtos que tenham contato direto com alimentos, tais como toluol (BRASIL, 2001).

As amostras para a análise foram produzidas conforme seção 2.2.1 e seção 2.2.2. A metodologia utilizada foi descrita por Jorge (2013), onde inicialmente as amostras foram aquecidas por 30 minutos. Em seguida (com a agulha aquecida) fez-se a injeção de 1 ml do gás no cromatógrafo gasoso. O forno do cromatógrafo foi ajustado a 100°C, ficando assim por 5 minutos. Iniciando-se então a rampa de aquecimento, começando a subir 10°C por minuto até atingir 180°C. Após esta etapa, manteve-se em 180°C por mais 5 minutos, até a finalização da leitura dos dados (JORGE, 2013).

4.2.3.3. Ensaio Mecânico (Teste de Tração versus deformação)

Os ensaios de tração *versus* deformação das embalagens foram realizados até sua ruptura, em uma máquina de ensaio (EMIC) DL-2000 com uma célula de carga de 50kgf, com uma velocidade de 0,83 mm/seg e à temperatura ambiente. As amostras para os ensaios foram produzidas conforme seções 2.2.1 e 2.2.2. Os valores foram convertidos em curvas de tensão-deformação e o módulo de elasticidade foi calculado a partir da parte linear inicial (0-5% de alongamento).

As amostras possuíam espessura de 0,08mm e foram cortadas com o seguinte dimensional: largura de 25mm e comprimento de 35mm. As medidas de espessura foram obtidas com micrômetro analógico (precisão de 0,01 mm, marca STANDARD GAGE, modelo 0114010) e a largura e comprimento foram medidas com paquímetro digital (precisão de 0,01 mm, marca Homes). O teste foi realizado em triplicata [Figura 11] (WU, 2004; BARROS, 2017).

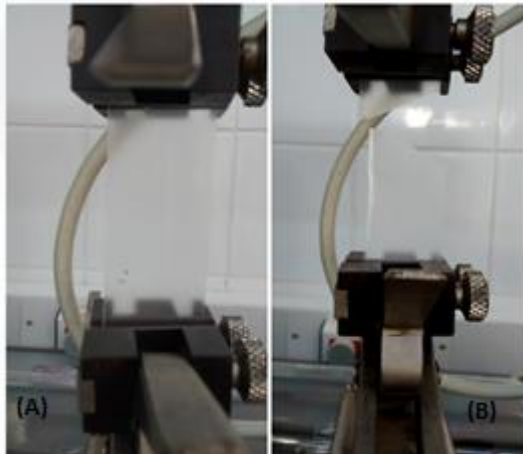


Figura 11: (A) Amostra do bioplástico posicionado para o ensaio mecânico e (B) amostra do bioplástico após o ensaio mecânico (ruptura da amostra).

A tensão (MPa) foi calculada segundo a Equação 1, o alongamento (mm/mm) conforme a Equação 2, e o módulo de Young (MPa) foi calculado segundo a Equação 3 (considerando a região linear até 5% de alongamento, deformação elástica), onde F é a força (N), A é a área da seção transversal da amostra (mm^2), L é o comprimento final (mm) e L_0 é o comprimento inicial da amostra (mm).

Equação 1:

$$Tensão = \frac{F}{A}$$

Equação 2:

$$Alongamento = \frac{(L - L_0)}{L_0}$$

Equação 3:

$$Módulo\ de\ Young = \frac{Tensão}{Alongamento}$$

4.2.3.4. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

O objetivo da técnica é verificar a existência de solvente e possíveis novas ligações entre os polímeros que influenciariam nas propriedades mecânicas. Isso é possível, pois a técnica examina a relação da radiação infravermelha com os movimentos vibracionais intermoleculares da mistura. Determinados valores de absorbância detectados em função de diferentes frequências indicam a existência de grupos cromóforos como aminas, amidas, álcoois e outros.

As amostras foram preparadas conforme seção 2.2.1 e seção 2.2.2 e então, as análises espectroscópicas foram realizadas submetendo as amostras secas ao teste pelo método ATR (Refletância Total Atenuada) no espectrômetro FTIR – TENSOR 27 / BRUKER (4000 e 400 cm^{-1}), com fonte laser HeNe, detector DLaTGS, resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras, localizado no laboratório do grupo de Bioengenharia e Biomateriais da FCF/UNESP (BARROS, 2017).

4.2.3.5. Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

Os alimentos podem se deteriorar facilmente em ambientes com alto teor de umidade se não estiverem bem armazenados e protegidos. O aumento da umidade pode levar a efeitos indesejáveis, como por exemplo, a alteração dos aspectos sensoriais, perda de nutrientes e até o surgimento de microrganismos que facilitem a degradação do alimento. Nesse sentido, é essencial que a embalagem apresente estabilidade à umidade sendo esta medida por meio do teste de permeabilidade ao vapor de água.

O método (seguindo a normativa ASTM UNE 92226 EXP) baseia-se na análise em triplicata da perda de massa do conjunto dessecante composto pela sílica (ativada a 105°C por 24h, com UR=0%), um frasco onde é colocado 5 ml de água deionizada (100% de Umidade Relativa (UR)) e uma tampa com abertura para inserir a embalagem (IGARASHI, 2015).

As amostras foram preparadas conforme a seção 2.2.1 e seção 2.2.2 e cortadas conforme diâmetro do frasco. A análise consiste na fixação da embalagem na parte superior da tampa do frasco, de forma que apenas a parte da tampa coberta pela embalagem fique exposta [Figura 12]. Cada conjunto foi pesado e colocado em um dessecador de sílica em gel (0% de Umidade Relativa), sendo pesados em intervalos regulares de 0, 24, 48 e 72 horas para analisar a perda de massa em relação ao tempo. Com o objetivo de comparação, utilizou-se como

branco o conjunto embalagem e frasco apenas. Para determinar a Permeabilidade de Vapor d'água (PVA) foi utilizada a equação 4.



Figura 12: (a) Ensaios de permeabilidade de vapor de água – conjunto dessecante e (b) Frascos e tampa com abertura onde a embalagem é fixada.

Equação 4:

$$PVA = \frac{TTVA \cdot x}{A P_0 (UR_1 - UR_2)}$$

Onde:

PVA = permeabilidade de vapor de água (g.mm/dia.KPa.m²)

TTVA = taxa de transmissão de vapor d'água a partir do declive da perda de massa em função do tempo (g/dia);

x = espessura do filme (mm);

A = área da película exposta à permeabilidade (m²);

P₀ = pressão de vapor d'água pura (3,159 KPa a 25°C);

(UR₁-UR₂) = gradiente de UR.

4.2.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é o mais versátil instrumento para avaliação, exame e análise das características microestruturais de amostras biológicas e não-biológicas. O interesse maior é obter informações topográficas. A grande vantagem deste instrumento é a elevada profundidade de campo, da ordem de 10 μm para aumentos de cerca de 10.000 X (CASTRO, 2001).

Para as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as amostras foram produzidas conforme a seção 2.2.1 e seção 2.2.2 e então foram recobertas com carbono (modelo SCD 050, marca Bal-Tec, Balzers, Liechtenstein), e as micrografias foram obtidas em um MEV-FEG por Canhão de Emissão por Campo (MEV-FEG, marca JEOL, modelo JSM 7500F, com software de operação PC-SEM v 2.1.0.3, Tóquio, Japão). As micrografias do MEV foram obtidas sob 2 kV, no Laboratório de Microscopia Avançada, Instituto de Química de Araraquara, UNESP.

4.2.3.7. Aplicação do bioplástico por imersão no mamão (*Carica papaya*)

Na indústria alimentícia utiliza-se, majoritariamente, os revestimentos que permitam aplicação por métodos diversificados, como a pulverização, imersão ou aplicação de filme. Diante disso, é de total importância analisar os métodos em uma perspectiva industrial que possuam baixa complexidade. A aplicação por imersão apresenta uma execução simplificada, com alta viabilidade industrial. Este método é bastante adequado para produtos que necessitam de várias aplicações da matriz ou os que precisam de um revestimento uniforme para uma superfície irregular, como as frutas (MARTELLI *et al.*, 2013).

O processo consiste na imersão dos frutos na dispersão filmogênica. Posterior a imersão, o excesso de revestimento é escoado do produto, e em seguida o material passa por secagem forçada ou é deixado em repouso para secagem natural.

Visando replicar em laboratório o processo industrial de imersão, preparou-se a dispersão do bioplástico conforme descrito na seção 2.2.1, considerando as mesmas proporções dos materiais, e o mesmo procedimento de preparo. Aguardou-se até que a dispersão atingisse a temperatura ambiente [Figura 13] e após isso o mamão foi inserido dentro do béquer que continha a dispersão, a fim de ser revestido com o

bioplástico ainda em estado líquido [Figura 14]. O procedimento foi realizado em triplicada.

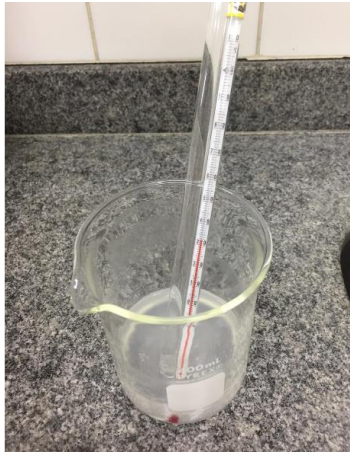


Figura 13: Dispersão de amido, glicerol e ácido acético aquecida à 180°C em resfriamento até temperatura ambiente.

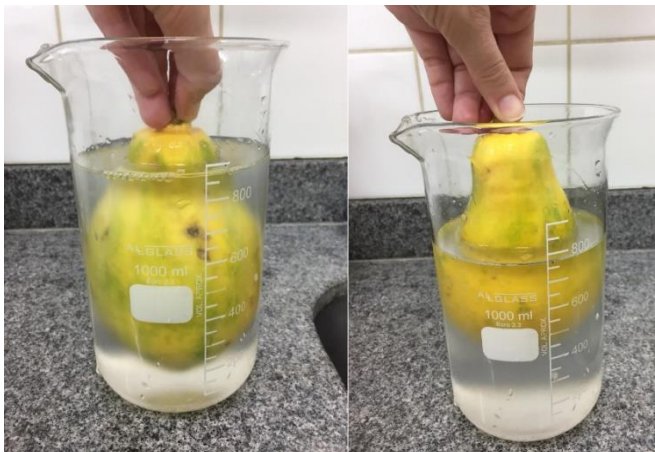


Figura 14: Processo de imersão da fruta do grupo teste na dispersão do bioplástico em estado líquido.

