

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
FACULDADE DE FARMÁCIA  
DEPARTAMENTO DE ALIMENTOS

PRISCILA TALITA FERNANDES SOUZA

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO DE  
SORGO E QUITOSANA**

Belo Horizonte  
2018

PRISCILA TALITA FERNANDES SOUZA

## **ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO DE SORGO E QUITOSANA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestra em Ciência de Alimentos.

Orientador: Dr. Roberto Gonçalves Junqueira – Universidade Federal de Minas Gerais

Coorientadora: Maria Aparecida Vieira Teixeira Garcia – Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

2018

Souza, Priscila Talita Fernandes.

S729e      Elaboração e caracterização de filmes de amido de sorgo e quitosana / Priscila Talita Fernandes Souza. – 2018.  
123 f. : il.

Orientador: Roberto Gonçalves Junqueira.

Coorientadora: Maria Aparecida Vieira Teixeira Garcia.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Faculdade de Farmácia, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos.

1. Embalagem de alimentos – Teses. 2. Sustentabilidade – Teses. 3. Moldagem (Tecnologia química) – Teses. 4. Polímero – Teses. 5. Revestimentos – Teses. I. Junqueira, Roberto Gonçalves. II. Garcia, Maria Aparecida Vieira Teixeira. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Faculdade de Farmácia. IV. Título.

CDD: 664.09



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

PPGCA

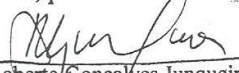
## FOLHA DE APROVAÇÃO

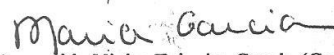
### ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO DE SORGO E QUITOSANA

**PRISCILA TALITA FERNANDES SOUZA**

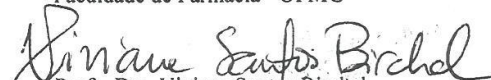
Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA DE ALIMENTOS, como requisito para obtenção do grau de Mestre em CIÊNCIA DE ALIMENTOS, área de concentração CIÊNCIA DE ALIMENTOS.

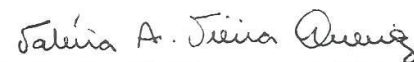
Aprovada em 28 de fevereiro de 2018, pela banca constituída pelos membros:

  
Prof. Dr. Roberto Gonçalves Junqueira (Orientador)  
Faculdade de Farmácia - UFMG

  
Profa. Dra. Maria Aparecida Vieira Teixeira Garcia (Coorientadora)  
Faculdade de Farmácia - UFMG

  
Prof. Dra. Camila Argenta Fante  
Faculdade de Farmácia - UFMG

  
Profa. Dra. Viviane Santos Birchel  
Escola de Engenharia - UFMG

  
Pesquisadora Dra. Valéria Aparecida Vieira Queiroz  
EMBRAPA Milho e Sorgo

Belo Horizonte, 28 de fevereiro de 2018.

Dedico a Deus,  
à quem devo todas as coisas.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pela companhia e pelo cuidado em todo o tempo.

Ao meu esposo pela paciência e compreensão nos momentos de ausência.

À minha família pelo incentivo, torcida e orações.

Às minhas queridas amigas Francyele e Elis pelo apoio e amizade sempre.

Ao Departamento de Ciência de Alimentos e a Universidade Federal de Minas Gerais pela oportunidade de realização do trabalho.

Ao Mauro, Flavinha, Ronália, pelo apoio e colaboração nas análises.

À Ana Paula pela companhia, por me ouvir, pelo auxílio e contribuições durante toda a pesquisa.

À Vivi, pela disponibilidade e por toda contribuição dada durante este trabalho.

À Priscila Arquelau, pela amizade, troca de experiências e conhecimento.

Ao professor Roberto Gonçalves Junqueira (ALM/FAFAR/UFMG) pela orientação, disponibilidade e confiança.

À professora Maria Aparecida Vieira Teixeira Garcia (Departamento de Alimentos/UFMG), pela confiança e oportunidades conferidas a mim durante este período.

À professora Célia Maria Landi Franco e às alunas Flávia e Marília (IBILCE/UNESP) pela colaboração nas análises das propriedades de pasta do amido.

Aos técnicos João e Edna pelo auxílio no laboratório, pela amizade e conversas.

Ao pesquisador Jefferson J. Vilela e ao Nirlando Antônio Rocha (CDTN), por permitirem e auxiliarem a realização das análises das propriedades mecânicas.

À professora Maria Irene Yoshida (DQ/UFMG), pela realização da análise termogravimétrica.

Ao professor André Faraco (PFA/UFMG), pela colaboração, fornecimento da quitosana e contribuição intelectual.

À técnica Raquel Isidorio (PFA/UFMG), pela colaboração nas análises por Infravermelho.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

À professora Scheilla Vitorino Carvalho de Souza Ferreira (ALM/FAFAR/UFMG) pelo empréstimo do Ultraturrax e da estrutura do laboratório de bromatologia para realização da análise de proteínas e carboidratos.

À professora Raquel Linhares Bello de Araújo (ALM/FAFAR/UFMG), por permitir a realização da análise de lipídios no laboratório de Química de Alimentos.

À professora Camila Argenta Fante (ALM/FAFAR/UFMG), por disponibilizar o colorímetro e o micrômetro digital e pela confiança.

À pesquisadora Valéria Aparecida Vieira Queiroz (EMBRAPA Milho e Sorgo), pela doação dos grãos de sorgo.

Ao professor Wagner da Nova Mussel (DQ/UFMG), pela atenção e por propiciar a realização da análise da cristalinidade do amido por difração de raios-X.

À Raquel Cherman, pela dedicação, companhia e disponibilidade em me ajudar no preparo dos filmes.

E por fim, a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste projeto e amizades cultivadas durante este período, muito obrigada!

## RESUMO

Com a mudança nos hábitos de vida da população nos últimos anos, a demanda por alimentos embalados cresceu. Atualmente a maioria das embalagens flexíveis é elaborada a partir de polímeros sintéticos, que além de se constituírem um material de alto custo, são obtidos a partir de fontes fósseis não renováveis. O processo de reciclagem desse material é dispendioso e o descarte indevido no ambiente é prejudicial, pois sua degradação é demorada. Como alternativa ao problema apresentado, a produção de filmes biodegradáveis à base de amido e quitosana se torna interessante devido à grande disponibilidade, baixo custo e inocuidade desses materiais. A primeira etapa deste trabalho consistiu na obtenção e caracterização do amido de grãos do genótipo de sorgo BRS 332. O amido extraído apresentou cor branca, teor de umidade (12%) em conformidade com a legislação e 87% de carboidratos. A segunda etapa do trabalho consistiu na elaboração de filmes biodegradáveis com diferentes concentrações de amido e quitosana conforme Delineamento Central Composto Rotacional. Os filmes apresentaram-se visualmente transparentes, com alta luminosidade, contínuos e coesos, entretanto as micrografias revelaram a presença de alguns grânulos de amido e cavidades na superfície. A espessura variou de 0,027 a 0,059 mm e a solubilidade entre 28,94% e 79,63%. A permeabilidade ao vapor d'água ficou entre 4,5 e 8,9 g.mm.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>.kPa. Em relação ao comportamento mecânico, os filmes apresentaram valores de resistência à tração entre 0,78 e 14,7 Mpa. Aqueles com maior concentração de amido e quitosana mostraram-se mais resistentes. O módulo elástico variou de 0,05 a 1,75 Mpa, com efeito positivo da quitosana. Os filmes com maior teor de amido apresentaram maior taxa de deformação que variou entre 6,59% a 25,79%. Pela análise termogravimétrica, observou-se que a decomposição ocorreu em três etapas: desidratação, degradação do glicerol e dos polímeros respectivamente. Os filmes obtidos foram considerados adequados para embalagens transparentes e utilização em alimentos com baixo teor de umidade.

**Palavras-chave:** Embalagem de alimentos. Sustentabilidade.  *Casting*. Polímero. Revestimento

## ABSTRACT

With the changing lifestyle of the population in recent years, the demand for packaged food has grown. Currently most of the flexible packaging is made from synthetic polymers, which in addition to being a high-cost material, are obtained from non-renewable fossil sources. The process of recycling this material is expensive and improper disposal in the environment is detrimental as its degradation is delayed. As an alternative to the presented problem, the production of biodegradable films based on starch and chitosan becomes interesting due to the high availability, low cost and harmlessness of these materials. The first step of this work was to obtain and characterize the grain starch of the sorghum genotype BRS 332. The extracted starch showed white color, moisture content (12%) in accordance with the legislation and 87% of carbohydrates. The second stage of the work consisted in the elaboration of biodegradable films with different concentrations of starch and chitosan according to Rotational Compound Central Design. The films were visually transparent, with high luminosity, continuous and cohesive, although the micrographs revealed the presence of some starch granules and cavities on the surface. The thickness varied from 0.027 to 0.059 mm and the solubility between 28.94% and 79.63%. The permeability to water vapor was between 4.5 and 8.9 g.mm.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>.kPa. Regarding the mechanical behavior, the films presented tensile strength values between 0.78 and 14.7 MPa. Those with higher concentration of starch and chitosan were more resistant. The elastic modulus ranged from 0.05 to 1.75 MPa, with a positive chitosan effect. The films with higher starch content had a higher deformation rate that varied between 6.59% and 25.79%. By the thermogravimetric analysis, it was observed that the decomposition occurred in three stages: dehydration, degradation of glycerol and polymers respectively. The films obtained were considered suitable for transparent packaging and use in foods with low moisture content.

**Palavras-chave:** Packaging. Flexible. .Biodegradable. *Casting*. Polymer. Coating

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a\* - Coordenada de cor do sistema de leitura CIELAB, relacionada a tonalidade de vermelho a verde

AACC- American Association of Cereal Chemists

ANOVA – Análise de Variância

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASTM – Sociedade Americana para Testes de materiais

b\* - Coordenada de cor do sistema de leitura CIELAB, relacionada a tonalidade de vermelho a verde

C\* - Croma

CIELAB - Sistema de cores substrativas

DTA – Análise térmica diferencial

DTGA - Derivada da curva da análise termogravimétrica

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier

GRAS Generrally Recognized as Safe,

H° - Ângulo Hue

IV – Infravermelho

L- Linear

L\* – Luminosidade

PAV – Poliálcool vinílico

PC – Ponto central

PCL – Policaprolactona

PHB – Polihidroxibutirato

PLA – Ácido polilático

PVA - Permeabilidade ao vapor de água

Q - Quadrático

SA – Solubilidade em água

TGA - Termogravimetria

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais grupos de bioplásticos.....	22
Tabela 2. Matriz do DCCR 2 <sup>2</sup> , com os valores reais e codificados .....	45
Tabela 3. Composição química do amido de sorgo .....	53
Tabela 4. Análise colorimétrica do amido de sorgo.....	54
Tabela 5. Propriedades de pasta do amido de sorgo.....	54
Tabela 6. Espessura dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	63
Tabela 7. Estimativa dos efeitos para o modelo de segunda ordem para a espessura dos filmes de amido e quitosana .....	64
Tabela 8. Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a espessura dos filmes de amido de sorgo e quitosana ( $R^2 = 0,95738$ ) .....	66
Tabela 9. Parâmetros de cor dos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	69
Tabela 10. Estimativa dos efeitos para o modelo de segunda ordem para a luminosidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	69
Tabela 11. Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a luminosidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana ( $R^2 = 0,44573$ ).....	71
Tabela 12. Estimativa dos efeitos do modelo de segunda ordem para o ângulo hue ( $h^\circ$ ) dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	73
Tabela 13. Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para ângulo hue ( $h^\circ$ ) para os filmes de amido de sorgo e quitosana ( $R^2 = 0,59553$ ) .....	74
Tabela 14. Estimativa dos efeitos para o modelo de segunda ordem para a cromaticidade ( $C^*$ ) dos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	76
Tabela 15. Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a cromaticidade $C^*$ dos filmes de amido de sorgo e quitosana ( $R^2=0,82167$ ) .....	77
Tabela 16. Propriedades mecânicas dos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	82
Tabela 17. Estimativa dos parâmetros do modelo de segunda ordem para a tensão nos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	82
Tabela 18. Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a tensão nos filmes de amido de sorgo e quitosana ( $R^2 = 0,7841$ ).....	83
Tabela 19. Estimativa dos parâmetros do modelo de segunda ordem para a deformação dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	85
Tabela 20. Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a deformação dos filmes de amido de sorgo e quitosana ( $R^2=0,96792$ ) .....	86
Tabela 21. Estimativa dos parâmetros do modelo de segunda ordem para o módulo de Young dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	88
Tabela 22. Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a deformação dos filmes de amido de sorgo e quitosana ( $R^2 =0,85633$ ) .....	90
Tabela 23. Permeabilidade ao Vapor de água e Solubilidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	94

<b>Tabela 24. Estimativa dos parâmetros do modelo de segunda ordem para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de sorgo e quitosana .</b>	<b>94</b>
<b>Tabela 25. Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de sorgo e quitosana (<math>R^2 = 0,97976</math>) .....</b>	<b>96</b>
<b>Tabela 26. Estimativa dos parâmetros do modelo de segunda ordem para a solubilidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana .....</b>	<b>98</b>
<b>Tabela 27. Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a solubilidade dos filmes de amido e quitosana (<math>R^2 = 0,78669</math>).....</b>	<b>99</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da amilose e da amilopectina .....	27
Figura 2 Representação esquemática da região cristalina da amilopectina (clusters) .....	28
Figura 3. Bisseção longitudinal de um grão de sorgo de 10µm (Aumento de 22x e mancha de iodo) .....	32
Figura 4. Desacetilação da quitina.....	35
Figura 5. Fluxograma do processo de obtenção do amido de sorgo .....	41
Figura 6. Processos envolvidos na obtenção dos filmes de amido e quitosana .....	47
Figura 7. Luminosidade (L) x Saturação da cor (C*) .....	49
Figura 8. Amido de sorgo BRS332.....	52
Figura 9. Perfil viscoamilográfico do amido de sorgo .....	55
Figura 10. Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do amido de sorgo BRS-332 (Aumento: 1000X).....	56
Figura 11. Difratoograma de raios-X do grânulo do amido de sorgo BRS 332 ....	58
Figura 12. Termograma do amido de sorgo BRS 332, com as curvas de TGA e DTGA .....	59
Figura 13. Espectro FTIR do amido de sorgo BRS 332.....	60
Figura 14. Filmes de amido de sorgo e quitosana .....	61
Figura 15. Micrografias dos filmes de amido e quitosana A15CH0017 e A15CH03.....	62
Figura 16. Gráfico de Pareto para efeitos na espessura dos filmes de amido e quitosana ( $p < 0,05$ ).....	65
Figura 17. Gráficos de avaliação do modelo para a espessura dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	67
Figura 18. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para a espessura dos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	68
Figura 19. Gráfico de Pareto para os efeitos na luminosidade (L*) dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	70
Figura 20. Gráficos de avaliação do modelo para a luminosidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	71
Figura 21. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para a luminosidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	72
Figura 22. Gráfico de Pareto para os efeitos no ângulo hue ( $h^\circ$ ) dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	73
Figura 23. Gráficos de avaliação do modelo para o ângulo hue ( $h^\circ$ ) dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	74
Figura 24. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para o ângulo hue ( $h^\circ$ ) dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	75
Figura 25. Gráfico de Pareto para os efeitos na cromaticidade (C*) dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	76

Figura 26. Gráficos de avaliação do modelo para a cromaticidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	77
Figura 27. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para cromaticidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	78
Figura 28. Espectro de infravermelho dos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	80
Figura 29. Curva de decomposição térmica dos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	81
Figura 30. Gráfico de Pareto para os efeitos na tensão dos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	83
Figura 31. Gráficos de avaliação do modelo para a tensão nos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	84
Figura 32. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para tensão (Mpa) nos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	85
Figura 33. Gráfico de Pareto para os efeitos na deformação dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	86
Figura 34. Gráficos de avaliação do modelo para a deformação dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	87
Figura 35. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para a deformação nos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	88
Figura 36. Gráfico de Pareto para os efeitos no módulo de Young dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	89
Figura 37. Gráficos de avaliação do modelo para a deformação nos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	90
Figura 38. Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno referente para o módulo de Young dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	91
Figura 39. Tensão dos filmes de amido de sorgo e quitosana (MPa).....	93
Figura 40. Deformação nos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	93
Figura 41. Gráfico de Pareto para os efeitos na permeabilidade ao vapor d'água no filme de amido de sorgo e quitosana .....	95
Figura 42. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de sorgo e quitosana ..	96
Figura 43. Gráficos de avaliação do modelo para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	97
Figura 44. Gráfico de Pareto para solubilidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	99
Figura 45. Gráficos de avaliação do modelo para a solubilidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	100
Figura 46. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para a solubilidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	100

