

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES DE AMIDO
INCORPORADOS COM CERA DE ABELHA POR
CASTING CONTÍNUO**

Bruno Ribeiro Luchesi

São Carlos - SP

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE FILMES DE AMIDO
INCORPORADOS COM CERA DE ABELHA POR
CASTING CONTÍNUO

Bruno Ribeiro Luchesi

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. José Manoel Marconcini

Coorientador: Prof. Dr. Francys Kley Vieira Moreira

Agência Financiadora: CNPq – processo nº 169720/2017-9

São Carlos - SP

2019

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação aos meus pais, Conceição e Jaime, e à minha avó Maria Aparecida, que não mediram esforços para me educar nos caminhos corretos desta vida.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2017).

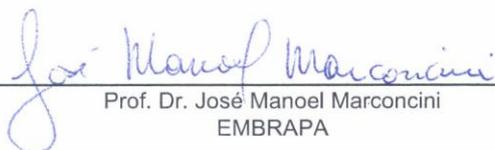


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Bruno Ribeiro Luchesi, realizada em 09/08/2019:


Prof. Dr. José Manoel Marconcini
EMBRAPA


Profa. Dra. Adriana de Campos Pastre
UFSCar


Profa. Dra. Ana Silvia Prata
UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, o engenheiro maior que nos deu inteligência e sensibilidade para desvendar as equações e os princípios que usou na criação do Universo.

Aos meus pais, Conceição e Jaime, e à minha avó Maria Aparecida por me tornar o homem que sou hoje.

Aos meus orientadores José Manoel Marconcini e Francys Kley Vieira Moreira pela paciência em ensinar, pela ajuda nas análises e pelo direcionamento do trabalho ao sucesso.

Aos colegas e amigos Ana Paula Dantas, Rafael Marques, Rafael Lazarini, Marina Azeredo, Gabriel Lopes, Fábio Corrêa e Lívia Corrêa pelas conversas, risadas, estudos e apoio à pesquisa nestes dois anos de mestrado.

À Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) Instrumentação pelo apoio financeiro e pela infraestrutura para realização das análises.

Aos técnicos administrativos da Embrapa Instrumentação Alice Raabe, Adriana Thomazi, Silviane Hubinger e Viviane Soares pelo apoio técnico à realização deste trabalho.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pela infraestrutura para realização das análises.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela excelência de ensino e de pesquisa a mim oferecida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos – processo nº 169720/2017-9.

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

RESUMO

Filmes de amido surgem como uma alternativa aos problemáticos filmes plásticos não-biodegradáveis; no entanto, possuem baixa resistência à água e carecem da adição de um componente hidrofóbico para serem substitutos viáveis aos filmes não-biodegradáveis. A cera de abelha é uma substância biodegradável e hidrofóbica, composta majoritariamente por ésteres, hidrocarbonetos e ácidos graxos. Neste contexto, os objetivos deste trabalho foram reduzir a interação de filmes de amido de milho com água através da incorporação de diferentes teores de cera de abelha e avaliar as propriedades de hidrofobicidade superficial e de permeação a vapor d'água destes filmes. Os filmes foram produzidos via *casting* contínuo, de forma a estabelecer um cenário pré-piloto de processamento. A aplicação do *casting* contínuo para a obtenção dos filmes de amido/cera de abelha resultou numa produtividade, pelo menos, 50 vezes maior em relação ao *casting* de bancada convencional reportado na literatura. Imagens de microscopias ótica e eletrônica de varredura mostraram a imiscibilidade dos domínios de cera de abelha na matriz de amido, suficiente para alterar a interação da luz com os filmes, reduzindo sua transparência e claridade e aumentando sua opacidade. Além disso, estes domínios induziram a cristalização da matriz de amido mesmo com a redução da cristalinidade da cera nos domínios. A interação entre a cera e o amido, sugerida por ATR-FTIR, influenciou diretamente as propriedades dos filmes. A resistência à tração foi reduzida em 39%, os alongamentos máximo e na ruptura foram reduzidos em 60% e 58%, respectivamente, enquanto o módulo elástico aumentou em 327% com o teor de cera. Por fim, a adição de teores crescentes de cera de abelha aumentou em 100% a hidrofobicidade superficial e reduziu em 200% a permeabilidade a vapor d'água dos filmes, alcançando o objetivo de torná-los menos susceptíveis ao efeito da umidade.

Palavras-chave: amido de milho; cera de abelha; hidrofobicidade; *casting* contínuo.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF STARCH FILMS INCORPORATED WITH BEE WAX BY CONTINUOUS CASTING

Starch films appear as an alternative to problematic non-biodegradable plastic films; however, they have low water resistance and require the addition of a hydrophobic component to be viable substitutes for non-biodegradable films. Beeswax is a biodegradable and hydrophobic substance, mostly composed of esters, hydrocarbons and fatty acids. In this context, the objectives of this work were to reduce the interaction of corn starch films with water through the incorporation of different levels of beeswax and evaluate the surface hydrophobicity and the water vapor permeation properties of these films. The films were obtained via continuous casting to establish a pre-pilot processing scenario. The application of continuous casting to obtain the starch/beeswax films resulted in a productivity, at least, 50 times greater compared to the conventional bench casting reported in the literature. Advanced scanning electron microscopy images showed the immiscibility of the beeswax domains and the starch matrix, sufficient to alter the interaction of light with the films, reducing their transparency and clarity and increasing their opacity. In addition, these domains induced the starch matrix to crystallize even with the reduced crystallinity of the wax in the domains. The interaction between the wax and the starch, suggested by ATR-FTIR, directly influenced the properties of the films. The tensile strength was reduced by 39%, the maximum and at break elongation were reduced by 60% and 58%, respectively, while the elastic modulus increased by 327% with the wax content. Finally, the addition of increasing levels of beeswax increased surface hydrophobicity by 100% and reduced the water vapor permeability of the films by 200%, reaching the goal of making them less susceptible to the effect of moisture.

Keywords: corn starch; beeswax; hydrophobicity; continuous casting.

PUBLICAÇÕES

LUCHESI, B.R.; MOREIRA, F.K.V.; MARCONCINI, J.M. Desenvolvimento de filmes de amido incorporados com cera de abelha por *casting* contínuo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. **Anais** ... Bento Gonçalves – RS. Outubro, 2019.

LUCHESI, B.R.; MOREIRA, F.K.V.; MARCONCINI, J.M. Reologia de géis de amido de milho incorporados com cera de abelha. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA. **Anais** ... São Carlos – SP. Dezembro, 2019.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
ÍNDICE DE SÍMBOLOS	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Amido	3
2.1.1 Estrutura	3
2.1.2 Gelatinização/plasticização	5
2.1.3 Retrogradação	7
2.2 Cera de abelha	8
2.3 Ângulo de contato/molhabilidade	10
2.4 Permeação	13
2.5 <i>Casting</i> contínuo	14
2.6 Revisão bibliográfica	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 Materiais	21
3.2 Métodos	21
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5 CONCLUSÕES	63
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Representação das cadeias de amilose, à esquerda, e amilopectina, à direita (adaptado de Franssen et al, 2013)	3
Figura 2.2 – Representação dos grânulos de amido em 04 níveis: (a) anéis concêntricos; (b) alternância entre regiões semicristalinas e amorfas; (c) esquema “cacho de uvas” para a amilopectina e; (d) ramificação das duplas hélices em cadeias lineares simples (Pérez & Bertoft, 2010)	4
Figura 2.3 – Representações: (a) dupla hélice das cadeias de amido encontradas nos tipos A e B, obtida pela associação de duas cadeias simples, (b) estrutura monoclínica do tipo A, com 08 moléculas de água (esferas escuras) por célula unitária e; (c) estrutura hexagonal do tipo B, com 36 moléculas de água por célula unitária. As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio (BeMiller & Whistler, 2009)	5
Figura 2.4 – Estruturas moleculares para glicerol (à esquerda) e sorbitol (à direita) (adaptado de Mathew & Dufresne, 2002)	7
Figura 2.5 – Ácido 15-hidroxi-hexapropanóico, um dos componentes da cera de abelha (Tulloch, 1980)	9
Figura 2.6 – Exemplo de estrutura de um diéster encontrado na cera de abelha, com $x = 14$, $y = 13$ e $z = 22-30$ (adaptado de Tulloch, 1980)	9
Figura 2.7 – Líquido sobre a superfície ideal de um sólido e equação de Young para o ângulo de contato. Na equação, SG = interface sólido-vapor, SL = interface sólido-líquido e LG = interface líquido-vapor (adaptado de Hebbar, Isloor & Ismail, 2017)	11

Figura 2.8 – Esboço do modelo de difusão configuracional	14
Figura 3.1 – Fluxograma com a metodologia para obtenção dos filmes de amido de milho com e sem a incorporação de cera de abelha	22
Figura 3.2 – Perfil de um equipamento para <i>casting</i> contínuo: (1) faca, (2) infravermelho, (3) painel de controle, (4) estufa 1 (E01), (5) estufa 2 (E02) e (6) embobinador do filme seco (adaptado do encarte do equipamento fornecido pela Mathis)	24
Figura 3.3 – Esquema do processo de <i>casting</i> contínuo	25
Figura 4.1 – Curvas de viscosidade aparente <i>versus</i> temperatura para as soluções de amido de milho com e sem a incorporação de cera de abelha ...	34
Figura 4.2 – Etapas do <i>casting</i> contínuo: (a) visão geral do equipamento KTF-S-B, (b) formação da lâmina úmida e pré-secagem no infravermelho, (c) saída da primeira estufa (E1) e (d) obtenção do filme seco após a segunda estufa (E2)	35
Figura 4.3 – Curvas DSC representativas do comportamento das soluções filmogênicas de amido de milho puro e incorporadas com cera de abelha e da própria cera de abelha durante o ciclo térmico do <i>casting</i> contínuo. IV: infravermelho; Z1 – Z4: 1 ^a , 2 ^a , 3 ^a e 4 ^a zonas do <i>casting</i> contínuo, respectivamente	38
Figura 4.4 – Curvas DSC de (a) aquecimento e (b) resfriamento para a cera de abelha isoladamente	39
Figura 4.5 – Espectros de FTIR-ATR da cera de abelha e dos filmes de amido com e sem a incorporação de cera de abelha	41

- Figura 4.6 – Detalhe da banda em 2850 cm^{-1} , mostrando o aumento da intensidade com o aumento do teor de cera de abelha nos filmes 41
- Figura 4.7 – Detalhe da banda em 1730 cm^{-1} , mostrando a redução da intensidade com o aumento do teor de cera de abelha nos filmes 42
- Figura 4.8 – Detalhe da banda em 3300 cm^{-1} , mostrando a redução da intensidade com o aumento do teor de cera de abelha nos filmes 42
- Figura 4.9 – Microscopia ótica dos filmes (a) amido de milho puro (AM), (b) 10/3C, (c) 10/4C, (d) 10/5C, (e) 10/6C e (f) 10/7C. Aumento de 4x 44
- Figura 4.10 – Micrografia da fratura criogênica dos filmes (a) de amido puro (AM), (b) 10/3C, (c) 10/4C, (d) 10/5C, (e) 10/6C e (f) 10/7C 45
- Figura 4.11 – Difratoograma para os filmes de amido de milho puro (AM) e para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) 48
- Figura 4.12 – Difratoograma para a cera de abelha 48
- Figura 4.13 – Resultados de tensão máxima dos filmes de amido puro (AM) e dos filmes incorporados com cera de abelha (10/3C – 10/7C). Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância 52
- Figura 4.14 – Resultados de alongação máxima dos filmes de amido puro (AM) e dos filmes incorporados com cera de abelha (10/3C – 10/7C). Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância 52
- Figura 4.15 – Resultados de alongação na ruptura dos filmes de amido puro (AM) e dos filmes incorporados com cera de abelha (10/3C – 10/7C). Letras

diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância 53

Figura 4.16 – Resultados de módulo elástico dos filmes de amido puro (AM) e dos filmes incorporados com cera de abelha (10/3C – 10/7C). Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância 53

Figura 4.17 – Tendências de redução no ângulo de contato com o tempo para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para própria a cera utilizando água deionizada 55

Figura 4.18 – Tendências de redução no ângulo de contato com o tempo para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para própria a cera utilizando álcool etílico 56

Figura 4.19 – Tendências de redução no ângulo de contato com o tempo para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para própria a cera utilizando ácido oleico 56

Figura 4.20 – Representação do caminho das moléculas de vapor no interior dos filmes (a) AM, (b) 10/3C e (c) 10/7C 62

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Componentes da cera de abelha (Tulloch, 1972)	9
Tabela 3.1 – Frações volumétricas dos componentes dos filmes e da própria cera de abelha. *Valores dados em relação à massa seca de amido de milho. ** Valores calculados dividindo a massa de cera na formulação pela massa total dos componentes do filme	25
Tabela 4.1 – Produtividade para as técnicas de <i>casting</i> contínuo e convencional na obtenção de filmes de amido	35
Tabela 4.2 – Teores de umidade (% m/m) para a cera de abelha e os filmes de amido de milho incorporados com frações volumétricas (ϕ_{CERA}) crescentes de cera. Letras iguais mostram resultados estatisticamente sem diferença significativa de acordo com a análise de variância	39
Tabela 4.3 – Valores de luminosidade (L), dos parâmetros a^* e b^* e de intensidade de cor (I_{COR}) para os filmes de amido incorporados ou não com cera de abelha. Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância	46
Tabela 4.4 – Valores de transmitância, opacidade e claridade dos filmes de amido puro (AM), dos filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e da própria cera. Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância	47
Tabela 4.5 – Valores de cristalinidade medida e calculada para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para a própria cera de abelha	49

Tabela 4.6 – Valores de densidade dos filmes de amido de milho puro (AM) e com cera de abelha (10/3C – 10/7C). Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância 50

Tabela 4.7 – Valores de ângulo de contato (em °) para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para própria a cera utilizando três solventes. Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância 54

Tabela 4.8 – Equações das tendências de redução no ângulo de contato com o tempo para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para própria a cera utilizando água deionizada e álcool etílico 57

Tabela 4.9 – Equações das tendências de redução no ângulo de contato com o tempo para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para própria a cera utilizando ácido oleico 57

Tabela 4.10 – Tensões interfaciais para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para própria a cera utilizando água deionizada, álcool etílico e ácido oleico. γ_{LG} = tensão interfacial líquido-vapor; γ_{SG} = tensão interfacial sólido-vapor; γ_{SL} = tensão interfacial sólido-líquido. *valores em $mN m^{-1}$ 58

Tabela 4.11 – Trabalho de adesão do sistema para a água deionizada, álcool etílico e ácido oleico em $t = 0 s$ e $t = 60 s$ 59

Tabela 4.12 – Valores de velocidade de avanço da interface líquido-vapor sobre a interface sólido vapor para água deionizada, álcool etílico e ácido oleico sobre os filmes de amido de milho puro (AM), sobre os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e da própria cera. Letras diferentes mostram

resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância 60

Tabela 4.13 –Valores de capilaridade da interface líquido-vapor sobre a interface sólido vapor para água deionizada, álcool etílico e ácido oleico sobre os filmes de amido de milho puro (AM), sobre os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e da própria cera. Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância 60

Tabela 4.14 – Valores de permeação a vapor d'água dos filmes de amido de milho puro (AM), dos filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e da própria cera. Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância 62

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

- 10/3C - 10 partes de amido de milho para 3 partes de cera de abelha
10/4C - 10 partes de amido de milho para 4 partes de cera de abelha
10/5C - 10 partes de amido de milho para 5 partes de cera de abelha
10/6C - 10 partes de amido de milho para 6 partes de cera de abelha
10/7C - 10 partes de amido de milho para 7 partes de cera de abelha
10/XC - 10 partes de amido de milho para X partes de cera de abelha
 2θ - ângulo de difração de Bragg
A - área do filme disponível para a permeação
 a^* - parâmetro de cor (valores positivos: vermelho; valores negativos: verde)
AC - ângulo de contato
AM - filme de amido de milho puro
ASTM - American Society for Testing and Materials
ATR - reflectância total atenuada
 b^* - parâmetro de cor (valores positivos: amarelo; valores negativos: azul)
Ca - capilaridade de um líquido em uma superfície
DRX - difração de raios-X
e - espessura do filme
E01 - estufa 1
E02 - estufa 2
FTIR - infravermelho com transformada de Fourier
 h_{faca} - altura da lâmina úmida no processo de *casting* contínuo
IR - infravermelho
k - constante de Boltzmann
L - luminosidade
m/m - relação mássica
MEV - microscopia eletrônica de varredura
p - pressão parcial de vapor
R1 - umidade relativa dentro do recipiente
R2 - umidade relativa no ambiente
 S_{par} - pressão parcial do vapor d'água em 32°C

U - velocidade de avanço da interface líquido-vapor sobre a interface sólido-vapor.

V/V - relação volumétrica

WVP - permeabilidade ao vapor d'água

WVT - taxa de transmissão de vapor d'água

X_c - índice de cristalinidade

α - coeficiente linear de expansão térmica

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$ - inclinação do gráfico de perda de massa por tempo

γ_{LV} - tensão interfacial líquido-vapor

γ_{SL} - tensão interfacial sólido-líquido

γ_{SV} - tensão interfacial sólido-vapor

η - viscosidade aparente de um líquido

ρ - densidade em g cm⁻³

φ - fração volumétrica

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, é crescente a preocupação sobre o descarte de materiais não biodegradáveis amplamente utilizados pela população em geral. Filmes obtidos a partir de fontes não-renováveis, tais como aqueles produzidos com polipropileno e polietileno, são muito utilizados pela indústria em diversas aplicações, principalmente em embalagens para alimentos. Tais polímeros não são biodegradáveis e demandam décadas para serem degradados e/ou absorvidos pelo meio ambiente, isto quando seu ciclo de vida o permite. Portanto, apesar de muito comuns, estes polímeros tornam-se prejudiciais ao meio ambiente quando descartados indevidamente, contaminando solos e águas e, ainda que indiretamente, atingindo a sociedade como um todo [1].

O desenvolvimento de produtos biodegradáveis, em especial para embalagens, vem ganhando grande atenção em todo o mundo [2, 3, 4]. Uma vertente de desenvolvimento de filmes biodegradáveis para embalagens utiliza amido como matéria-prima [5, 6, 7, 8]. Porém, de forma geral, filmes de amido são frágeis, fato que dificulta sua aplicação direta como embalagem. Para sobrepor este fato, é comum a plasticização do amido com plastificantes, tais como glicerol e sorbitol. Estes plastificantes são moléculas de baixa massa molar que diminuem as interações moleculares entre as cadeias de amido e facilitam seu processamento, além de permitir um melhor balanço das propriedades mecânicas dos filmes obtidos. Em contrapartida, plastificantes como os acima citados aumentam a já elevada hidrofiliabilidade dos filmes de amido [9, 10]. Portanto, é necessária a incorporação de componentes hidrofóbicos aos filmes para torná-los menos susceptíveis ao efeito da umidade [11, 12, 13, 14, 15].