Utilizou-se dois grupos durante o teste de shelf life ou "vida de prateleira", sendo: (A) grupo controle: mamão sem nenhum revestimento e (B) grupo teste: mamão revestido com bioplástico de amido, glicerol e ácido acético [Figura 15 e 16]. Os dois grupos foram monitorados por 10 dias, e durante o teste os dois permaneceram em contato com o ar ambiente, em recipiente aberto, sem que fossem manipulados, com a temperatura e umidade controlas em: 25°C e 35% UR, respectivamente.



Figura 15: Frutos (grupos controle e teste) antes do ensaio de determinação da vida de prateleira (shelf life)



Figura 16: Frutos (grupos controle e teste) durante o ensaio de shelf life. Note a aplicação do revestimento no grupo teste.

5. Resultados e Discussão

5.1. Avaliação microbiológica

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária estabeleceu, na portaria RDC n. 12 de 02 de janeiro de 2001, os padrões microbiológicos para alimentos, e o amido de batata se incluem no item 10 que é o grupo de alimento resultantes do processamento de grãos de cereais e ou leguminosas, constituídos principalmente de casca e/ou gérmen, podendo conter partes do endosperma (BRASIL, 2005).

O amido residual centrifugado obtido após a lavagem da batata no processo de industrialização da batata tipo palha e chips e os bioplásticos obtidos a partir deste

foram analisados microbiologicamente para avaliar a contaminação e a segurança, tanto da matéria prima inicial, quanto após o seu processamento [Tabela 4].

Tabela 4: Análises microbiológicas do (A) amido residual, do (B) bioplástico de amido, alginato e glicerol, e (C) bioplástico de amido, ácido acético e glicerol.

	Coliformes Totais <i>E.Coli</i> (N.M.P 100mL ⁻¹)	Coliformes e termotolerantes a 45°C (N.M.P 100mL ⁻¹)	Contagem Padrão (UFC g ⁻¹)	<i>Straphylococcus aureus</i> (UFC g ⁻¹)	Bolores e leveduras (UFC g ⁻¹)	<i>Bacillus cereus</i> (UFC g ⁻¹)	<i>Salmonella</i> sp. (UFC g ⁻¹)
VMP	NE	10 ²	NE	NE	NE	3x10 ³	Aus./25g
(A)	4x10 ³	5,4x10 ²	5x10 ⁴	3,5x10 ³	5x10 ⁴	5,1x10 ³	Ausente
(B)	<10	<10	3,5x10 ⁴	4,5x10 ²	<10	<10	Ausente
(C)	<10	<10	4x10	10 ²	<10	3x10 ²	Ausente

VMP: valor máximo permitido para amido pela Resolução RDC no 12, de 02 de janeiro de 2001 (BRASIL, 2001); N.M.P: Número Mais Provável; UFC: unidades formadoras de colônias por grama de amostra; NE: limite não estabelecido pela Anvisa.

O amido residual bruto (A) apresentou valores para Coliformes termotolerantes a 45°C e *Bacillus cereus* superiores aos limites estabelecidos pela Resolução RDC n. 12. Após a incorporação do amido residual nos bioplásticos com alginato e glicerol (B) e com ácido acético e glicerol (C) apresentou-se parâmetros microbiológicos dentro dos padrões estabelecidos para alimentos (BRASIL, 2001). As Figuras 17, 18 e 19 apresentam as placas de análise para os microrganismos analisados.

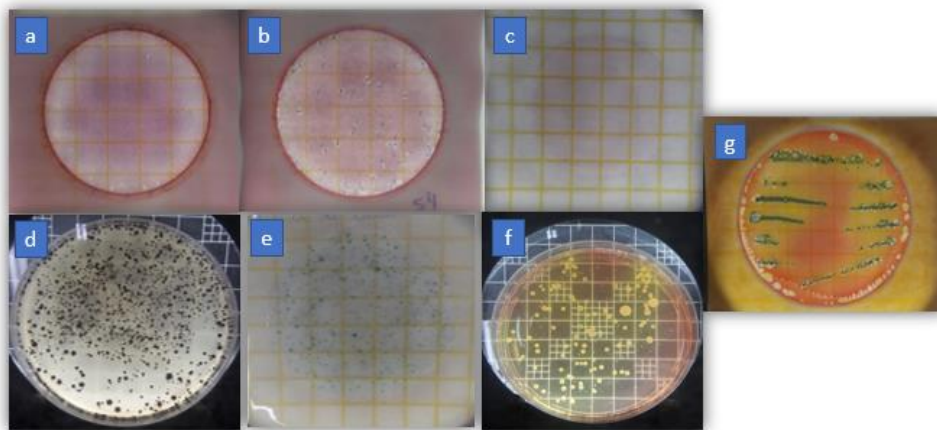


Figura 17: Resultados de microbiologia para o amido residual bruto referente à contagem de (a) Coliformes totais e *E. Coli*, (b) Coliformes termotolerantes a 45°C, (c) Contagem padrão, (d) *Straphylococcus aureus*, (e) Bolores e leveduras, (f) *Bacillus cereus* e (g) *Salmonela sp.*

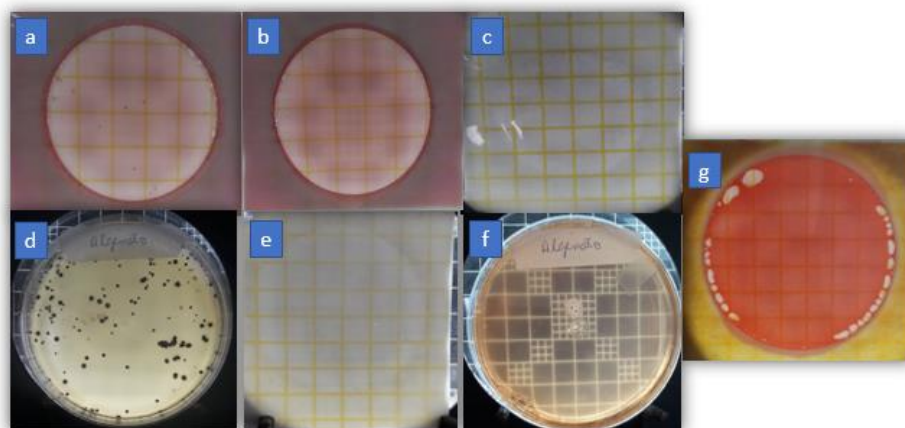


Figura 18: Resultados de microbiologia para o bioplástico de amido residual, alginato e glicerol referente à contagem de (a) Coliformes totais e *E. Coli*, (b) Coliformes termotolerantes a 45°C, (c) Contagem padrão, (d) *Straphylococcus aureus*, (e) Bolores e leveduras, (f) *Bacillus cereus* e (g) *Salmonela sp.*

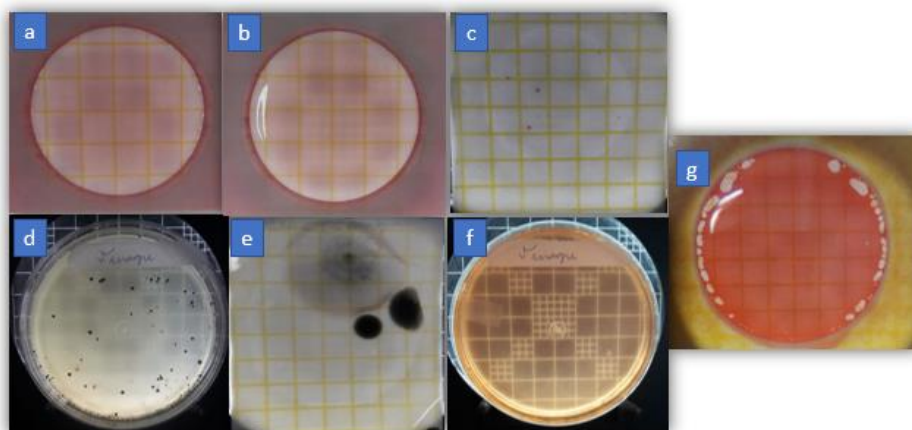


Figura 19: Resultados de microbiologia para o bioplástico de amido residual, ácido acético e glicerol referente à contagem de (a) Coliformes totais e *E. Coli*, (b) Coliformes termotolerantes a 45°C, (c) Contagem padrão, (d) *Straphylococcus aureus*, (e) Bolores e leveduras, (f) *Bacillus cereus* e (g) *Salmonela sp.*

Os resultados obtidos para os bioplásticos mostraram que o processo térmico de produção foi suficiente para eliminar a flora microbiana do amido residual e não apresentar contaminação microbiológica, não gerando risco proeminente para a saúde humana, sugerindo que o bioplástico pode ser utilizado para contato com alimento ou na alimentação humana sem nenhum outro tratamento.

5.2. Cromatografia gasosa

Conceitualmente, o desenvolvimento de odores e sabores estranhos em alimentos está associado a processos de permeação de substâncias provenientes do meio ambiente para o interior da embalagem, enquanto que a contaminação de produtos por componentes de potencial tóxico provenientes do material de embalagem é decorrente de processos de migração (GNANASEKHARAN *et al.*, 1997; MOTTRAM, 1998).

Não há um limite máximo de solvente residual estabelecido em nível nacional ou mesmo internacional. Para prevenir a ocorrência desses problemas é necessário controlar adequadamente os processos de fabricação de materiais de embalagem, a fim de garantir que os solventes retidos estejam abaixo de limites que possam causar alterações sensoriais detectáveis (FERNANDES; GARCIA; PADULA, 1987).

Nos cromatogramas temos os resultados das análises de cromatografia gasosa realizadas nos bioplásticos de amido, ácido acético e glicerol [Figura 20] e amido, alginato e glicerol [Figura 21].