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	17
2 OBJETIVO.....	19
2.1 Objetivo geral.....	19
2.2 Objetivos específicos .....	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
3.1 Embalagens para alimentos .....	20
3.1.1 Polímeros biodegradáveis e biopolímeros .....	21
3.1.2 Filmes e revestimentos .....	23
3.2 Filmes de amido .....	25
3.2.1 Amido.....	26
3.2.2 Sorgo.....	30
3.2.2.1 Amido de sorgo .....	32
3.3 Filmes de quitosana .....	33
3.3.1 Quitosana .....	34
3.4 Plastificantes.....	36
4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	38
5 MATERIAL E MÉTODOS .....	40
5.1 Material.....	40
5.2 Métodos.....	40
5.2.1 Obtenção do amido .....	40
5.2.2 Caracterização do amido de sorgo .....	42
5.2.2.1 Composição química .....	42
5.2.2.2 Análise colorimétrica .....	42
5.2.2.3 Propriedades de pasta .....	43
5.2.2.4 Análise morfológica em microscópio eletrônico de varredura .....	43
5.2.2.5 Cristalinidade relativa .....	43
5.2.2.6 Propriedade térmica .....	44
5.2.2.7 Análise espectroscópica no infravermelho .....	44
5.2.3 Elaboração dos filmes.....	44

5.2.3.1 Delineamento experimental para elaboração dos filmes e análise estatística .....	44
5.2.4 Produção dos filmes.....	46
5.2.5 Caracterização dos filmes.....	48
5.2.5.1 Análise morfológica em microscópio eletrônico de varredura .....	48
5.2.5.2 Análise colorimétrica .....	48
5.2.5.3 Análise da espessura .....	49
5.2.5.4 Propriedades Mecânicas .....	49
5.2.5.5 Análise Termogravimétrica.....	50
5.2.5.6 Permeabilidade ao vapor de água.....	50
5.2.5.7 Solubilidade dos filmes em água.....	51
5.2.5.8 Análise espectroscópica no infravermelho .....	51
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
6.1 Amido de sorgo.....	52
6.1.1 Composição química.....	52
6.1.2 Análise colorimétrica .....	53
6.1.4 Propriedade de pasta.....	54
6.1.5 Análise morfológica em microscópio eletrônico de Varredura .....	56
6.1.6 Cristalinidade relativa.....	57
6.1.7 Propriedade térmica .....	58
6.1.8 Análise espectroscópica no infravermelho .....	59
6.2 Análises dos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	60
6.2.1 Avaliação Macroscópica .....	60
6.2.2 Análise morfológica em microscópio eletrônico de varredura .....	62
6.2.3 Espessura .....	63
6.2.4 Análise colorimétrica .....	69
6.2.4.1. Luminosidade (L*) dos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	69
6.2.4.2. Ângulo hue (h°) dos filmes de amido de sorgo e quitosana .....	72
6.2.4.3 Cromaticidade (C*) dos filmes de amido de sorgo e quitosana.....	75
6.2.5 Análise espectroscópica no infravermelho .....	79
6.2.6 Propriedade térmica .....	80

<i>4.2.6 Propriedades mecânicas</i> .....	81
<i>5.2.6 Permeabilidade ao vapor de água</i> .....	94
<i>6.2.7 Solubilidade dos filmes em água</i> .....	98
<b>7 CONCLUSÕES</b> .....	102
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	103
<b>ANEXOS</b> .....	115

## 1 INTRODUÇÃO

A importância da utilização de embalagens em alimentos se dá, dentre outros fatores, pela proteção contra danos físicos e biológicos, barreira ao oxigênio, bem como o controle da perda de água e de compostos voláteis. Esse conjunto de características, quando adequadas, contribui para o aumento da vida útil do produto.

Embalagens plásticas elaboradas a partir de polímeros sintéticos possuem boas propriedades mecânicas, de barreira e são bem versáteis, porém, além da desvantagem de serem provenientes de matérias primas não-renováveis, somente uma pequena porcentagem desse material é incinerada ou reciclada. A maior parte é descartada se acumulando em aterros ou no ambiente natural, o que constitui um grave problema, considerando sua resistência à biodegradação. Atualmente a demanda por embalagens elaboradas a partir de fontes naturais renováveis é crescente e necessária, levando-se em consideração a sustentabilidade, diminuição de impactos ambientais e custo.

As etapas básicas para a formação de biopolímeros consistem em solubilização do material, aquecimento (fusão) e secagem. No método *casting* a última etapa é realizada em um molde ou diretamente em uma superfície (revestimento). Esses filmes podem ser obtidos a partir de proteínas, lipídios e polissacarídeos como amido e quitosana.

O amido, material obtido principalmente a partir de grãos de cereais, está amplamente disponível na natureza, possui baixo custo e boas propriedades filmogênicas, portanto se constitui uma das matérias primas de fonte renovável mais utilizada na elaboração de filmes biodegradáveis. A utilização do amido proveniente do sorgo seria uma boa alternativa, já que esse cereal está entre os mais produzidos no mundo e sua cultura é vantajosa em relação às demais por ser resistente às condições de estiagem e requerer menores quantidades de água para crescer, apresentando baixo custo de produção. Seus grãos apresentam conteúdo de amido entre 70-80%. Além do mais, existem poucas pesquisas referentes à aplicabilidade do amido de sorgo na elaboração dessas películas.

Características sensoriais e visuais como transparência, brilho e cor devem ser observadas durante o desenvolvimento dos filmes, bem como propriedades mecânicas e de barreiras. Quando preparados somente a partir de amido, os filmes tendem a ficar quebradiços e pouco elásticos. Essas propriedades podem ser

melhoradas com a utilização de glicerol e sorbitol, agentes plastificantes com caráter hidrofílico responsáveis pelo aumento da umidade e flexibilidade.

A quitosana é um polissacarídeo não amiláceo seguro para o consumo humano. Ela é obtida da quitina, um dos principais constituintes dos exoesqueletos de crustáceos. O Brasil é um grande gerador de resíduos provenientes da carcinicultura desperdiçando muitas vezes essa matéria prima de grande valor que dentre muitas aplicações pode ser utilizada para melhorar as propriedades físicas e mecânicas de filmes. Sendo assim, a utilização destes componentes na obtenção de biopolímeros é promissora, devido à capacidade do amido de formar filme, a quitosana, de influenciar a permeabilidade da água e o glicerol, de alterar a flexibilidade.

Quando aplicado ao alimento, o filme agrega valor ao produto aumentando sua vida útil, além de diminuir impactos ambientais graças à sua biodegradabilidade. Portanto, o desenvolvimento de novas tecnologias e otimização de processos que viabilizem a utilização do amido de sorgo e da quitosana na elaboração de filmes torna-se importante. Portanto, extraiu-se amido do sorgo BRS-332 para a produção de filmes com diferentes concentrações de quitosana, utilizando glicerol como plastificante.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo geral**

Desenvolver e caracterizar filmes flexíveis, transparentes e comestíveis de amido de sorgo BRS 332 e quitosana de peso molecular médio.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Extrair o amido de grãos do genótipo BRS-332;
- Caracterizar o amido de sorgo quanto à sua composição química, propriedade morfológica, coloração, cristalinidade, propriedades de pasta e térmicas;
- Produzir filmes de amido com diferentes concentrações de amido e quitosana;
- Avaliar os efeitos de diferentes concentrações dos componentes nos filmes, quanto às suas propriedades morfológicas, mecânicas, de barreira, solubilidade em água, espessura, cor opacidade, termogravimétricas e composição química.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Embalagens para alimentos

A embalagem tem um papel importante quando se trata de proteção contra danos físicos, contaminação e deterioração dos alimentos, além de envolver a questão comercial, identidade do produto, viabilização da distribuição, armazenamento, conveniência e segurança do consumidor. Embalagens flexíveis tem como propriedades principais força, rigidez, resistência, flexibilidade, barreira aos gases, à umidade e à gordura, tornando-a atrativa para a indústria (DE VLIEGER, 2003; WAITE, 1995).

Atualmente os polímeros sintéticos são os materiais mais usados em embalagens (MASILAMANI *et al.*, 2017). Dentre eles estão principalmente o polietileno, o polipropileno e o cloreto de polivinilo (PVC). Em 2015 a produção de PVC ficou em torno de 43,5 milhões de toneladas. Aproximadamente 12% da sua produção é destinada à fabricação de filmes rígidos (LUCIANI *et al.*, 2015). Na maioria das vezes os plásticos sintéticos são revestidos ou compostos de diferentes polímeros para um melhor desempenho na embalagem. Essa complexidade da matriz dificulta a coleta, a identificação, a classificação, o transporte, a limpeza e a transformação, tornando a reciclagem inviável economicamente. Sendo assim, o impacto gerado pela sua deposição no ambiente é um fator que merece atenção (DAVIS; SONG, 2006; MITRUS; WOJTOWICZ; MOSCICKI, 2009).

Polímeros sintéticos têm como principal vantagem o controle das propriedades do plástico, portanto são muito utilizados na indústria. Podem ser obtidos pela polimerização química convencional de monômeros provenientes de óleo fóssil (recurso finito), ou ainda pela desconstrução ou fermentação de recursos renováveis (AURAS; HARTE; SELKE, 2004). Como por exemplo, o ácido polilático (PLA), produzido em larga escala pela Cargill (EUA), a partir da polimerização química do ácido lático, onde *Lactobacillus sp.* fermentam hidrolisados de amido de milho (LAGARÓN; LÓPEZ-RUBIO; JOSÉ FABRA, 2016).

Um estudo publicado recentemente constatou que se o gerenciamento de resíduos e a produção de plástico continuar seguindo a tendência atual, aproximadamente 12 milhões de toneladas métricas de resíduos plásticos estarão

em aterros sanitários ou no ambiente natural até 2050, comprometendo a vida marinha e todo o planeta além do esperado (BORRELLE et al., 2017). Portanto, ainda que nos últimos anos a tendência para o uso de embalagens biodegradáveis tenha aumentado (ALVAREZ-PÉREZ et al., 2015; YANG et al., 2014), a necessidade de uma melhor gestão de resíduos e a substituição de produtos plásticos de uso único, por plásticos sustentáveis é urgente.

### 3.1.1 Polímeros biodegradáveis e biopolímeros

Polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural como enzimas, microrganismos ou células, dando origem a compostos inorgânicos ou biomassa, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub> (AVÉROUS, 2004; PEELMAN et al., 2013), oferecendo excelente equilíbrio de carbono e energia (LAGARÓN; LÓPEZ-RUBIO; JOSÉ FABRA, 2016). Em condições favoráveis podem ser consumidos em semanas ou meses (BRITO et al., 2011).

Alguns polímeros sintéticos utilizados na fabricação de embalagens possuem certo grau de biodegradabilidade, por exemplo, a policaprolactona (PCL), o polihidroxiacetato (PHA) e o poli álcool vinílico (PAV) (DAVIS; SONG, 2006; DE VLIÉGER, 2003; MITRUS; WOJTOWICZ; MOSCICKI, 2009). Este último é obtido a partir da hidrólise do poli acetato de vinila, apresenta comportamento biopolimérico (relativa biodegradabilidade, biocompatibilidade e atoxicidade), possui excelente propriedade de formação de filmes e pode ser usado combinado com polímeros naturais para melhorar a resistência mecânica e barreira à umidade em filmes (ALLOUI et al., 2015).

Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis como milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, dentre outros (BRITO et al., 2011). São projetados para diminuir o impacto ambiental quando comparados aos plásticos convencionais (CHEN; PELTON; SMITH, 2016).

Lagarón, e colaboradores (2012) definem bioplásticos como uma família de produtos projetados para atenuar o impacto ambiental e classificam esse material quanto à origem (natural/fóssil), síntese química (convencional/biossíntese) e vida final (convencional, compostagem em condições industriais ou biodegradação em todas as condições). Se o polímero apresentar pelo menos uma dessas

características utiliza-se o termo “bio”. Na Tabela 1 estão relacionados os principais grupos de bioplásticos de acordo com essa definição.

**Tabela 1.** Principais grupos de bioplásticos.

<b>Fonte</b>	<b>Síntese</b>	<b>Degradação</b>	<b>Exemplo</b>
Fóssil	Química	Biodegradável, compostável	PCL, PBAT, PBSA
Renovável	Química	Não- biodegradável Compostável	PE (fonte biológica), PP PLA
	Natural	Biodegradável, compostável	Polissacarídeos, proteínas, PHA's e etc.

PCL=policaprolactona; PBAT=poli butileno adipato-co-tereftalato; PBSA=poli butileno succinato-co-adipato; PE= polietileno; PP= polipropileno; PLA= ácido polilático; PHA= polihidroxicanoato

**Fonte:** Adaptado de (LAGARÓN; LÓPEZ-RUBIO; JOSÉ FABRA, 2016).

Dentre os apresentados, o bioplástico mais promissor seria aquele obtido de fonte natural, renovável e biodegradável, levando em consideração a questão ambiental, pois acumula todas as características “verdes” (LAGARÓN; LÓPEZ-RUBIO; JOSÉ FABRA, 2016). Existem evidências de que a decomposição de algumas embalagens obtidas a partir desses polímeros seria mais rápida comparada à casca de banana, enquanto que para plásticos sintéticos esse processo pode durar anos (MITRUS; WOJTOWICZ; MOSCICKI, 2009).

“Polímero verde” é um termo genérico, geralmente utilizado para se referir à polímeros biodegradáveis (derivados de bio-recursos ou combustíveis fósseis), ou ainda quando se trata de polímeros produzidos a partir de fontes renováveis, não necessariamente biodegradáveis (OJIJO; RAY, 2013). De uma forma mais simples, refere-se a polímeros que durante a síntese, processamento ou degradação produzem menor impacto ambiental comparado aos polímeros convencionais (BRITO *et al.*, 2011).

Dentre as matrizes poliméricas biodegradáveis mais utilizadas estão as polilactides, polialcanoatos, succinato de polibutileno, poli (succinato de butileno) co-adipato, PCL, amido, celulose e proteína (OJIJO; RAY, 2013). Esses materiais possibilitam a obtenção de filmes e revestimentos para cobrir alimentos frescos ou processados prolongando sua vida útil (ELSABEE; ABDON, 2013).

### 3.1.2 Filmes e revestimentos

Existem relatos de que nos séculos XII e XIII utilizavam-se revestimentos na conservação de alimentos. Mesmo sem a ciência de que a conservação era decorrente da diminuição da troca gasosa, a cera era aplicada para prolongar a vida útil de frutas. Mais adiante, filmes à base de gelatina foram usados para preservação de carnes. Nos anos 30, aproximadamente, iniciou-se o uso da cera de parafina, e duas décadas depois, emulsões de cera de carnaúba e água passaram a ser utilizadas para revestir frutas e vegetais frescos (ALVAREZ-PÉREZ *et al.*, 2015; PARK *et al.*, 2014).

Filme pode ser definido como uma fina película formada separadamente do alimento e que posteriormente é aplicada sobre ele. O revestimento consiste em uma emulsão ou uma suspensão que é aplicada diretamente na superfície do alimento. (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2005).

De acordo com PARK e colaboradores (2014), filme biopolimérico comestível se constitui uma camada fina de um material comestível que pode ser usado como alimento e produto biomaterial ou filme de embalagem para alimentos. Em revestimentos comestíveis a matéria-prima deve ser considerada como GRAS (*Generally Recognized as Safe*), ou seja, não deve causar toxicidade e deve ser segura (ASSIS; BRITTO, 2014).

Além da possibilidade de serem consumidos juntamente com o alimento, esses revestimentos podem ser ativos apresentando vantagens, como o fornecimento de nutrientes adicionais, a melhoria das características sensoriais, a liberação controlada de substâncias (p. ex. antimicrobianos), a imobilização de drogas ou enzimas, o encapsulamento de microrganismos ou ingredientes alimentares, a proteção dos alimentos contra deterioração física, química e biológica, atuando como barreiras contra óleos, gases ou vapores, com consequente prolongamento da sua vida útil (FITCH-VARGAS *et al.*, 2016; GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996; ZARITZKY, 2011).

Polissacarídeos, lipídios e proteínas são largamente utilizados na elaboração da solução filmogênica, esses componentes associados a outros fatores descritos mais abaixo determinam as características estruturais das películas.

Muitas pesquisas são dedicadas a desenvolver técnicas, processos e formulações para elaboração de filmes e revestimentos comestíveis e ou biodegradáveis a partir de diferentes matérias primas e misturas: filme à base de proteína de anchova argentina (ROCHA *et al.*, 2013), colágeno (NAKASHIMA; CHEVALIER; CORTEZ-VEGA, 2016), pectina e *Candelilla wax* (ALVAREZ-PÉREZ *et al.*, 2015), pectina (SÁNCHEZ ALDANA *et al.*, 2015), amido nativo de mandioca com adição de óleo vegetal e sacarose (NINDJIN; BEYRER; AMANI, 2015), amido de mandioca e polivinilálcool (ZANELA *et al.*, 2015), casca de banana, quitosana e glicerol (KAMEL; ABD EL-MESSIEH; SALEH, 2017) amido de batata, argila e sorbato de potássio (BARZEGAR *et al.*, 2014). WANG *et al.* (2015), combinaram quitosana, ácido polilático e lactato de sódio e obtiveram filmes mais hidrofóbicos.