Um aspecto importante de filmes de amido modificados por componentes hidrofóbicos é interação entre a matriz e este componente adicionado quando estes materiais são produzidos por métodos escalonáveis. Para se avaliar este aspecto, a presente dissertação de mestrado propôs o desenvolvimento de

filmes de amido de milho incorporados com cera de abelha a partir da técnica de *casting* contínuo para produção escalonada desses materiais. Os filmes foram caracterizados a fim de se determinar como a interação entre o amido e a cera de abelha ocorre, bem como a influência do teor de cera nas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água dos filmes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Amido

2.1.1 Estrutura

O amido é a principal forma de armazenamento de energia nas plantas [16, 17]. É constituído por duas macromoléculas: amilose e amilopectina, como mostrado na figura 2.1. A amilose, o componente geralmente em menor quantidade, é formada quase linearmente por unidades de D-glucose conectadas por ligações α -(1 \rightarrow 4), com massa molar de 10^5 - 10^6 g mol⁻¹. Apresenta conformação helicoidal simples ou dupla, com seis unidades glicosídicas a cada rotação. Amilopectina é o componente macromolecular ramificado do amido, apresentando, além das ligações α -(1 \rightarrow 4) na cadeia principal, ligações α -(1 \rightarrow 6) como ponto de ramificação a cada 22-70 unidades glicosídicas; é um dos maiores polímeros naturais existentes, com uma massa molar entre 10^7 e 10^9 g mol⁻¹. A proporção entre os dois componentes depende da fonte botânica e afeta diretamente as propriedades do amido e, como consequência, de seus filmes [18, 19].

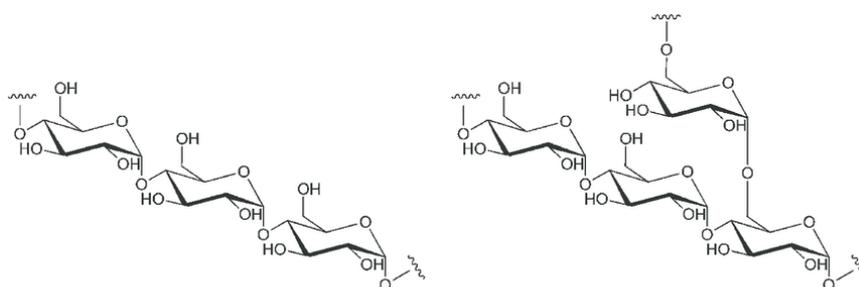


Figura 2.1 – Representação das cadeias de amilose, à esquerda, e amilopectina, à direita (adaptado de Franssen e colaboradores [20]).

O amido nativo apresenta morfologia de grânulos semicristalinos de tamanhos variados, novamente segundo a fonte botânica analisada (figura 2.2). Em geral, a macromolécula pouco ramificada da amilose e os pontos de ramificação nas cadeias de amilopectina formam os domínios amorfos dos grânulos. As duplas hélices de amilopectina formam os domínios cristalinos do amido, segundo um padrão radial a longo alcance. Além disso, entre estas cadeias pode haver algumas cadeias de amilose, tornando-a também parte integrante da região cristalina. Dessa forma, o grânulo de amido, que cresce radialmente a partir de seu centro (hilum, conforme mostrado na figura 2.2), quando visto sob luz polarizada, apresenta círculos concêntricos, conhecidos como anéis de crescimento. Estes anéis resultam da alternância de regiões amorfas e cristalinas e possuem entre 100 nm e 400 nm de espessura [21].

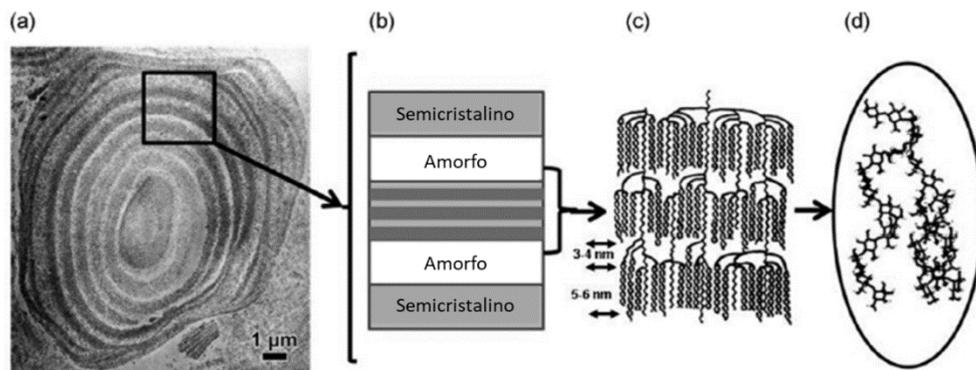


Figura 2.2 – Representação dos grânulos de amido em 04 níveis: (a) anéis concêntricos; (b) alternância entre regiões semicristalinas e amorfas; (c) esquema “cacho de uvas” para a amilopectina e; (d) ramificação das duplas hélices em cadeias lineares simples (adaptado de Pérez & Bertoft [22]).

De acordo com a fonte botânica, a região cristalina do amido adquire diferentes polimorfos: A, B e C. O tipo A (Figura 2.3b) é encontrado em amidos de cereais e possui célula unitária monoclinica (parâmetros de rede: $a = 2,124$ nm, $b = 1,172$ nm, $c = 1,069$ nm e $\gamma = 123,5^\circ$) com oito moléculas de água por

célula. O tipo B (Figura 2.3c) é encontrado em amidos de tubérculos e em amidos com altos teores de amilose. Possui célula unitária hexagonal (parâmetros de rede: $a = b = 1,85$ nm, $c = 1,04$ nm e $\gamma = 120^\circ$) com 36 moléculas de água por célula. O tipo C é uma mistura dos polimorfos [22, 23].

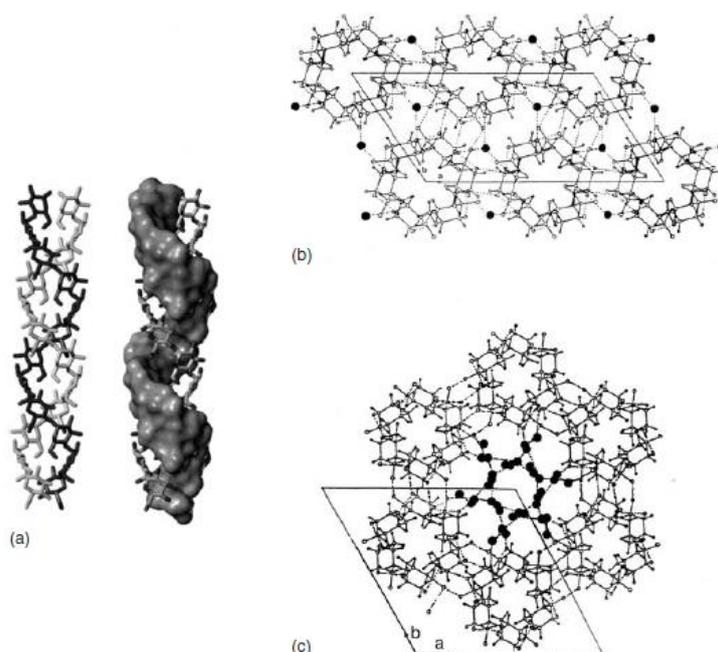


Figura 2.3 – Representações: (a) dupla hélice das cadeias de amido encontradas nos tipos A e B, obtida pela associação de duas cadeias simples, (b) estrutura monoclinica do tipo A, com 08 moléculas de água (esferas escuras) por célula unitária e; (c) estrutura hexagonal do tipo B, com 36 moléculas de água por célula unitária. As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio (BeMiller & Whistler [21]).

2.1.2 Gelatinização/plasticização

A gelatinização é definida como o processo de desestruturação do arranjo semicristalino dos grânulos de amido pela ação de água e temperatura, com ou

sem pressão e cisalhamento. Dependendo do teor de água, a cinética de gelatinização é distinta [24]. Para baixos teores de água (abaixo de 30%, m/m), a desestruturação dos grânulos se dá diretamente por fusão da região cristalina do grânulo induzida pela água, plasticizantes e intensas forças de cisalhamento, resultando em uma matriz amorfa e contínua denominada como amido termoplástico (TPS); para altos teores (acima de 60%, m/m), a desestruturação se dá em dois passos: primeiro, há a absorção de água e consequente inchaço da região amorfa, o que desestabiliza a região cristalina, desfazendo-a (segundo passo), resultando em géis e soluções. Em teores intermediários de água, o comportamento de desestruturação dos grânulos é um misto entre esses dois extremos [25].

A maior parte das aplicações do amido como filme biodegradável exige que haja a desestruturação de seus grânulos, tal como descrito acima. No entanto, estes filmes são frágeis e hidrofílicos, refletindo em baixa resistência mecânica que é dependente da umidade, e alta permeação a vapor d'água [18, 26]. Portanto, a adição de plastificantes (água ou polióis) torna-se necessária.

As moléculas de água separam as cadeias de amilose e amilopectina ao interagir com seus grupos hidroxila através de ligações de hidrogênio [27], tornando o filme de amido menos cristalino e, portanto, mais flexível [5, 28, 29]. A adição de polióis não voláteis, tais como glicerol e sorbitol, colabora para a plastificação do amido. Polióis são moléculas pequenas com ação semelhante à água: seus grupos hidroxila interagem com os grupos hidroxila das macromoléculas de amido através de ligações de hidrogênio, diminuindo a interação entre estas cadeias. O efeito da adição de glicerol ao amido é diferente daquele visto quando sorbitol é adicionado, uma vez que há diferenças moleculares entre esses compostos, conforme mostrado na figura 2.4. O glicerol é composto por três grupos hidroxila e possui massa molecular de 92 g mol^{-1} , enquanto o sorbitol é composto por seis grupos hidroxila e possui massa molecular de 182 g mol^{-1} [30, 31]. Logo, o número de ligações de hidrogênio que ocorrem entre as cadeias de amido e os polióis é maior para o sorbitol, o que, a depender da concentração do plastificante, reduz a

mobilidade das macromoléculas de amido e, como consequência, torna seus filmes mais frágeis quando comparados aos filmes com glicerol.

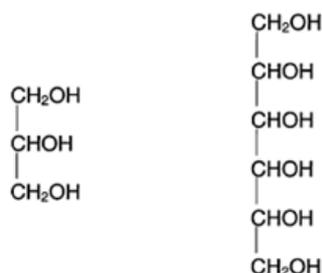


Figura 2.4 – Estruturas moleculares para glicerol (à esquerda) e sorbitol (à direita) (adaptado de Mathew & Dufresne [32]).

É muito comum que tanto água quanto polióis sejam adicionados em conjunto em formulações de amido. A interação água-poliol e água-poliol-amido depende de suas quantidades relativas, mas, de forma geral, é influenciada por um mecanismo de sorção/adsorção controlado pelos grupos hidroxilas da amilose e amilopectina [23]. Em baixos níveis de umidade e baixa quantidade de poliol, este último pode ocupar lugares de sorção específicos; quando os níveis de umidade e poliol são altos, há saturação dos grupos hidroxilas do amido e, portanto, não há lugares disponíveis para a sorção do poliol, que se encontra em estado livre na microestrutura do material. Dessa forma, há separação de fases entre os plastificantes e o amido [33].

2.1.3 Retrogradação

Os filmes de amido podem sofrer um processo de envelhecimento ou recristalização denominado retrogradação. Tal processo induz mudanças nas

propriedades do amido devido à recuperação de parte de sua cristalinidade e é dependente de diversos fatores internos ou externos: tipo do amido (quantidade, estrutura e empacotamento da amilose e da amilopectina), quantidade de água e/ou outro plastificante no sistema e condições de processamento e armazenamento [34]. De forma geral, há densificação do material, fenômeno dependente do tempo, com rearranjo de cadeias e das moléculas de plastificante entre as cadeias de amido, permitindo o aumento na cristalinidade do material [23].

Para concentrações constantes de polióis, a quantidade de água disponível no sistema influencia diretamente a retrogradação. Para teores de água abaixo de 20% (m/m), a amilopectina adquire mobilidade suficiente para recristalizar segundo o polimorfismo B. Para teores de água acima de 60% (m/m), a amilose forma uma segunda fase ao se separar da amilopectina e recristaliza no polimorfismo B [35, 36] ou em uma hélice simples, adquirindo o polimorfismo tipo V ou E [37, 38].

Para valores constantes de umidade, a presença de polióis induz a retrogradação, uma vez que aumentam a mobilidade das cadeias de amilose e amilopectina [39]. Entre os polióis, a retrogradação é um fenômeno diretamente ligado à habilidade de cada um em formar ligações de hidrogênio com as macromoléculas de amido. Quanto mais fortes e estáveis forem estas ligações, menores serão as interações intramoleculares no amido e menor será a tendência de retrogradação [40, 41].

2.2 Cera de abelha

Algumas espécies de insetos produzem determinadas quantidades de cera para as mais diversas finalidades. As abelhas da espécie *Apis mellifera* e *Apis cerana*, em especial, produzem cera para, junto ao pólen e à própolis, construir os favos onde produzem e armazenam seu mel. Originalmente, a cera é líquida

e branca, solidificando em camadas e alterando sua cor de branco para amarelo e, finalmente, marrom, conforme mistura-se com o mel e a própolis [42].

A cera de abelha é uma complexa mistura de cerca de 300 componentes, com destaque para ésteres, hidrocarbonetos e ácidos graxos. Os ésteres e monoglicerídeos apresentam cadeias com 40-48 átomos de carbono, enquanto os hidrocarbonetos são formados por 23-33 átomos de carbono e os ácidos graxos, 24-32 átomos de carbono [43, 44]. As figuras 2.5 e 2.6 trazem exemplos de substâncias encontradas na cera de abelha, um ácido graxo e um diéster, respectivamente.

Tabela 2.1 – Componentes da cera de abelha (Tulloch, 1972 [45]).

Componentes	%
Monoésteres	35
Diésteres	14
Triésteres	3
OH-monoésteres	4
OH-poliésteres	8
Ésteres ácidos	1
Ésteres poliméricos	2
Hidrocarbonetos	14
Ácidos graxos	12
Álcoois	1
Outros	6

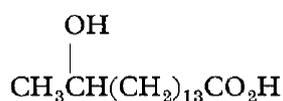


Figura 2.5 – Ácido 15-hidroxi-hexapropânico, um dos componentes da cera de abelha (Tulloch [46]).

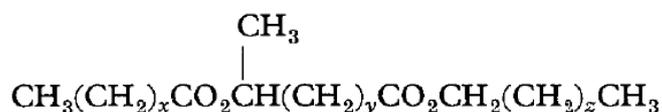


Figura 2.6 – Exemplo de estrutura de um diéster encontrado na cera de abelha, com $x = 14$, $y = 13$ e $z = 22-30$ (adaptado de Tulloch [46]).

De forma geral, as ceras de abelha derretem a temperaturas de 61 – 65 °C e apresentam densidade entre 0,950 e 0,965 g cm⁻³ [47]. Quando se solidifica, a cera de abelha torna-se semicristalina, com estrutura ortorrômbica (para hidrocarbonetos e monoésteres) ou monoclinica (para ácidos graxos) [48]. Além disso, a cera de abelha possui propriedades antimicrobianas, sendo efetiva no combate a bactérias gram-positivas e gram-negativas [42, 49].

2.3 Ângulo de contato/molhabilidade

A superfície dos materiais possui energia diferente daquela observada em sua estrutura interna. Isto ocorre porque os átomos internos possuem outros átomos adjacentes em todas as direções aos quais estão ligados, o que os estabiliza, enquanto os átomos da superfície possuem vizinhos somente na direção do interior do material. Esta diferença faz surgir uma tensão direcionada para dentro, denominada tensão superficial [50]. Com a equação de Young, mostrada à direita na figura 2.7, é possível calcular estas tensões, considerando que o espalhamento ou molhamento de um líquido se dá em uma superfície ideal, isto é, perfeitamente lisa, rígida, não reativa, homogênea e impenetrável [51]. O balanço destas tensões no ponto de encontro das interfaces, denominado ponto triplo, determina diretamente o ângulo de contato de uma gota do líquido depositada sobre o sólido.

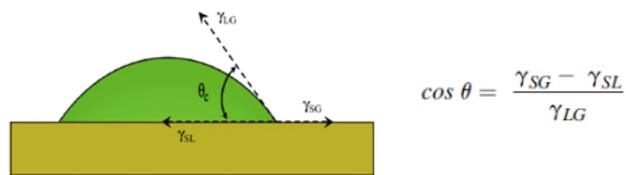


Figura 2.7 – Líquido sobre a superfície ideal de um sólido e equação de Young para o ângulo de contato. Na equação, SG = interface sólido-vapor, SL = interface sólido-líquido e LG = interface líquido-vapor (adaptado de Hebbar, Isloor & Ismail [51]).

No entanto, a equação de Young não é suficiente para se determinar as tensões interfaciais, sendo necessária uma equação de estado. Li e Neumann [52] determinaram esta equação, mostrada abaixo.

$$\gamma_{SL} = \frac{\sqrt{\gamma_{LG}} - \sqrt{\gamma_{SG}}}{1 - 0,0015\sqrt{\gamma_{LG} \gamma_{SG}}} \quad (\text{eq. 01})$$

Combinando-se a equação de Young com a equação 01 acima, obtém-se uma equação 02, suficiente para a determinação das tensões.

$$\cos \theta = \frac{(0,015\gamma_{SG} - 2)\sqrt{\gamma_{LG} \gamma_{SG}} + \gamma_{LG}}{\gamma_{LG}(0,0015\sqrt{\gamma_{LG} \gamma_{SG}} - 1)} \quad (\text{eq. 02})$$

O trabalho de adesão, proporcional à força necessária para mover a interface líquido-vapor sobre a superfície do sólido no sistema descrito na figura 2.7, é determinada pelo balanço entre as tensões interfaciais sólido-vapor, líquido-vapor e sólido-líquido, como mostrado na equação 03 [53, 54, 55].

$$\text{Trabalho de adesão} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} \quad (\text{eq. 03})$$

Na realidade, as superfícies dos sólidos não seguem as condições de idealidade, levando ao cálculo de um valor aparente de ângulo de contato. Na prática, cada região da superfície do sólido teria um valor de ângulo de contato, segundo o modelo de Young, uma vez que há heterogeneidade superficial na maioria dos sólidos. Sendo assim, surgem outros modelos, mais complexos, que consideram o movimento de avanço e volta da gota sobre o sólido (histerese), a rugosidade superficial (modelo de Wenzel) e o aprisionamento de ar nas rugosidades, entre a gota e a superfície (modelo de Cassie-Baxter) [56, 57].

O fenômeno de molhamento pode ser definido como o espalhamento do líquido sobre a superfície do sólido ou, em termos de interface, como o avanço da interface líquido-vapor sobre a interface sólido-vapor. Há uma relação entre o ângulo de contato e este molhamento. Especificamente quando o ângulo é zero, há molhamento completo da superfície. Quando o ângulo é 180°, não há molhamento. Além disso, em geral, para valores de ângulo de contato abaixo de 90°, a superfície é dita hidrofílica, enquanto para valores acima de 90°, hidrofóbica [51].

A ocorrência ou não do molhamento da superfície do sólido pelo líquido é determinada pela energia livre do sistema. Termodinamicamente, a tendência é de minimizar esta energia pela variação da área superficial do sólido coberta pelo líquido, até que uma situação de equilíbrio seja atingida [56]. Na prática, há a criação de interface sólido-líquido, menos energética, em detrimento da interface sólido-vapor, mais energética. Assim, se a energia livre já é a menor possível quando a gota entra em contato com a superfície do sólido, o ângulo de contato será de 180°, não havendo a necessidade de espalhamento. Por outro lado, se a energia não é a menor possível, a interface sólido-líquido irá avançar até se atingir um estado de mínima energia, quando este avanço cessa e a estabilidade é atingida. A força motriz para esse avanço é

denominada capilaridade, definida como $Ca = \eta U / \gamma_{LV}$, com η = a viscosidade do líquido e U = velocidade de avanço do ponto triplo [58].