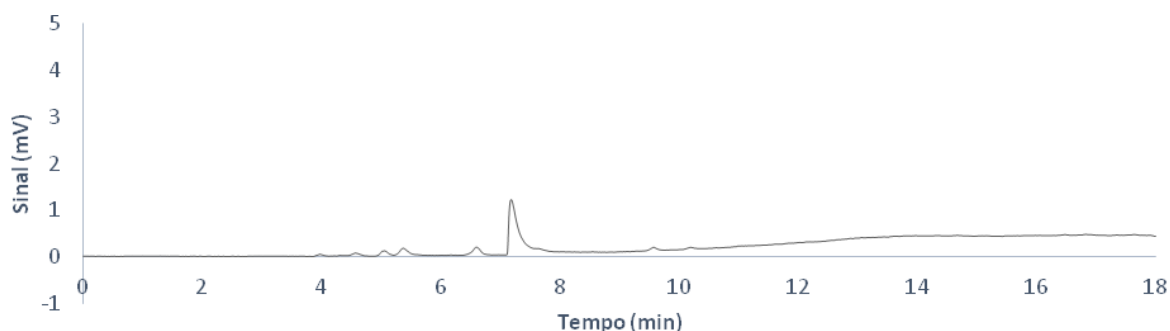


Figura 20: Cromatograma bioplástico de amido, ácido acético e glicerol

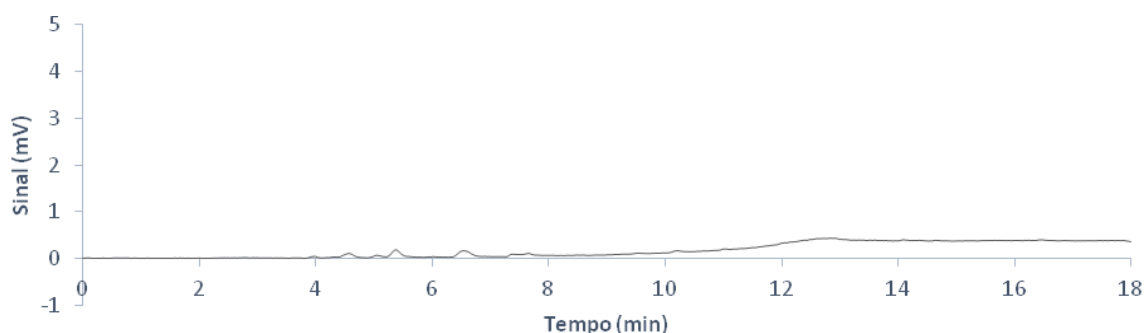


Figura 21: Cromatograma bioplástico de amido, alginato e glicerol

Por cumprimento das boas práticas de fabricação, realizou-se a cromatografia gasosa com foco na identificação de compostos controlados. Para o presente estudo o foco foi o toluol. De acordo com os dados do tempo de retenção do toluol [Tabela 5], em ambas as amostras, foi observado a ausência de toluol, componente tóxico com limite máximo de 1,2 mg/Kg, preestabelecidos na RDC n. 17 de março de 2008 e na RDC n. 56 de novembro de 2012. Os demais componentes do bioplástico (ácido acético, glicerol e alginato) não possuem restrições de uso definidos pelas RDCs citadas acima.

Tabela 5: Tempo de retenção do toluol em relação a concentração.

<i>Concentração (mg/m²)</i>	<i>Tempo de retenção (min)</i>
2,070	10,122
6,200	10,115
10,340	10,128

Os resultados da cromatografia gasosa comprovam assim o controle de componentes tóxicos, tipo toluol, na fabricação do bioplástico. Confirmando que o bioplástico pode ser utilizado para contato direto com alimentos sem apresentar riscos para a saúde humana.

5.3. Ensaio mecânico (Teste de tração *versus* deformação)

O ensaio de tração uniaxial é um dos mais populares ensaios mecânicos. Com ele é possível obter informações referentes à tensão, alongamento, módulo de Young e outras características do material. Os resultados do teste são expressos pelas curvas de tensão *versus* deformação [Figura 22].

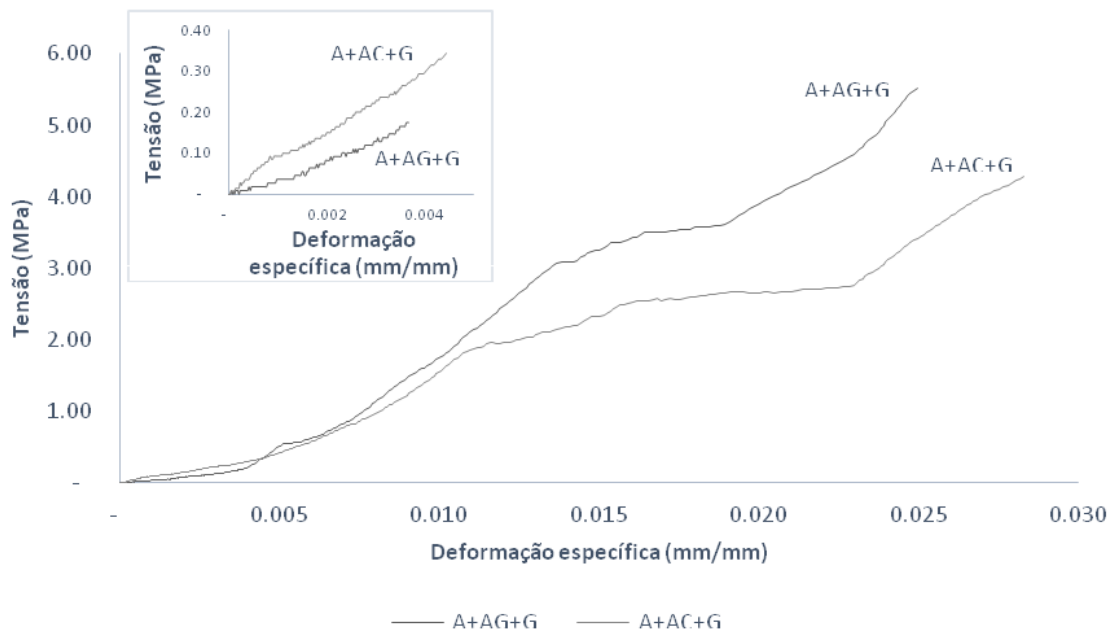


Figura 22: Curva Tensão versus Deformação dos ensaios mecânicos realizados nas amostras dos bioplásticos. No detalhe: parte linear da curva Tensão versus Deformação. Legenda: A = Amido; AC = Ácido acético; AG = Alginato; G = Glicerol.

A Tabela 6 apresenta os valores de tensão máxima de ruptura, módulo de elasticidade (ou módulo de Young) e deformação máxima das amostras de bioplástico.

Tabela 6: Resultados dos ensaios mecânicos amostras de bioplástico com amido, ácido acético, alginato e glicerol.

	Modulo de Young (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento máximo (mm)
A+AC+G	70,97 ^a	4,28 ± 0,12 ^c	1,52 ± 0,12 ^e
A+AG+G	46,19 ^b	5,52 ± 0,26 ^d	1,17 ± 0,10 ^f

A = Amido; AC = Ácido acético; AG = Alginato; G = Glicerol.
^{a b, c, d, e, f} médias estatisticamente diferentes conforme teste T ($\alpha=0,05$).

Os materiais de composição dos bioplásticos, bem como o percentual de composição dos mesmos influenciam diretamente nas características físico-mecânicas do produto final.

Os dados acima mostram que o bioplástico com ácido acético apresentou aumento do alongamento e uma diminuição da tensão de ruptura das amostras quando comparado com as amostras que tiveram a adição de alginato na fabricação. Outro dado resultante da comparação dos ensaios de tração *versus* deformação é que a elasticidade no bioplástico com ácido acético é maior do que no bioplástico com alginato.

Quando comparado à presença de amido, temos mais amido no bioplástico com ácido acético do no bioplástico com alginato. Enquanto, o contrário acontece em relação ao glicerol, onde temos mais glicerol no bioplástico com alginato do que no bioplástico com ácido acético.

A tensão na ruptura é a resistência oferecida pelo material no ponto da ruptura durante o teste de tração. Abhilash *et al.* (2009), em estudos sobre os efeitos de glicóis apresenta que a adição destes compostos em elastômeros causa um aumento da tensão, o que pode ser devido a um maior número de ligação de hidrogênio, por conta do aumento dos átomos de oxigênio nas unidades de repetição dos glicóis. Geralmente é requerida alta tensão na ruptura, mas esta

exigência depende da finalidade a que a embalagem se destina (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993).

Pelissari *et al.* (2009) mostra em seu trabalho que o módulo de Young é influenciado positivamente pelos efeitos lineares de amido e glicerol e negativamente pela interação entre estes componentes. Os maiores valores de módulo de Young foram obtidos, principalmente, com altas concentrações de amido, havendo uma tendência à formação de filmes rígidos.

Diversos trabalhos têm reportado que o aumento da concentração de glicerol em filmes diminui o módulo de Young (ALVES V.D, 2007; MALI *et al.*, 2004; SOBRAL *et al.*, 2001). Os autores relataram que a adição do plastificante tornou a matriz dos filmes menos densa, facilitando a movimentação das cadeias do polímero, melhorando a flexibilidade dos filmes. Estes dados corroboram com os resultados obtidos no presente trabalho.

Em resumo, os resultados do teste de tração *versus* deformação apresentados mostram que os bioplásticos diferem nas características físicas-mecânicas, e isso está muito atrelado com a diferença da composição e nos percentuais de amido e glicerol que cada um apresenta. O bioplástico de amido, ácido acético e glicerol é mais rígido, porém possui maior alongamento e menor tensão de ruptura. O bioplástico de amido, alginato e glicerol é mais flexível, porém possui menor alongamento e maior tensão de ruptura.

5.4. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Nos ensaios de FTIR, cada grupo absorve em uma frequência característica na região do infravermelho. Dessa forma, o espectro de infravermelho, permite caracterizar os grupos funcionais de um material desconhecido ou de ligações desconhecidas entre materiais conhecidos.

Os espectros foram obtidos da água, amido, ácido acético, alginato, glicerol e das substâncias conjugadas bioplástico com ácido acético (A+AC+G) e bioplástico com alginato (A+AG+G). A Figura 23 mostra os espectros de FTIR, utilizando o módulo ATR na região de 0 – 4000 cm^{-1} .