As propriedades desejadas no filme como, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e ou barreira aos gases, a solubilidade em água (SA) ou em lípidos, a cor, a transparência, a aparência, as características mecânicas e reológicas, a não toxicidade e etc., dependem do tipo de material utilizado, do método de aplicação (GUILBERTT; GONTARDS; CUQS, 1995), da temperatura, da umidade e do tempo envolvido durante a formação (PARK *et al.*, 2014). Além disso, há que se considerar a fisiologia do material a ser revestido (ASSIS; BRITTO, 2014), pois, em qualquer filme ou revestimento de embalagem polimérica existem as forças entre as moléculas do polímero (coesão) e entre este e o substrato onde será aplicado (adesão) (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996).

Em geral, filmes compostos de ceras, poliésteres e lipídios ou derivados apresentam boas propriedades de barreira ao vapor de água, maior opacidade e menor flexibilidade quando comparados aos filmes à base de polissacarídeos. Podem também apresentar maior fragilidade e instabilidade (rancidez) (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996)

De acordo com Rocha *et al.* (2013) e Sothornvit e Krochta (2005), os filmes elaborados a partir de proteínas possuem alta afinidade por substâncias polares e baixa afinidade pelas apolares e seriam adequados para alimentos como castanhas, inibindo o contato com o oxigênio.

Os filmes provenientes de polissacarídeos têm boas propriedades de barreira ao oxigênio e à substâncias não-polares, como aromas e óleos em condições de baixa umidade. Porém apresentam fraca barreira ao vapor d'água e à outras substâncias polares devido a sua hidrofiliidade (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2005).

Essa fragilidade é causada pelas muitas forças intermoleculares, tais como ligação de hidrogênio, forças eletrostáticas, ligação hidrofóbica e ligação dissulfeto. Daí a importância da utilização de plastificantes. Geralmente o polissacarídeo é utilizado como suporte e o lipídeo é usado com o objetivo de fornecer hidrofobicidade e aumentar a barreira contra a umidade. (ALVAREZ-PÉREZ *et al.*, 2015).

Além de plastificantes, a utilização de agentes de reticulação, agentes antimicrobianos, agentes anti-oxigenantes ou agentes aromatizantes são estratégias para melhorar as propriedades funcionais do filme (GUILBERTT; GONTARDS; CUQS, 1995).

### 3.2 Filmes de amido

O processo de formação de filmes de amido se baseia na quebra do polímero, então essas moléculas tomam nova forma em uma matriz de filme ou gel. Geralmente evapora-se um solvente criando uma ligação hidrofílica e hidrogenada e ou reticulação eletrolítica e iônica. Em seguida, são aplicados ou formados diretamente na superfície do produto, por imersão ou *spray* (ASSIS; BRITTO, 2014).

Polímeros de amido podem ser obtidos por fundição (*casting*), pressão, pressão seguida de sopro e extrusão seguida de sopro (LIU *et al.*, 2009b). No método de *casting*, o filme é obtido de forma independente. O biopolímero é solubilizado e aquecido (fundição) formando uma solução. Essa solução filmogênica é submetida à secagem em uma superfície ou molde. O filme obtido é utilizado para separar, cobrir, enrolar e encapar (GUILBERTT; GONTARDS; CUQS, 1995).

Uma das principais vantagens de se utilizar o amido é o fato dele ser proveniente de fontes renováveis, estar amplamente disponível na natureza, além de ter baixo custo. Porém, as propriedades do processamento térmico do amido são mais complexas quando comparados aos polímeros convencionais.

Dentre as reações químicas e físicas possíveis no processo de elaboração estão: difusão de água; expansão granular, gelatinização, decomposição, derretimento e cristalização. A gelatinização é a base da conversão de amido em um termoplástico. Conquistas nessa área ajudaram a entender o comportamento desse polímero natural (LIU *et al.*, 2009b). A prevalência de amilose nos amidos produz um

filme mais forte enquanto que as estruturas ramificadas de amilopectina leva à diminuição do estresse na ruptura (GALDEANO et al., 2009).

Devido à sua fragilidade, os bioplásticos à base de amido comercializados atualmente, são produzidos usando misturas moleculares finas, com poliésteres sintéticos biodegradáveis, como por exemplo, policaprolactona (PCL) ou tereftalato de polibutirato adipato (PBAT) (LAGARÓN; LÓPEZ-RUBIO; JOSÉ FABRA, 2016).

A aplicação de filmes à base de amido é dificultada pela sua afinidade pela água e fragilidade, essa característica pode ser melhorada combinando o amido com outros compostos como a quitosana, por exemplo, que é biocompatível e possui atividade antimicrobiana (BOF *et al.*, 2015). WANG *et al.* (2015), combinaram quitosana, ácido polilático e lactato de sódio e obtiveram filmes mais hidrofóbicos.

O amido e a quitosana se diferem pelas ligações glicosídicas, que se apresentam como  $\alpha$  (1,4) e  $\beta$  (1,4) respectivamente. O grupo hidroxila do segundo carbono é substituído pelo grupo amina que aparece acetilado no caso de polimerização natural (ELSABEE; ABDU, 2013).

### 3.2.1 Amido

O amido é um dos produtos químicos orgânicos mais abundantes na natureza (JANE *et al.*, 1994), sendo os cereais a sua fonte mais abundante. Esse polissacarídeo é acumulado em órgãos de reserva durante uma fase do ciclo de vida da planta para ser utilizado em outro momento, se constituindo a principal forma de armazenamento de carboidratos (SCHWARTZ; WHISTLER, 2009)..

Segundo a FAO (1994), o amido é caracterizado como um pó branco, inodoro e insolúvel em água fria, com propriedade de formar pasta em água quente.

De acordo com a Resolução-RDC N° 263, de 22 de setembro de 2005, amidos são produtos amiláceos extraídos de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes ou rizomas (BRASIL,1978).

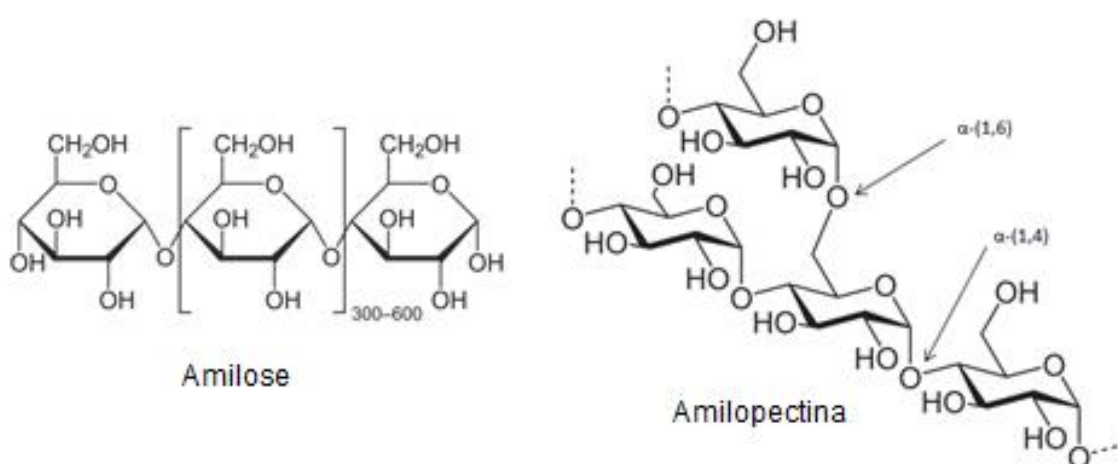
A estrutura do amido incluindo o formato e o tamanho é dependente da origem botânica (JANE *et al.*, 1994; LIN *et al.*, 2016). Seus grânulos podem ser encontrados no pólen, folhas, hastes, tecidos lenhosos, raízes, tubérculos, bulbos, rizomas, frutas, flores e pericarpo, cotilédones, embriões e endospermas de sementes (SCHWARTZ; WHISTLER, 2009).

Nos grãos de cereais a maior parte do amido se encontra no endosperma, mais especificamente no endosperma amiláceo, que é formado por células grandes de parede celular fina (KOBLOITZ, 2011).

Dois polissacarídeos compõem o amido em proporções variadas: a amilose e a amilopectina. Além da estrutura e do teor destas moléculas, os componentes não amiláceos como lipídios, proteínas e grupos fosfato, presentes em pequenas quantidades, são responsáveis pelas propriedades físico-químicas e funcionais desse biopolímero (ELLIS *et al.*, 1998; LIN *et al.*, 2016; ZHU, 2014).

A amilose (Figura 1) é uma cadeia essencialmente linear com unidades de  $\alpha$ -D-glicopiranosil, unidas por ligações (1,4). Suas moléculas apresentam massa molecular média de  $10^6$  e em suspensão aquosa assumem a forma helicoidal (CORNELL; HOVELING, 1998), o que permite associar-se com ácidos orgânicos, minerais, álcoois e lipídios. Em geral corresponde de 20 a 35 % do amido. Já a amilopectina (Figura 1), varia de 65 a 80 % e é uma molécula ramificada com massa molecular que vai de  $10^7$  a  $5 \times 10^8$ , formada por três diferentes tipos de cadeias de glicose (Figura 2): cadeia C, que contém o grupo redutor livre do polímero; cadeia B ligada à cadeia C; e cadeia A, ligada à cadeia B. As moléculas são unidas também pela ligação  $\alpha$ -1,4 e as ramificações são ligadas por  $\alpha$ -1,6. Essas ramificações apresentam-se em grupos como duplas hélices empacotadas. (BEMILLER; HUBER, 2010; BILIADERIS, 1991; DE VLIIEGER, 2003; KOBLOITZ, 2011; NAYAK; PAL, 2017).

**Figura 1.** Estrutura da amilose e da amilopectina





.Com base em experiências com difração de raios-X, SAJILATA, SINGHAL e KULKARNI (2006), relataram que os grânulos apresentam um caráter semicristalino em decorrência do alto grau de orientação das moléculas de glucano. A proporção entre a amilose e a amilopectina, a massa molecular, o grau de ramificação, o comprimento das cadeias externas e a fonte de obtenção também influenciam a região cristalina do grânulo (SOEST; VLIEGENTHART, 1997).

Os grânulos de amido nativo são insolúveis, com baixa hidratação em água fria. Quando dispersos em água, formam uma suspensão de baixa viscosidade que pode ser facilmente homogeneizada, ainda que em concentrações superiores a 35%. Para que ocorra aumento da viscosidade a suspensão deve ser aquecida. Geralmente obtém-se uma dispersão de alta viscosidade submetendo uma suspensão com 5% grânulos de amido nativo à temperatura de 80 °C, sob agitação (BEMILLER; HUBER, 2010). Na indústria o amido nativo ou modificado tem sido largamente utilizado na produção de adesivos; como carreador de pesticida; no revestimento de grãos; na indústria de cosméticos, como em talcos; na indústria de alimentos, como modificador de viscosidade; na medicina, como absorvente de produtos sanitários e preservação de órgãos para transplante; na indústria farmacêutica, como excipiente, diluente, ou ainda como floculante; e na elaboração de materiais biodegradáveis (BILIADERIS, 1991; ELLIS *et al.*, 1998; NAYAK; PAL, 2017).

O aquecimento persistente na presença de água causa inchamento dos grânulos e desordem na distribuição dos polímeros com conseqüente destruição da sua estrutura, liberando assim a amilose e a amilopectina no meio. À medida em que os grânulos se expandem e os componentes são lixiviados em solução, as propriedades do sistema mudam, resultando no aumento da viscosidade. Água em excesso é essencial para que ocorra gelatinização completa. A energia requerida para ruptura na ordem molecular varia entre os grânulos, sendo necessário um gradiente de temperatura (ELLIS *et al.*, 1998). O pH, os ácidos graxos presentes, o tempo de contato e ou de agitação, e a ligação de amilose à gorduras ou emulsificantes também afetam essa estrutura podendo alterar a temperatura de gelatinização do amido ou o perfil de textura e viscosidade da massa formada, ou até mesmo impedir o processo de retrogradação (MITRUS; WOJTOWICZ; MOSCICKI, 2009).

### 3.2.2 Sorgo

O sorgo [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] é produzido mundialmente (MAINA et al., 2018), sendo um dos cinco cereais mais importantes junto ao arroz, ao trigo, à cevada e ao milho (WINCHELL et al., 2017). Provavelmente sua origem está na África, embora algumas evidências indiquem duas regiões de dispersão independentes: África e Índia (KARPER; QUINBY, 1947). Segundo registros arqueológicos, sua domesticação deve ter ocorrido por volta de 3000 anos a.C.. Nas Américas, a introdução do sorgo é bem mais recente. Primeiramente os escravos africanos levaram a planta para o Caribe e em meados do século XIX, deu-se o início do cultivo no sudoeste do EUA. No Brasil, supõe-se que o plantio tenha iniciado também por escravos no nordeste, região em que o grão é conhecido como milho-d'angola ou milho-da-guiné (KOBELITZ, 2011).

Além de demandar menor concentração de nutrientes durante o seu desenvolvimento, a planta é resistente a altas temperaturas e ao estresse hídrico, apresentando bom rendimento em áreas onde outras culturas como trigo, milho e arroz, não podem ser cultivadas com sucesso (CIORNEA; VASILE; COJOCARU, 2008). O cultivo ocorre, sobretudo, onde a precipitação anual situa-se entre 375 e 625 mm (KOBELITZ, 2011). Com as mudanças climáticas globais, prevê-se que a temperatura ambiente aumente tornando a produção de sorgo ainda mais importante em um futuro próximo (LI et al., 2013)

Segundo a USDA (2017), a produção mundial de sorgo foi estimada em 63.04 milhões de toneladas sendo os Estados Unidos responsáveis por 12.20 e o Brasil 1.7. Em 2016 o Brasil foi o décimo maior produtor de sorgo, sua produção alcançou 1.168,904 toneladas (IBGE, 2017).

Dentre as principais aplicações do sorgo estão a fabricação de bebidas, de biocombustíveis e de ração animal, além de poder ser utilizado como aglutinante e desintegrante na formulação de comprimidos contendo substâncias medicinais solúveis e insolúveis (ALABI; SINGH; ODEKU, 2018; DESHPANDE; PANYA, 1986). Na África ocidental é utilizado principalmente como alimento humano. É especialmente importante para a segurança alimentar em áreas áridas e semiáridas, se constituindo uma importante fonte de nutrientes (ABDI et al., 2002; GUINDO et al., 2019; KEBEDE, 1991). No Brasil, o maior uso dos grãos está na avicultura e na

suinocultura e é ofertado em menor proporção a bovinos, equinos e pequenos animais (KOBELITZ, 2011).

Como não contém glúten, os indivíduos intolerantes a esta proteína podem consumir produtos produzidos à partir do grão (QUEIROZ *et al.*, 2011).

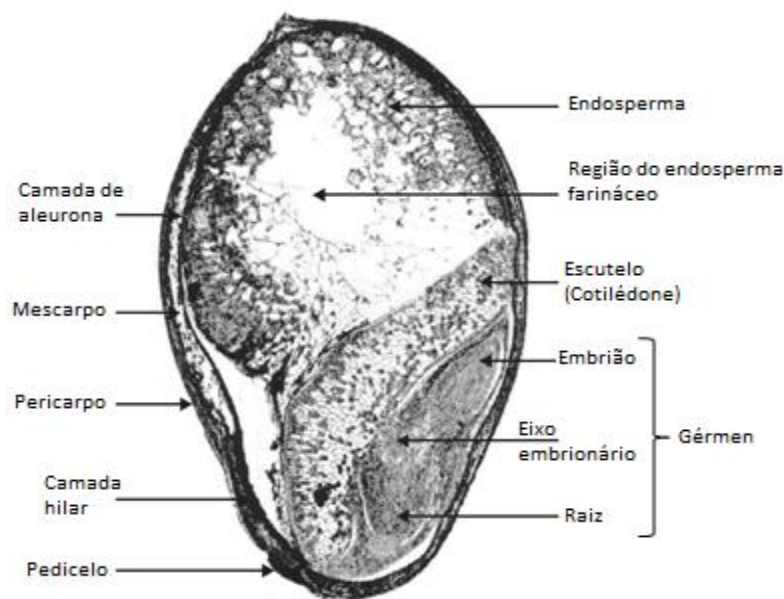
O sorgo pode ser classificado em quatro grupos (KOBELITZ, 2011): (1) Granífero, onde incluem-se tipos de baixo porte selecionados para colheita mecânica; (2) Forrageiro para silagem e/ou sacarino, grupo que abrange tipos de porte alto apropriados para confecção de silagens e/ou produção de xaropes ou fermentação para produção de álcool; (3) Forrageiro para pastejo/fenação: grupo que compreende tipos utilizados principalmente para pastejo, corte verde e fenação; E (4) Vassoura: grupo que inclui tipos utilizados para confecção de vassouras.