2.4 Permeação

A permeação pode ser definida como a transferência de massa de uma substância gasosa ou no estado vapor (permeante) através de uma área unitária de material (meio permeado) por unidade de tempo com uma diferença de pressão ou concentração aplicada através da espessura deste material [59]. O modelo de sorção-difusão é o mais aceito para se descrever o processo de permeação de um gás (ou vapor) através de um sólido. Este modelo é dividido em três etapas principais e sequenciais: adsorção e solubilização do permeante na superfície do sólido, difusão através do sólido e dessorção na superfície oposta. Para modelar estas três fases, o modelo do volume livre para polímeros amorfos acima de sua temperatura de transição vítrea [60] (facilmente adaptável para os semicristalinos) é o que mais se adequa aos filmes desenvolvidos neste trabalho.

Em um primeiro momento, as moléculas do permeante são adsorvidas na superfície no sólido, uma vez que a força de atração da superfície é maior do que a energia cinética das moléculas do permeante que as mantêm em movimento [61]. Antes de difundirem-se, as moléculas devem ser solubilizadas no sólido. Para isso, um volume livre de tamanho suficiente (com a mesma ordem de grandeza da molécula de permeante) deve surgir na superfície, o que ocorre quando, durante o movimento de reptação, as cadeias poliméricas da superfície se afastam, criando um espaço vazio rapidamente ocupado pela molécula do permeante, que se encaixa entre elas. Uma vez no interior do sólido, o movimento desta molécula dar-se-á somente por difusão, através de saltos energéticos. Tais saltos ocorrem porque, devido ao movimento de reptação, as cadeias criam volume livre em intervalos de tempo muito

reduzidos através de seu afastamento. Quando as cadeias se afastam, a molécula de vapor avança, já que há volume livre para isso; quando as cadeias se aproximam, a molécula é impedida de avançar, visto que não há mais volume livre. Este processo intermitente de avança-e-para repete-se até que a molécula de vapor alcance a superfície oposta do sólido, quando é precipitada na superfície e dessorvida [62]. A figura 2.8 mostra um esquema deste mecanismo.

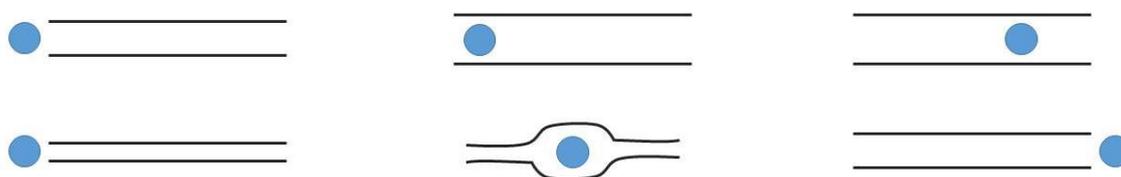


Figura 2.8 – Esboço do modelo de difusão configuracional.

2.5 *Casting* contínuo

A técnica de *casting* para a obtenção de filmes poliméricos já está consolidada há algum tempo e diversos trabalhos disponíveis na literatura empregam esta técnica [7, 11, 63, 64]. O *casting* consiste em se verter uma solução polimérica em um substrato plano e antiaderente e fazer evaporar o solvente desta solução, de forma natural ou com aquecimento, sendo esta última a mais comum. No entanto, essa evaporação, ainda que estimulada por uma estufa aquecida, mostra-se lenta e pouco produtiva quando água é utilizada como solvente, uma vez que uma quantidade pequena de filmes, com áreas de décimos de metros quadrados, é obtida depois de horas de aquecimento.

Nesse contexto, a técnica de *casting* contínuo surge como uma substituta mais produtiva na obtenção de filmes poliméricos [65, 66]. Nesta técnica, uma

solução polimérica também é vertida sobre um substrato plano e antiaderente, que, ao contrário do *casting* convencional, move-se a uma velocidade constante por baixo de um dispositivo de laminação que ajusta a altura da solução em uma lâmina úmida que, por sua vez, é conduzida através de pelo menos uma estufa aquecida com circulação de ar para a evaporação do solvente. Ao final do processo, os filmes poliméricos secos são obtidos.

A vantagem do *casting* contínuo em relação ao convencional é a velocidade de retirada do solvente da solução e de formação do filme. Enquanto a modalidade convencional demanda horas de estufa, o *casting* contínuo forma filmes em minutos [66].

2.6 Revisão Bibliográfica

Diversos trabalhos de revisão trazem as principais pesquisas de desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido, seja por *casting* ou por extrusão [67, 68]. Porém, até o momento, poucos trabalhos relacionados à incorporação de componentes hidrofóbicos em filmes biodegradáveis de amido foram publicados. A seguir são discutidos os trabalhos mais relacionados à presente dissertação.

Pervaiz, Oakley e Sain [15] produziram blendas de amido de milho termoplástico com cera de abelha e parafina por extrusão e prensagem a quente. Os autores usaram anidrido maléico e peróxido de dicumila em diferentes concentrações como agentes compatibilizantes somente para a parafina, uma vez que a carbonila dos grupos éster presentes na cera de abelha interagem com os grupos hidroxila do amido de milho via ligações de hidrogênio, compatibilizando as duas fases. Em todas as composições, foram adicionados 30% (m/m) de água e 45% (m/m) de glicerol como plastificante. As blendas obtidas foram submetidas a ensaios de microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e absorção de água. Quanto à morfologia, as micrografias mostraram que a cera de abelha interferiu nos processos de

gelatinização e de plastificação do amido de milho, uma vez que grânulos não desestruturados foram encontrados na superfície de fratura. Além disso, houve separação de fases entre o amido de milho e a cera de abelha, principalmente para as formulações com maior teor de cera – 20% (m/m). Os gráficos de termogravimetria mostraram o mesmo comportamento para todas as composições: houve perda gradativa de massa entre 100°C e 300°C, devido à evaporação da água em 100°C, do glicerol em 150°C e da cera de 150°C a 200°C. Entre 300°C e 350°C, houve uma grande perda de massa devido à degradação do amido de milho. A adição de teores crescentes de cera de abelha ao amido de milho reduziu a absorção de água destas blendas, porém não de forma significativa. Os autores atribuem o fato à prensagem a quente do amido de milho termoplástico uma vez que a alta temperatura da prensagem fundiu a cera e esta, devido a sua baixa viscosidade, foi separada da matriz, comprometendo os resultados.

Han e colaboradores [64] produziram filmes de amido de ervilha com cera de abelha via *casting* convencional. Os autores usaram glicerol na proporção 40/60 com o amido, diferentes teores de cera de abelha (10% a 40%, m/m em relação à massa seca de amido de ervilha) e nenhum tipo de compatibilizante. Foram realizados ensaios de microscopia de contraste de fase invertida, de permeação a vapor d'água e de propriedades mecânicas, entre outras. As imagens de microscopia revelaram que as partículas de cera de abelha distribuíram-se uniformemente na matriz de amido de ervilha, além de possuírem diâmetro médio entre 5,9 μm e 7,6 μm para os filmes com 10% (m/m) e 40% (m/m) de cera, respectivamente. Considerando o desvio padrão, não houve diferenças significativas entre esses dados. A adição de cera de abelha reduziu a resistência à tração e a deformação dos filmes de amido e aumentou o módulo elástico. A resistência à tração foi a propriedade que mais se alterou: para teores de cera de até 20% (m/m), a redução não foi significativa, comportamento oposto para os teores de 30% (m/m) e 40% (m/m). A mesma tendência foi observada para a deformação, não se alterando significativamente para baixos teores de cera. O módulo elástico, no entanto, aumentou linearmente com a concentração de cera de abelha, sendo constante

acima de 30% (m/m). A adição de cera de abelha ao amido de ervilha reduziu levemente, porém significativamente, a permeação de vapor d'água dos filmes. Os autores concluíram que a adição de cera de abelha ao amido de ervilha altera as propriedades mecânicas e físicas dos filmes de amido de ervilha, porém somente em teores acima de 30% (m/m). Abaixo deste teor, a adição de cera mostra-se ineficiente em aumentar a resistência à água dos filmes.

Slavutsky e Bertuzzi [69] obtiveram filmes de amido de milho plastificados com 20% (V/V) de glicerol por *casting* convencional, recobertos por uma camada nanométrica de óleo de girassol. Os filmes foram caracterizados segundo suas propriedades de superfície, permeação e de adsorção de vapor, entre outras. Houve a formação de uma camada de 157 ± 37 nm de óleo de girassol sobre o amido de milho com uma interface bem definida entre as fases. Os autores determinaram que o amido de milho interagiu tanto com substâncias hidrofílicas quanto hidrofóbicas, permitindo a adesão do óleo de girassol (hidrofóbico) na superfície do filme. Os resultados dos ensaios de adsorção de umidade mostraram que a deposição da nanocamada reduziu a adsorção de umidade em relação aos filmes não recobertos. Os autores ainda determinaram que, de forma geral, ao se comparar os filmes com e sem o recobrimento, a nanocamada reduziu a permeação do vapor d'água. Os autores concluíram que a boa adesão entre a nanocamada de óleo de girassol e a matriz de amido de milho foi decisiva para as propriedades dos filmes, reduzindo a permeação do vapor d'água quando em ambientes de baixo e médio valores de umidades.

Chiumarelli e Hubinger [70] recobriram pedaços de maçã com filmes de amido de mandioca plastificados com teores diferentes de glicerol e incorporados com diferentes teores de cera de carnaúba e ácido esteárico. Os filmes de amido foram caracterizados quanto a suas propriedades de barreira e por microscopia eletrônica de varredura. A quantidade de glicerol e cera de carnaúba modificou a resistência à água. Altos teores de glicerol e baixos teores de cera resultaram em maior resistência. Para altos teores de cera, a incorporação de cera à matriz de amido introduziu nesta um elevado grau de descontinuidade, reduzindo a resistência à água. Os autores justificaram este

fato pela interação do ácido esteárico com os outros componentes do filme, aumentando suas propriedades de barreira. Além disso, o glicerol aumentou o grau de cristalinidade dos filmes, o que reduziu a permeação de vapor d'água, o que foi visto para as composições com maiores teores de glicerol. Quanto maior o teor de amido de mandioca, maior a espessura dos filmes e maiores suas propriedades de barreira. No entanto, para a composição com altos teores de amido e cera de carnaúba, estas propriedades foram prejudicadas, uma vez que houve elevada descontinuidade da matriz. Os autores concluíram que altos teores de cera de carnaúba e baixos de glicerol formaram filmes com uma estrutura rígida e baixas propriedades de barreira. A formulação com 3% de amido de mandioca, 1,5% de glicerol, 0,2% de cera de carnaúba e 0,8% de ácido esteárico apresentou as melhores propriedades mecânicas, físicas e estruturais, sendo aplicável como filmes para recobrimento de frutas.

Zhang e Zhao [71] prepararam filmes de amido de milho incorporados com diferentes teores de nanopartículas de rutina via *casting* convencional e avaliaram as propriedades físicas e mecânicas e de permeação a vapor d'água dos filmes, entre outras. Os resultados de espectroscopia no infravermelho mostraram que houve interação entre os grupos hidroxila do amido e os grupos carbonila característicos da rutina, uma vez que a banda das hidroxilas sofreu um deslocamento com o aumento do teor de nanopartículas. A interação das nanopartículas com o amido reduziu a mobilidade das cadeias da matriz e aumentou a resistência à tração e o módulo elástico. Além disso, as nanopartículas plasticizaram a matriz, o que aumentou o alongamento dos filmes. Por fim, os autores avaliaram a permeação ao vapor d'água dos filmes e os resultados mostraram que houve uma pequena redução com a incorporação de nanopartículas de rutina. Essa redução foi atribuída à densificação da matriz e à boa dispersão e distribuição das nanopartículas, que alteraram o caminho médio livre de difusão das moléculas de vapor d'água na estrutura dos filmes.

Oliveira e colaboradores [72] avaliaram o impacto da adição de cera de abelha em pequenas concentrações (de 0% a 5%, m/m em relação à massa seca de sólidos) em filmes de amidos (de milho e mandioca) e de gelatina

obtidos por *casting* convencional, avaliando suas propriedades mecânicas e de barreira a vapor d'água. Os ensaios de propriedades mecânicas dos filmes, que foram somente avaliadas para as formulações de amido de mandioca, mostraram que a incorporação de teores crescentes de cera de abelha aumentou os valores de resistência à tração e de alongamento na ruptura dos filmes, ao passo que reduziu o módulo elástico. Este comportamento foi devido à diferença de polaridade entre a matriz e a cera de abelha,, isto é, a incorporação de cera aos filmes reduziu a interação entre as cadeias de amido, tornando os filmes mais flexíveis. A incorporação de cera de abelha aumentou as propriedades de barreira a vapor d'água dos filmes, independente da matriz utilizada, uma vez que a difusão das moléculas de água através do filme foi dificultada pelo caráter hidrofóbico da cera.

Colivet e Carvalho [73] produziram filmes de amido de mandioca nativo e modificados por acetilação, reticulação ou ambos via *casting* convencional, caracterizando-os, entre outras propriedades, segundo sua molhabilidade (medida por ângulo de contato com água destilada), energia superficial e permeação a vapor d'água. O ângulo de contato dos filmes modificados por acetilação ou por reticulação foram maiores do que os valores para os filmes de amido de mandioca nativo e modificado por ambas as técnicas. Além disso, os autores calcularam a velocidade de variação do ângulo de contato com o tempo. Para os filmes de amido nativo, a velocidade de variação mostrou-se pouco maior do que a do amido reticulado e esta variação deu-se por espalhamento da gota de água destilada sobre a superfície do filme. Os filmes de amido reticulado mostraram a menor velocidade de variação do ângulo que, para essa formulação, também se deu por espalhamento da gota. Quanto à energia superficial, houve redução para todas as formulações modificadas de amido de mandioca. Houve também uma tendência de queda nos valores de permeação a vapor d'água dos filmes com a modificação do amido de mandioca, mesmo que estatisticamente pouco significantes. Por fim, os autores concluíram que as modificações químicas do amido de mandioca não foram suficientes para modificar a interação de seus filmes com a água, sendo necessária a incorporação de um componente hidrofóbico à matriz.

Com base nessa revisão da literatura, observa-se o efeito positivo da combinação de amido com lipídeos para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis com menor sensibilidade à água. Porém, trabalhos em que se estudam os efeitos da incorporação de cera de abelha sobre as propriedades de barreira à água de filmes de amido ainda são pouco expressivos na literatura, ainda mais quando se trata da produção escalonada destes filmes. A formação deste sistema associa em um mesmo material dois componentes obtidos a partir de fontes renováveis e que são biodegradáveis, apresentando-se como uma forte alternativa à substituição, ainda que parcial, dos filmes poliméricos não biodegradáveis empregados atualmente como embalagem. Além disso, a produção escalonada dos filmes de amido com cera de abelha representa um avanço em relação ao pouco produtivo método de *casting* convencional. Nesse contexto, a presente dissertação de mestrado buscou a obtenção de filmes de amido de milho incorporados com cera de abelha via *casting contínuo*, objetivando plásticos biodegradáveis resistentes à água para diversas aplicações, inclusive embalagens para alimentos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O amido de milho regular (72%, m/m, amilopectina e 28%, m/m, amilose) utilizado foi fornecido pela Ingredion (São Paulo, Brasil). Glicerol (99,5% de pureza) foi fornecido por Dinâmica Contemporânea LTDA (Diadema, Brasil). A cera de abelha (ponto de fusão em 65 °C) foi fornecida por Wendel & Mecca Produtos Naturais (São Carlos, Brasil), com teor de pureza próximo a 100%.

3.2 Métodos

A figura 3.1 traz um fluxograma resumindo a obtenção das soluções filmogênicas de amido de milho com e sem cera de abelha e seu processamento por *casting* contínuo.

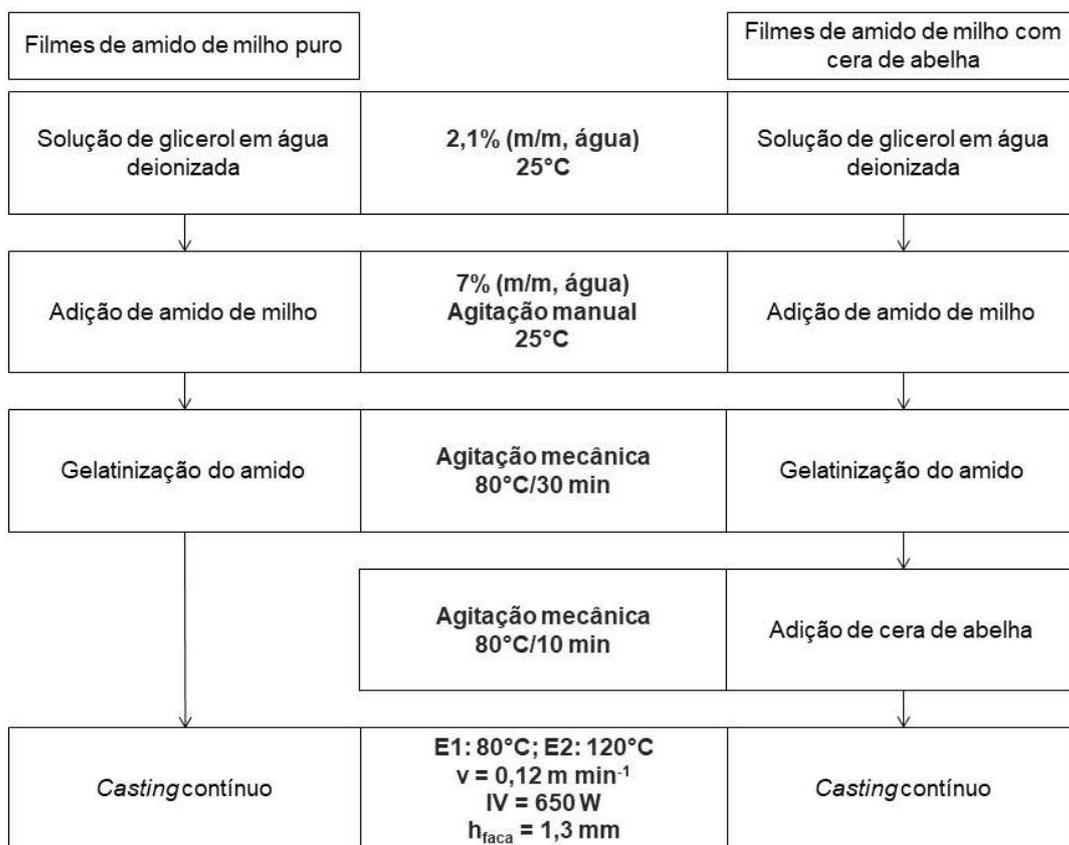


Figura 3.1 – Fluxograma com a metodologia para obtenção dos filmes de amido de milho com e sem a incorporação de cera de abelha.

3.2.1 Caracterização reológica das soluções amido/cera de abelha

Os parâmetros reológicos das soluções de amido de milho, incorporados ou não com cera de abelha, foram determinados em um reômetro rotacional Physica MCR301 (Anton Paar), geometria de cilindros concêntricos CC27, taxa de cisalhamento de 2000 s⁻¹, mantida constante para simular o processo de gelatinização do amido, e rampa de aquecimento de 20 °C a 90 °C a 3 °C min⁻¹.