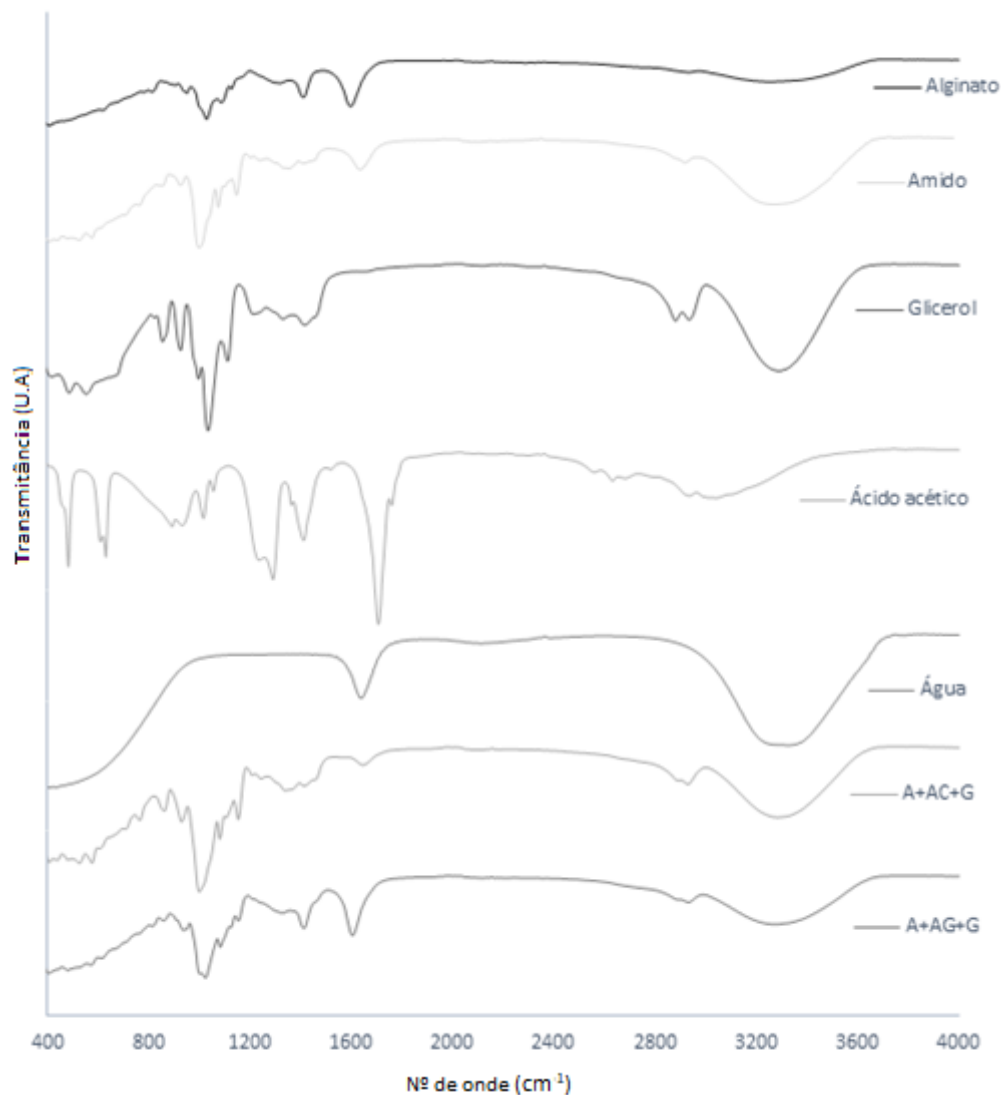


Figura 23: Espectroscopia por Infravermelho de amostras das substâncias individuais: água, amido, ácido acético, alginato e glicerol e das substâncias conjugadas: amido, ácido acético e glicerol (A+AC+G) e amido, alginato e glicerol (A+AG+G).

Na Figura 23 tem-se o comparativo entre todos os componentes associados para o bioplástico com ácido acético e com alginato nas curvas A+AC+G e A+AG+G. É possível observar que o espectro apresentado pela associação das três substâncias em água mostra uma soma dos picos característicos de cada componente em separado.

A banda larga a 3304 cm^{-1} , presente no espectro dos filmes de amido é devida às ligações de hidrogênio formadas a partir de grupamentos hidroxila do amido e do glicerol. A banda 2922 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-H (SOLOMONS;

FRYHLE, 2001), enquanto as bandas 1164 e 1077 cm^{-1} e 1019 e 921 cm^{-1} , aos estiramentos C-O em C-O-H e C-O em ligações C-O-C, respectivamente (NING *et al.*, 2007).

O espectro do filme de alginato puro mostrou picos característicos do estiramento dos grupos O-H, COO- (simétrico), COO- (assimétrico), C-O e C-O-C em 3330, 1597, 1421, 1089 e 1034 cm^{-1} , respectivamente. As bandas entre 800 e 1200, no amido e no alginato, está relacionada com a estrutura polissacarídica. Estes picos correspondem a uma região chamada de “impressão digital” (*finger print*) que é característica de cada polissacarídeo. Todas as bandas características encontradas nos componentes puros são semelhantes a dados descritos na literatura (BRUGNEROTTO *et al.*, 2001; CANELLA E GARCIA, 2001, SMITHA *et al.*, 2005; CHAROENTHAI *et al.*, 2007; SARTORI *et al.*, 1997).

Quando duas ou mais substâncias são misturadas, as combinações físicas *versus* as interações químicas são refletidas por mudanças características nas bandas dos espectros (GUAN *et al.*, 1998; YIN *et al.*, 1999). A partir dessa observação, é possível concluir que a associação dessas substâncias não altera suas conformações químicas de forma profunda, sendo baseada em ligações intermoleculares, como ligações de hidrogênio, conforme o previsto. Portanto, é possível afirmar que os bioplásticos mantiveram a integridade química de todos os seus componentes.

5.5. Permeabilidade de vapor de água (PVA)

O valor da permeabilidade de vapor de água deve ser a mais baixa possível, uma vez que a função de uma embalagem é evitar ou diminuir a migração de água entre o alimento e o ambiente em que se encontra (SHEN *et al.*, 2010). O processo de permeação que ocorre entre a embalagem e o produto pode ser expresso como proposto por Sarantópoulos *et al.* (2002) na Figura 24.

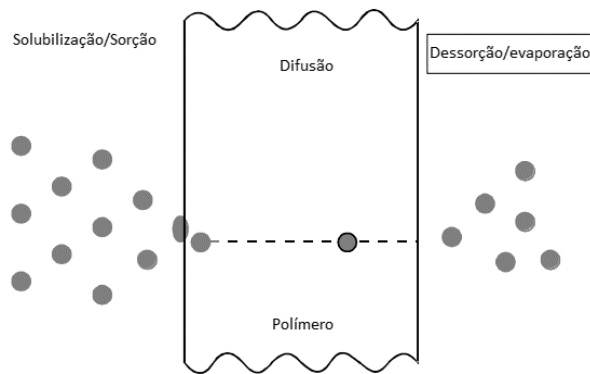


Figura 24: Processo de permeação de gases. Fonte: Sarantópoulos *et al.*, 2002.

Na Tabela 7, temos a taxa de transmissão de vapor de água (TTVA) resultante do declive de perda de massa em função do tempo em g/dia do estudo aqui proposto. A partir destes dados, calculou-se os valores para as PVA para o bioplástico de (a) amido, ácido acético e glicerol e para o de (b) amido, alginato e glicerol conforme a Equação 4, obtendo os valores de PVA igual a: (a) $0,139 \pm 0,028$ g.mm/dia.KPa.m² e (b) $0,165 \pm 0,042$ g.mm/dia.KPa.m². A partir do teste T ($\alpha = 0,05$) foi observado que os valores são estatisticamente iguais.

Tabela 7: Resultados dos ensaios de permeabilidade de vapor d'água das amostras de bioplástico com amido, ácido acético, alginato e glicerol.

	TTVA (g/dia)	PVA (g.mm/dia.KPa.m ²)
A+AC+G	$0,07 \pm 0,017^a$	$0,139 \pm 0,028^b$
A+AG+G	$0,092 \pm 0,027^a$	$0,165 \pm 0,042^b$

A = Amido; AC = Ácido acético; AG = Alginato; G = Glicerol.

^{a, b} médias estatisticamente iguais conforme teste T ($\alpha=0,05$).

O transporte de água em filmes de amidos é um fenômeno complexo e de forte interação das moléculas de água com a estrutura polimérica do amido (BERTUZZI, VIDAURRE, GOTTIFREDI, 2007). Os altos valores de permeação ao vapor de água nos filmes de amido são atribuídos à formação de clusters de moléculas de água na difusão das mesmas através de microcavidades (ARVANITOYANNIS *et al.*, 1997).

A permeabilidade ao vapor de filmes poliméricos depende de vários fatores tais como: a integridade do filme, a taxa entre áreas amorfas e cristalinas, a taxa de

hidrofilicidade – hidrofobicidade e a mobilidade da cadeia polimérica. A interação entre o polímero formador do filme e o plastificante ou outros aditivos são também fatores importantes na permeabilidade de um filme (GARCIA, MARTINO, ZARITZKY, 2000).

Laohakunjit e Noomhorm (2002) atribuem altos valores de PVA em filme de amido aditivados com glicerol a elevada afinidade do glicerol pela água, que promove a difusão destas últimas moléculas. O glicerol é uma molécula relativamente pequena e hidrofílica que pode se alojar entre as moléculas de amido estabelecendo pontes de hidrogênio com os agrupamentos de hidroxila da amilose e da amilopectina no amido.

Contudo, os bioplásticos desenvolvidos apresentaram bons resultados quanto a PVA, sendo similar aos dados encontrados na literatura para filme a base de amido de outras fontes vegetais (HENRIQUE, CEREDA, SARMENTO, 2008; YAMASHITA, 2010; MALI, GROSSMANN, MATTA *et al.*, 2011; FARIAS *et al.* 2012; BATISTA *et al.* 2014), porém ainda muito superiores aos plásticos convencionais, tipo filmes de PEBD (polietileno de baixa densidade), bastante utilizados em embalagens, que apresentaram permeabilidade em torno de 0,003 g.mm/dia.m².KPa (SILVA *et al.*, 2016).

5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O principal objetivo da técnica de MEV é analisar a morfologia do bioplástico, ou seja, a superfície do bioplástico. Esta técnica é muito versátil usada rotineiramente para análise micro estrutural de materiais sólidos.

Nas Figuras 25 e 26 mostram os bioplásticos produzidos nos ensaios: bioplástico de amido, glicerol e ácido acético [Figura 25] e bioplástico de amido, alginato e glicerol [Figura 26].