As sementes de sorgo podem ser brancas, vermelhas, amarelas ou marrons, essa variação de cores resulta de arranjos genéticos que envolvem a presença de pigmentos de antocianidina no pericarpo e na testa. Uma grande parte da cariopse é o endosperma, composta quase inteiramente de amido. Certas camadas de alguns grãos contêm quantidades consideráveis de tanino, comumente produzido nos grãos marrons (KARPER; QUINBY, 1947).

O grão é composto basicamente de 7,9% de testa (pericarpo), 9,8% de embrião (gérmen) e 82,3% de endosperma amiláceo (KOBELITZ, 2011). Sua estrutura está apresentada na Figura 3.

Os grânulos geralmente são esféricos e com arestas (KOBELITZ, 2011), com peso médio entre 20 a 30 mg (SUBRAMANIAN; HOSENEY; BRAMEL-COX, 1994). A composição química varia entre as cultivares e também com as condições do ambiente de cultivo (LI *et al.*, 2013). Em geral apresentam em torno de 11% de umidade, 70% de carboidratos, 12% de proteínas (devido ao perfil limitado de aminoácidos tem baixa biodisponibilidade), 4% de lipídios (presentes na forma de ácidos graxos poli-insaturados) e 2% de fibras. Além do mais, são considerados fontes de vitaminas (vitamina A, Riboflavina, Niacina, Piridoxina, Biotina, Ácido pantotênico e vitamina C), minerais (Cálcio, Cloro, Cobre, Iodo, Ferro, Manganês, Potássio, Fósforo, Sódio e Zinco e etc.) e compostos fenólicos (KOBELITZ, 2011).

**Figura 3.** Bisseção longitudinal de um grão de sorgo de 10 $\mu$ m (Aumento de 22x e mancha de iodo)



**Fonte:** Adaptado (SCHWARTZ; WHISTLER, 2009).

### 3.2.2.1 Amido de sorgo

Assim como outros cereais, o sorgo é rico em amido (aproximadamente 70%) (SINGH et al., 2011), cuja maior parte se encontra no endosperma amiláceo do grão (KOBLOITZ, 2011). Por sua boa adaptabilidade às condições ambientais severas, resistência a ervas daninhas e baixo custo dos insumos para o cultivo, o sorgo se constitui uma potencial fonte de amido, com vistas à sustentabilidade, disponibilidade e viabilidade financeira (ZHU, 2014).

A obtenção do amido de sorgo é feita basicamente por moagem úmida com purificação em múltiplos estágios. Neste caso, fatores como as condições de imersão podem resultar em grandes diferenças na composição do amido e em suas propriedades físico-químicas. Na presença de polifenóis e fortes interações entre o amido e a proteína, o processo de extração provavelmente será mais dispendioso (CASIER et al., 1979; ZHU, 2014).

Em geral, os grânulos do amido de sorgo são esféricos e poligonais, com distribuição de tamanho bimodal (SCHWARTZ; WHISTLER, 2009), medindo de 4 a 35  $\mu$ m. Possuem poros na superfície e canais que penetram na cavidade do hilo. São polimorfos cristalinos tipo A, com conteúdo de amilose entre 20-30% e 70-80% de pectina. A proporção de amilose para amilopectina, comprimento da cadeia e o

grau de ramificação da amilopectina, perfil proteico, lipídico e de minerais (HILL; LEE; HENRY, 2012), assim como fatores ambientais, interferem nas propriedades físico-químicas, como gelatinização e retrogradação (BETA et al., 2001) e conseqüentemente na determinação da utilização do amido.

O amido de sorgo pode ser utilizado na formulação de alimentos, bebidas, comprimidos, embalagens, substrato para bactérias e produção de biocombustível (ZHU, 2014).

### 3.3 Filmes de quitosana

Ainda em 1978, Allan e seus colaboradores já sugeriam o uso de quitina e quitosana para elaboração de filmes transparentes destinados a aplicação em frutas e vegetais. (Apud PARK *et al.*, 2014).

A quitosana pode formar filmes transparentes com uma gama variada de aplicação. Quando associada a outros polímeros naturais, obtém-se filmes e revestimentos com boas propriedades mecânicas, atóxicos, biodegradáveis e com melhor barreira e resistência à umidade, devido ao aumento da hidrofobicidade (ELSABEE; ABDU, 2013).

O perfil mecânico dos filmes elaborados à base de quitosana depende do peso molecular deste material. Quando é utilizada quitosana de peso molecular médio e alto peso molecular, os filmes tendem a apresentar valores bem mais elevados para elasticidade e resistência à tração, quando comparado àqueles produzidos a partir de quitosana de baixo peso molecular (BOF *et al.*, 2015).

Revestimento à base de quitosana forma um filme na superfície de frutas e vegetais e se mostra promissor no controle de doenças tanto nas fases pré quanto pós-colheita. Por ser semipermeável, a película formada atrasa a taxa de respiração, diminui a perda de peso, mantém a qualidade geral, prolongando a vida útil do produto (ROMANAZZI *et al.*, 2017). Filmes à base de quitosana apresentaram efeito na redução do crescimento de fungos e patógenos (WU *et al.*, 2005), filmes elaborados à base de amido de milho e quitosana apresentaram atividade antimicrobiana (LIU et al., 2009a) e outros estudos foram feitos utilizando este material na elaboração de polímeros biodegradáveis (HOSSEINI; RAZAVI;

MOUSAVI, 2009; LAMBERTUS et al., 2015; LOREVICE; MOURA; MATTOSO, 2014; RIEGER; EAGAN; SCHIFFMAN, 2015).

### 3.3.1 Quitosana

A quitina, palavra grega que significa “envelope”, foi descoberta a mais de dois séculos. É considerado o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, após a celulose (ARACIDIACONO; LOMBARDI; KAPLAN, 1989; CASTRO; PAULÍN, 2012). Apesar de ser encontrado em fungos e como substituta da celulose em plantas inferiores, esse polissacarídeo é obtido principalmente da casca de caranguejos, lagostas, camarões e insetos (MITRUS; WOJTOWICZ; MOSCICKI, 2009).

Em relação à composição, a quitina (poli-(1,4)-N-acetil-P-D-glucosamina) se difere da celulose pela presença do grupo acetamida que substitui o grupo hidroxila no segundo átomo de carbono do anel de glicose (ARACIDIACONO; LOMBARDI; KAPLAN, 1989). Sua funcionalidade é ampla, porém em sua forma natural é pouco solúvel em água. (ZOU *et al.*, 2016) A quitinase é a enzima responsável pela degradação da quitina (MITRUS; WOJTOWICZ; MOSCICKI, 2009).

Esse material apresenta vantagens como biodegradabilidade, biocompatibilidade e atoxicidade (JANG *et al.*, 2004; LINS, 2011).

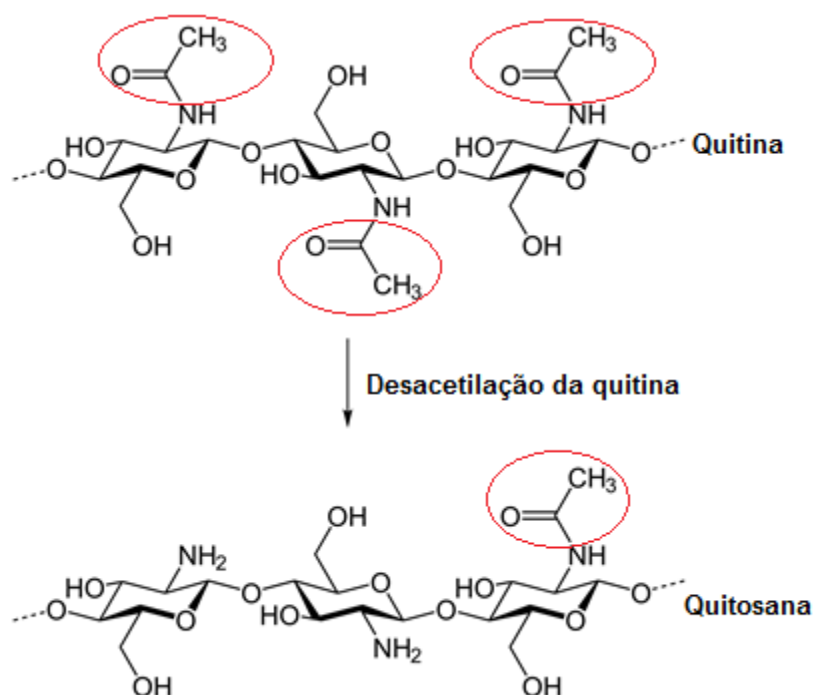
Para que o material quitinoso seja removido da casca do crustáceo é necessário um tratamento severo com hidróxido de sódio ou digestão enzimática, pois a quitina se encontra associada covalentemente a outros constituintes. A eliminação dos pigmentos é feita com permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de sódio e a para a extração dos minerais faz-se uso de ácido clorídrico (TAYLOR *et al.*, 2010).

Na presença de álcalis fortes ocorre desesterificação das ligações de N-acetil presentes na quitina, processo conhecido como desacetilação (Figura 4). Esse processo pode ocorrer tanto em temperatura ambiente quanto em altas temperaturas, como adotado na indústria (TAYLOR *et al.*, 2010). A partir daí obtém-se um copolímero constituído por unidades  $\beta$ -(1,4)-2-acetamido-D-glucose e  $\beta$ -(1,4)-2-amino-d-glucose, denominado quitosana que é descrita em termos de grau de desacetilação (70-80%) e massa molecular. Esta característica juntamente com a

cristalinidade interfere na solubilidade em meio aquoso e na capacidade de formar complexos (ELSABEE; ABDU, 2013; LÓPEZ *et al.*, 2013). A quitosana não é solúvel em água pura, mas tem muitos grupos funcionais que interagem com moléculas de água por de ligações de hidrogênio, sem modificação na estrutura química. Os grupos de amino e hidroxilas representam pontos de ligação de água em sua molécula (AGUIRRE-LOREDO *et al.*, 2016; BEMILLER; HUBER, 2010). Essas ligações de hidrogênio entre os grupos laterais de amina são fortes tornando a quitosana resistente. A quitosana é um polieletrólito com carga positiva em pH ácido. Quando purificada é comercializada de várias formas: pó, solução, gel, filme, membrana e etc. (ARACIDIACONO; LOMBARDI; KAPLAN, 1989).

A quitosana é considerada uma base fraca e pode ser dissolvida por ácidos aquosos devido à presença dos grupos amino. Além disso, a sua solubilidade também é controlada pela distribuição dos grupos acetila presentes ao longo da cadeia (BRUGNEROTTO *et al.*, 2001). Por ser menos cristalina, ela é mais acessível aos reagentes quando comparada à quitina. Ao longo de sua cadeia se encontram vários pontos catiônicos que aumentam a polaridade e o grau de repulsão eletrostática aumentando a solubilidade (TAYLOR *et al.*, 2010).

**Figura 4.** Desacetilação da quitina



Esse polímero demonstra atividade antimicrobiana e absorve metais pesados, agindo como flocante e quelante. Devido à sua capacidade de hidratação e retenção de água é largamente usada na formulação de cosméticos. As fibras de quitina são úteis para fabricação de pele artificial e suturas absorvíveis (MITRUS; WOJTOWICZ; MOSCICKI, 2009). Muito tem sido estudado e publicado sobre a quitosana na última década como elemento básico para confecção de matrizes de liberação controlada de fármacos (LINS, 2011).

A atividade antimicrobiana de quitosana com diferentes graus de desacetilação, peso molecular e pH's foi testada por YOUNES *et al.*, 2014) e colaboradores (2014). O crescimento da maioria dos fungos e bactérias testados foi inibido com concentrações de quitosana entre 0,001 a 0,1%. Graus de desacetilação e pH's mais baixos foram mais efetivos contra Gram-negativas e o oposto ocorreu com Gram-positivas. A inibição de *F. oxysporum* foi mais expressiva com a quitosana de maior peso molecular, no entanto essa dependência não foi observada para *A.solani*.

Quando esses compostos são degradados a partir de hidrólise enzimática e ácida obtém-se oligossacarídeos, com menor peso molecular e melhor solubilidade em água. Esse produto tem sido objeto de estudos pelo fato de ser renovável, abundante e biocompatível (ZOU *et al.*, 2016).

A quitosana é considerada GRAS, sendo segura para o consumo humano (UFSDA, 2013).

### **3.4 Plastificantes**

Plastificante é uma substância não-volátil que, quando adicionada a um material altera suas propriedades mecânicas e ou físicas (ALLEONI; JACOMINO; ROSA, 2006). A água também atua como plastificante em filmes e coberturas. O conteúdo de água dependerá do polímero e do plastificante escolhido. Filmes à base de água necessitam de um plastificante adicional para obter melhor flexibilidade (FAKHOURI *et al.*, 2013), sob baixa umidade relativa a água pode ser facilmente perdida (HAN; GENNADIOS, 2005).

O plastificante deve ser compatível com os polímeros formadores de filme, ou seja, que tiver maior miscibilidade na matriz polimérica. (GALDEANO *et al.*, 2009).

Além disso, deve-se utilizar como critério de escolha a disponibilidade (plastificantes naturais e substâncias hidrofóbicas), Geralmente adiciona-se uma proporção de 10 a 60g do plastificante para cada grama de matéria seca (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993). Glicerol, sorbitol, alguns açúcares, aminoácidos e ácidos graxos podem ser utilizados como plastificantes (GARCÍA; MARTINO; ZARITZKY, 2000), os três primeiros são compatíveis com o amido.

A adição de plastificantes aos filmes de amido tem como objetivo torná-los menos frágeis, reduzir as forças intermoleculares, aumentar a mobilidade das cadeias poliméricas, melhorando assim, a flexibilidade. Entretanto a permeabilidade do filme aumente com o aumento do conteúdo de plastificante (MALI et al., 2004; SOTHORNVIT; KROCHTA, 2005).

#### 4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A funcionalidade e o desempenho de filmes e revestimentos biodegradáveis estão relacionados com as suas propriedades óticas, mecânicas e de barreira, que por sua vez dependem do processo de formação e do método de aplicação no produto. Portanto é de grande importância conhecer as condições de processamento que afetam a composição e a estrutura do polímero (MILLER; KROCHTA, 1997).

Os filmes feitos pela técnica de *casting* podem apresentar menor permeabilidade ao vapor de água, maior resistência à tração, menor espessura e opacidade quando comparados aos filmes obtidos por pressão e extrusão (FAKHOURI et al., 2013).

A espessura tem influência direta nas propriedades dos filmes. O controle da espessura de filmes biodegradáveis é um tanto difícil nos processos de produção do tipo *casting*, principalmente se a solução for mais espessa o que dificulta a espalhabilidade, ou caso apresente espuma, possibilitando a presença de bolhas. A mesa da estufa deve estar bem nivelada, assim como a forma molde (SOBRAL, 2000). Observou-se que com o aumento da espessura a permeabilidade ao vapor d'água aumentou e a permeabilidade aos gases diminuiu (CHEN, 1995).

A microscopia eletrônica de varredura permite examinar a microestrutura e a compatibilidade entre os polímeros e o plastificante utilizado. Quanto mais homogênea a matriz, maior a sua integridade estrutural, o que é mais fácil de perceber nos filmes plastificados, que conseqüentemente tendem a apresentar melhores propriedades mecânicas (GALDEANO et al., 2009).

Os ensaios mecânicos possibilitam determinar o comportamento do material quando submetido à esforços, que são expressos em um gráfico em de tensão em função deformação. A tensão máxima (expressa a força máxima desenvolvida pelo filme), a alongação ou deformação (se refere ao comprimento máximo do filme até a ruptura) e o módulo de Young (medida fundamental da rigidez do filme) são os principais parâmetros avaliados (PETRIKOSKI, 2013).

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica importante em se tratando de caracterização de materiais, possibilitando identificar componentes químicos que explicam a estrutura dos compostos.

Propriedades físicas e químicas, como por exemplo, propriedade de tração e barreira à gases são influenciadas por zonas amorfas e cristalinas. Normalmente o amido nativo com alto teor de amilopectina é mais cristalino. Durante a produção de um filme o amido é dissolvido em água perdendo a estrutura cristalina da amilose e da amilopectina. Durante a formação do filme as moléculas de amilose e amilopectina se rearranjam. As condições desse processo interferirá diretamente na cristalinidade dos filmes (JIMÉNEZ et al., 2012).