3.2.2 Obtenção das soluções filmogênicas de amido de milho com e sem a incorporação de cera de abelha

Em uma solução de água deionizada e glicerol a 2,1% (m/m, em relação à massa de água) mantida sob agitação mecânica, foram adicionados 7% (m/m, em relação à massa de água) de amido de milho. A mistura resultante foi mantida sob agitação mecânica constante a uma temperatura de 80°C (definida por reologia), por 30 minutos em banho de óleo, até que houvesse a completa gelatinização do amido. A temperatura e a intensidade da agitação foram meticulosamente controladas para evitar a formação de bolhas na solução.

Para a obtenção das soluções filmogênicas com cera de abelha, houve, em um primeiro momento, a gelatinização do amido de milho conforme descrito acima, sendo a cera de abelha adicionada à solução ainda quente a 80°C e sob agitação para que houvesse sua completa fusão e mistura ao amido previamente gelatinizado. A cera foi adicionada nos teores 30%, 40%, 50%, 60% e 70% (m/m, em relação à massa seca de amido), conforme testes prévios em laboratório, sendo mantida a agitação mecânica por 10 min para homogeneização da cera fundida na solução. A temperatura e a intensidade da agitação também foram meticulosamente controladas para evitar a formação de bolhas.

3.2.3 *Casting* contínuo

As soluções de amido/cera de abelha foram submetidas ao *casting* contínuo na Mathis KTF-B. O funcionamento deste equipamento, mostrado na figura 3.2 abaixo, foi descrito no item 2.5 e é esquematizado na figura 3.3. Para a primeira estufa, a temperatura utilizada foi de 80°C com abertura total dos

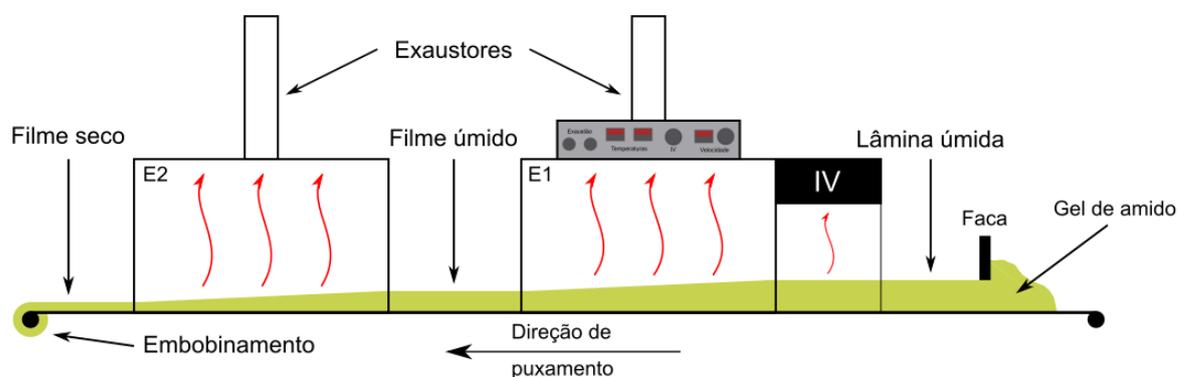


Figura 3.3 – Esquema do processo de *casting* contínuo.

O filme de amido de milho puro foi denominado AM. Os filmes de amido de milho incorporados com cera de abelha foram denominados 10/XC (10 partes de amido para X partes de cera; $X = 3-7$), de acordo com os teores apresentados. A tabela 3.1 mostra as frações volumétricas ϕ de cada componente dos filmes para cada formulação.

Tabela 3.1 – Frações volumétricas dos componentes dos filmes e da própria cera de abelha. *Valores dados em relação à massa seca de amido de milho. ** Valores calculados dividindo a massa de cera na formulação pela massa total dos componentes do filme.

Amostra	m_{CERA} (% , m/m) *	ϕ_{CERA} (v/v) **	Glicerol (% , m/m) *	Espessura (μm)
AM	0	0	25	44 ± 4
10/3C	30	0,27	25	61 ± 5
10/4C	40	0,33	25	55 ± 5
10/5C	50	0,38	25	47 ± 2
10/6C	60	0,42	25	49 ± 2
10/7C	70	0,46	25	46 ± 5
Cera de abelha	100	1	-	-

Dos filmes obtidos foram retiradas amostras para os ensaios mecânicos,

térmicos, óticos e outras caracterizações químicas e físicas, bem como permeação ao vapor d'água e ângulo de contato, a fim de se avaliar a interação da umidade com os filmes em função da concentração de cera de abelha adicionada.

3.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A resposta térmica dos filmes durante o processo de secagem no *casting* contínuo foi estimada por calorimetria exploratória diferencial. Foi utilizado um calorímetro Q2000 (TA Instruments), panelinhas abertas de Al e atmosfera de N₂ com vazão de 50 mL min⁻¹.

Inicialmente, as amostras foram aquecidas de 25 °C a 65 °C a uma taxa de 20 °C min⁻¹. Uma vez atingida esta temperatura, uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ foi aplicada até que a temperatura se estabilizasse a 80 °C, mantendo-se constante por aproximadamente 4 min (1ª zona da KTF-B). Uma rampa de resfriamento de 20 °C min⁻¹ foi utilizada para reduzir a temperatura a 25 °C, mantida constante por aproximadamente 3 min (2ª zona da KTF-B), seguida por uma rampa de aquecimento de 30 °C min⁻¹ para atingir 120 °C (3ª zona da KTF-B). Esta temperatura foi mantida constante por 4 min, quando foi utilizada uma rampa de resfriamento de 30 °C min⁻¹ até se atingir 25 °C, com a temperatura mantida por 2 min (4ª zona da KTF-B). Esta análise foi realizada para estimar as transições térmicas das soluções filmogênicas durante o processamento no *casting* contínuo.

3.2.5 Determinação do teor de umidade dos filmes e da cera de abelha

A umidade dos filmes de amido de milho puro, incorporados com cera de abelha e da própria cera foi determinada em uma balança determinadora de umidade Marte ID50, a temperatura de 105°C até que a massa não se alterasse mais do que 0,1% em um intervalo de tempo de 30s. As medidas foram realizadas em triplicata.

3.2.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia no infravermelho dos filmes foi realizada em um espectrofotômetro Bruker Vertex 50 através da técnica de reflectância total atenuada (ATR) em ambiente com 42% de umidade relativa. Foram feitas 32 acumulações por amostra, com resolução de 4 cm⁻¹ na faixa de 4000 cm⁻¹ até 400 cm⁻¹. Esta análise foi realizada para se avaliar a interação da cera de abelha com o amido de milho pelo estudo de suas bandas vibracionais.

3.2.7 Microscopia ótica

Microscopias óticas dos filmes com e sem a incorporação de cera de abelha foram obtidas em um microscópio ótico BEL, modelo Solaris T com câmera Eureka de 5.0 MP acoplada e aumento de 4x, para avaliação em contraste da morfologia dos filmes.

3.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Análises de microscopia eletrônica de varredura da fratura criogênica em N₂ líquido e de superfície foram realizadas em um microscópio JEOL JMS 6510, com tensão de aceleração do feixe de elétrons em 5 kV, distância focal de 11 mm, aumento de 1500x e recobrimento de ouro, para avaliação da morfologia da cera de abelha e dos filmes de amido incorporados com cera de abelha.

3.2.9 Determinação das propriedades óticas

Os filmes foram caracterizados segundo a escala CIELab e Haze. Para o primeiro, a combinação dos parâmetros L (luminescência; 0: preto – 100: branco difuso), a* (positivo: vermelho; negativo: verde) e b* (positivo: amarelo; negativo: azul) resulta em uma coordenada representativa de determinada cor. Além disso, foram determinadas as intensidades de cor dos filmes, segundo a equação 04 abaixo. Os parâmetros foram obtidos em um espectrofotômetro Mini Scan XE Plus.

$$I_{cor} = \sqrt{L^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (\text{eq. 04})$$

Para o Haze, um feixe de luz incide sobre a amostra e os valores de transparência, haze e claridade são medidos através da relação entre as quantidades de luz incidente, transmitida e espalhada. Os parâmetros foram

obtidos pelo equipamento Haze-gard plus (BYK) e mostraram a intensidade de transmissão da luz pelos filmes.

Estes ensaios foram realizados para se levantar informações sobre como a adição de cera de abelha modifica as propriedades óticas dos filmes de amido de milho. As medidas foram realizadas em triplicata.

3.2.10 Difração de raios-X (DRX)

Análises de difratometria de raios-X da cera de abelha e dos filmes foram realizadas no equipamento Lab X-XRD 6000 (Shimadzu), de 5° a 35° de 2θ e velocidade de varredura de 2° min⁻¹. O grau de cristalinidade (%C) dos filmes de amido de milho com ou sem cera de abelha e a da própria cera de abelha foi calculado segundo a equação 05.

$$\%C = \left(\frac{\sum A_{\text{cristalino}}}{A_{\text{total}}} \right) \times 100\% \quad (\text{eq. 05})$$

Com $\sum A_{\text{cristalino}}$ = somatório das áreas sob os picos cristalinos e A_{total} = somatório de todas as áreas sob cada pico de difração. As áreas sob os picos foram obtidas pela decomposição do difratograma em picos de difração individuais através da técnica de deconvolução Gaussiana dos picos de difração no software MagicPlot Student.

3.2.11 Determinação da densidade

A densidade da cera de abelha foi determinada pela técnica de picnometria, segundo a equação 06.

$$\rho = \frac{A_2 - A_1}{(A_4 + A_2) - (A_1 + A_3)} \quad (\text{eq. 06})$$

Com ρ = densidade da amostra, A_1 = massa do picnômetro, A_2 = massa do picnômetro + amostra, A_3 = massa do picnômetro + amostra + água e A_4 = massa do picnômetro + água. A densidade dos filmes de amido de milho puro e dos incorporados com cera de abelha foi determinada medindo a relação da massa e do volume de uma amostra de 20 mm x 20 mm dos filmes. O volume foi determinado multiplicando-se a área da amostra pela sua espessura.

3.2.12 Ensaios mecânicos de tração

Os filmes foram submetidos a ensaios mecânicos de tração em um texturômetro TA.XT.Plus, com amostras medindo 100 mm x 10 mm, distância entre garras de 70 mm e velocidade estiramento de 5 mm min⁻¹, conforme adaptação da metodologia proposta em trabalhos anteriores do grupo. Tais ensaios foram realizados a fim de se analisar o efeito da adição da cera de abelha na tensão máxima, nos alongamentos máxima e na ruptura e no módulo elástico dos filmes de amido, mantendo-se a umidade relativa do ar constante em 56%.

3.2.13 Ângulo de contato e energias superficiais

Análises de ângulo de contato foram realizadas mediante deposição de gotas de água, ácido oleico e etanol nas amostras usando, para isso, um equipamento KSV-CAM 101, em uma corrida de 60 segundos por amostra. No mesmo equipamento e com auxílio do software cam2008, foram encontrados os ângulos de contato de cada líquido com a superfície dos filmes e da cera de abelha. Estes ângulos foram utilizados para se determinar as energias interfaciais de cada amostra com os líquidos mencionados e com o ar atmosférico de acordo com a equação 01 [52]. As medidas foram realizadas em triplicata.

3.2.14 Permeação a vapor d'água

A permeação de vapor d'água dos filmes foi analisada segundo o método úmido proposto pela norma ASTM E96, no qual certa quantidade de água destilada é adicionada a um recipiente selado pelas amostras de filme. Os recipientes são, então, colocados em uma estufa a 32°C e pesados em intervalos de tempo a fim de se determinar a perda de massa do sistema. Para este trabalho, 50 g de água destilada foram adicionadas em recipientes de poliestireno, selados pelos filmes de amido com e sem a incorporação de cera de abelha, pesando-os em 0, 15 e 30 minutos, 1, 2, 3, 6 e 24 horas. A permeabilidade foi obtida segundo as equações descritas na norma, porém normalizadas pela espessura dos filmes.

$$WVT = \frac{\Delta m / \Delta t}{A} \quad (\text{eq. 07})$$

$$WVP = \frac{WVT}{S_{par}(R1-R2)e} \quad (\text{eq. 08})$$

Com WVT = taxa de transmissão de vapor d'água ($\text{g s}^{-1} \text{m}^{-2}$), $\Delta m/\Delta t$ = inclinação da região de linearidade do gráfico de perda de massa (g) por tempo (h), A = área do filme disponível para a permeação (m^2), WVP = permeação ao vapor d'água ($\text{g h}^{-1} \text{m}^{-1} \text{Pa}^{-1}$), S_{par} = pressão parcial do vapor d'água em 32°C (Pa), $R1$ = umidade relativa dentro do recipiente, $R2$ = umidade relativa no ambiente e e = espessura do filme (m). Tal análise foi feita para se determinar as propriedades de barreira a vapor d'água dos filmes. As medidas foram realizadas em triplicata.

3.2.15 Análise estatística

Para todas as técnicas de caracterização, foi realizada a análise estatística de variância de uma variável (*one-way* ANOVA – teste de Tukey) com o auxílio do software Past para se determinar a ocorrência de diferenças significativas entre os resultados obtidos para cada técnica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização reológica

A figura 4.1 mostra as curvas de viscosidade aparente (η) em função da temperatura das soluções de amido de milho puro (AM) e com cera de abelha (10/3C -10/7C). O pico de viscosidade está relacionado à temperatura de gelatinização do amido, uma vez que a ruptura de seus grânulos libera as cadeias de amilopectina e de amilose, que possuem alta massa molar, no meio, resultando no aumento da viscosidade visto. Não houve diferenças significativas na viscosidade das soluções antes da gelatinização, sendo que a leve queda com o aumento da temperatura se deve à maior agitação térmica das cadeias que as afastam e tornam mais fácil seu fluxo. A gelatinização do amido de milho puro (AM) ocorreu a uma temperatura próxima a 71°C, o que está de acordo com valores encontrados na literatura [73, 74, 75]. Para as soluções com cera de abelha, a gelatinização ocorreu em temperaturas de 75°C, aproximadamente, independente da formulação. Este ligeiro aumento da temperatura de gelatinização das soluções ocorreu, possivelmente, porque as carbonilas dos ésteres e os ácidos carboxílicos dos ácidos graxos da cera de abelha interagiram com as hidroxilas presentes na amilose, principal componente da fase amorfa do grânulo de amido, blindando-as das moléculas de água do meio. Como o primeiro estágio da ruptura do grânulo se dá na fase amorfa, o resultado é o aumento da temperatura de gelatinização. Kawai e autores [76] e Wang e autores [77] adicionaram diferentes ácidos graxos a amidos e descreveram que o aumento na temperatura de gelatinização se deu pela formação de um complexo entre a amilose e os ácidos graxos, o que dificultou a ruptura dos grânulos durante o processo. Estes resultados corroboram os resultados aqui apresentados.

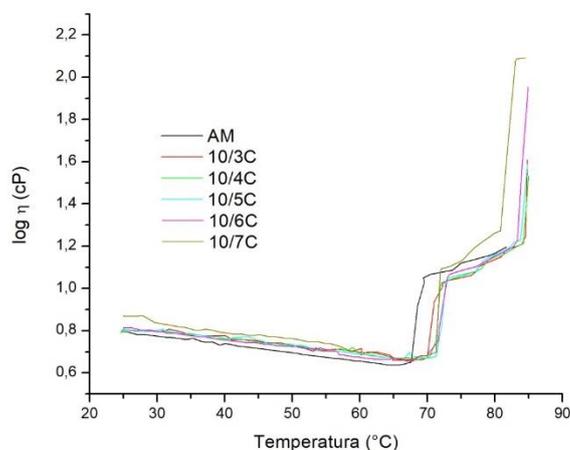


Figura 4.1 – Curvas de viscosidade aparente *versus* temperatura para as soluções de amido de milho com e sem a incorporação de cera de abelha.

A viscosidade das soluções quando são depositados para formação da lâmina úmida no *casting* contínuo interfere na estrutura e, conseqüentemente, nas propriedades dos filmes. Assim, foi desejável que as viscosidades das soluções não fossem significativamente diferentes, o que ocorreu a 80°C, conforme visto na figura 4.1.

4.2 Descrição geral da formação dos filmes amido/cera de abelha por *casting* contínuo

A figura 4.2 traz o processamento de uma solução amido/cera de abelha por *casting* contínuo, onde que é possível vislumbrar suas etapas principais: a formação da lâmina úmida pela passagem da solução sob a faca de laminação (Fig. 4.2b), o filme úmido após secagem parcial na primeira estufa (Fig. 4.2c) e a obtenção do filme seco após secagem na segunda estufa (Fig. 4.2d). A tabela 4.1 mostra a área de filme obtida por hora para as modalidades

convencional e contínua. É possível verificar que a área produzida no *casting* contínuo (produtividade) é, pelo menos, 50 vezes maior em relação ao *casting* convencional.

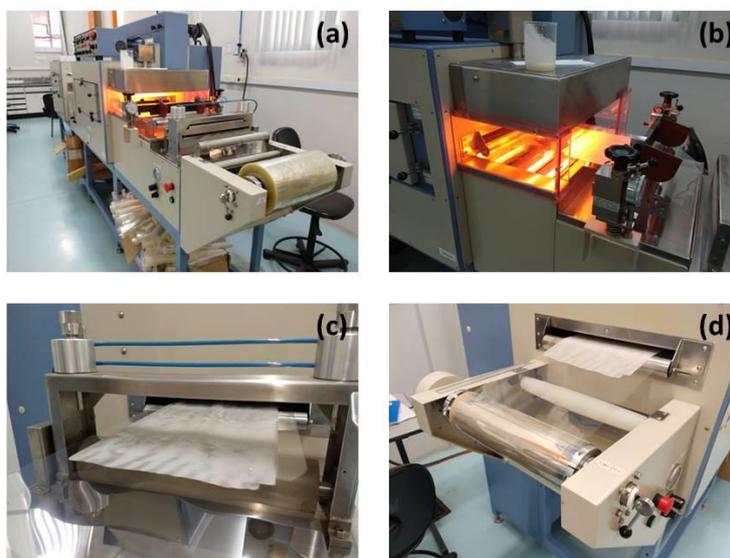


Figura 4.2 – Etapas do *casting* contínuo: (a) visão geral do equipamento KTF-S-B, (b) formação da lâmina úmida e pré-secagem no infravermelho, (c) saída da primeira estufa (E1) e (d) obtenção do filme seco após a segunda estufa (E2).

Tabela 4.1 – Produtividade para as técnicas de *casting* contínuo e convencional na obtenção de filmes de amido.

Técnica	Temperatura de secagem (°C)	Produtividade (m ² h ⁻¹)	Referência
<i>Casting</i> contínuo	80/120	0,5500	Este trabalho
	60	0,0014	[78]
<i>Casting</i> convencional	25	0,0067	[63]
	20	0,0012	[10]
	60	0,0100	[7]

4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O ciclo térmico do processamento de *casting* contínuo foi simulado por DSC. Os resultados são apresentados na figura 4.3. Para a solução de amido pura (AM), houve perda de água nos dois primeiros estágios do processamento (IV – infravermelho e E1: primeira estufa de aquecimento), o que é indicado pelo evento endotérmico entre 2,5 min e 12,5 min de processo. Após o resfriamento entre as duas estufas, houve o aquecimento na segunda estufa (E2), com o surgimento de outro evento endotérmico, o que corrobora com a completa secagem do filme pela evaporação da água que não foi eliminada na primeira estufa.