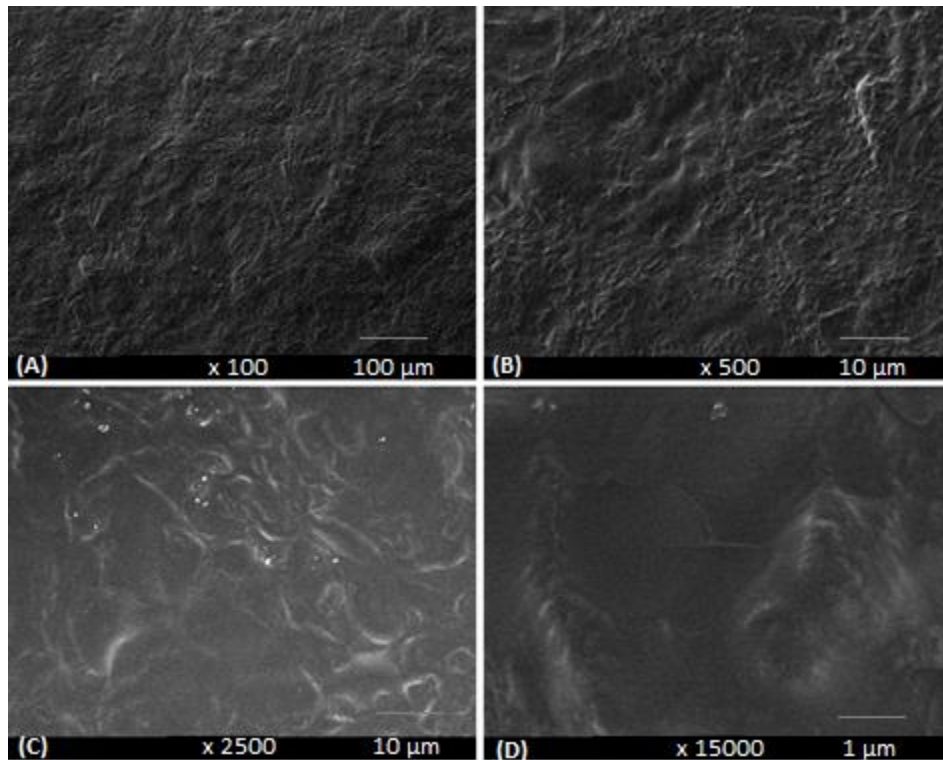


Figura 25: MEV do bioplástico de amido, glicerol e ácido acético com ampliação de (A) x 100; (B) x 500; (C) x 2500 e (D) x 15000. Superfície em contato com ar.

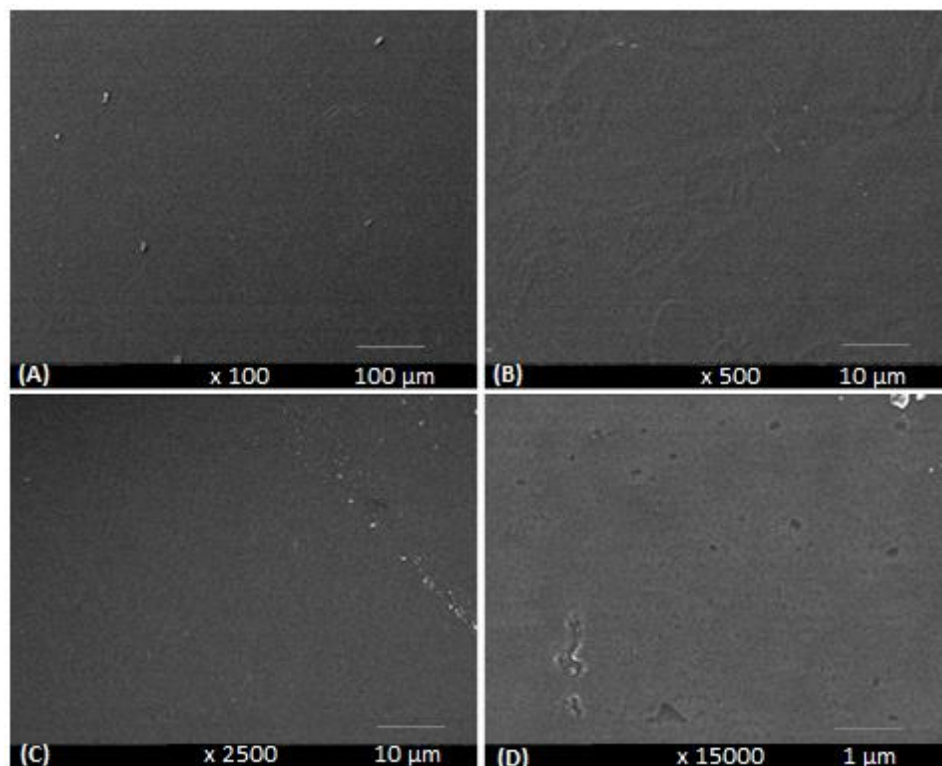


Figura 26: MEV do bioplástico de amido, alginato e glicerol com ampliação de (A) x 100; (B) x 500; (C) x 2500 e (D) x 15000. Superfície em contato com ar.

Com relação a superfície das amostras é possível afirmar que os dois bioplásticos não apresentam separação de fases entre os materiais, logo, os materiais se mostraram compatíveis, conforme já sugerido pelas ligações observadas nos resultados das análises de infravermelho (FTIR). Entretanto, é visível uma diferença na superfície das duas amostras, essa mudança morfológica está associada as diferentes composições, em um composto por ligações entre amido, alginato e glicerol, e em outro composto por ligações entre amido, glicerol e ácido acético.

Os elétrons ficam mais disponíveis em pontas, topos e/ou borda das amostras, pois eles estão livres nessas condições, o que nos permite obter pontos claros da leitura de MEV. Essa condição nos indica diferenças de altura e profundidade aparente formada na superfície. Tais mudanças estão relacionadas a maior área superficial dos materiais, fazendo com que os átomos presentes na superfície estejam mais acessíveis para participarem de interações físicas e químicas com o meio nos quais estão inseridos (AZEREDO *et al.*, 2009; ESTEVES *et al.*, 2004). Em matrizes poliméricas, estas interações podem influenciar a dinâmica molecular das cadeias, resultando em alterações de propriedades mecânicas, de barreira e de estabilidade térmica (TEIXEIRA *et al.*, 2010; SORRENTINO *et al.*, 2007).

Na Figura 25 é possível identificar uma maior diferença de cor na superfície do bioplástico, o que indicaria a presença de mais picos e vales. Isso que possibilita diferentes superfícies de contato para trocas entre o bioplástico e a superfície a ser revestida, controlando mais sua permeação. Qualitativamente, podemos relacionar também essa diferença de composição com uma menor força de ruptura apresentada nos testes de tração.

A Figura 26 mostra uma superfície densa, sem vales ou fendas, que permitiram uma maior permeação de vapor de água, ou seja, a água passaria pela estrutura dos componentes hidrofílicos, mas não por possíveis poros formados no processo de secagem do bioplástico. Relacionando ao teste de tração teríamos uma superfície qualitativamente mais densa.

Comparando-se as imagens de MEV desse estudo com a obtida por Fonseca (2015), na Figura 27, é possível observar que, independentemente da composição, as amostras possuem grânulos parcialmente gelatinizados, em maior ou menor quantidade. Silva (2011), avaliou filmes de amido de pinhão, com glicerol e goma

xantana e também observou grânulos de amido gelatinizados. Sakanaka (2007) encontrou algo similar, analisando filmes de amido termoplástico de mandioca e milho com polibutileno succinato co-adipato (PBSA).

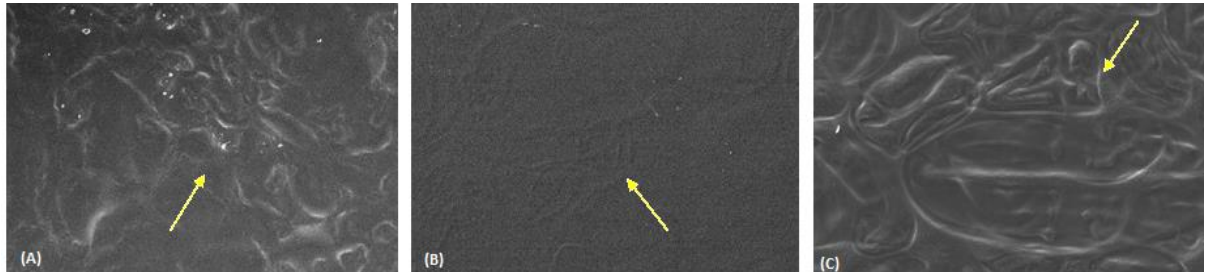


Figura 27: Imagens MEV com ampliação de x 500 com foco nos grânulos gelatinizados das amostras do (A) bioplástico de amido, glicerol e ácido acético; (B) bioplástico de amido, alginato e glicerol e (C) Fonseca, 2015 - filme biodegradável de amido de batata nativo com glicerol no teor de 0,20g plastificante/g amido.

5.7. Aplicação do bioplástico por imersão no mamão (*Carica papaya*)

Para a aplicação do revestimento do fruto, optou-se por seguir apenas com bioplástico formado por amido, ácido acético e glicerol, pois a dispersão do bioplástico de amido, alginato e glicerol não apresentou boa solubilidade, consequentemente boa homogeneidade, em quantidades superiores as utilizadas na produção dos filmes com o método de *casting*. Inviabilizando assim seguir com aplicação do bioplástico de amido, alginato e glicerol por imersão, sendo necessários novos estudos referentes a essa metodologia.

A Figura 28 mostra o acompanhamento dos frutos do grupo controle e teste após 1, 3, 5 e 10 dias.