Tendo em vista todos esses parâmetros, a utilização de amido de sorgo, quitosana e glicerol tem potencial na elaboração de filmes biodegradáveis e serão estudados neste trabalho.

## 5 MATERIAL E MÉTODOS

As análises de caracterização do amido de sorgo foram realizadas nos laboratórios de Bromatologia e Química de Alimentos – FAFAR/UFMG (composição química); de Química Farmacêutica – FAFAR/UFMG (infravermelho); de Tecnologia de Alimentos – FAFAR/UFMG (cor, índice de absorção e solubilidade em água); de Cereais – IBILCE/UNESP (propriedades de pasta); Centro de Microscopia – UFMG (propriedade morfológica) e nos laboratórios de RX e Análise Térmica – Departamento de Química/UFMG (cristalinidade, DSC e TG).

### 5.1 Material

Os grãos do híbrido simples de sorgo granífero BRS 332, com coloração vermelha, sem tanino e endosperma de cor branca foram fornecidos pela Embrapa Milho e Sorgo (Sete Lagoas-MG, Brasil).

A quitosana, de peso molecular médio e grau de desacetilação de 85%, foi fornecida pela Polymar Ciência e Nutrição S/A (Fortaleza, Brasil); a glicerina bidestilada foi adquirida da Sciavicco Comércio e Indústria Ltda. (Sabará, Brasil); o ácido acético glacial foi adquirido da Alphatec (São Paulo, Brasil); o nitrato de cálcio e o metabissulfito de sódio foram adquiridos da Dinâmica (Diadema, Brasil). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

### 5.2 Métodos

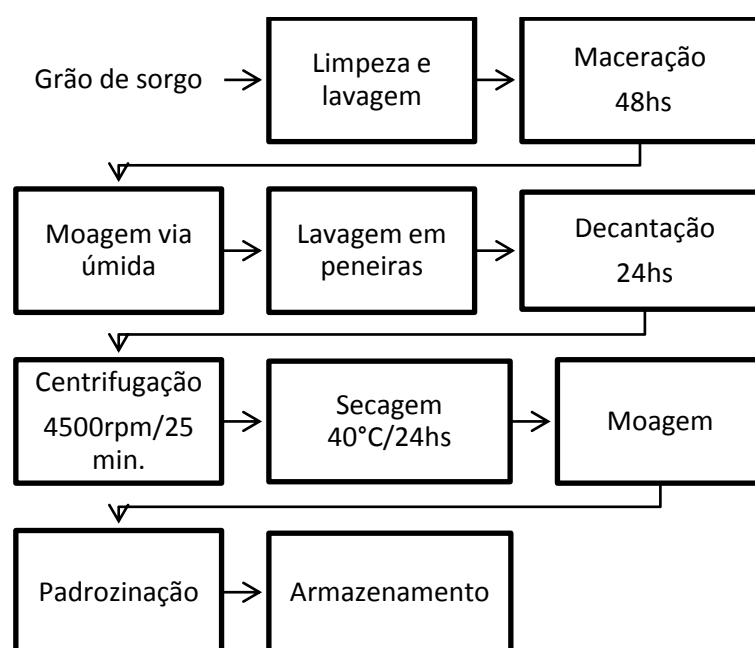
#### 5.2.1 Obtenção do amido

O amido de sorgo foi obtido utilizando o método descrito por Srebernich (1989), com algumas modificações, como demonstrado na Figura 5.

Os grãos foram lavados até a completa remoção das sujidades, em seguida, iniciou-se o processo de maceração em que o sorgo foi submerso em uma solução aquosa de metabissulfito de sódio (0,15% p/v), em um volume de 1:2 (sorgo:solução) por um período de 48 horas. Após, foram lavados sucessivamente

com água destilada, até a água tornar-se límpida. Em seguida os grãos foram triturados com água destilada (1:2) em liquidificador industrial, por três minutos. A massa obtida foi separada com auxílio de água em um processo de tamisação, utilizando três peneiras com abertura de 42, 120 e 250 mesh, respectivamente. O material fibroso retido nas peneiras foi descartado. A suspensão de amido obtida permaneceu em repouso por 24 horas para decantação. Em seguida iniciou-se a etapa de purificação, onde o material sobrenadante foi descartado e o sólido foi ressuspendido adicionando água destilada 1:1 (v/v de amido:água). Essa solução suspensa foi transferida para tubos *falcon* e centrifugada por 25 min/4500 rpm em uma centrífuga DT 4500 (Daiki, Seoul, Coréia). Em seguida, removeu-se o sobrenadante e a borra formada na superfície do amido. Esta operação foi repetida até a obtenção do amido puro que foi seco em estufa de circulação mecânica de ar 320-SE (Fanem, Guarulhos, Brasil) a 40°C por 18 horas. Após a secagem, o amido foi desagregado em liquidificador industrial e passado em uma peneira de 100 mesh, para padronização. O produto final foi armazenado em vidros esterilizados à temperatura ambiente.

**Figura 5.** Fluxograma do processo de obtenção do amido de sorgo



## 5.2.2 Caracterização do amido de sorgo

### 5.2.2.1 Composição química

A determinação de carboidratos totais foi feita por hidrólise drástica (Funed DIOM-DIVISa-SQ-LBQ-MET 0097), método adaptado do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2005). Os teores de umidade (método gravimétrico por secagem da amostra em estufa a 105°C até peso constante), cinzas (método gravimétrico por incineração em mufla à 550 °C até peso constante), lipídeos (extração com éter etílico em equipamento Soxhlet) e proteínas (método de Kjeldahl, utilizando o fator de conversão de 6,25), foram determinados conforme descrito pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 2007), respectivamente. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

### 5.2.2.2 Análise colorimétrica

Para a determinação instrumental de cor do amido utilizou-se um espectrofotômetro portátil CM-2300 (Konica Minolta, Toquio, Japão). O equipamento foi calibrado com uma placa padrão de calibração fornecida pelo fabricante. A amostra foi colocada em uma placa de Petri cobrindo totalmente o fundo. Foram feitas 5 medidas em posições alternadas. A leitura foi realizada no sistema de leitura CIELab., cujos parâmetros são: Coordenadas L\* cuja escala vai de 0 (preto) a 100 (branco) indicando o grau de luminosidade; coordenada a\* de cromaticidade que vai do -a\* (verde) ao +a\* (vermelho) e por último a coordenada de cromaticidade b\*, que vai do -b\* (azul) ao +b\* (amarelo) (GENNADIOS; HANNA; KURTH, 1997). As equações 1 e 2 foram utilizadas para calcular o ângulo hue (h°) e o Cromo (C\*), conforme a ASTM D2244-16.

$$h^{\circ} = \tan^{-1} \left( \frac{b^*}{a^*} \right) \quad Eq. (1)$$

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad Eq. (2)$$

### 5.2.2.3 Propriedades de pasta

Analisou-se as propriedades de pasta do amido por meio de um Viscoanalisador Rápido RVA-4 (Newport Scientific, Carolina do Sul, Estados Unidos). Para tanto a umidade do amido foi corrigida para 14% utilizando-se a concentração de 10% (p/p) de amido para 30g de água, conforme o método 76-21.01 (AACC, 2001). As amostras foram aquecidas a 50 °C por 1 minuto e a 95 °C a uma taxa de 6°C/min. Posteriormente resfriou-se as amostras para 50°C na mesma taxa (6 °C/min.), mantendo a temperatura por 2 min. Nos 10 segundos iniciais a velocidade de rotação foi de 960 rpm e no restante da análise permaneceu a 160 rpm. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados processados utilizando o software Thermoclines for Windows (Perten Instruments, Hägerste, Suécia). Avaliou-se a temperatura inicial da formação de pasta, a viscosidade máxima, a quebra da viscosidade a viscosidade final e a tendência à retrogradação.

### 5.2.2.4 Análise morfológica em microscópio eletrônico de varredura

Para obtenção das imagens do amido, a amostra foi fixada em um suporte metálico com fita adesiva de carbono, metalizada e observada em microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (FIB – Quanta FEG 3D FEI, Oregon, Estados Unidos).

### 5.2.2.5 Cristalinidade relativa

A cristalinidade do amido foi analisada por meio de difração de raios-X. Foi obtido um difratograma do grânulo de amido, utilizando um difratômetro D5000 (Simens, Erlangen, Alemanha). A região de difração variou de 10° a 70°, com tensão de 30 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de 1°/min. Foi traçada uma linha linear conectando os pontos da base do pico e uma curva suave ligando os pontos de maior intensidade. A área acima da curva corresponde à região cristalina e a área inferior corresponde à porção amorfa. A cristalinidade relativa (CR) do grânulo foi calculada conforme descrito por Rabek (1980) (Equação 3),

$$CR (\%) = \left( \frac{Ac}{Ac + Aa} \right) * 100 \quad Eq. (3)$$

em que  $Ac$  = área cristalina;  $Aa$  = área amorfa.

#### 5.2.2.6 Propriedade térmica

A degradação do amido foi analisada com auxílio do Analisador Térmico DTG-60 (Shimadzu, Tóquio, Japão). Para tanto, utilizou-se aproximadamente 7 mg de amostra que foi colocada em cadinhos de alumínio, submetidos a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, com temperatura final de 700 °C, sob atmosfera de nitrogênio como fluxo de 30 mL/min.

#### 5.2.2.7 Análise espectroscópica no infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho (IV), do amido de sorgo foi obtido utilizando um espectrofotômetro com transformada de Fourier Spectrum One (Perkin Elmer, São Paulo, Brasil). Colocou-se uma porção de amido diretamente na célula de leitura. O ensaio foi realizado na faixa espectral de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e com quatro varreduras por amostra.

#### 5.2.3 Elaboração dos filmes

##### 5.2.3.1 Delineamento experimental para elaboração dos filmes e análise estatística

Os filmes foram desenvolvidos com base em um delineamento composto central rotacional (DCCR) com duas variáveis independentes (amido e quitosana), constituído de quatro pontos fatoriais, quatro axiais e quatro pontos centrais (PC), totalizando 12 tratamentos. Os valores reais e codificados encontram-se na Tabela 2. As amostras foram nomeadas de acordo com a concentração de amido (A) e quitosana (CH) no filme (p. ex., a amostra A1CH01 tem 1% de amido e 0,1% de quitosana (p/v)).

**Tabela 2.** Matriz do DCCR 2<sup>2</sup>, com os valores reais e codificados

Ensaio	Código das amostras	Valores codificados		Valores reais	
		Amido (X)	Quitosana (Y)	Amido (% p/v)	Quitosana (% p/v)
1	A1CH01	-1,00	-1,00	1,00	0,10
2	A1CH05	1,00	1,00	1,00	0,50
3	A2CH01	1,00	-1,00	2,00	0,10
4	A2CH05	-1,00	-1,00	2,00	0,50
5	A08CH03	-1,41	0,00	0,79	0,30
6	A22CH03	1,41	0,00	2,21	0,30
7	A15CH0017	0,00	-1,41	1,50	0,017
8	A15CH06	0,00	1,41	1,50	0,58
9	A15CH03	0,00	0,00	1,50	0,30
10	A15CH03	0,00	0,00	1,50	0,30
11	A15CH03	0,00	0,00	1,50	0,30
12	A15CH03	0,00	0,00	1,50	0,30

\*Os experimentos de 1 a 4 são pontos fatoriais; 5 e 6 pontos axiais com concentração mínima e máxima de amido respectivamente; 7 e 8 são pontos axiais com concentração mínima e máxima de quitosana respectivamente; 9 a 12 são os pontos centrais.

Utilizou-se a metodologia de superfície de resposta para análise dos resultados sendo a espessura, a luminosidade (L\*), o ângulo *hue* (h°), o croma (C), a opacidade (O), a solubilidade (S), a deformação (ε), a tensão (σ), o módulo de Young (E), e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) as variáveis dependentes (z). Os coeficientes da equação foram calculados com o auxílio do software Statistic versão 10 (Stat Inc, Minneapolis, MN, USA), seguindo o modelo geral descrito na Equação 4

$$z = b_0 + b_1x + b_2y + b_{11}x^2 + b_{22}y^2 + b_{12}xy \quad Eq. (4)$$

em que: z = variável dependente;

X e Y = variáveis independentes ;

b<sub>0</sub> = termo de compensação;

b<sub>1</sub> e b<sub>2</sub> = Termos lineares;

$b_{11}$  e  $b_{22}$ = Termos quadráticos;

e  $b_{12}$ = Termo de interação entre as variáveis independentes.

O experimento foi conduzido em ordem randomizada e os dados gerados foram tratados por Análise de Variância (ANOVA). O Teste de Tukey foi realizado a 5% de significância.

#### 5.2.4 Produção dos filmes

Os filmes foram elaborados pelo método de *casting*, utilizando glicerol como plastificante em concentração fixa de 30% em relação ao peso dos sólidos (amido e quitosana).

##### ✓ **Preparo da solução de amido**

A sequência de operações envolvidas no preparo da solução de amido está descrita no fluxograma (Figura 6). Preparou-se as soluções de amido de seguindo as concentrações determinadas no delineamento descrito na Tabela 2. As soluções foram homogeneizadas durante 5 min/13000 rpm, utilizando o equipamento Ultra Turrax (UT) T25 Basic (IKA, Carolina do Norte, Estados Unidos). Em seguida, adicionou o glicerol e agitou por mais 5 min/13000 rpm. A solução, então, foi levada para aquecimento em banho metabólico Dubnoff (SOLAB – Piracicaba, Brasil) com temperatura inicial de 45 °. Ao atingir a temperatura de 95°C, manteve-se a agitação durante uma hora. Após, foi submetida à agitação no UT por mais 10 min/13000 rpm, e em seguida foi levada para o banho a 95°C por mais 30 minutos.

##### ✓ **Preparo da solução de quitosana**

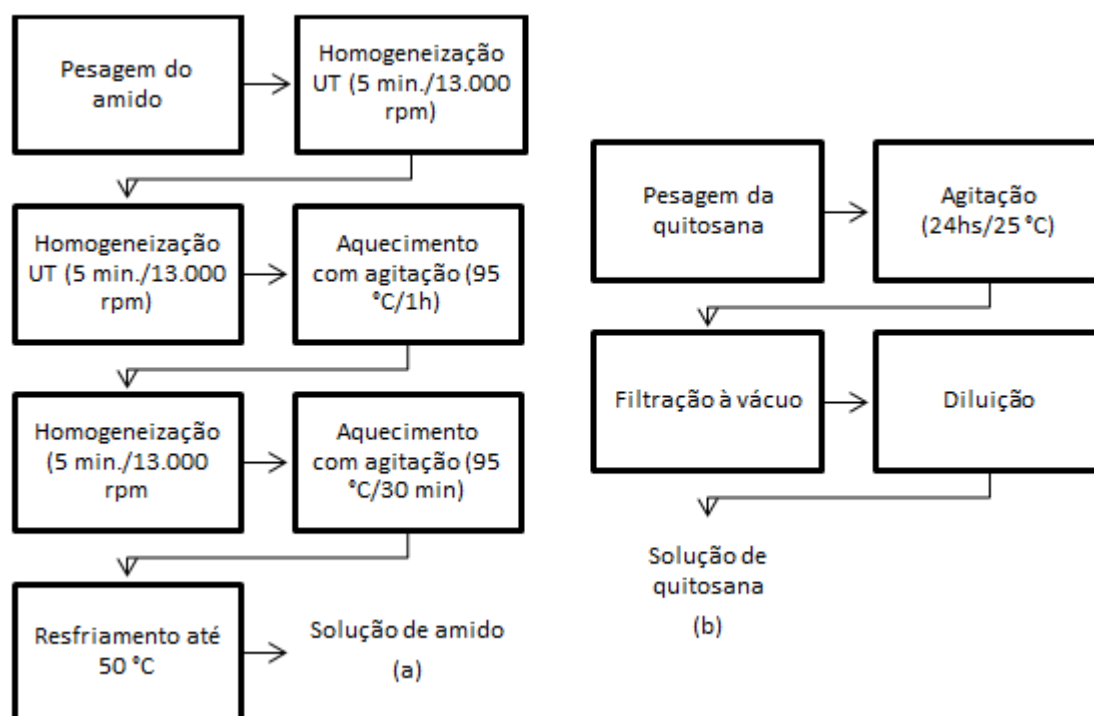
A quitosana (2,5 g) foi dispersa em 100 ml solução aquosa de ácido acético (1,5% v/v) sob agitação constante em uma mesa agitadora SL 222 (SOLAB, Piracicaba, Brasil) a 120 rpm/ 25 °C, por 24 horas, e em seguida foi filtrada sob vácuo. A solução foi diluída para as concentrações de 0,034 a 1,17% (p/v), seguindo o delineamento experimental.