Para a cera de abelha, a fusão deu-se principalmente na etapa de infravermelho do processamento, permanecendo fundida durante a passagem do filme através da primeira estufa, como indicado pelo evento endotérmico entre 2,5 min e 5 min de processo. Com a redução da temperatura entre as estufas, a cera cristalizou-se, sendo fundida novamente com o aquecimento na estufa 02. Por fim, a cera foi mais uma vez cristalizada com a saída do filme da estufa.

Quando se compara as duas fusões a que a cera é submetida durante o processamento, percebe-se que as entalpias são diferentes (288,1 J g⁻¹ para a primeira fusão e 411,2 J g⁻¹ para a segunda). Já para os picos de cristalização, percebe-se que há diferenças entre os valores de entalpia dos dois picos (329,5 J g⁻¹ e 236,2 J g⁻¹ para o primeiro e para o segundo picos, respectivamente). Essas diferenças se dão em função das diferentes rampas utilizadas, o que altera o tempo para as substâncias da cera de abelha cristalizarem.

Durante os ciclos de aquecimento, três picos distintos foram observados nos picos de fusão da cera de abelha (51 °C, 60 °C e 63 °C). Estes picos surgem devido à composição da cera, sendo que o primeiro se relaciona aos ácidos graxos, o segundo, aos hidrocarbonetos e o terceiro, aos ésteres. Ésteres possuem grupos carbonila em suas cadeias, o que aumenta a

interação intermolecular e exige que mais energia seja fornecida para que a fusão ocorra, isto é, maiores temperaturas para afastar tais cadeias. Além disso, as cadeias de ésteres possuem maiores massas molares do que a dos outros componentes. Hidrocarbonetos e ácidos graxos possuem cadeias de tamanhos e massa molares equivalentes, o que indicaria que suas fusões ocorreriam em temperaturas próximas. Porém, ácidos graxos possuem volumosos grupos carboxila em suas pontas de cadeia, o que afasta suas cadeias, diminuindo a intensidade de interação entre elas. Dessa forma, o pico em menor temperatura refere-se a este componente, enquanto a temperatura intermediária refere-se aos hidrocarbonetos e suas cadeias predominantemente lineares e apolares.

Durante os ciclos de resfriamento, também foram notados três picos distintos (60 °C, 53 °C e 49 °C). Assim, o pico na maior temperatura refere-se aos ésteres, uma vez que a atração entre suas cadeias é mais forte do que a vista nos outros componentes, o que facilita a aproximação e ordenamento destas cadeias, formando os cristais. A temperatura mais baixa refere-se aos ácidos graxos, uma vez que menores intensidades de energia térmica são necessárias para que suas cadeias possam se aproximar e ordenar-se em cristais. Por consequência, o pico na temperatura intermediária refere-se aos hidrocarbonetos.

Para a formulação com 50% de cera de abelha, percebe-se um deslocamento dos eventos térmicos relacionados à evaporação de água com o aquecimento. O primeiro evento foi deslocado para temperaturas menores, próximo a faixa da temperatura de fusão da cera, enquanto o segundo foi ligeiramente deslocado para temperatura acima da temperatura de fusão da cera referente ao segundo aquecimento. Embora haja sobreposição dos eventos térmicos, é possível sugerir que a incorporação da cera alterou as formas de interação água/amido. É possível sugerir também que a cera manteve sua tendência à fusão/cristalização mesmo quando incorporada no gel de amido. O pequeno pico exotérmico observado na curva da formulação 10/5C em 25 min de processo, possivelmente associado à cristalização da cera, reforça essa indicação.

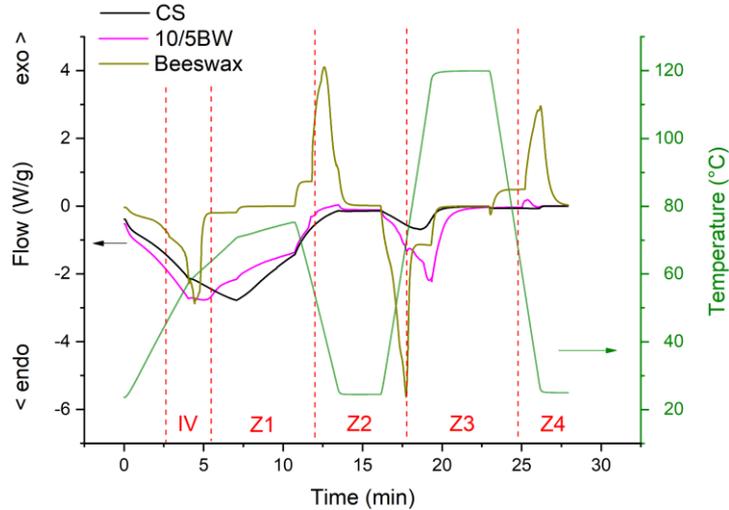


Figura 4.3 – Curvas DSC representativas do comportamento das soluções filmogênicas de amido de milho puro e incorporadas com cera de abelha e da própria cera de abelha durante o ciclo térmico do *casting* contínuo. IV: infravermelho; Z1 – Z4: 1^a, 2^a, 3^a e 4^a zonas do *casting* contínuo, respectivamente.

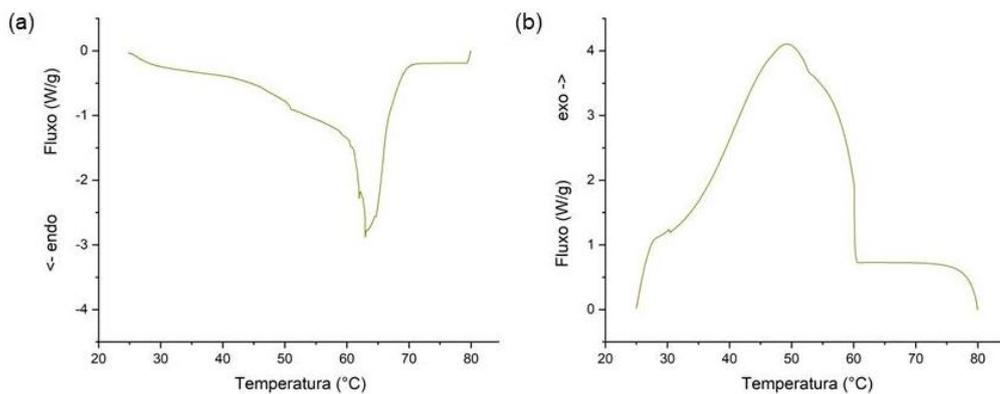


Figura 4.4 – Curvas DSC de (a) aquecimento e (b) resfriamento para a cera de abelha isoladamente.

4.4 Determinação da umidade dos filmes e da cera de abelha

Os teores de umidade da cera de abelha e dos filmes de amido puro (AM) e incorporados com cera (10/3C – 10/7C) são mostrados na tabela 4.2. É possível notar que há uma tendência de queda na umidade dos filmes com o aumento do teor de cera de abelha, apesar de a análise estatística não apontar diferenças significativas entre as amostras. A adição de teores crescentes de um componente de maior caráter hidrofóbico ao filme reduz sua absorção de água, fato atestado pelo reduzido teor de umidade da cera de abelha, menor que 1% (m/m).

Tabela 4.2 – Teores de umidade (% m/m) para a cera de abelha e os filmes de amido de milho incorporados com frações volumétricas (φ_{CERA}) crescentes de cera. Letras iguais mostram resultados sem diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ($p > 0,05$).

Amostra	Teor de umidade (% m/m)	φ_{CERA}
0 (AM)	3,61 ± 0,06 ^a	0
10/3C	3,38 ± 0,19 ^a	0,27
10/4C	3,25 ± 0,26 ^a	0,33
10/5C	3,20 ± 0,06 ^a	0,38
10/6C	3,13 ± 0,16 ^a	0,42
10/7C	3,12 ± 0,08 ^a	0,46
Cera de abelha	0,91 ± 0,08 ^b	1

4.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR-ATR são mostrados na figura 4.5. Observa-se bandas em 3300 cm⁻¹ (estiramento OH do amido, glicerol e dos ácidos da

cera), 2920 cm^{-1} – 2890 cm^{-1} (deformação CH_2), 1460 cm^{-1} – 1300 cm^{-1} (deformação planar CH), 1410 cm^{-1} – 1360 cm^{-1} (dobramento e torção de CH_2), 1240 cm^{-1} (vibração do grupo lateral CH_2OH do amido), 1150 cm^{-1} (estiramento C-O e C-C), 1000 cm^{-1} (perda de cristalinidade do amido durante o processo de obtenção dos filmes), 930 cm^{-1} (vibração C-O-C no anéis glicosídicos), 850 cm^{-1} – 430 cm^{-1} (deformações dos anéis glicosídicos nas cadeias de amido) e 710 cm^{-1} (vibração das cadeias de hidrocarbonetos) [79, 80, 81, 82]. Não houve diferenças nas bandas das amostras de filme analisadas, com exceção das bandas em 2850 cm^{-1} (Fig. 4.6) e 1730 cm^{-1} (Fig. 4.9) para as formulações com cera de abelha e a própria cera, relativas ao estiramento de grupos CH_2 nas cadeias de ésteres, hidrocarbonetos e ácidos graxos e ao estiramento das carbonilas dos ésteres da cera, respectivamente. Comparados ao espectro da cera de abelha, houve redução na intensidade destas duas bandas. Também houve redução na intensidade da banda em 3300 cm^{-1} (estiramento de grupos OH do amido, Fig. 4.5) com o aumento do teor de cera no filme. O efeito sobre a banda em 2850 cm^{-1} é inverso, isto é, há o aumento da intensidade com o aumento do teor de cera. Estes dois resultados sugerem que a resposta espectroscópica dos filmes varia proporcionalmente às suas composições. Este resultado indica que uma excelente homogeneização entre o amido e a cera de abelha foi atingida pela metodologia de preparação dos filmes utilizada neste trabalho.

Em termos de interação entre as fases, é possível que as carbonilas dos ésteres e ácidos presentes na cera de abelha interajam com as hidroxilas das cadeias de amilose e amilopectina. Porém, tal comportamento não pode ser afirmado, haja vista o efeito composicional sobre a intensidade das bandas nos espectros ATR-FTIR dos filmes.

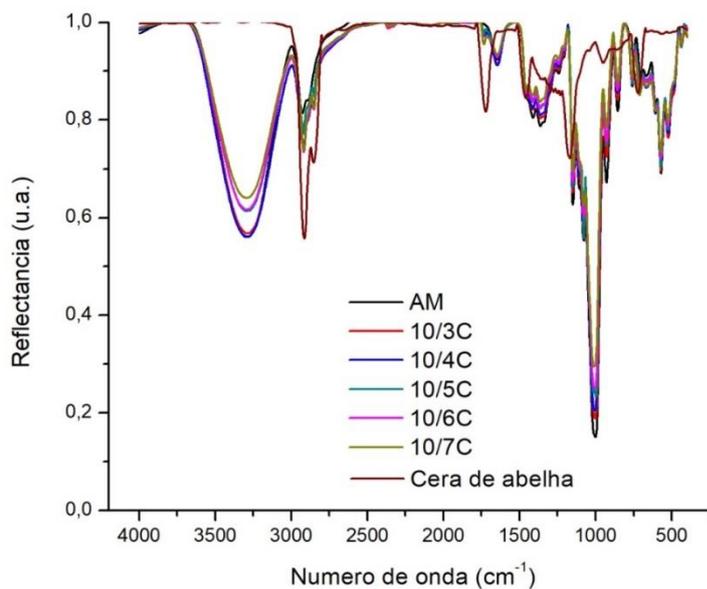


Figura 4.5 – Espectros de FTIR-ATR da cera de abelha e dos filmes de amido com e sem a incorporação de cera de abelha.

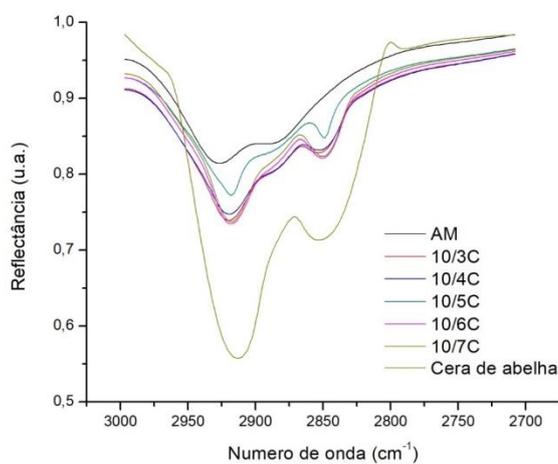


Figura 4.6 – Detalhe da banda em 2850 cm⁻¹, mostrando o aumento da intensidade com o aumento do teor de cera de abelha nos filmes.

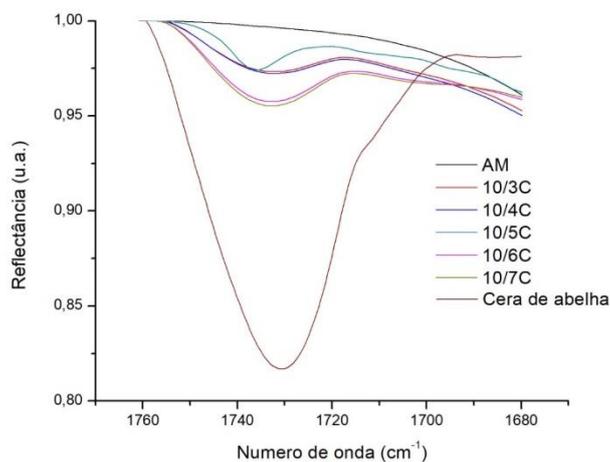


Figura 4.7 – Detalhe da banda em 1730 cm^{-1} , mostrando a redução da intensidade com o aumento do teor de cera de abelha nos filmes.

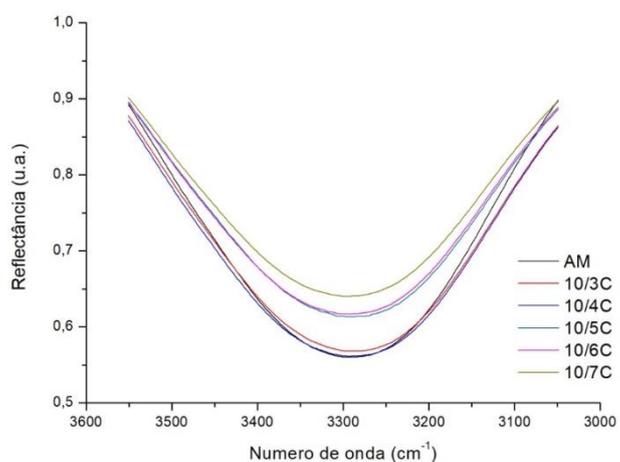


Figura 4.8 – Detalhe da banda em 3300 cm^{-1} , mostrando a redução da intensidade com o aumento do teor de cera de abelha nos filmes.

A redução na intensidade da banda em 3300 cm^{-1} pode estar relacionada também à redução do teor de umidade nos filmes. No entanto, há apenas uma leve tendência de redução no teor de umidade ao mesmo tempo em que as variações no teor de cera de abelha são maiores, conforme dados da tabela 3.1 (item 3.2.3).

4.6 Microscopia ótica

As imagens de microscopia ótica dos filmes de amido puro (AM) com cera de abelha (10/3C – 10/7C) são mostradas na figura 4.9. O filme de amido de milho puro (Fig. 4.9a) mostrou-se uniforme, assim como os filmes de amido de milho extrudados por Souza e Andrade [83] e os filmes de amido de mandioca obtidos via *casting* convencional por García e colaboradores [78]. As regiões escuras representam pequenos defeitos na forma de microbolhas, formados durante o processo de *casting*. Os filmes de amido incorporados com cera de abelha (Fig. 4.9b – 4.9f), no entanto, mostraram-se bifásicos, sendo uma fase composta de amido de milho e outra de cera de abelha, confirmando a imiscibilidade entre os dois materiais. Todas as micrografias mostraram domínios de cera de abelha na matriz de amido de milho, com formas esféricas e diâmetros crescentes com o teor de cera adicionado (de 77 μm para os filmes 10/3C até 188 μm para os filmes 10/7C). Além disso, houve uma tendência de coalescência dos domínios de cera e a formação de regiões contínuas, o que é claramente observado para altos teores de cera (figura 4.9f).

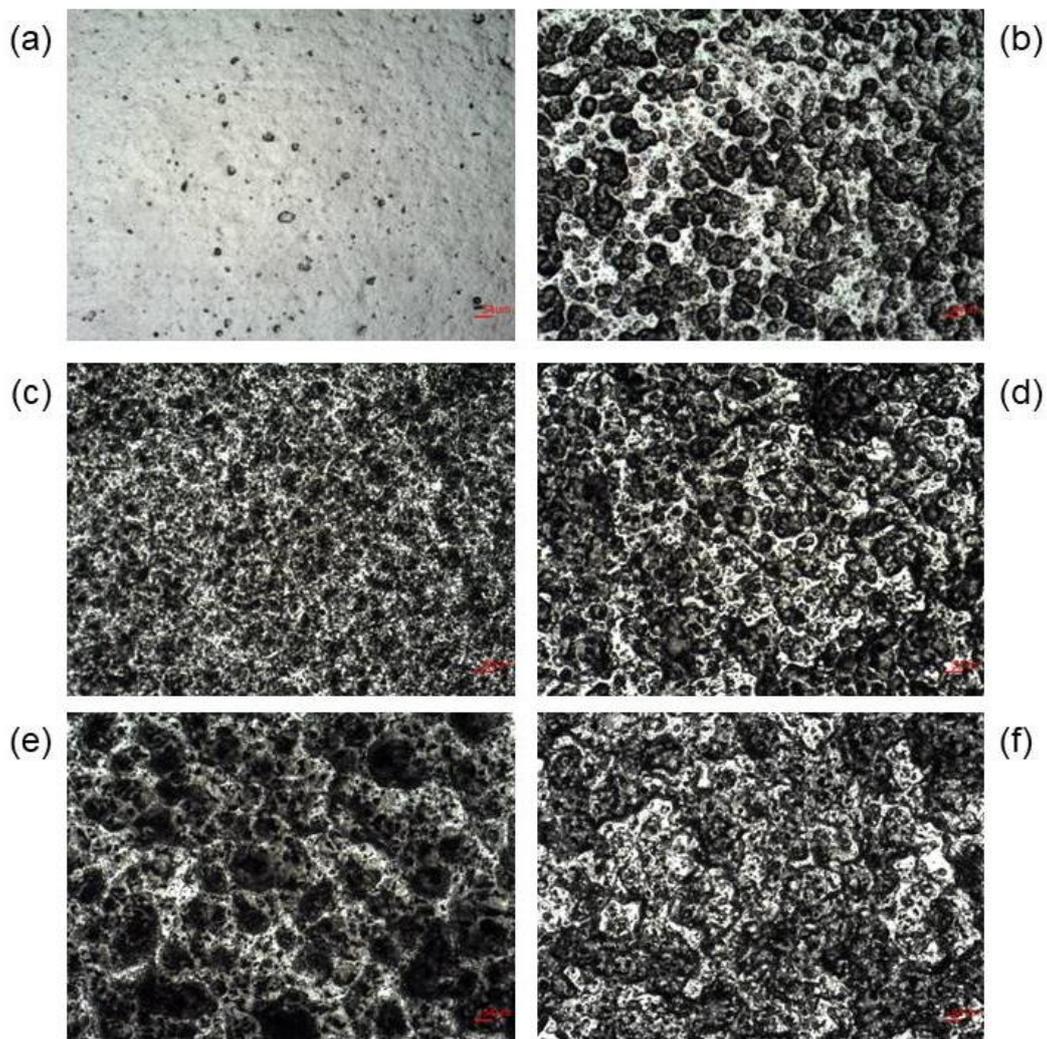


Figura 4.9 – Microscopia ótica dos filmes (a) amido de milho puro (AM), (b) 10/3C, (c) 10/4C, (d) 10/5C, (e) 10/6C e (f) 10/7C. Aumento de 4x.