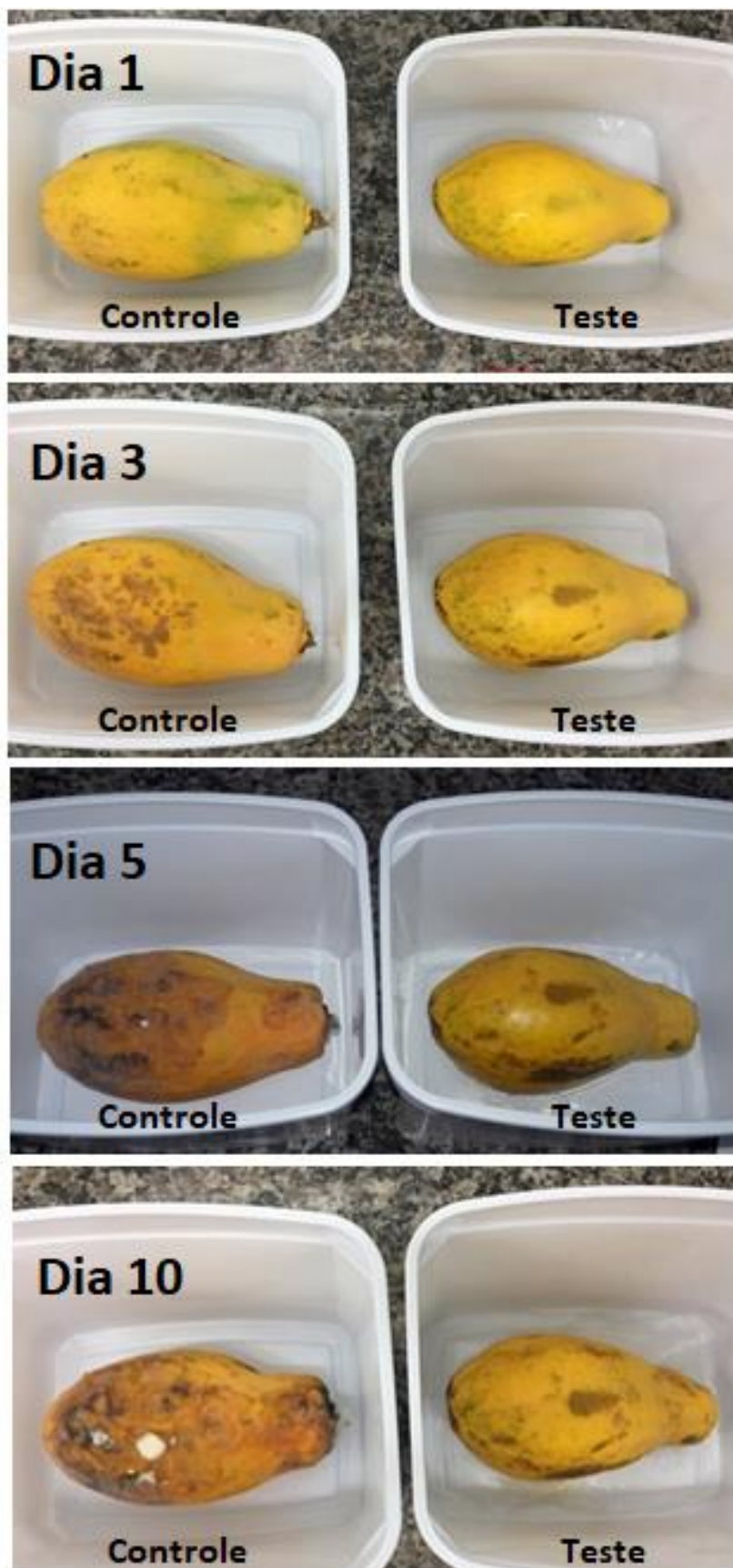


Figura 28: Acompanhamento dos frutos do grupo controle e teste após 1, 3, 5 e 10 dias.

No 5º dia já foi possível observar diferenças nos frutos, principalmente referente ao crescimento dos fungos na superfície e no pedúnculo do grupo controle. As Figuras 29 e 30 apresentam em foco a proliferação dos fungos na superfície do grupo controle e grupo teste e na Figura 31 o corte dos frutos no 10º dia.



Figura 29: Foco do grupo controle no 10º dia.



Figura 30: Foco do grupo teste no 10º dia.



Figura 31: Corte mediano com foco na parte interna dos frutos do grupo controle e grupo teste no 10^o dia.

A partir dos resultados obtidos foi possível observar que o revestimento com bioplástico conferiu melhor aparência ao fruto. Nos estudos apresentados por Souza, *et al.* (2014) e por Valério *et al.* (2017), justifica que esses resultados de melhor manutenção da aparência dos frutos revestidos se dá pelo aumento da umidade relativa do ar no interior do fruto, uma vez que a saturação da atmosfera ao redor da fruta resulta na diminuição do déficit de pressão de vapor da fruta em relação ao ambiente.

Ao atingirem os estádios de maturação dos 3^o ao 10^o dias, os frutos revestidos apresentaram aspecto visual agradável, não apresentaram murchamento, e estavam firmes ao toque. A aplicação do bioplástico conferiu também maior brilho à casca do mamão. Conforme Streit *et al.* (2005), a alteração da cor da casca se dá por degradação oxigenolítica da clorofila, e, portanto, a barreira que a cobertura promoveu ao oxigênio, possivelmente foi a causa da ausência significativa de alteração de cor nos frutos revestidos.

Nos frutos controle, ocorreu o início de deterioração ao final do período de armazenamento, fato que se deu pelo amolecimento da polpa e murchamento. Segundo Valério *et al.* (2017) esses eventos ocorrem em decorrência da elevada perda de massa, podridão peduncular em alguns frutos e indicadores de processos fermentativos, como o surgimento de odores desagradáveis e exsudação aquosa. Esses resultados também foram semelhantes aos encontrados por Batista *et al.* (2007) com a utilização de cobertura à base de fécula de mandioca 3% em melão amarelo.

Os revestimentos protetores devem apresentar algumas características macroscópicas a fim de manter a sua qualidade e aceitação do produto pelo consumidor, a saber: devem ser invisíveis, não devem ser percebidas sensorialmente, por alteração de sabor e aroma, possuir aderência de forma a não serem removidas por manuseio, devem ser homogêneas e contínuas por toda a superfície da casca (RIGO, 2006; JORGE, P., 2010; ASSIS; BRITTO, 2014). No grupo teste foi possível observar parte das características macroscópicas listadas, tais como invisibilidade, aderência à casca do fruto, homogeneidade e superfície contínua. Um ponto de atenção a ser estudado em trabalhos futuros refere-se quanto a um leve odor de ácido acético residual que pode ser percebido nos frutos do grupo teste.

Diversos trabalhos dos últimos anos têm obtido bons resultados na utilização de revestimentos a base de polímeros na conservação pós-colheita de frutas. Galo *et al.* (2014) obteve aumento de 4 dias na conservação de mamão Sunrise Solo, pela aplicação de camada composta por quitosana na concentração 1%, com manutenção da qualidade, pelos atributos de firmeza, teor de sólidos solúveis, acidez titulável e teor de ácido ascórbico; Lermen, Coelho e Assad Filho (2012) utilizaram revestimento composto de amido modificado hidrofóbico 5% em laranja, alcançando 34 dias a mais em durabilidade; Lima (2015) estendeu a vida pós-colheita de mamão Golden em 23 dias pelo uso de revestimento formulado com 10% de concentrado proteico de soro de leite, 0,4% de óleo essencial de erva doce, 1% de cloreto de cálcio e 5% de glicerol, associado à refrigeração; Scanavaca Júnior, Fonseca e Pereira (2007) observaram a redução da perda de água, a melhora do aspecto visual e a longevidade acrescida em 5 dias em manga com recobrimento de película de fécula de mandioca na concentração 3%, com relação à testemunha (VALÉRIO, 2017).

Os frutos controle foram armazenados por 10 dias, apresentando características de decomposição a partir do 5º dia. Os frutos revestidos alcançaram 10 dias de armazenamento, sendo interrompido ao acompanhamento devido as condições do grupo controle. Os resultados demonstram o potencial da aplicação do bioplástico na conservação, de forma que são necessários ajustes na formulação, principalmente para se evitar odor residual do ácido acético.

6. Conclusão

Os resultados apresentados permitem concluir que as soluções filmogênicas produzidas a partir de amido, ácido acético e glicerol e de amido, alginato e glicerol são viáveis para a obtenção de dois modelos de bioplástico.

As análises de viabilidade microbiológicas e as análises de cromatografia gasosa apontaram que os bioplásticos, em ambas composições, se tornam microbiologicamente estáveis e ausentes de solventes controlados, como o toluol, estando dentro das legislações previstas para produtos em contato direto com alimento que garantam a integridade da saúde humana.

No FTIR foi possível observar que não houve modificação dos compostos de partida após a obtenção dos bioplásticos. Pelos espectros, observamos apenas um aumento das ligações de hidrogênio, o que teve relação com a resistência mecânica dos bioplásticos nas diferentes composições.

Quanto às propriedades mecânicas das amostras também foi possível evidenciar que com uma menor relação amido:glicerol houve um aumento da porcentagem de alongamento. A alteração dessa proporção acarreta características físicas e mecânicas diferentes entre os dois bioplásticos.

Para a PVA, observou-se que ambas as amostras apresentaram resultados semelhantes aos encontrados na literatura para filme a base de amido de diferentes fontes vegetais, e que entre as duas formulações estudadas neste trabalho não houveram diferenças estatisticamente significantes, sendo, portanto, as duas amostras iguais quanto as características de barreira ao vapor de água.

As análises qualitativas do teste de prateleira (shelf life) mostraram o potencial da aplicação do bioplástico na conservação do mamão (*Carica papaya*) quando comparado o grupo controle (sem bioplástico) e o grupo teste (aplicação do bioplástico por imersão). O fruto revestido por imersão no bioplástico apresentou resultados satisfatórios, retardando a deterioração visual em relação aos resultados do grupo controle.

Contudo, o presente estudo demonstrou ser possível fabricar bioplásticos com as duas composições. Elas apresentaram filmes com características particulares a cada formulação, mantendo a integridade química de todos os seus componentes e apresentando resultados satisfatórios das propriedades estudadas.

7. Referências

- ABHILASH, G.; SABHARWAL, S.; DUBEY, A.; PAUL, J.; JOHN, H.; JOSEPH, R. Preparation of Low-Protein Natural Rubber Latex: Effect of Polyethylene Glycol. *J Appl Pol Scien*. 114(2): 806-810. 2009.
- ABIA - Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação. 2017.
- ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico. 2010. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/>>. Acessado em: 10 de ago. de 2019.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Bacillus cereus* em alimentos- Determinação de contagem em placas . ABNT, 1993.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Contagem *Staphylococcus aureus* em placas. MB3464. 1991.
- ALVES, V. D. Produção e caracterização de biomateriais a partir de fibras naturais ou amidos com poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT). 186p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.
- ANDREUCCETTI, C.; CARVALHO, R. A.; GROSSO, C. R. F. Effect of hydrophobic plasticizers on functional properties of gelatin-based films. *Food Research International*, v. 42, n. 8, p. 1113–1121, 2009.
- APHA - American Public Health Association. *Compendium of methods for the microbiological examination of foods*. Washington: Public Health Association, v.4, 676p. 2001.
- ARVANITOYANNIS, I; PSOMIADOU, E; NAKAYAMA, A; AIBA, S; YAMAMOTO, N. Edible films made from gelatina, soluble starch and polyols, part 3. *Food Chemistry*, Chicago, v. 60, p. 593-604, 2007.
- ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Coberturas comestíveis protetoras em frutas: fundamentos e aplicações. *Brazilian Journal of Food Technology*, Campinas, v. 17, n. 2, p. 87-97, 2014.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for water vapor transmission of material – E96-95, Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. 1995.
- AZEREDO, H. M. C.; MATTOSO, L. H. C.; WOOD, D.; WILLIAMS, T. G.; AVENABUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *Journal of Food Science*, v. 74, n. 5, p. 31-35, 2009.