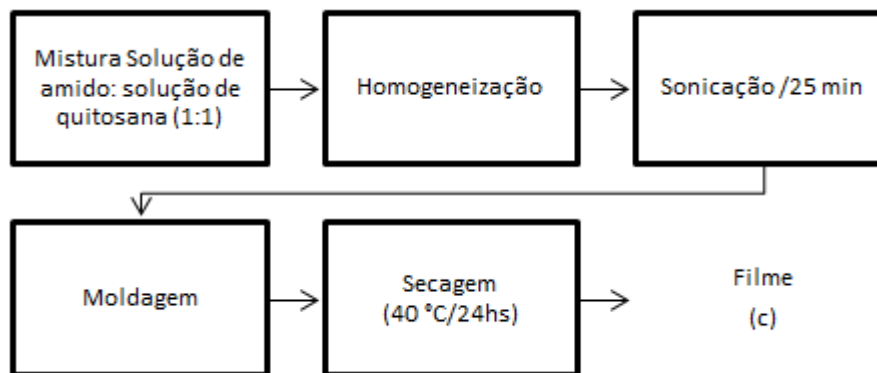
### ✓ Mistura

Ao atingir 50 °C, a solução de amido foi misturada com a solução de quitosana utilizando um homogeneizador Ultra 80 (Ultra Stirrer). A proporção utilizada foi 1:1 (v/v). Após, foi degaseificada por 25 min utilizando uma lavadora ultra-sônica digital Soni Clean 2 (Sanders Medical, Santa Rita do Sapucaí, Brasil). Em seguida verteu-se 50 ml de solução filmogênica em um molde de 14 cm de diâmetro e submeteu à secagem em estufa de circulação mecânica de ar (Fanem, 320-SE, Guarulhos, Brasil) por 24h/40 °C.

Os filmes secos foram armazenados em dessecador com 50% de UR (solução saturada de nitrato de cálcio), à temperatura de  $23 \pm 2$  °C até a realização das análises.

**Figura 6.** Processos envolvidos na obtenção dos filmes de amido e quitosana





a)Preparo da solução de amido; b) Preparo da solução de quitosana; c) Obtenção do filme

### 5.2.5 Caracterização dos filmes

Todos os filmes foram caracterizados microscopicamente, quanto a espessura, coloração, propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água (propriedade de barreira) e solubilidade. Nas análises termogravimétricas e por infravermelho foram analisados nove filmes (quatro pontos axiais, quatro pontos fatoriais e um ponto central).

#### 5.2.5.1 Análise morfológica em microscópio eletrônico de varredura

A morfologia da superfície e da seção transversal (fratura) dos filmes foi examinada utilizando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (FIB – Quanta FEG 3D FEI, Oregon, Estados Unidos) com feixes de elétrons de 5,0 kV e aumento de 500x para a seção transversal e 200x para a superfície. Para a análise da superfície dos filmes a amostra foi fixada em suporte metálico com fita adesiva de carbono e metalizada para aumentar a condutividade da superfície das amostras. Para análise da seção transversal os filmes foram primeiramente submetidos à fratura usando nitrogênio líquido e secagem em ponto crítico com CO<sub>2</sub>, seguido posteriormente do mesmo procedimento utilizado para a análise da superfície.

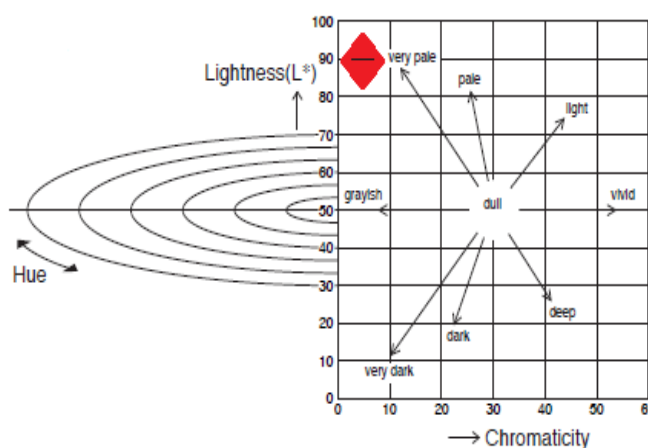
#### 5.2.5.2 Análise colorimétrica

A determinação instrumental de cor nos filmes foi realizada utilizando um espectrofotômetro colorimétrico (Konica Minolta, CM-2300), previamente calibrado

com auxílio de uma cápsula branca de porcelana. As leituras foram realizadas no espaço de cor  $L^*a^*b^*$ , sob luz diurna (D65).

As coordenadas retangulares  $L^*$  (preto/branco),  $a^*$  (verde/vermelho) e  $b^*$  (azul/amarelo) foram utilizadas para calcular o ângulo *hue* ( $h^\circ$ ) e o croma (C) (Equações 1 e 2). A figura 7 contém o espaço de cor usado para análise.

**Figura 7.** Luminosidade (L) x Saturação da cor (C\*)



Fonte: Adaptado de Konica Minolta

### 5.2.5.3 Análise da espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando um micrômetro digital (resolução de 0,001 mm) MDC-25M (Mitutoyo, Kanagawa, Japan). Foi calculada como a média aritmética de treze medidas, realizadas nas extremidades (aproximadamente 1 cm de distância da borda), pontos medianos e no centro, conforme o método descrito pela ASTM F2251-13 (ASTM, 2013).

### 5.2.5.4 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas com base na norma ASTM D882-12, para tanto, se utilizou a máquina universal de ensaios mecânicos Instron 5882 (Massachusetts, Estados Unidos), com célula de carga de 500 kg, separação inicial das garras de 100 mm e velocidade  $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Os filmes foram cortados em retângulos de 15 mm de largura e 100 mm de comprimento. Para cada amostra cortou-se 10 corpos de prova.

A tensão (Mpa) e a deformação (%) foram obtidas automaticamente pelo software Blue Hill versão 2.2 (Instron, Massachussets, Estados Unidos), e o módulo de Young (Mpa) foi determinado calculando-se o coeficiente angular da parte linear da curva de tensão *versus* alongação. Para cada tratamento foram realizados cinco ensaios e eliminaram-se aqueles que apresentaram fratura na garra.

#### 5.2.5.5 Análise Termogravimétrica

A degradação dos materiais foi analisada com auxílio do Analisador Térmico DTG-60 (Shimadzu, Tóquio, Japão). Aproximadamente 7 mg de amostra foram colocadas em cadinhos de alumínio e submetidas a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, sendo que a temperatura máxima foi 700°C, sob atmosfera de nitrogênio como fluxo de 30 mL/min.

#### 5.2.5.6 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada utilizando o método dessecante ASTM E96/E96M (2016), com alterações. Previamente ao teste os filmes foram armazenados por 48 horas a 25°C e UR de 50±3%. O sistema foi montado acoplando os filmes de 2 cm de diâmetro (3,14 cm<sup>2</sup>) em um recipiente contendo sílica gel (0% UR). Para anexar o espécime ao prato foi utilizado um aro. Os mesmos foram acondicionados em dessecadores com umidade controlada utilizando solução saturada de nitrato de cálcio (50% UR), os dessecadores foram colocados em uma câmara com temperatura de 25°C. O ensaio foi realizado em triplicata com pesagens em intervalos de 24 horas durante nove dias. Para cada tratamento utilizou um controle contendo somente o recipiente e o filme (sem sílica) para correção do peso no caso de possíveis variações. Para a análise gráfica traçou-se uma reta do Peso *versus* Tempo decorrido e determinou-se o coeficiente angular que foi utilizado para o cálculo da PVA na equação (5);

$$P.V.A = \frac{w}{t} \cdot \frac{x}{A \cdot \Delta P} \quad Eq. (5)$$

em que,  $w/t$  é o coeficiente angular;  $x$  é a espessura média dos filmes;  $A$  é a área ( $m^2$ ) e  $\Delta P = S (R_1 - R_2)$ , onde  $S$  é a pressão de saturação de vapor na temperatura do teste (mm Hg) e  $R_1$  e  $R_2$  é a umidade relativa expressa em fração interna e externa respectivamente.

#### 5.2.5.7 Solubilidade dos filmes em água

Para determinação da solubilidade, os filmes foram recortados a partir de um molde de 20 mm de diâmetro, em seguida foram secos em estufa de secagem com circulação mecânica 320-SE (Fanem, Guarulhos, Brasil) a 105 °C por 24 horas. Pesou-se os filmes secos e em seguida adicionou-se 50 ml de água destilada. Os béqueres contendo os filmes foram levados para mesa agitadora com inversor DT 4500 (Daiki Seoul, República da Korea) em temperatura ambiente durante 24 horas, a água do sistema foi drenada e levou-se os filmes para secagem (105 °C, por 24 horas). A solubilidade foi expressa em termos de massa seca dissolvida e calculada de acordo com a equação 6 (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993),

$$S = \frac{|m_i - m_f|}{m_i} \cdot 100 \quad \text{Eq. (6)}$$

onde  $S$  é a solubilidade em água (% p/p);  $m_i$  é a massa seca da amostra (g); e  $m_f$  é a massa final da amostra (g) após o período imerso em água e a secagem.

#### 5.2.5.8 Análise espectroscópica no infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho referente aos filmes elaborados foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Spectrum One FT-IR (Perkin Elmer, São Paulo, Brasil), equipado com ATR (Reflectância Total Atenuada). Os ensaios foram realizados na faixa espectral de 4000 a 650  $cm^{-1}$ , resolução de 4  $cm^{-1}$ , com quatro varreduras por amostra.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

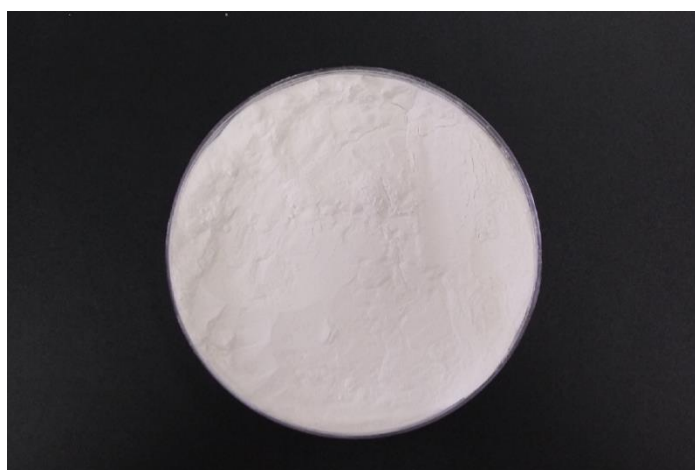
### 6.1 Amido de sorgo

#### 6.1.1 Composição química

À partir dos grãos do sorgo BRS 332, obteve-se amido de granulometria fina, aparentemente sem impurezas (Figura 8).

Os valores encontrados para umidade e cinzas (12,24 e 0,19% p/p) no amido de sorgo, estão em conformidade com o estabelecido pela legislação para amidos, cujos teores devem ser no máximo 14% e 0,20%, respectivamente (BRASIL, 1978).

**Figura 8.** Amido de sorgo BRS332



De acordo com Bemiller e Huber (2010), todos os amidos comerciais possuem pequenas concentrações de cinzas, de lipídio endógeno e de proteína. As proteínas, segundo KOBLITZ (2011), são principalmente enzimas associadas à síntese e à degradação da amilose e amilopectina. A presença desses componentes em pequenas concentrações não influenciam as propriedades do amido (HOOVER, 2001). Como os valores encontrados no amido de sorgo foram baixos, pode-se confirmar a pureza do material obtido.

Está apresentada na tabela 3, a comparação entre a composição do amido do sorgo BRS-332, com o amido dos grãos vermelho e amarelo, provenientes da Nigéria (OLAYINKA; OLAYINKA; ADEBOWALE, 2015; SREBERNICH, 1989). Os teores de proteínas, lipídeos e cinzas observados foram mais próximos daqueles

determinados para o sorgo vermelho nigeriano e encontraram-se no sorgo amarelo valores bem mais elevados para esses três componentes. O teor de carboidratos no amido do BRS-332 (86,48%) confirma que a amostra é rica em amido. Esse resultado foi semelhante ao encontrado no sorgo amarelo (OLAYINKA; OLAYINKA; ADEBOWALE, 2015)

Essas diferenças entre as amostras comparadas podem ser decorrentes do grau de maturidade, condições de cultivo e a origem botânica do grão (JENNER; UGALDE; ASPINALL, 1991; SINGH et al., 2003).

**Tabela 3.** Composição química do amido de sorgo

<b>Componente (%)</b>	<b>BRS 332</b>	<b>Sorgo vermelho<sup>1</sup></b>	<b>Sorgo amarelo<sup>2</sup></b>
<b>Umidade</b>	12,24 ± 0,07	8,12	9,9
<b>Proteína</b>	1,59 ± 0,09	1,02	4,34
<b>Lipídeos</b>	0,11 ± 0,00	0,6	1,05
<b>Cinzas</b>	0,19 ± 0,01	0,08	0,62
<b>Carboidratos</b>	86,48 ± 0,86	n.d.	86,09

\*Cada valor representa a média seguida do desvio padrão entre 3 amostras

<sup>1</sup>Srebernich (1986); <sup>2</sup>Olayinka (2015); n.d.: valor não determinado

### 6.1.2 Análise colorimétrica

Os resultados de quantificação de cor utilizando o sistema CIELAB estão apresentados na tabela 4.

O valor obtido para a coordenada L\*, foi 94,3 revelando que o amido do sorgo BRS-332 é bem claro, apresentando-se semelhantes aos comerciais, que apresentam cor branca e aparência brilhante (SUBRAMANIAN; HOSENEY; BRAMEL-COX, 1994). A luminosidade do amido de sorgo foi bem superior 81,91, valor do L\* para lentilha (AHMED, J.; THOMAS, L.; TAHERA, A.; JOSEPH, 2016).

Os resultados para a\* e b\* fornecidos pelo equipamento foram bem baixos: 1,66 e 4,27 respectivamente, permanecendo na região acromática. O *hue angle* (h°) refere-se à tonalidade, onde 0° é vermelho e 90 ° é amarelo, portanto valor

apresentado (68,70) indica a tendência para o tom amarelo. Porém, o valor de croma ( $C^*$ ) se encontra bem mais próximo do eixo do que da extremidade, indicando baixa saturação da cor. Concluindo, a amostra poderia ser considerada branca (por estar na região acromática) e clara com alta luminosidade.

**Tabela 4.** Análise colorimétrica do amido de sorgo

Amostra	L*	a*	b*	h°	C*
<b>Amido BRS-332</b>	93,40 ± 0,52	1,66 ± 0,02	4,27 ± 0,09	68,70 ± 0,31	4,58 ± 0,08

Média de 3 repetições ± desvio padrão. L\*=luminosidade; a\*= coordenada verde /vermelho; b\*= coordenada azul/amarelo; h°= tonalidade; C\*= saturação

#### 6.1.4 Propriedade de pasta

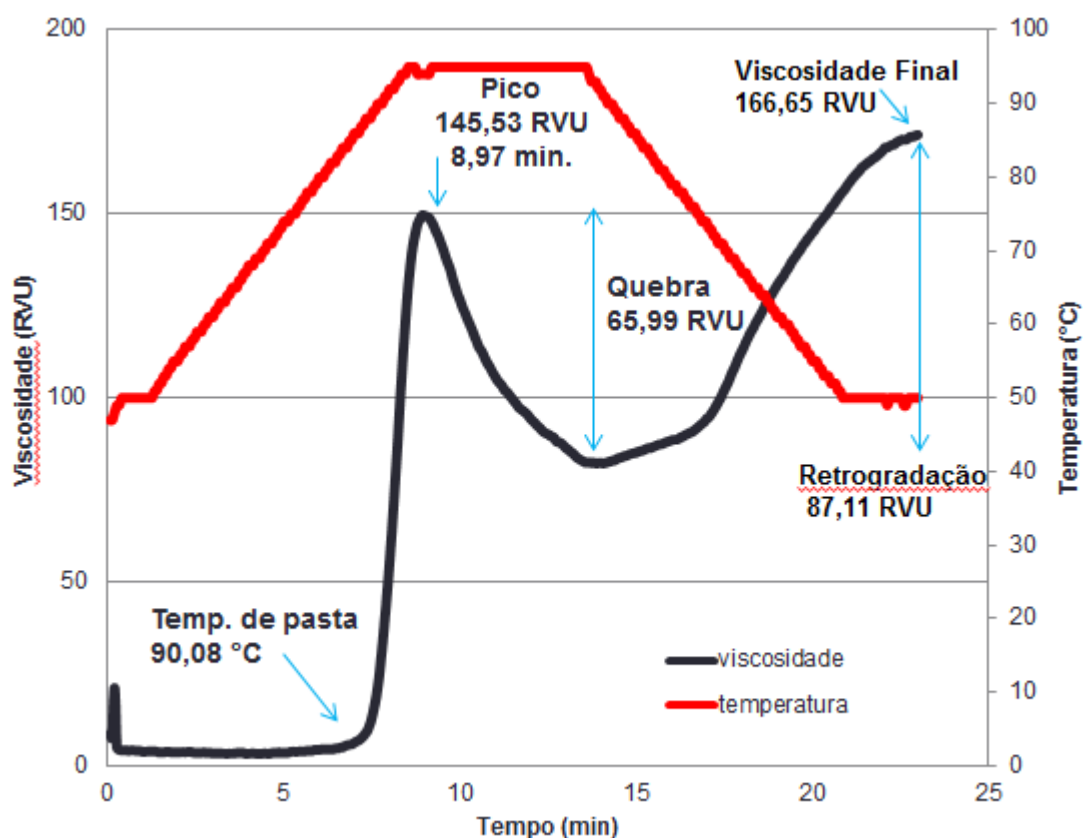
Na Tabela 5 estão apresentados os resultados da análise realizada no RVA: temperatura de formação de pasta; pico ou viscosidade máxima; quebra de viscosidade; viscosidade final; retrogradação e tempo de pico. Os dados foram expressos em RVU (*Rapid Visco Units*).