4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias da superfície de fratura criogênica dos filmes são mostradas na figura 4.10. O filme de amido de milho puro (Fig. 4.10a) se apresentou homogêneo e compacto. Assim como visto nas microscopias óticas dos filmes, há domínios de cera de abelha nos filmes com ela incorporada (Fig. 4.10b – 4.10f), sendo maior o seu número quanto maior o teor de cera.

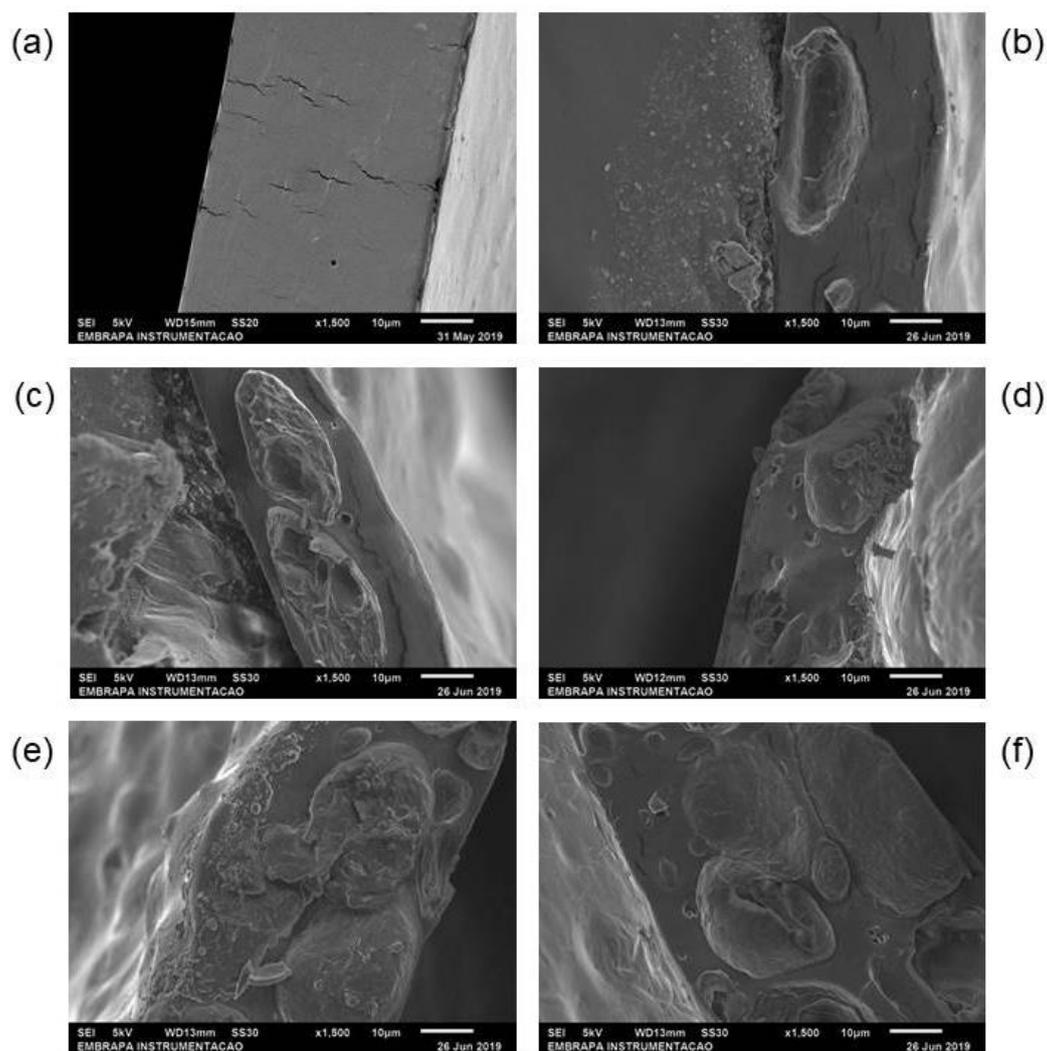


Figura 4.10 – Micrografia da fratura criogênica dos filmes (a) de amido puro (AM), (b) 10/3C, (c) 10/4C, (d) 10/5C, (e) 10/6C e (f) 10/7C.

4.8 Propriedades óticas

A tabela 4.3 mostra os valores de L, a^* e b^* para os filmes de amido puro (AM), para os filmes de amido incorporados com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para a cera pura. Há uma tendência de escurecimento dos filmes

conforme a quantidade de cera de abelha é aumentada, como visto pela diminuição da luminosidade (L). Além disso, há uma tendência ao verde (parâmetro a^* negativo) e ao amarelo (parâmetro b^* positivo). Tais resultados já eram esperados visto que a cera de abelha apresentou o menor valor de luminosidade e os maiores, em módulo, parâmetros a^* e b^* .

Tabela 4.3 – Valores de luminosidade (L), dos parâmetros a^* e b^* e de intensidade de cor (I_{COR}) para os filmes de amido incorporados ou não com cera de abelha. Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância.

Amostra	L	a^*	b^*	I_{COR}
AM	97,35 ± 0,02 ^a	- 0,16 ± 0,02 ^a	2,58 ± 0,03 ^a	97,38 ± 0,02 ^a
10/3C	96,30 ± 0,06 ^b	- 0,42 ± 0,01 ^b	5,08 ± 0,10 ^b	96,44 ± 0,06 ^b
10/4C	96,54 ± 0,06 ^b	- 0,34 ± 0,01 ^c	4,80 ± 0,05 ^c	96,66 ± 0,05 ^c
10/5C	96,09 ± 0,08 ^{b,c}	- 0,34 ± 0,01 ^c	5,58 ± 0,13 ^d	96,25 ± 0,07 ^d
10/6C	95,57 ± 0,02 ^{c,d}	- 0,44 ± 0,02 ^b	6,46 ± 0,04 ^e	95,79 ± 0,01 ^e
10/7C	95,24 ± 0,22 ^d	- 0,58 ± 0,06 ^d	7,33 ± 0,40 ^f	95,52 ± 0,09 ^f
Cera de abelha	50,81 ± 0,33 ^e	- 4,74 ± 0,25 ^e	28,89 ± 1,66 ^g	58,66 ± 0,83 ^g

Os resultados da análise de transmitância luminosa, claridade e haze dos filmes de amido puro (AM), dos filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e da própria cera são mostrados na tabela 4.4. Há redução nos valores de transmitância e claridade dos filmes e aumento do haze com a adição de teores crescentes de cera de abelha aos filmes de amido de milho. A cera de abelha se mostrou totalmente opaca e, comparada aos filmes, totalmente escura, além de transmitir 13,2% da luz nela incidente. Dessa forma, os domínios de cera nos filmes, conforme apresentado nas figuras 4.5-4.10 do item 4.5, dificultam a passagem da luz através dos filmes e, quanto maior o teor de cera, maior o número e tamanho dos domínios de cera e menor a transmissão de luz, tornando os filmes mais opacos e escuros.

Tabela 4.4 – Valores de transmitância, haze e claridade dos filmes de amido puro (AM), dos filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e da própria cera. Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância.

Amostra	Transmitância (%)	Haze (%)	Claridade (%)
AM	88,2 ± 0,3 ^a	60,4 ± 0,8 ^a	28,8 ± 2,7 ^a
10/3C	67,1 ± 0,4 ^b	82,1 ± 0,4 ^b	10,6 ± 0,1 ^{b,d}
10/4C	66,7 ± 0,6 ^b	88,1 ± 0,1 ^c	9,20 ± 0,2 ^c
10/5C	61,2 ± 0,4 ^c	90,0 ± 0,3 ^d	9,65 ± 0,5 ^c
10/6C	56,7 ± 0,1 ^d	87,3 ± 0,2 ^e	11,4 ± 0,7 ^d
10/7C	45,1 ± 0,1 ^e	93,3 ± 0,20 ^f	9,63 ± 0,1 ^c
Cera de abelha	13,2 ± 0,4 ^f	100,0 ± 0,00 ^g	0 ^d

4.9 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas dos filmes de amido de milho puro (AM) e dos filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) são mostrados na figura 4.11 e o difratograma da própria cera é mostrado na figura 4.12. Os filmes de amido de milho puro não mostraram reflexões perceptíveis, indicando o estado amorfo amido pela gelatinização. Os filmes de amido incorporados com cera de abelha apresentaram reflexões em $2\theta = 17,4^\circ$ e em $2\theta = 19,6^\circ$, relacionados aos cristais do tipo B do amido de milho [84], além de $2\theta = 21,4^\circ$ e $2\theta = 23,8^\circ$. Houve uma sobreposição no ângulo $2\theta = 19,6^\circ$, uma vez que, para a cera de abelha (Figura 4.11), este valor relaciona-se aos cristais de ácido graxo. Os ângulos de reflexão $2\theta = 21,4^\circ$ e $2\theta = 23,8^\circ$ relacionam-se aos hidrocarbonetos e aos ésteres, respectivamente, presentes na cera de abelha [85, 48], como mostrado na figura 4.12.

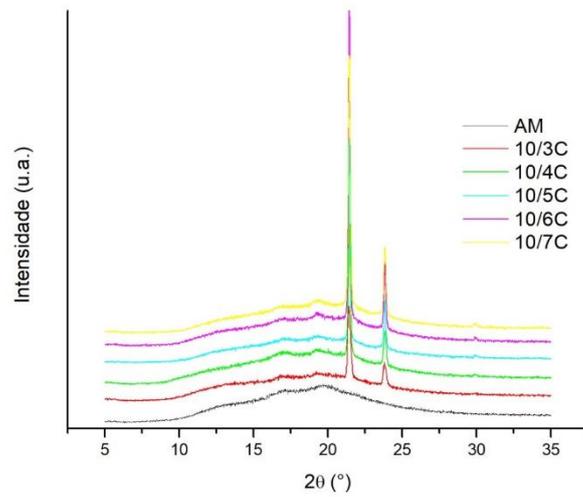


Figura 4.11 – Difratoograma para os filmes de amido de milho puro (AM) e para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C).

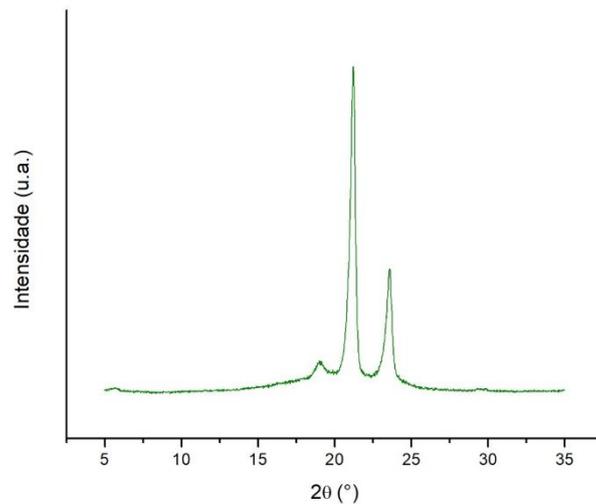


Figura 4.12 – Difratoograma para a cera de abelha.

A tabela 4.5 mostra os valores de cristalinidade dos filmes de amido de milho puro (AM), dos filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e da própria cera. A cera de abelha, à temperatura de 25 °C, possui um índice de cristalinidade igual a 65%, maior do que o da matriz de amido de milho (2,3%). A cristalinidade dos filmes aumenta conforme o teor de cera de abelha

incorporado aumenta, isto é, quanto maior a fração volumétrica da cera, maior sua contribuição para a cristalinidade do filme como um todo.

Na tabela 4.5 abaixo são mostrados os valores de cristalinidade medidos e calculados pela lei das misturas ($\%C_{TOTAL} = \varphi_{AMIDO} \%C_{AMIDO} + \varphi_{CERA} \%C_{CERA}$), levando-se em consideração as frações volumétricas do amido de milho e da cera de abelha em cada amostra. Excluiu-se o glicerol pois, à temperatura de 25 °C, ele é um líquido e não apresenta cristais; logo, não contribui para os valores de cristalinidade do filme. Nota-se que os valores medidos são menores do que os calculados, indicando que o processamento no *casting* contínuo inibe a cristalização dos domínios de cera. Esta inibição é corroborada quando se compara os valores das duas colunas da tabela 4.5: para a formulação 10/3C (de maior fração volumétrica de amido), tem-se que a cristalinidade calculada é 2,46x maior do que a medida; para a formulação 10/7C, é 1,85x maior. Ou seja, quanto maior a fração volumétrica de cera, mais próximos os valores de cristalinidade medidos e calculados.

Tabela 4.5 – Valores de cristalinidade medida e calculada para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para a própria cera de abelha.

Amostra	%C medida	%C calculada
AM	2,3	-
10/3C	7,8	19,2
10/4C	9,5	22,9
10/5C	13,0	26,1
10/6C	15,2	28,9
10/7C	16,9	31,3
Cera de abelha	65,0	-

4.10 Densidades

A densidade a 25°C da cera de abelha, determinada por picnometria, mostrou-se igual a 0,826 g cm⁻³. A tabela 4.6 mostra as densidades dos filmes de amido de milho puro e com a incorporação de cera de abelha.

Tabela 4.6 – Valores de densidade dos filmes de amido de milho puro (AM) e com cera de abelha (10/3C – 10/7C). Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância.

Amostra	ρ_{MEDIDA} (g cm ⁻³)	$\rho_{\text{CALCULADA}}$ (g cm ⁻³)
AM	1,337 ± 0,024 ^a	1,337
10/3C	0,994 ± 0,018 ^b	1,199
10/4C	0,953 ± 0,020 ^c	1,168
10/5C	0,840 ± 0,017 ^d	1,142
10/6C	0,780 ± 0,010 ^e	1,120
10/7C	0,697 ± 0,007 ^f	1,101

É possível verificar que houve redução nos valores de densidade dos filmes, uma vez que o teor de cera de abelha nos filmes cresceu e esta apresenta densidade menor do que a matriz de amido. No entanto, a queda na densidade foi maior do que a calculada pela lei das misturas (coluna à direita na tabela 4.6 e calculada pela equação $\rho_{\text{CALCULADA}} = \varphi_{\text{AMIDO}} \rho_{\text{AMIDO}} + \varphi_{\text{GLICEROL}} \rho_{\text{GLICEROL}} + \varphi_{\text{CERA}} \rho_{\text{CERA}}$), apresentando valores menores do que a própria cera. Tais resultados corroboram com a redução da cristalinidade dos filmes com o aumento do teor de cera. Isso porque regiões cristalinas são mais densas do que regiões amorfas e, portanto, menor fração cristalina leva a menores densidades [86].

4.11 Ensaio mecânicos de tração

Os resultados dos ensaios mecânicos de tração são mostrados nas figuras 4.13-4.16. A adição de cera de abelha reduziu a tensão máxima (Fig. 4.13) dos filmes de amido. Para o módulo elástico (Fig. 4.14), a incorporação de cera representou um aumento em relação ao filme de amido puro (AM), sugerindo que a interação que os componentes da cera restringiram a mobilidade das cadeias da matriz, fazendo com que os alongamentos na tensão máxima (Fig. 4.15) e na ruptura (Fig. 4.16) fossem reduzidos. As propriedades de fratura indicam que as interações formadas não foram suficientes para compatibilizar os filmes, e são reflexo também da heterogeneidade da estrutura bifásica formada entre o amido e cera (Fig. 4.9). Jiménez e colaboradores [10] obtiveram resultados semelhantes ao incorporar diferentes ácidos graxos em uma matriz de amido de milho. Auras e colaboradores [87] incorporaram cera de abelha em filmes de amido de mandioca e verificaram aumento no alongamento máximo e redução na tensão de ruptura e no módulo elástico para teores crescentes de cera de abelha. Porém, quando se compara os valores destas propriedades entre as formulações 10/3C – 10/7C, percebe-se uma redução no módulo elástico e aumento nos alongamentos, indicando que o comportamento mecânico dos filmes se aproximada àquele de cera pura. Como a cera de abelha é um material mole, a adição de teores cada vez maiores ao filme de amido causa a redução do módulo elástico e o aumento nos alongamentos. No entanto, tais resultados não puderam ser confirmados uma vez que as garras do texturômetro esmagaram os corpos de prova de cera devido a sua baixa rigidez, inviabilizando qualquer medida de propriedades.

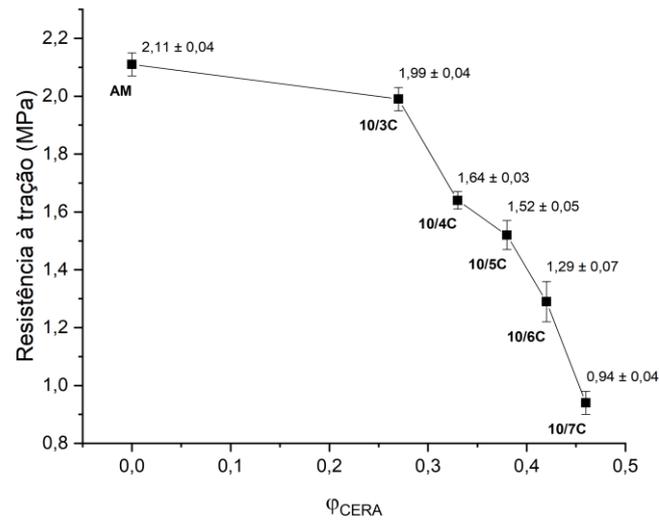


Figura 4.13 – Resultados de tensão máxima dos filmes de amido puro (AM) e dos filmes incorporados com cera de abelha (10/3C – 10/7C).

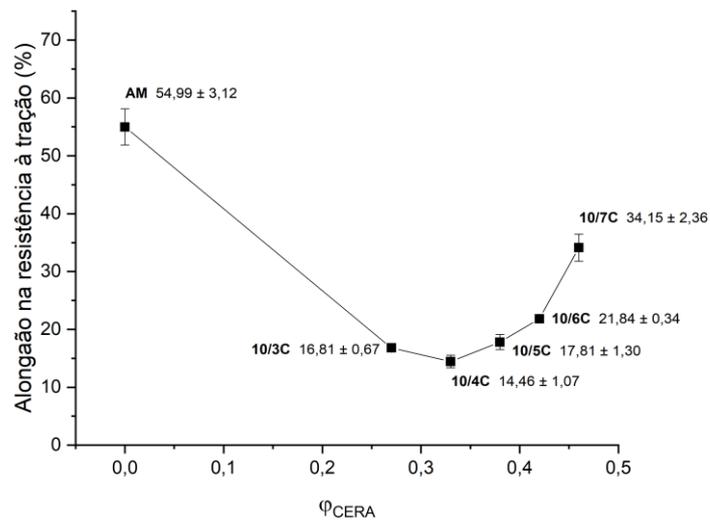


Figura 4.14 – Resultados de alongamento máximo dos filmes de amido puro (AM) e dos filmes incorporados com cera de abelha (10/3C – 10/7C).