- BADER, H. G.; GÖRITZ, D. Investigations on high amylose corn starch □lms. Part 1: Wide angle X-ray scattering (WAXS). *Starch/Stärke*, Weinheim, v. 46, n. 6, p. 229-232, 1994a.
- BADER, H. G.; GÖRITZ, D.. Investigations on high amylose corn starch □lms. Part 2: Water vapor sorption. *Starch/Stärke*, Weinheim, v. 46, n. 7, p. 249-252, 1994b.
- BADER, H. G.; GÖRITZ, D.. Investigations on high amylose corn starch □lms. Part 3: Stress strain behavior. *Starch/Stärke*, Weinheim, v. 46, n. 11, p. 435-439, 1994c.
- BARROS, N. R. Estudo da incorporação e liberação de peptídeos hormonais utilizando membranas de látex natural como carregador. Repositório UNESP, 2016.
- BARROS, P.S; BLUM, R.P. Produção de etanol a partir do resíduo da batata proveniente da indústria alimentícia. Trabalho de Conclusão de Curso de graduação em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel. 2018.
- BATISTA, M.P; FERNANDES, A.S; ASCHERI, D.P.R; SOUSA, Y.S. Filmes Biodegradáveis De Amido De Lírio-Do-Brejo, Milho, Batata E Mandioca: Comparação Da Solubilidade, Permeabilidade E Testes Mecânicos. CBQ – Química e Sociedade: Motores da Sustentabilidade. 2014.
- BATISTA, P. F. *et al.* Utilização de filmes plásticos e comestíveis na conservação pós-colheita de melão amarelo. *Horticultura Brasileira*, v. 25, n. 4, p. 572-576, out./dez. 2007.
- BERTUZZI, M.A; VIDAURRE, M.; GOTTIFREDI, J.C. hysicochemical characterization of starch based films. *Journal of Food Engineering*. Essex, v. 82, p. 17-25, 2007.
- BLEINROTH, E.W. Determinação do ponto de colheita dos frutos. In BLEINROTH, E.W. Tecnologia de pós-colheita de frutas tropicais. Campinas: ITAL, 1988a. p. 1-19.
- BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova o Regulamento Técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos (Resolução - RDC no 263, de 22 de setembro de 2005). *Diário Oficial da União*. 2005.
- BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova o Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos (Resolução RDC no 17, de 17 de março de 2008). *Diário Oficial da União*. 2008.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova o regulamento técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos, seção 1 (Resolução RDC no 12, de 02 de Janeiro de 2001). Diário Oficial da União. 2001.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova os Regulamentos Técnicos sobre Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos em contato com Alimentos e seus Anexos (Resolução RDC no 56, de 16 de novembro de 2012). Diário Oficial da União. 2012.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprovar o Regulamento Técnico - Critérios Gerais e Classificação de Materiais para Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos constante do Anexo desta Resolução (Resolução RDC no 91, de 11 de maio de 2001). Diário Oficial da União. 2001.

BRUGNEROTTO J.; LIZARDI J.; GOYCOOLEA F.M.; ARGUELLES-MONAL W.; DESBRIERES J.; RINAUDO M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. Polymer, v.42, p.3569-3580, 2001.

CANELLA, K.M.N.C.; GARCIA, R.B. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – influência do método de preparação e do solvente. Química Nova, v.24, n.1, p.13-17. 2001.

CARVALHO, T. C. Secagem de polpa residual obtida na Industrialização de batata frita, 2012.

CASTRO, L.A.S. Processamento de mostras para microscopia eletrônica de varredura / Luis Antônio Suita de Castro. - Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2001. 37p. - (Embrapa Clima Temperado. Documentos, 93).

CHANG, Y. P.; KARIM, A. A.; SEOW, C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties on tapioca starch □lms. Food Hydrocolloids, Oxford, v. 20, n. 1, p.1-8, 2006.

CHANG, Y. P; CHEAH, P. B.; SEOW, C. C. Plasticizing – antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch □lms in the glassy state. Journal of Food Science, Chicago, v. 65, n. 3, p. 445-451, 2000.

CHAROENTHAI, N.; KLEINEBUDDE, P.; PUTTIPIPATKHACHORN, S. Use of chitosan-alginate as alternative pelletization aid to microcrystalline cellulose in extrusion/spheronization. Journal of Pharmaceutical Sciences, v.96, n.9, p.2469-2484. 2007.

CHEN, H. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. Journal of Dairy Science, v. 78, n. 11, p. 2563-2583, 1995.

- COFFIN, D. R.; FISHMAN, M. L. Physical and mechanical properties of highly plasticized pectin/starch films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 54, n. 9, p. 1311-1320, 1994.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Functional properties of myo-inositol protein – based biopackaging as affected by film thickness. *Journal of Food Science*, Chicago, v. 61, n. 3, p. 580- 584, 1996.
- DIAS, T.L; OLIVEIRA, T.F; CAMPOS, R.H; SOARES JÚNIOR, M.S. Utilização da polpa de batata residual em snacks como perspectiva de redução do impacto ambiental. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental - Campina Grande*, PB. v.18, n.2, p.225–230, 2014.
- ELLIS, R.P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. Starch production and industrial use (Review). *Journal of Science Food and Agriculture*, London, v.77, n. 3, p.289-311, 1998.
- EMBAVI, Produtos alimentícios. Vinagres, azeites e óleos. 15 de set. de 2019. Disponível em: <<http://embavi.com.br/>>. Acesso em: 15 de set. de 2019.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Embrapa Hortaliças: Sistema de Produção da Batata. 2015.
- ESTEVES, A.C.C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T., Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, 2004. 27: p. 798-806.
- European Bioplastics Association. 2016. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>>. Acessado em: 10 de jan. de 2019.
- ÊXODO, Científica. Reagentes e Matérias Primas. 15 de set. de 2019. Disponível em: <<http://exodocientifica.com.br/produtos/materia-prima/outros/>>. Acesso em: 15 de set. de 2019.
- FALCONE, D. M. B.; AGNELLI, J. A. M.; FARIA, L. I. L. Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. *Polímeros*, v. 17, n. 1, p. 5-9, 2007.
- FAO. Food and Agriculture Organization. 2014.
- FAO. Food and Agriculture Organization. 2016.
- FARIAS, M.G; CARVALHO, C.W.P; TAKEITI, C.Y.; ASCHERI, J.L.R. Atividade De Água, Molhabilidade E Solubilidade Em Água Em Filmes De Amido E Polpa De Acerola. *Embrapa Agroindústria Tropical*, Fortaleza, 2012.

- FDA. Food and Drugs Administration. Bacteriological Analytical Manual, 8th ed., Revision A, Appendix 3.64. 1998.
- FERNANDES, M. H. C.; GARCIA, E. E. C.; PADULA, M. Migração de componentes de embalagens plásticas para alimentos. Campinas: CETEA/ITAL, 175 p. 1987.
- FONSECA, L.M. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE BATATA (*Solanum tuberosum* L.) PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS. Programa de Pósgraduação Stricto sensu em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, Begé, 2015.
- FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. Química Nova, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.
- GALO, J. de Q. B. *et al.* Conservação pós-colheita de mamão 'Sunrise Solo' com uso de quitosana. Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal – SP, v. 36, n. 2, p. 305-312, jun. 2014.
- GARCIA, L.L. Fisiologia de pós-colheita, maturação controlada, armazenamento e transporte de mamão. SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE A CULTURA DO MAMOEIRO, 1. Jaboticabal, 1980. Anais...Piracicaba: Livroceres, 1980. p.253-260.
- GARCIA, M. A. Desarrollo de recubrimientos de matriz amilósica para vegetales. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Facultad de Ciencia Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina. 1999.
- GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of plasticized starchbased films. Starch/Stärke, Weinheim, v. 52, n. 4, p. 118-124, 2000.
- GNANASEKHARAN, V.; FLOROS, J. D.; Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 1997, 37, 519-20. 1997.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. Journal of Food Science, Chicago, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.
- GUAN, Y. L.; LIU, X. F.; ZHANG, Y. P.; YAO, K. D. Study of phase behavior on chitosan/viscose rayon blend film. Journal of Applied Polymer Science, v.67, p.1965-1972, 1998.
- GUILBERT S.; GONTARD, N. Agro-polymers for edible and biodegradable films: review of agricultural polymeric material, physical and mechanical characteristics.

- Chapter 4.16, In: HAN, J. H. (ed). Innovations in food packaging. Elsevier Academic, p. 263-276, 2005.
- GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L. G. M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *LWT-Food Science and Technology*, v. 29, p.10-17, 1996.
- GUSTAVSSON J.; CEDERBERG C.; SONESSON U.; VAN OTTERDIJK R. A. M. (eds). Global food losses and food waste: Extent, causes and prevention. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome, 2011.
- HENRIQUE, C.M; CEREDA, M.P; SARMENTO, S.B.S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 28(1): 231-240. 2008.
- HOORNWEG D.; BHADA-TATA P. What A Waste A Global Review of Solid Waste Management. Urban Development & Local Government Unit World Bank. 2012.
- IGARASHI, Maria Crystina. Incorporação de antimicrobianos naturais em filme biodegradável à base de alginato para o controle de *Listeria monocytogenes* em embutido cárneo fatiado. 2015. Tese (Doutorado em Bromatologia) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- IRISSIN-MANGATA, J.; BAUDUIN, G.; BOUTEVIN, B.; GONTARD, N. New plasticizers for wheat gluten films. *European Polymer Journal*, v. 37, n. 8, p. 1533-1541, 2001.
- ISO - International Standards Organization, ISO 6887-1:1999.
- ISO - International Standards Organization, ISO 8261:2001.
- JORGE, N. Embalagens para alimentos. *Cultura Acadêmica*. Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, p.194. 2013.
- JORGE, P. C. S. Avaliação de maçã 'Royal Gala' revestida com filme de quitosana durante o período de pós-colheita. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- KROCHTA, J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology*, v.51, n.2, p.60-74, 1997.
- LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect off plasticizer on mechanical and barrier properties of rice starch film. *Starch/Starke*, Weinheim, v.56, p. 348-356, 2002.
- LERMEN, F. H.; COELHO, T. M.; ASSAD FILHO, N. Conservação da laranja na aplicação de amido modificado hidrofóbico. *Revista Verde*, Mossoró – RN, v. 7, n. 4, p. 39-44, out./dez. 2012.