**Tabela 5.** Propriedades de pasta do amido de sorgo

Temp. de pasta (°C)	Viscosidade (RVU)				Tempo de pico (min)
	Pico	Quebra	Final	Retrogradação	
90,08 ± 0,04	145,53 ± 1,77	65,99 ± 2,58	166,65 ± 1,66	87,11 ± 2,69	8,97 ± 0,05

Analisando a Figura 9 pode-se identificar o ponto da curva onde ocorre o pico de viscosidade. Nesse ponto a maioria dos grânulos encontra-se inchada, obtendo-se uma solução viscosa. Esta etapa durou 8,97 minutos. Como o aquecimento continuou, ocorreu uma queda brusca da viscosidade.

**Figura 9.** Perfil viscoamilográfico do amido de sorgo



As soluções filmogênicas de amido de sorgo e quitosana foram formadas à temperatura de  $93 \pm 2^\circ\text{C}$ . Essa temperatura foi coerente com a temperatura de pasta obtida na análise ( $90,08^\circ\text{C}$ ) e bem próxima à  $87,6^\circ\text{C}$  (BETA et al., 2001). Entretanto, foi maior quando comparada aos resultados obtidos por Singh; Sodhi; Singh (2010) para diversas cultivares de sorgo nigeriano ( $75,2^\circ\text{C}$  -  $80,9^\circ\text{C}$ ), e por Vallons e Arendt (2009) ( $62^\circ\text{C}$  -  $72^\circ\text{C}$ ). Também foi bem superior quando comparada ao amido de mandioca nativo ( $66,9^\circ\text{C}$ ) (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008). A estrutura mais compacta do polimorfo tipo A é responsável pela maior temperatura de gelatinização observada para o sorgo, pois amidos dessa classe possuem amilopectina com cadeias mais curtas que amidos do tipo B (SCHIRMER; JEKLE; BECKER, 2015).

Em relação ao pico, quebra e viscosidade final, ( $145,53$ ,  $65,99$  e  $152$  RVU respectivamente) a pasta do amido de sorgo apresentou valores maiores comparados àqueles apresentados por Henrique, Cereda e Sarmiento (2008) para amido de mandioca modificado ( $74$ ,  $35$  e  $52$  RVU).. O valor da quebra indica que a resistência da pasta de amido de sorgo é inferior à de amido de mandioca quando

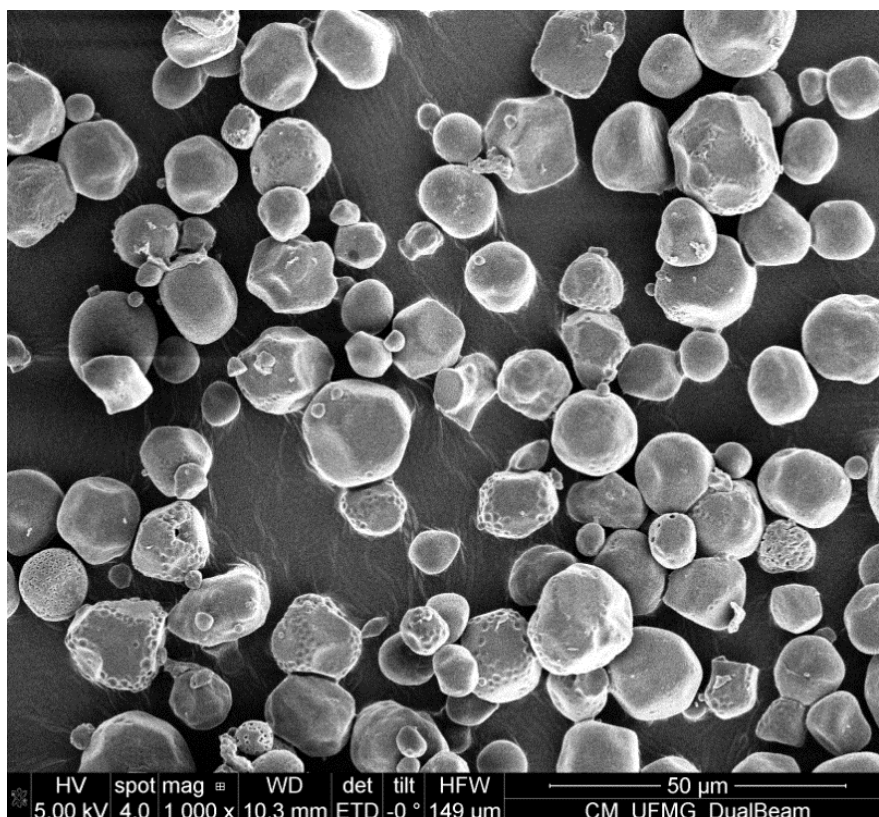
submetida a agitação com aquecimento. Portanto o amido de sorgo apresentou-se mais sensível ao cisalhamento.

O tempo de pico no presente estudo (8,97 RVU) foi superior ao apresentado para cultivar SV2 de sorgo sem tanino cujo valor foi 7,27 RVU, porém para o pico de viscosidade, viscosidade final e a retrogradação foram menores (373, 257 e 145 RVU, respectivamente) (BETA et al., 2001). Entretanto, apresentou valores aproximados àqueles apresentados por Yangcheng et al. (2016), para amido de milho modificado: Pico (157,6 RVU), viscosidade final (182,8) e retrogradação (67,2).

#### 6.1.5 Análise morfológica em microscópio eletrônico de Varredura

Pela imagem obtida por micrografia eletrônica de varredura do amido (Figura 10) percebeu-se a presença de grânulos predominantemente esféricos, de tamanho irregular que variaram entre 2,88 e 16,4  $\mu\text{m}$ . Alguns grânulos apresentaram cavidades na superfície.

**Figura 10.** Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do amido de sorgo BRS-332 (Aumento: 1000X)



Esse tipo de estrutura foi descrita anteriormente por BeMiller e Huber (2010), para cultivar CSV-16 de sorgo nigeriano e por Singh, Sodhi e Singh (2010), para a cultivar M-35 de sorgo indiano. Os grânulos são muito semelhantes à micrografia apresentada por (JANE *et al.*, 1994), que caracterizou distribuição dos grânulos como sendo bimodal, com grânulos de forma irregular com diâmetros de 10-30  $\mu\text{m}$ .

A microscopia eletrônica permite a identificação de farinhas amiláceas e outros produtos, pois cada espécie apresenta uma forma característica (SAKHARE *et al.*, 2014; TARANTO *et al.*, 1978). O milho e o sorgo, por exemplo, apresentam grânulos esféricos e ou com arestas dependendo do tipo de tecido, porém a associação com outros compostos podem ocasionar mudanças na morfologia. Os grânulos são esféricos no endosperma farináceo, e no endosperma córneo, se apresentam deformados em decorrência da proximidade da proximidade das partículas (KOBELITZ, 2011).

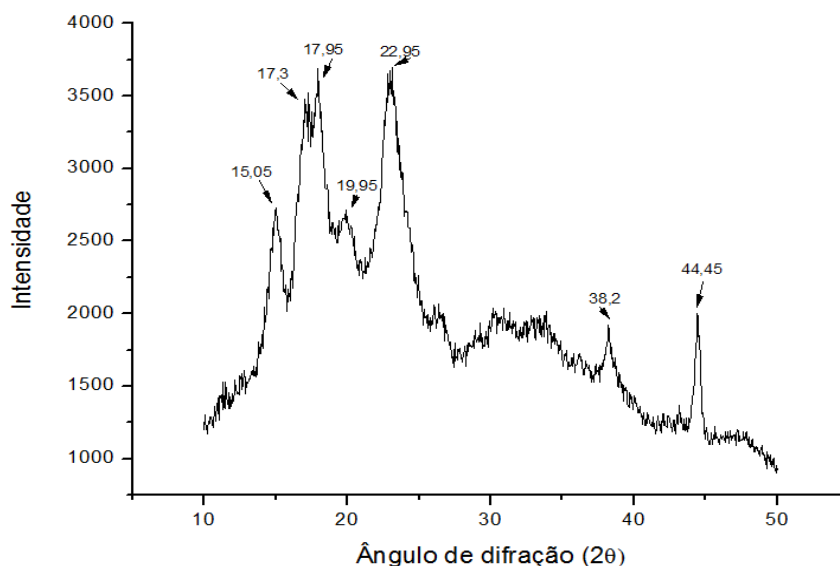
#### 6.1.6 Cristalinidade relativa

O difratograma de raios X do amido do sorgo híbrido está apresentado na figura 11. A cristalinidade tem relação com o comprimento das ramificações da amilopectina, com o empacotamento das moléculas no interior dos grânulos e com a presença de água (SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006). Porém, moléculas podem ser muito ordenadas e não serem cristalinas (SUBRAMANIAN; HOSENEY; BRAMEL-COX, 1994).

A cristalinidade relativa do amido foi de 39,62%. Essa estrutura é resultado da interação hidrofóbica e de ligações de hidrogênio para formar hélices e lamelas duplas dos grânulos de amido (JANE *et al.*, 1994). Tal característica também pode indicar a presença de maior teor de amilopectina no grânulo (HIZUKURI; KANEKO; TAKEDA, 1983). O valor foi superior ao encontrado por BIDUSKI e colaboradores (2016) para amido de sorgo vermelho (16,32%) e 26,2% para amido nativo de sorgo Mota Maradi (MATALANIS; CAMPANELLA; HAMAKER, 2009). Em geral, o padrão de difração de raios-X varia de acordo com a origem do amido bem como com as condições ambientais de crescimento (WEBER; COLLARES-QUEIROZ; CHANG,

2009). ROOS e STEPHAN (2015) apresentaram estudos em que o grânulo de sorgo apresentou 37% de cristalinidade.

**Figura 11.** Difratograma de raios-X do grânulo do amido de sorgo BRS 332



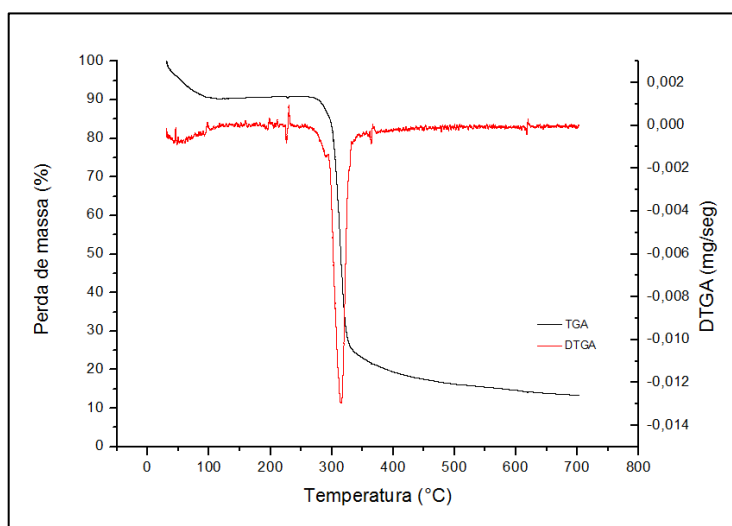
Os grânulos apresentaram um padrão cristalino do tipo A, encontrado comumente em cereais, com banda de intensidade média-forte no ângulo de difração  $2\theta$   $15,5^\circ$ , forte em  $17,3^\circ$ ,  $17,95^\circ$  e  $22,95^\circ$  e média em  $19,95^\circ$ . Resultado semelhante foi reportado por Singh, Sodhi e Singh (2012). De acordo com Zobel e Illinoi (1988), grânulos deste tipo, apresentam bandas de maior intensidade nos ângulos de difração  $2\theta$  em  $15,3^\circ$ ,  $17,1^\circ$ ,  $18,2^\circ$  e  $23,5^\circ$ . Guimarães e colaboradores (2010) encontraram bandas análogas em amido de milho ( $15,5^\circ$ ,  $17,7^\circ$ ,  $19,9^\circ$ ,  $23,3^\circ$  e  $26,5^\circ$ ). Segundo esses autores, a ocorrência das bandas em  $19,9^\circ$  e  $23,3^\circ$  podem ser relacionados à amilose e amilopectina presentes nos grânulos. Porém, o fator chave que determina o tipo polimórfico do amido é o comprimento da cadeia ramificada da amilopectina (WEBER; COLLARES-QUEIROZ; CHANG, 2009).

### 6.1.7 Propriedade térmica

A estabilidade térmica do amido de sorgo foi avaliada por termogravimetria (TGA) (Fig. 12). Na Figura 12 pode-se perceber a presença de dois estágios principais: no primeiro estágio, entre 30 e  $108^\circ\text{C}$  ocorre decréscimo de

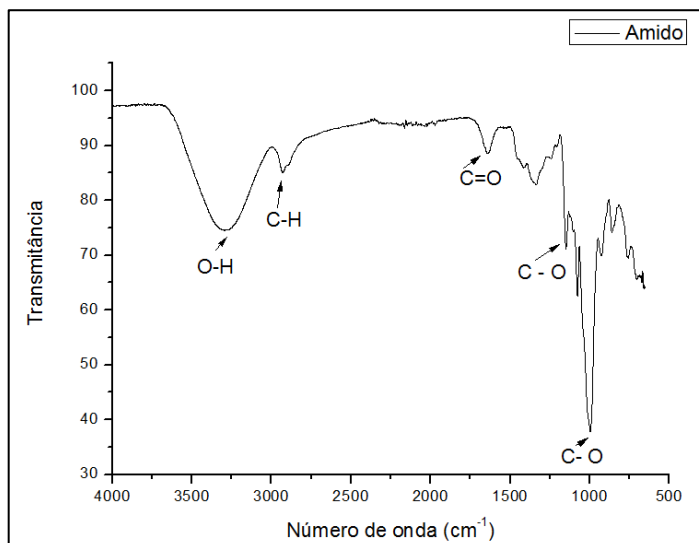
aproximadamente 10% do peso, que está relacionado à desidratação (Gutierrez et al, 2014). No segundo estágio ocorre uma perda de massa mais expressiva (aproximadamente 71%). A derivada da curva da TGA (DTGA) fornece a temperatura em que ocorrem os principais eventos. Observou-se uma banda em 315 °C, que está relacionada à queima de matéria orgânica. Liu et al (2007) e Guimarães (2010) apresentaram curvas de degradação do amido de milho semelhantes à do amido de sorgo, em que a porcentagem de peso perdida inicialmente depende da umidade inicial do amido e que na segunda fase, com início à temperaturas aproximadas 300 °C se dá a degradação do amido.

**Figura 12.** Termograma do amido de sorgo BRS 332, com as curvas de TGA e DTGA



#### 6.1.8 Análise espectroscópica no infravermelho

Na Figura 13, pode ser observado o espectro obtido na região de  $4.000\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ , referente ao amido de sorgo BRS-332. Bandas características desse material foram observadas em  $3295\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento O-H, resultante de associação polimérica. Espectros na região de  $1075$  a  $950\text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionados a uma gama de propriedades químicas, como por exemplo, ao teor de amilose e a propriedades fisiológicas, como o tamanho do grânulo e cristalinidade (SEVENOU *et al.*, 2002).