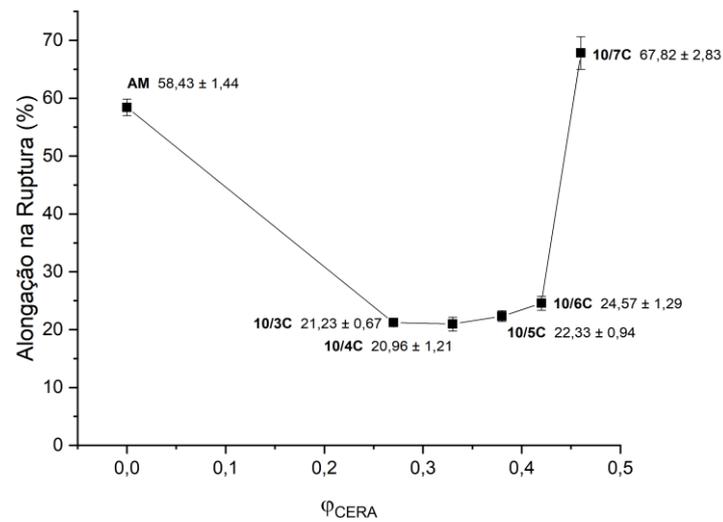


Figura 4.15 – Resultados de alongamento na ruptura dos filmes de amido puro (AM) e dos filmes incorporados com cera de abelha (10/3C – 10/7C).

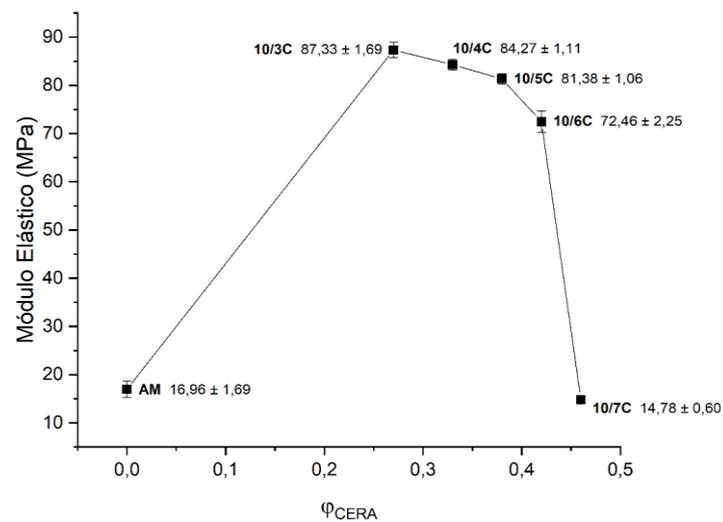


Figura 4.16 – Resultados de módulo elástico dos filmes de amido puro (AM) e dos filmes incorporados com cera de abelha (10/3C – 10/7C).

4.12 Ângulo de contato e energias superficiais

A tabela 4.7 mostra os resultados dos ângulos de contato para os filmes de amido puro (AM), para os filmes com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para a própria cera utilizando três diferentes solventes (água deionizada, álcool etílico e ácido oleico) em $t = 60s$. Para a água deionizada, percebe-se que a adição da cera de abelha dobrou o ângulo de contato, tornando os filmes superficialmente hidrofóbicos e aproximando os valores aos da cera de abelha. Para o álcool etílico, não houve uma clara tendência nos valores de ângulo de contato, uma vez que o solvente foi absorvido pelos filmes e pela cera. Para o ácido oleico, o valor do ângulo de contato permaneceu constante, independente da formulação. Para a cera de abelha, no entanto, o ângulo de contato encontrado foi o menor entre as formulações, uma vez que há afinidade química com o ácido oleico.

Tabela 4.7 – Valores de ângulo de contato (em °) para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para própria a cera utilizando três solventes. Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância.

Amostra	t = 60s		
	Água Deionizada	Álcool Etílico	Ácido Oleico
AM	47,54 ± 1,94 ^a	0 ^a	29,73 ± 1,22 ^a
10/3C	97,85 ± 1,19 ^b	6,33 ± 0,14 ^b	24,28 ± 1,90 ^b
10/4C	101,06 ± 1,27 ^c	4,43 ± 0,60 ^c	29,29 ± 1,20 ^a
10/5C	101,12 ± 0,98 ^c	7,60 ± 0,45 ^d	27,07 ± 2,09 ^{a,b}
10/6C	101,77 ± 1,57 ^c	5,70 ± 1,03 ^{b,c}	29,32 ± 0,98 ^a
10/7C	101,41 ± 0,96 ^c	7,47 ± 0,56 ^d	29,34 ± 1,06 ^a
Cera de abelha	105,15 ± 2,50 ^d	10,39 ± 1,67 ^e	16,64 ± 0,80 ^c

As figuras 4.17-4.19 mostram a variação do ângulo de contato de uma gota de água deionizada, álcool etílico e ácido oleico sobre os filmes de amido de milho puro (AM), sobre os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e sobre a cera pura com o tempo. É possível notar que, para a água deionizada e o álcool etílico, a tendência de redução do valor do ângulo é linear; para o ácido oleico, a tendência é exponencial. As equações representativas de cada tendência são apresentadas nas tabelas 4.8 e 4.9. Portanto, há uma estabilização, com o tempo, da gota de ácido oleico depositada nos filmes, que permanece em equilíbrio a partir do 45^o segundo de análise, em média. Para o álcool etílico, a redução no ângulo de contato com o tempo é mais expressiva do que a redução para a água deionizada, indicando que o espalhamento total ocorre em um tempo menor para a gota de álcool.

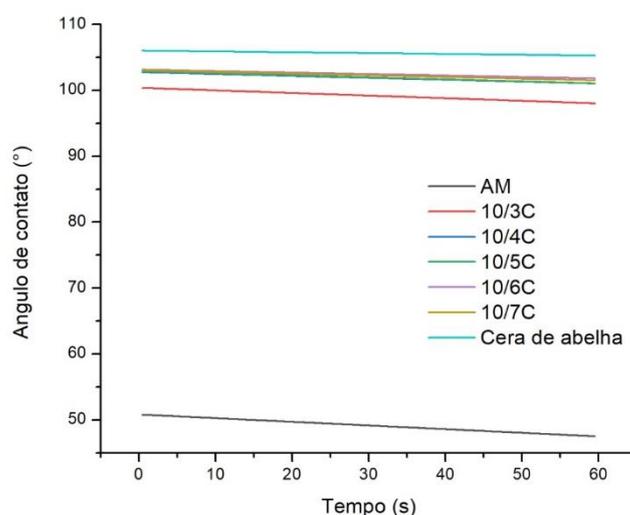


Figura 4.17 – Tendências de redução no ângulo de contato com o tempo para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para própria a cera utilizando água deionizada.

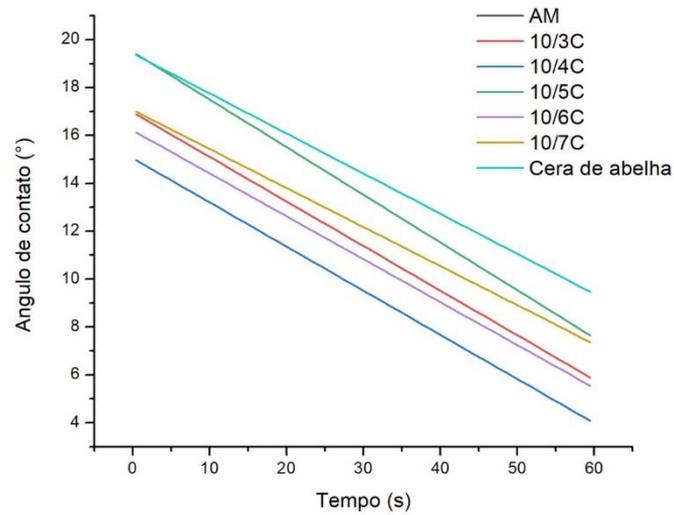


Figura 4.18 – Tendências de redução no ângulo de contato com o tempo para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para própria a cera utilizando álcool etílico.

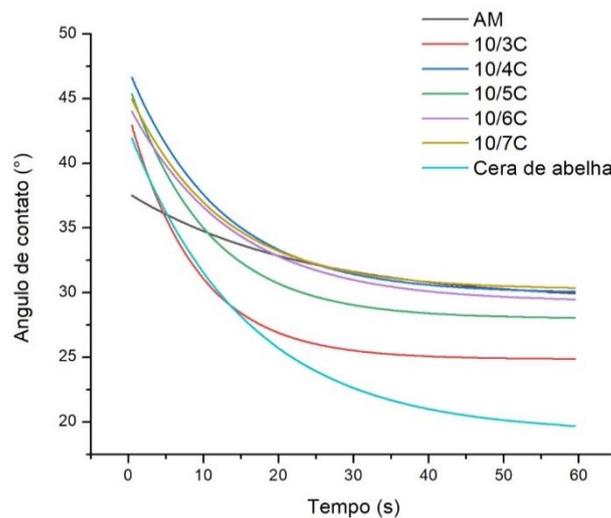


Figura 4.19 – Tendências de redução no ângulo de contato com o tempo para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para própria a cera utilizando ácido oleico.

Tabela 4.8 – Equações das tendências de redução no ângulo de contato com o tempo para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para própria a cera utilizando água deionizada e álcool etílico.

Equações Lineares de queda no ângulo de contato		
Filme / Amostra	Água Deionizada	Álcool Etílico
AM	$AC = 50,78 - 0,06 * \text{tempo}$	$AC = 0$
10/3C	$AC = 100,35 - 0,04 * \text{tempo}$	$AC = 16,98 - 0,19 * \text{tempo}$
10/4C	$AC = 102,75 - 0,03 * \text{tempo}$	$AC = 14,99 - 0,18 * \text{tempo}$
10/5C	$AC = 102,89 - 0,03 * \text{tempo}$	$AC = 19,51 - 0,20 * \text{tempo}$
10/6C	$AC = 103,12 - 0,02 * \text{tempo}$	$AC = 16,21 - 0,18 * \text{tempo}$
10/7C	$AC = 103,06 - 0,03 * \text{tempo}$	$AC = 17,09 - 0,16 * \text{tempo}$
Cera de abelha	$AC = 106,00 - 0,01 * \text{tempo}$	$AC = 19,45 - 0,17 * \text{tempo}$

Tabela 4.9 – Equações das tendências de redução no ângulo de contato com o tempo para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para própria a cera utilizando ácido oleico.

Equações Exponenciais de queda no ângulo de contato	
Filme / Amostra	Ácido Oleico
AM	$AC = 29,12 + 8,35 * \exp(-0,04 * \text{tempo})$
10/3C	$AC = 24,71 + 18,04 * \exp(-0,10 * \text{tempo})$
10/4C	$AC = 29,76 + 16,62 * \exp(-0,08 * \text{tempo})$
10/5C	$AC = 27,69 + 16,70 * \exp(-0,08 * \text{tempo})$
10/6C	$AC = 29,15 + 14,80 * \exp(-0,07 * \text{tempo})$
10/7C	$AC = 29,98 + 14,45 * \exp(-0,07 * \text{tempo})$
Cera de abelha	$AC = 19,17 + 23,46 * \exp(-0,06 * \text{tempo})$

A tabela 4.10 mostra os valores de tensão interfacial para os filmes de amido puro (AM), para os filmes com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para a própria cera. Para todas as formulações, as tensões interfaciais sólido-vapor e sólido-água deionizada foram reduzidas com o teor de cera, isto é, há uma tendência cada vez menor de se substituir interfaces sólido-vapor por interfaces sólido-água, o que reflete nos valores crescentes de ângulo de contato com o

teor de cera de abelha nos filmes, como mostrado na primeira coluna da tabela 4.6. Para o álcool etílico e o ácido oleico, as tensões interfaciais sólido-vapor e sólido-líquido mostraram-se constantes, independente da formulação, o que leva aos valores praticamente constantes de ângulo de contato mostrados na tabela 4.6.

Tabela 4.10 – Tensões interfaciais para os filmes de amido de milho puro (AM), para os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e para própria a cera utilizando água deionizada, álcool etílico e ácido oleico. γ_{LG} = tensão interfacial líquido-vapor; γ_{SG} = tensão interfacial sólido-vapor; γ_{SL} = tensão interfacial sólido-líquido. *valores em mN m^{-1} .

Amostra	Água deionizada $\gamma_{LG} = 72,0 \text{ mN m}^{-1}$		Álcool etílico $\gamma_{LG} = 21,9 \text{ mN m}^{-1}$		Ácido oleico $\gamma_{LG} = 31,8 \text{ mN m}^{-1}$	
	γ_{SG}^*	γ_{SL}^*	γ_{SG}^*	γ_{SL}^*	γ_{SG}^*	γ_{SL}^*
AM	236,5	189,2	35,7	13,8	44,6	18,2
10/3C	156,8	168,3	35,5	14,1	43,6	18,9
10/4C	154,3	169,1	35,6	14,1	44,1	19,4
10/5C	151,6	166,5	35,4	14,2	44,5	19,1
10/6C	153,1	168,7	35,5	14,1	44,3	19,0
10/7C	151,2	166,4	35,4	14,1	44,2	19,1
Cera de abelha	145,0	164,5	35,3	14,2	45,5	18,9

A tabela 4.11 mostra os valores de trabalho de adesão do sistema para os três solventes em $t = 0\text{s}$ e $t = 60\text{s}$. Percebe-se que houve redução do trabalho de adesão do sistema com o tempo, corroborando a teoria de molhabilidade.

Tabela 4.11 – Trabalho de adesão do sistema para a água deionizada, álcool etílico e ácido oleico em $t = 0$ s e $t = 60$ s.

Amostra	Água deionizada		Álcool etílico		Ácido oleico	
	$t = 0$ s	$t = 60$ s	$t = 0$ s	$t = 60$ s	$t = 0$ s	$t = 60$ s
AM	-117,5	-120,9	-93,9	-43,8	-57	-59,4
10/3C	-59,1	-62,0	-92,9	-43,7	-55,2	-58,0
10/4C	-56,1	-58,3	-93,2	-43,7	-53,7	-59,4
10/5C	-55,9	-58,2	-92,6	-43,6	-54,5	-59,9
10/6C	-55,7	-57,1	-93,0	-43,7	-54,7	-59,5
10/7C	-55,7	-57,9	-92,9	-43,6	-54,5	-59,3
Cera de abelha	-52,2	-52,9	-92,7	-43,5	-55,2	-61,7

A tabela 4.12 mostra a velocidade de avanço da interface líquido-vapor sobre a interface sólido-vapor e a capilaridade das gotas de solvente sobre o filme de amido de milho puro (AM), sobre os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e sobre a própria cera. A capilaridade, mostrada na tabela 4.13 é considerada a força motriz para o espalhamento, tanto é que a velocidade de avanço da interface líquido-vapor é diretamente proporcional à capilaridade. Assim, para um mesmo solvente, a velocidade de avanço se reduz com o aumento do teor de cera, independente de qual solvente é analisado, isto é, a adição de cera reduz o avanço da interface para um mesmo período, reduzindo o molhamento da superfície dos filmes.

Tabela 4.12 – Valores de velocidade de avanço da interface líquido-vapor sobre a interface sólido vapor para água deionizada, álcool etílico e ácido oleico sobre os filmes de amido de milho puro (AM), sobre os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e da própria cera. Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância.

Amostra	Água deionizada	Álcool etílico	Ácido oleico
	U x 10 ⁻⁷ (m s ⁻¹)		
AM	6,05 ± 0,63 ^a	0 ^a	43,52 ± 11,54 ^a
19C	5,33 ± 2,33 ^b	25,33 ± 7,39 ^b	99,86 ± 3,91 ^b
24C	1,25 ± 0,44 ^{c,d}	51,08 ± 2,11 ^c	83,53 ± 6,96 ^c
28C	1,28 ± 0,31 ^{c,d}	54,08 ± 1,88 ^c	103,33 ± 2,38 ^{b,d}
32C	1,47 ± 0,19 ^{c,d}	60,08 ± 3,03 ^d	86,61 ± 14,8 ^{c,d}
35C	1,47 ± 0,37 ^{c,d}	60,39 ± 2,61 ^d	80,75 ± 5,61 ^c
Cera de abelha	0,44 ± 0,09 ^e	12,14 ± 0,90 ^e	62,89 ± 20,30 ^{c,e}

Tabela 4.13 – Valores de capilaridade da interface líquido-vapor sobre a interface sólido vapor para água deionizada, álcool etílico e ácido oleico sobre os filmes de amido de milho puro (AM), sobre os filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e da própria cera. Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância.

Amostra	Água deionizada	Álcool etílico	Ácido oleico
	Ca x 10 ⁻⁷ (u.a.)		
AM	84,10 ± 8,75 ^a	0 ^a	604,55 ± 16,24 ^a
19C	74,07 ± 3,24 ^b	351,85 ± 10,26 ^b	1386,96 ± 43,27 ^b
24C	17,36 ± 6,17 ^{c,d}	709,49 ± 29,60 ^c	1160,11 ± 96,71 ^c
28C	17,75 ± 4,37 ^{c,d}	751,16 ± 26,08 ^c	1435,19 ± 33,25 ^d
32C	20,45 ± 2,57 ^{c,d}	834,49 ± 42,05 ^d	1202,93 ± 20,50 ^e
35C	20,45 ± 5,14 ^{c,d}	838,74 ± 36,21 ^d	1121,53 ± 77,93 ^e
Cera de abelha	6,17 ± 1,29 ^e	168,57 ± 12,53 ^e	873,46 ± 28,22 ^f

4.13 Permeação a vapor d'água

A tabela 4.14 mostra os resultados de permeação do filme puro de amido de milho (AM) e dos filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C). É perceptível que há uma redução da permeação com a incorporação da cera de abelha à matriz de amido de milho, uma vez que os domínios de cera, vistos nas figuras 4.9 e 4.10, tornam o caminho das moléculas de vapor mais tortuoso e longo no interior dos filmes, o que reduz sua difusão quando comparada àquela observada para a matriz de amido puro. No entanto, essa redução foi estatisticamente igual para todas as formulações, exceto a 10/4C. A permeabilidade, como já discutido, ocorre através de dois mecanismos principais: sorção e difusão. Portanto, é necessário analisar o impacto da incorporação de cera sobre cada um desses mecanismos para se entender melhor o que ocorre de forma geral durante a permeação.

Como mostrado na tabela 4.10, a energia superficial sólido-vapor (γ_{SG}) é reduzida com a incorporação da cera. Sendo assim, a adsorção é reduzida, uma vez que a energia cinética das moléculas do vapor d'água é maior do que a energia superficial dos filmes e, portanto, não há atração destas para a superfície. Logo, considerando que a permeabilidade dos filmes permaneceu constante com o aumento do teor de cera, é possível sugerir que o bloqueio do processo de adsorção foi determinante para as propriedades de barreira dos filmes ao vapor d'água. Além disso, os domínios de cera, vistos nas microscopias e nas micrografias, tornam o caminho das moléculas de vapor mais tortuoso e longo no interior dos filmes, o que reduz a difusão das moléculas de vapor. Estes efeitos são representados na figura 4.20.

Jiménez e colaboradores [88] encontraram resultados semelhantes ao incorporar lipídeos em uma matriz de amido de milho e caseinato de sódio. García e colaboradores [78] também verificaram redução nos valores de permeação para filmes de amido de milho incorporados com teores crescentes de óleo de girassol.