- LIMA, J. S. S. Desenvolvimento de revestimento à base de concentrado proteico de soro de leite e óleo essencial de erva doce e sua eficiência na vida pós-colheita de mamão "Golden". 2015. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2015.
- LIU, Z. Edible films and coatings from starches. In: HAN, J. H. (Ed.). Innovations in food packagings, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, p. 318-336. 2005.
- LOURDIN, D.; DELLA VALLE, G.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. Carbohydrate Polymers, Barking, v. 27, n. 2, p. 261-270, 1995.
- MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of yam starch films. Carbohydrate Polymers, Barking, v. 50, n. 2, p. 379-386, 2002.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. Carbohydrate Polymers, v.56, p.129-135, 2004.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. Semina: Ciências Agrárias, 31, 137–156, 2010.
- MARTELLI, M. R.; BARROS, T. T.; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; ASSIS, O. B.G. Effect of chitosan nanoparticles and pectin content on mechanical properties and water vapor permeability of banana puree films. Journal of Food Science, v. 78, n. 1, p. 98-104, 2013.
- MATTA JUNIOR, M.D.; SARMENTO, S.B.S.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; ZOCCHI, S.S. Propriedades de barreira e solubilidade de filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol. Revista Polímeros, v.21, n.1, p.67-72, 2011.
- MAYER, F. Potato pulp: properties, physical modification and applications. Polymer Degradation and Stability, Essex, v. 59, n. 1-3, p. 231-235, 1998.
- MAYER, F.; HILLEBRANDT, J. O. Potato pulp: microbiological characterization, physical modification, and application of this agricultural waste product. Applied Microbiology and Biotechnology, Berlin, v. 48, p. 435-440, 1997.
- MCHUGH, T. H.; HUXSOLL, C. C.; KROCHTA, J. M. Permeability properties of fruit puree edible films. Journal of Food Science, v. 61, n. 1, p. 88–91, 1996.

- McHUGH, T. H; KROCHTA, J. M. Sorbitol- vs glycerol – plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994.
- MMA. Conferência das Nações Unidas sobre Meio-Ambiente e Desenvolvimento. Capítulo 21. Ministério do Meio Ambiente, 1992.
- MOTTRAM, D. S.; *Int. J. Food Sci. Technol.* 1998, 33, 1998.
- MÜLLER; 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, n. 1, p. 82-87, 2008.
- NING, W. ; JIUGAO, Y.; XIAOFEI, M.; YING, W. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. *Carbohydrate Polymers*, v.67, p.446-453, 2007.
- NISPEROS-CARRIEDO, M. O. Edible coatings and films based on polysaccharides. In: KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. O. (Ed.). *Edible coatings and films to improve food quality*. Lancaster, PA (USA): Technomic Publishing Co., p. 305-330. 1994.
- NISPEROS-CARRIEDO, M. O.; BALDWIN, E. A. Edible coatings for whole and minimally processed fruits and vegetables. *Food Australia*, North Sydney, v. 48, n. 1, p. 27-31, 1996.
- OLIVEIRA, M. A.; CEREDA, M. P. Pós-colheita de pêssegos (*Prunus pérsica* L. Bastsch) revestidos com filmes à base de amido como alternativa à cera comercial. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 23, p. 28-33, 2003.
- PAIXÃO, J. F., 2012. Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais. Relatório de Pesquisa. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA 2012.
- PARENTE, I.P, *et al.* Características nutricionais e utilização do resíduo de batata-doce em dietas de frangos de crescimento lento. *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal*, Vol. 15, No 2. 2014.
- PELISSARI F.M. Produção E Caracterização De Filmes De Amido De Mandioca, Quitosana E Glicerol Com Incorporação De Óleo Essencial De Orégano. Dissertação de Mestrado em Ciência de Alimentos, do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina. 2009.
- PELIZER, L. H.; PONTINERI, M. H.; MORAES, I. O. Utilização de resíduos agroindustriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do

impacto ambiental. *Journal of Technology Management and Innovation*, Santiago, v. 2, n. 1, p. 118-127, 2007.

PINELI, L. L. O.; MORETTI, C. L.; ALMEIDA, G. C.; SANTOS, J. Z.; ONUKI, A. C. A.; NASCIMENTO, A. B. G. Caracterização química e física de batatas ágata e monalisa minimamente processadas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 26, n. 1. p. 127-134, 2006.

PRADA OSPINA R., OCAMPO P.C. The production of residual starch derived from potato peel as a complement to the industrial process. *Revista Espacios*. v. 39. n.37. p.21. 2018.

REIS, L.C.B; BARCELLOS, A.D; MACHADO, B.S; DRUZIAN, J.I. FILME BIODEGRADÁVEL INCORPORADO COM GLICEROL E ADITIVOS NATURAIS. *Cadernos de Prospecção* 2011. vol.4, n.4, p.23-32. 2011.

RIGO, L. N. Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis. 2006. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2006.

SAKANAKA, L. S. Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA). Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. 1ª ed. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SARTORI, C.; FINCH, D.S.; RALPH, B. E GILDING, K. Determination of the cation content of alginate thin films by Fti.r. spectroscopy. *Polymer*, v.38, n.1, p.43-51, 1997.

SCANAVACA Jr., L.; FONSECA, N.; PEREIRA, M. E. C. Uso de fécula de mandioca na póscolheita de manga ‘surpresa’. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Jaboticabal, v. 29, n. 1, p. 67-71, 2007.

SHEN, X. L. *et al.* Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. *Food Hydrocolloids*, 24, 285–290, 2010.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. *Semina Ciências Agrárias*, Londrina, v. 28, n. 1, p. 79 – 88, 2007.

- SILVA, E. M. Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- SILVA, J.S. *et al.* Utilização de batata inglesa na dieta de ruminantes. PUBVET, Londrina, V. 7, N. 7, Ed. 230, Art. 1523, Abril, 2013.
- SILVA, N. *et al.* Manual de Métodos de Análises Microbiológicas de Alimentos. 3ªed. São Paulo: Livraria Vilela, 119 e 120 p. 2007.
- SILVA, P.L; GOMES, A.M.M; RICARDO, N.M.P.S; MACHADO, T.F. Elaboração e caracterização de blendas de amido fosforilado com quitosana e PVA. Quim. Nova, Vol. 39, No. 4, 450-455, 2016.
- SKURTYYS, O.; ACEVEDO, C. A.; PEDRESCHI, F.; ENRIONE, J.; OSORIO F.; AGUILERA, J. M. Food hydrocolloid edible films and coatings. In: CLARENCE, S. H. (Eds.), Food hydrocolloids: Characteristics, roperties and structures. Nova Science, 2009.
- SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A.A. Chitosan–sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes. European Polymer Journal, v. 41, p.1859-1866, 2005., 2001.
- SOBRAL, P. J. A. In□uência da espessura de bio□lmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 35, n. 6, p. 1-14, 2000.
- SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; HUBINGER, M. D.; ROQUES, M. A. Mechanical water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. Food Hydrocolloids, v.15, n.6, p.423-432, 2001.
- SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. Química Orgânica, volume 1. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001.
- SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V., Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. Trends in Food Science & Technology, 2007. 18(2): p. 84-95.
- SOUZA, R. C. R; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Paulo, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.
- SOUZA, R.S. Efeitos da aplicação de silício sobre a qualidade pós-colheita do repolho (*Brassica oleracea* var. *Capitata* L.) durante o armazenamento. 2014. 34 p.

Monografia (Graduação em Agronomia) - Universidade de Brasília - UnB, Brasília, 2014.

STREIT, N. M.; CANTERLE, L. P.; CANTO, M. W.; HECKTHEUER, L. H. H. As clorofilas. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 35, n. 3, p. 748-755, 2005.

SYNTH. Farmoquímicos, reagentes analíticos, equipamentos e acessórios para laboratórios. 15 de set. de 2019. Disponível em: <<https://www.labsynth.com.br/>>. Acesso em: 15 de set. de 2019.

TAJLA, R. A.; HELÉN, H.; ROOS, Y. H.; JOUPPILA, K. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 67, n. 3, p. 288-295, 2007.

TEIXEIRA, E.D.M.; OLIVEIRA, C.R.; MATTOSO, L.H.C., Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. *Polímeros*, 2010. 20(4): p. 264-268.

VALÉRIO, D. B. Avaliação de diferentes formas de acondicionamento na qualidade póscolheita de mamão papaia (*Carica papaya* L.). 2017. 31p. Monografia (Graduação em Agronomia) – Universidade de Brasília – UnB, Brasília, 2017.

VAN SOEST, J. J. G; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. *Trends in Biotechnology*, Kidlington Oxford, v. 15, n. 6, p. 208- 213, 1997.

VICENTINI, N. M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. 198p. Tese de Doutorado (Doutorado em Agronomia). Universidade Estadual Paulista, São Paulo. 2003.

WANG, R.; WANG, Y.; MA, G.; HE, Y.; ZHAO, Y. Efficiency of porous burnt-coke carrier on treatment of potato starch wastewater with an anaerobic–aerobic bioreactor. *Chemical Engineering Journal*, Lausanne, v. 148, p. 35-40, 2009.

WU F.C., Lee H.D., MACHADO R.B., DALMÁS S., COY C.S.R., GÓES J.R.N., FAGUNDES J.J. Apresentação do teste energia total de ruptura para avaliação de material biológico com propriedade viscoelástico não-linear. *Acta Cir Bras* [serial online] 2004 Nov-Dez;19(6). 2004.

WURZBURG, O. B. Cross – linking starches. In: WURZBURG, O. B. Modified starches: properties and uses. Boca Raton: CRC Press, p. 41-53. 1986.

YAMASHITA, F., NAKAGAWA, A., VEIGA, G. F., MALI, S., GROSSMANN, M. V. E. Embalagem ativa para frutos de acerola. *Brazilian Journal of Food Technology (ITAL)*, Campinas, v. 9, n. 4, p. 95-100, 2006.

YAMASHITA, F., NAKAGAWA, A., VEIGA, G. F., MALI, S., GROSSMANN, M. V. E. Filmes biodegradáveis para aplicação em frutas e hortaliças minimamente processadas. *Brazilian Journal of Food Technology (ITAL)*, Campinas, v. 8, n. 3, p. 335-343, 2005.

YOUNG, H. Fractionation of starch. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. (Ed.). *Starch chemistry and technology*. 2.ed. Orlando,USA: Academic Press, p. 249-283. 1984.

ZOBEL, W. Potato starch. In: WHISTLER R. L. *Methods in carbohydrate chemistry*. New York, USA: Academic Press, v. 4. 1964.