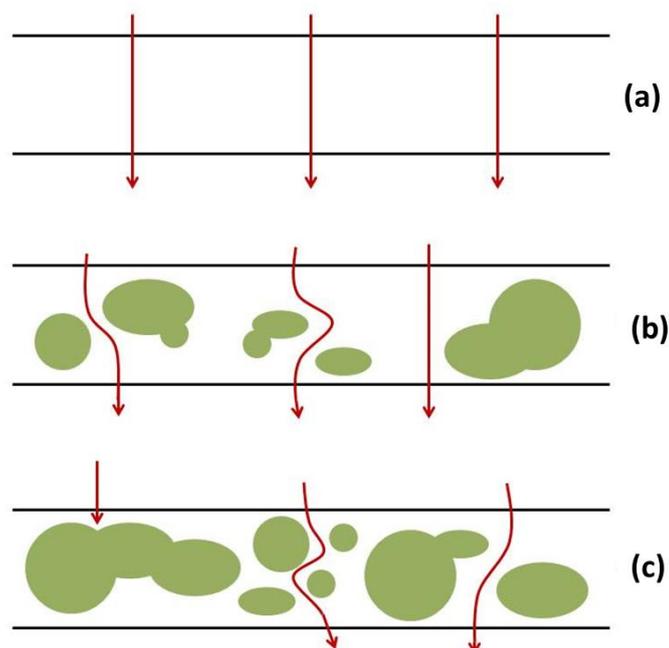


Figura 4.20 – Representação do caminho das moléculas de vapor no interior dos filmes (a) AM, (b) 10/3C e (c) 10/7C.

Tabela 4.14 – Valores de permeação a vapor d'água dos filmes de amido de milho puro (AM), dos filmes de amido com cera de abelha (10/3C – 10/7C) e da própria cera. Letras diferentes mostram resultados estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância.

Amostra	Permeação x 10 ⁻⁵ (g h ⁻¹ m ⁻¹ Pa ⁻¹)
AM	3,06 ± 0,39 ^a
10/3C	0,82 ± 0,05 ^b
10/4C	1,47 ± 0,04 ^c
10/5C	0,97 ± 0,12 ^{b,d}
10/6C	0,85 ± 0,08 ^b
10/7C	0,97 ± 0,11 ^{b,d}

5 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho de mestrado foram:

- Foi possível aplicar o método casting contínuo para escalonar a produção de filmes de amido de milho incorporados com cera de abelha. Os filmes apresentaram-se uniformes e coesos. A homogeneidade das composições foi fortemente sugerida pelas medidas de ATR-FTIR;
- As micrografias de MEV mostraram boa adesão interfacial entre os domínios de cera de abelha e a matriz de amido de milho;
- Os valores de tensão máxima, alongamento e módulo elástico dos filmes foram diretamente afetados por esta boa adesão, sendo que a cera plastificou os filmes de amido à medida que reduziu a tensão máxima e o módulo elástico e aumentou os alongamentos;
- Os domínios de cera de abelha alteraram a cristalinidade dos filmes, uma vez que a fração volumétrica da própria cera e sua cristalinidade se alteraram. No entanto, a cristalinidade dos domínios foi reduzida devido à menor razão entre o tempo disponível para a cristalização e as massas crescentes de cera nos filmes; e
- A adição de cera de abelha alterou a hidrofobicidade superficial dos filmes, uma vez que o valor do ângulo de contato aumentou e a energia total do sistema reduziu-se, confirmando a teoria de molhabilidade. A permeação a vapor d'água também foi reduzida com a adição de teores crescentes de cera nos filmes, uma vez que os domínios de cera são hidrofóbicos e aumentaram o caminho de difusão das moléculas de vapor, fato demonstrado pela queda no valor do parâmetro de difusão com o teor de cera.

Portanto, os objetivos de se modificar os filmes de amido de milho, obtidos por *casting* contínuo, com cera de abelha, visando alterar o caráter hidrofílico destes filmes, foram alcançados. Logo, estes filmes são substitutos viáveis às embalagens produzidas com polímeros não-biodegradáveis.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No escopo dos resultados obtidos neste trabalho, propõe-se explorar outras possibilidades para os filmes de amido de milho incorporados com cera de abelha. São elas:

- Associar a produção dos filmes de amido/cera de abelha com o uso de emulsificantes com o intuito de cominuir a fase lipídica na matriz de amido.
- Determinar as propriedades de barreira dos filmes de amido/cera de abelha a O_2 e CO_2 .
- Testar a cera de abelha como um carreador de compostos funcionais para aplicações dos filmes como sistema de liberação controlada.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PODSHIVALOV A. et al. Gelatin/potato starch edible biocomposite films: correlation between morphology and physical properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 157, p. 1162-1172, 2017.
- [2] SEYEDI S. et al. *Lepidium perfoliatum* seed gum: a new source of carbohydrate to make a biodegradable film. *Carbohydrate Polymers*, v. 101, p. 349-358, 2014.
- [3] HAN L. et al. Evaluation of biodegradable film packaging to improve shelf-life of *Boletus edulis* wild edible mushrooms. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 29, p. 288-294, 2015.
- [4] WANG W. et al. A novel biodegradable film from edible mushroom (*F. velutipes*) by product: microstructure, mechanical and barrier properties associated with the fiber morphology. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v.47, p. 153-160, 2018.
- [5] LIU P. et al. Phase transition of maize starches with different amylose contentes in glycerol-water systems. *Carbohydrate Polymers*, v. 85, p. 180-187, 2011.
- [6] GHASEMLOU M. et al. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. *Carbohydrate Polymers*, v. 98, p. 1117-1126, 2013.
- [7] VU H.P.N.; LUMDUBWONG N. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. *Carbohydrate Polymers*, v. 154, p. 112-120, 2016.

- [8] de CAMPOS A. et al. Bionanocomposites produced from cassava starch and oil palm mesocarp cellulose nanowhiskers. *Carbohydrate Polymers*, v. 175, p. 330-336, 2017.
- [9] QIAO X.; TANG Z.; SUN K. Plasticization of corn starch by polyol mixtures. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, p. 659-664, 2011.
- [10] JÍMENEZ A. et al. Effect of re-crystallization on tensile, optical, and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. *Food Hydrocolloids*, v. 26, p. 302-310, 2012.
- [11] GARCÍA M.A.; MARTINO M.N.; ZARITZKY N.E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Journal of Food Science*, v. 65:6, p. 941-947, 2000.
- [12] SCHLEMMER D.; SALES M.J.A.; RESCK I.S. Degradation of different polystyrene/thermoplastic starch blends in soil. *Carbohydrate Polymers*, v. 75:1, p. 58-62, 2009.
- [13] GHANBARZADEH B.; ALMASI H.; ENTEZAMI A.A. Improving barrier and mechanical properties of corn starch-based films: effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products*, v. 33, p. 229-235, 2011.
- [14] PÉREZ-VERGARA L.D. et al. Development and characterization of edible films based on native cassava starch, beeswax and propolis. *NFS Journal*, v. 21, p. 39-49, 2020.
- [15] PERVAIZ M.; OAKLEY P.; SAIN M. Development of novel wax-enabled thermoplastic starch blends and their morphological, thermal and environmental properties. *International Journal of Composite Materials*, v. 4:5, p. 204-212, 2014.

- [16] XIE F.; HALLEY P.J.; AVÉROUS L. Rheology to understand and optimize processability, structures and properties of starch polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, v. 37, p. 595-623, 2012.
- [17] SCHIRMER M. et al. Physicochemical and morphological characterization of different starchs with variable amylose/amylopectin ratio. *Food Hydrocolloids*, v. 32, p. 52-63, 2013.
- [18] MOLAVI H. et al. A review on biodegradable starch-based film. *J Microbiol Biotech Food Sci*, v. 4:5, p. 456-461, 2015.
- [19] MONTERO B. et al. Effect of nanocellulose as a filler on biodegradable thermoplastic starch films from tuber, cereal and legume. *Carbohydrate Polymers*, v. 157, p. 1094-1104, 2017.
- [20] FRANSSSEN M.C.R. et al. Immobilised enzymes in biorenewable production. *Chem. Soc. Rev.*, v. 42, p. 6491-6533, 2013.
- [21] BEMILLER J.N.; WHISTLER R.L. *Carbohydrates in Food Chemistry*, 3^a Ed., p. 157-223, New York, 2009.
- [22] PÉREZ S.; BERTOFT E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: a comprehensive review. *Starch/Stärke*, v. 62, p. 389-420, 2010.
- [23] AVÉROUS L.; HALLEY P.J. Biocomposites based on plasticized starch. *Biofuels, Bioprod Bioref*, v. 3, p. 329-343, 2009.
- [24] MATIGNON A.; TECANTE A. Starch retrogradation: from starch components to cereal products. *Food Hydrocolloids*, v. 68, p. 43-52, 2017.

- [25] HOOVER R. Composition, molecular structure and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, v. 45, p. 253-367, 2001.
- [26] GARAVAND F. et al. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 104, part A, p. 687-707, 2017.
- [27] MALI S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, p. 283-289, 2005.
- [28] STEENKEN P.A.M. Rheological properties of aqueous suspensions of swollen starch granules. *Carbohydrate Polymers*, v. 11, p. 23-42, 1989.
- [29] SINGH N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, v. 89, p. 219-231, 2003.
- [30] SOTHORNVIT R.; KROCHTA J.M. Plasticizers in edible films and coatings. *Innovations in Food Packaging*, 1^a Ed., p. 403-433, Cambridge, 2005.
- [31] MARAN J.P. et al. Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. *Carbohydrate Polymers*, v. 92, p. 1335-1347, 2013.
- [32] MATHEW A.P.; DUFRESNE A. Plasticized waxy starch: effect of polyols and relative humidity on material properties, *Biomacromolecules*, v. 3, p. 1101-1108, 2002.
- [33] GODBILLOT L. et al. Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry*, v. 96, p. 380-386, 2006.

- [34] ZHU F. Impact of ultrasound on structure, physicochemical properties, modifications and applications of starch. *Trends in Food Science & Technology*, v. 43:1, p.1-17, 2015.
- [35] SHOGRE R.L. Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of cornstarch. *Carbohydrate Polymers*, v. 19, p. 83-90, 1992.
- [36] FREDRIKSSON H. et al. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 35, p.119-134, 1998.
- [37] AVÉROUS L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science, part C: Polymer Reviews*, v. 44:3, p. 231-274, 2004.
- [38] BERTUZZI M.A.; ARMADA M.; GOTTIFREDI J.C. Physicochemical characterization of starch-based films. *Journal of Food Engineering*, v. 82, p. 17-25, 2007.
- [39] ZULLO R.; IANNACE S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydrate Polymers*, v. 77, p. 376-383, 2009.
- [40] MA X.; YU J. The effects of plasticizers containing amide groups on the properties of thermoplastic starch. *Starch/Stärke*, v. 56, p. 545-551, 2004.
- [41] XIAOFEI M.; JIUGAO Y.; JIN F. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Polymer International*, v. 53, p. 1780-1785, 2004.

- [42] FRATINI F. et al. Beeswax: a minireview of its antimicrobial activity and its application in medicine. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, v. 9:9, p. 839-843, 2016.
- [43] BEVERLY M.B.; KAY P.T.; VOORHEES K.J. Principal component analysis of the pyrolysis-mass spectra from African, Africanized hybrid and European beeswax. *J Anal Appl Pyrolysis*, v. 34, p. 251-263, 1995.
- [44] TULLOCH A.P.; HOFFMAN L.L. Canadian beeswax: analytical values and composition of hydrocarbons, free acids and long chain esters. *Journal of the American oil Chemists Society*, v.49, p. 696-699, 1972.
- [45] TULLOCH A.P. Analysis of whole beeswax by Gas Liquid Chromatography. *Journal of the American oil Chemists Society*, v.49, p. 609-610, 1972.
- [46] TULLOCH A.P. Beeswax – composition and analysis. *Bee World*, v. 61:2, p. 47-62, 1980.
- [47] BOGDANOV S. Quality and standards of pollen and beeswax. *Apiacta*, v. 38, p. 334-341, 2004.
- [48] GAILLARD Y. et al. Green material composites from renewable resources: polymorphic transitions and phase diagram of beeswax/rosin resin. *Thermochimica Acta*, v. 521, p. 90-97, 2011.
- [49] KACÁNIOVÁ M. et al. The antimicrobial activity of honey, bee pollen loads and beeswax from Slovakia. *Arch Biol Sci*, v. 64:3, p. 927-934, 2012.
- [50] YUAN Y.; LEE T.R. Contact angle and wetting properties. *Surface Science Techniques*, v. 51, 3-34, 2013.

- [51] HEBBAR R.S.; ISLOOR A.M.; ISMAIL A.F. Contact angle measurements. Membrane Characterization, p.219-255, 2017.
- [52] LI D.; NEUMANN A.W. Contact angles on hydrophobic solid surfaces and their interpretation. Journal of Colloid and Interfacial Science, v. 148:1, p. 190-200, 1992.
- [53] ZISMAN W.A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. Advances in Chemistry, American Chemical Society, Washington, 1964.
- [54] ERBIL H.Y. Surface chemistry of solid and liquid interfaces, 1^a Ed., p. 308-337, Oxford, 2006.
- [55] XIU Y. et al. Relationship between work of adhesion and contact angle hysteresis on superhydrophobic surfaces. J. Phys. Chem. C, v. 112:30, p. 11403-11407, 2008.
- [56] KUMAR G.; PRABHU N. Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces. Advances in Colloid and Interface Science, v. 133, p. 61-89, 2007.
- [57] E J. et al. Wetting models and working mechanisms of typical surfaces existing in nature and their application on superhydrophobic surfaces: a review. Adv. Mater. Interfaces, v. 5, p. 1-39, 2018.
- [58] LAGER L.; JOANNY J.F. Liquid spreading. Rep. Prog. Phys., v. 55:4, p. 431-486, 1992.
- [59] ELRAWEMI M. et al. Modelling water vapour permeability through atomic layer deposition coated photovoltaic barrier defects. Thin Solid Films, v. 570, p. 101-106, 2014.

- [60] LIM. S.Y.; TSOTSIS T.T. Molecular simulation of diffusion and sorption of gases in an amorphous polymer. *Journal of Chemical Physics*, v. 119:1, p.496-504, 2003.
- [61] OYAMA S. T.; YAMADA M. Sugawara T et al. Review on Mechanics of gas permeation through inorganic membranes. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, v. 54:5, p. 298-303, 2011.
- [62] PIRINGER, O. G.; BANER, A. L. Permeation of gases, water vapor and volatile organic compounds. *Plastic packaging materials for food: barrier function, mass transport, quality assurance, and legislation*, 2000.
- [63] BRAVIN B.; PERESSINI D.; SENSIDONI A. Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products. *Journal of Food Engineering*, v. 76, p. 280-290, 2006.
- [64] HAN J.H. et al. Physical and mechanical properties of pea starch edible films containing beeswax emulsions. *Journal of Food Science*, v. 71:6, p. 290-296, 2006.
- [65] LEITE L.S. et al. Scaled-up production of gelatin-cellulose nanocrystal bionanocomposite films by continuous casting. *Carbohydrate Polymers*, v. 238, pp. 116-198, 2020.
- [66] MUNHOZ D.R. et al. Sustainable production and in-vitro biodegradability of edible films from yellow passion fruit coproducts by continuous casting. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, v. 6:8, pp. 9883-9892, 2018.
- [67] LIU H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 34, p. 1348-1368, 2009.

- [68] CLERICI M.T.P.S.; SCHMIELE M. Starches for food applications: chemical, technological, and health properties, 1^a Ed., p. 359-420, Campinas, 2019.
- [69] SLAVUTSKY A.M.; BERTUZZI M.A. Formulation and characterization of nanolaminated starch-based film. *LWT – Food Science and Technology*, v. 61, p. 407-413, 2015.
- [70] CHIUMARELLI M.; HUBINGER M.D. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. *Food Hydrocolloids*, v. 38, p. 20-27, 2014.
- [71] ZHANG S.; ZHAO H. Preparation and properties of zein-rutin composite nanoparticle/corn starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 169:1, p. 385-392, 2017.
- [72] OLIVEIRA V.R.L. et al. Use of biopolymeric coating hydrophobized with beeswax in post-harvest conservation of guavas. *Food Chemistry*, v. 259, p. 55-64, 2018.
- [73] COLIVET J.; CARVALHO R.A. Hydrophilicity and psychochemical properties of chemically modified cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 95, p. 599-607, 2017.
- [73] SANDHU K.S.; SINGH N. Some properties of corn starches II: physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel texture properties. *Food Chemistry*, v. 101, p. 1499-1507, 2007.
- [74] YOUSIF E.I.; GADALLAH M.G.E.; SOROUR A.F. Physico-chemical and rheological properties of modified corn starches and its effect on noodle quality. *Annals of Agricultural Science*, v. 57:1, p. 19-27, 2012.

- [75] CAPPALÀ C. et al. physical and structures changes induced by high pressure on corn starch, rice flour and waxy rice flour. *Food Research International*, v. 85, p. 95-103, 2016.
- [76] KAWAI K. et al. Complex formation, thermal properties, and *in-vitro* digestibility of gelatinized potato starch-fatty acid mixture. *Food Hydrocolloids*, v. 27, p. 228-234, 2012.
- [77] WANG S. et al. Effect of fatty acids on functional properties of normal wheat and waxy wheat starches: a structural basis. *Food Chemistry*, v. 190, p. 285-292, 2016.
- [78] GARCÍA M.A.; MARTINO M.N.; ZARITZKY N.E. Composite starch-based coatings applied to strawberries (*Fragaria ananassa*). *Nahrung/Food*, v. 45:4, p. 267-272, 2001.
- [79] KIZIL R.; IRUDAYARAJ J.; SEETHARAMAN K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *J. Agric. Food Chem*, v. 50, p. 3912-3918.
- [80] VICENTINI N.M. et al. Prediction of cassava starch edible film properties by chemometric analysis of infrared spectra. *Spectroscopy Letters*, v. 38, p. 749-767, 2005.
- [81] ZIMNICKA B.; HACURA A. An investigation of molecular structure and dynamics of crude beeswax by vibrational spectroscopy. *Polish J. of Environ. Stud*, v. 15:4A, p. 112-114, 2006.
- [82] MAIA M.; BARROS A.I.R.N.A.; NUNES F.M. A novel, direct, reagent-free method for the detection of beeswax adulteration by single-reflection attenuated total reflectance mid-infrared spectroscopy *Talanta*, v. 107, p. 74-80, 2013.

- [83] SOUZA R.C.R.; ANDRADE C.T. investigation of the gelatinization and extrusion processes of corn starch. *Advances in Polymer Technology*, v. 21:1, p. 17-24, 2002.
- [84] REN L. et al. Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/ chitosan films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 105, p. 1636-1643, 2017.
- [85] ATTAMA A.A.; SCHICKE B.C.; MÜLLER-GOYMANN C.C. Further characterization of theobroma oil-beeswax admixtures as lipid matrices for improved drug delivery systems. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 64, p. 294-306, 2006.
- [87] AURAS R.; ARROYO B.; SELKE S. Production and properties of spin-coated cassava-starch-glycerol-beeswax films. *Starch/Stärke*, v. 61, p. 463-471, 2009.
- [88] JÍMENEZ A. et al. Physical properties and antioxidant capacity of starch-sodium caseinate films containing lipids. *Journal of Food Engineering*, v. 116, p. 695-702, 2013.
- [87] SPERLING L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*, 4^a Ed., p. 274-289, New Jersey, 2006.