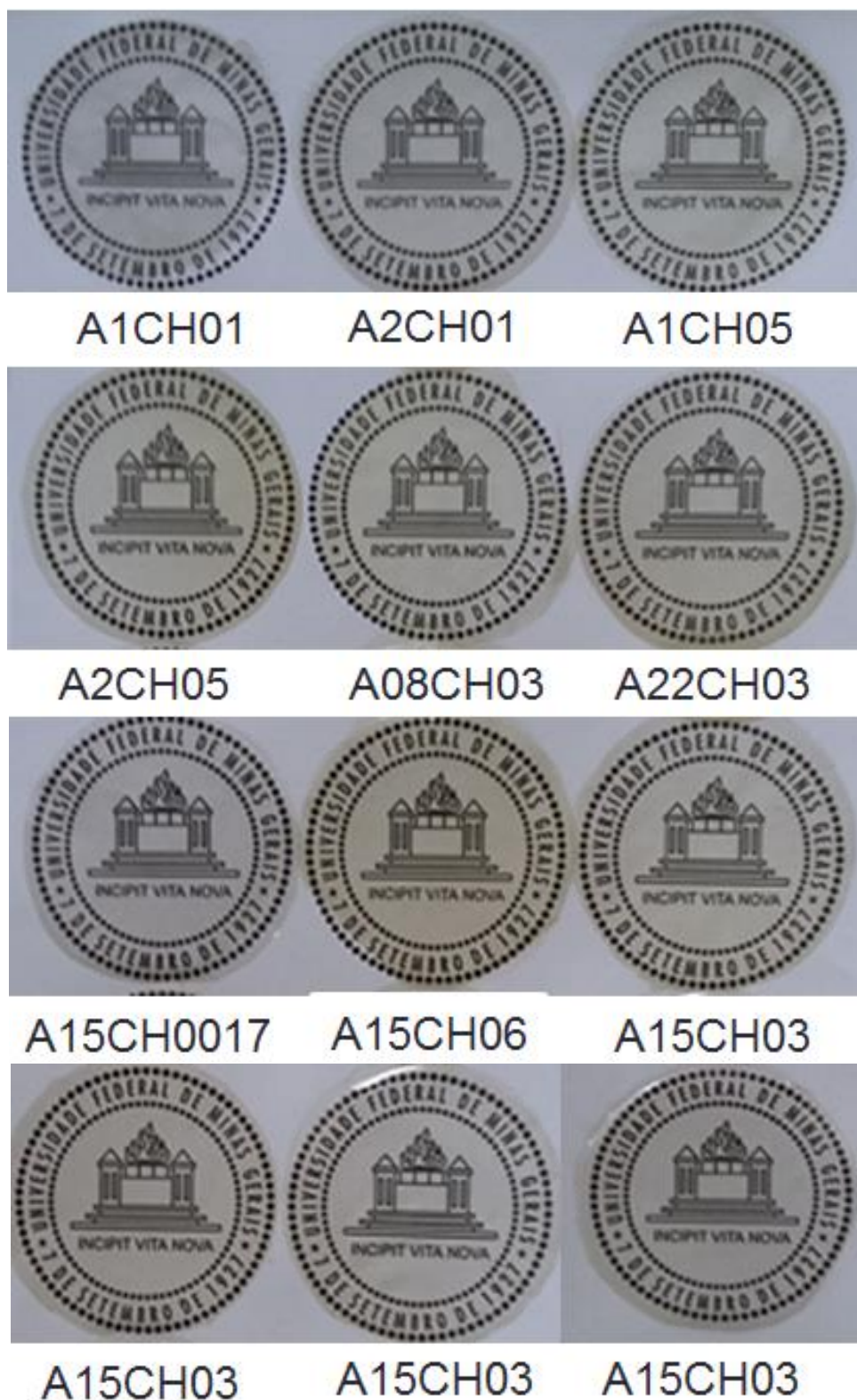
**Figura 13.** Espectro FTIR do amido de sorgo BRS 332

## 6.2 Análises dos filmes de amido de sorgo e quitosana

### 6.2.1 Avaliação Macroscópica

Os filmes de amido e quitosana produzidos por *casting* apresentaram-se contínuos, de fácil dispersão, boa maleabilidade e com a superfície lisa. As amostras A1CH01, A08CH03 e A15CH0017 apresentaram maior aderência à placa, sendo mais difícil sua remoção, porém a integridade desses filmes não foi comprometida. Pela Figura 14, é possível perceber visualmente que houve uma pequena variação na coloração, com destaque para os filmes A2CH05, A22CH03 e A15CH06, com 2,0% de amido e 0,5% de quitosana, 2,2% de amido e 0,3% de quitosana e 1,5% de amido e 0,6% de quitosana, respectivamente. Esses filmes contendo maior massa dos componentes apresentaram-se com uma coloração mais escura em relação aos demais.

Figura 14. Filmes de amido de sorgo e quitosana

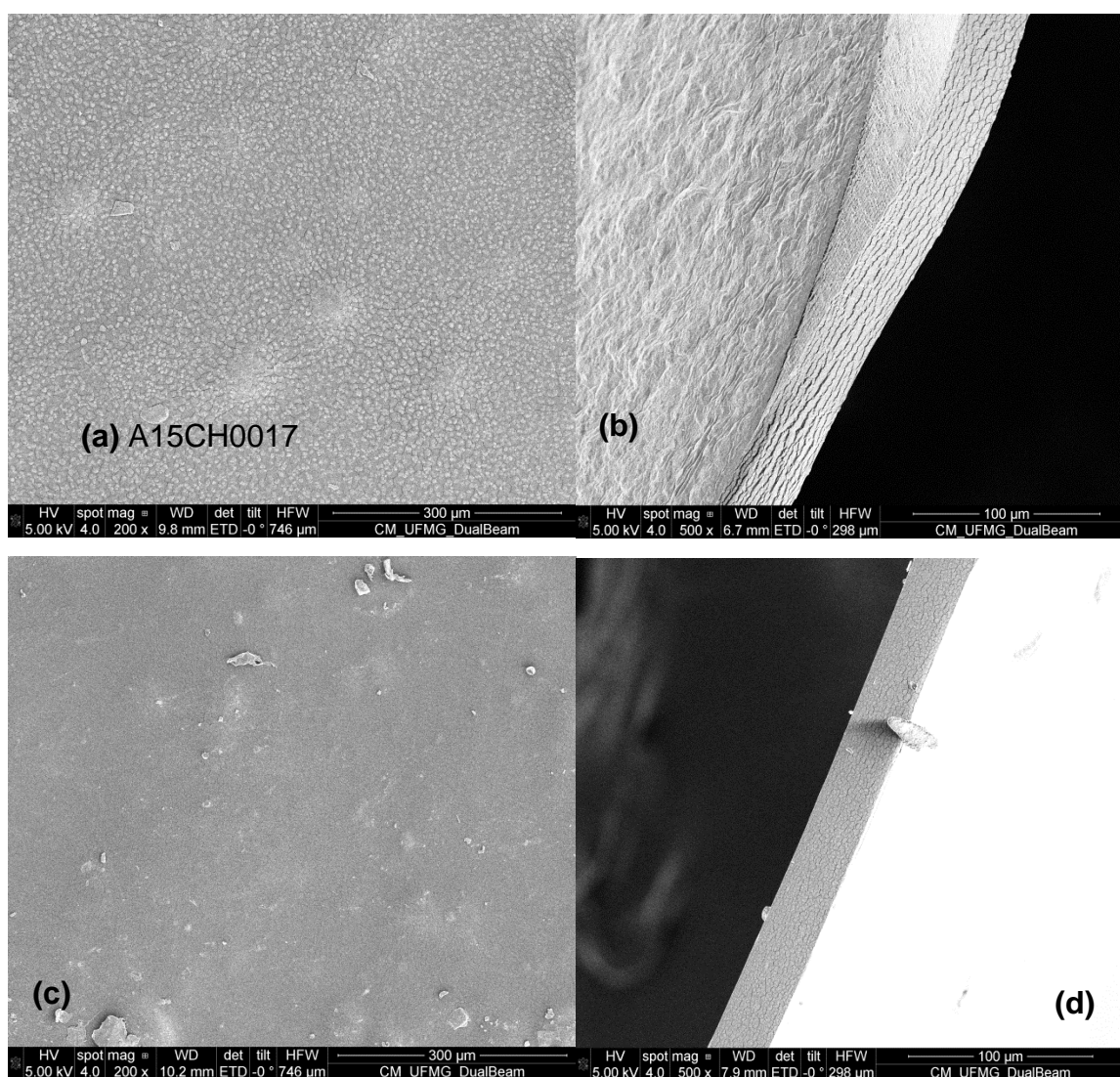


\*(% p/v) :A1CH01 (amido 1,0;quitosana 0,1)/ A2CH01(amido 2,0; quitosana 0,1)/ A1CH05 (amido 1,0; quitosana 0,5)/ A2CH05 (amido 2,0; quitosana 0,5)/ A08CH03 (amido 0,8; quitosana 0,3)/ A22CH03 (amido 2,2; quitosana 0,3)/ A15CH0017 (amido 1,5; quitosana 0,017)/ A15CH06 (amido 1,5; quitosana 0,6)/ A15CH03 (amido 1,5; quitosana 0,3)/ A15CH03 (amido 1,5; quitosana 0,3)/ A15CH03 (amido 1,5; quitosana 0,3)

### 6.2.2 Análise morfológica em microscópio eletrônico de varredura

Na figura 15 estão apresentadas as micrografias da superfície e da seção transversal obtidas por MEV, para os filmes A15CH0017 (menor concentração de quitosana) e A15CH03 (ponto central), que foram escolhidos para representarem os demais.

**Figura 15.** Micrografias dos filmes de amido e quitosana A15CH0017 e A15CH03



- a) Superfície do filme A15CH0017 b) Seção transversal do filme A15CH0017 c) superfície do filme A15CH03 d) seção transversal do filme A15CH03

A superfície do filme A15CH0017 apresentou pequenas cavidades (microfissuras), provavelmente ocasionada pelas fracas interações intra e intermoleculares devido à concentração muito baixa de quitosana (0,017%), A

microfissura também pode ocorrer devido ao impacto do elétron durante a observação microscópica (CANO et al., 2014). O mesmo pode ser observado na seção transversal. Já a superfície do A15CH03 se mostra bem homogênea e contínua evidenciando que a gelatinização do amido foi satisfatória. (YANG et al., 2014). Liu et al., 2009a observaram separação de fase em filmes com menor teor de amido, pois os componentes não se misturaram muito bem.

### 6.2.3 Espessura

As medidas da espessura dos filmes estão apresentadas na Tabela 6. Observando os resultados apresentados, percebe-se que a espessura variou entre 0,0295 e 0,0546 mm.

**Tabela 6.** Espessura dos filmes de amido de sorgo e quitosana

<b>Filme</b>	<b>Espessura</b>
<b>A1CH01</b>	0,0285
<b>A1CH05</b>	0,0346
<b>A2CH01</b>	0,0496
<b>A2CH05</b>	0,0522
<b>A08CH03</b>	0,0295
<b>A22CH03</b>	0,0546
<b>A15CH0017</b>	0,0333
<b>A15CH06</b>	0,0477
<b>A15CH03 (PC)</b>	0,0455 ± 0,0000

Resultados apresentados como a média de 13 medidas

DMS5% = 0,0242; PC= média de 4 repetições ±  $\sigma$

O volume de solução filmogênica vertido em cada molde de 14 cm foi padronizado em 50 mL. A variação na medida pode ser atribuída principalmente às diferentes concentrações dos componentes das formulações. Estudaram-se então as variáveis amido e quitosana e o efeito de sua interação para esse parâmetro.

O efeito de cada fator determinado pelo  $p$ -valor e pelo teste de  $t$ -Student está apresentado na Tabela 7. Termos com valores inferiores ao nível de significância ( $p < 0,05$ ) foram mantidos no modelo. A exclusão foi realizada quando tal

procedimento conduziu a um aumento do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) juntamente com diminuição do efeito residual e ou quando o valor referente à falta de ajuste foi superior ao nível de significância. Termos de menor ordem só foram excluídos quando não estavam associados a termos significativos (MONTGOMERY, 2012).

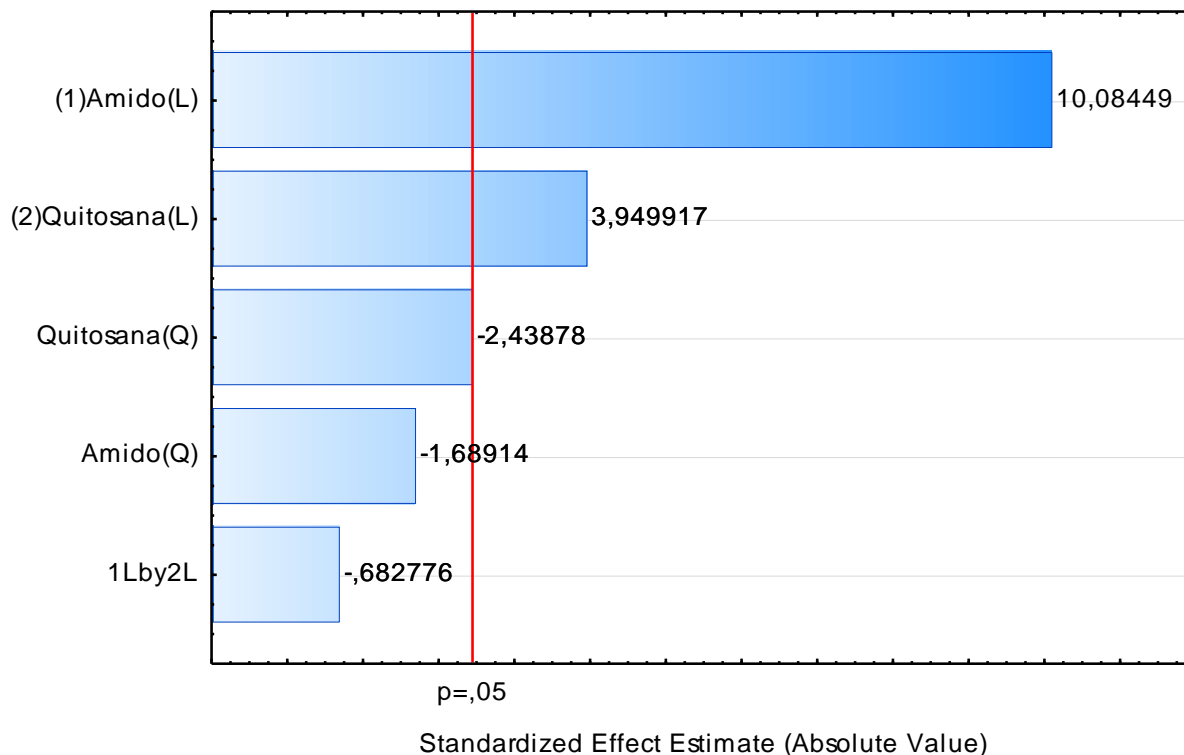
**Tabela 7.** Estimativa dos efeitos para o modelo de segunda ordem para a espessura dos filmes de amido e quitosana

Fatores	Efeito	Erro Puro	$p$ -valor	Coefficiente	Erro Padrão Coefic
<b>Média</b>	0,045489	0,001320	0,000000	0,045489	0,001320
<b>Amido (L)</b>	0,021132	0,001867	0,000028	0,010566	0,000933
<b>Amido(Q)</b>	0,000514	0,002087	0,813577	0,000257	0,001044
<b>Quitosana (L)</b>	0,008027	0,001867	0,005091	0,004014	0,000933
<b>Quitosana (Q)</b>	-0,005089	0,002087	0,050586	-0,002544	0,001044
<b>Amido x Quitosana</b>	-0,002295	0,002640	0,418141	-0,001147	0,001320

Quanto maior a magnitude em módulo do valor de  $t$  obtido em relação ao valor tabelado e menor valor de  $p$ , mais significativo é o coeficiente correspondente (Paulino, 2014). Neste caso, o maior valor de  $t$  (11,32065) foi do termo amido (L), com  $p$ -valor igual a 0,000028.

Pela Tabela 7 e gráfico de Pareto (Figura 16) observaram-se os efeitos de cada fator. O componente linear (L) tanto para o amido quanto para a quitosana teve efeito significativo na variação da espessura dos filmes ( $p < 0,05$ ), devendo, portanto permanecer no modelo. Seguindo os critérios de exclusão, os termos interação e amido quadrático (Q) foram eliminados e o termo quitosana (Q) foi mantido, pois o seu  $p$ -valor ficou bem próximo da significância e sua exclusão aumentou a falta de ajuste.

**Figura 16.** Gráfico de Pareto para efeitos na espessura dos filmes de amido e quitosana ( $p < 0,05$ )



Com a determinação dos coeficientes referentes aos fatores foi possível propor um modelo com os termos de maior significância ( $p < 0,05$ ). A equação do modelo ajustado para a espessura está apresentada a seguir.

$$z = 0,045489 + 0,010566x + 0,004014y - 0,002544y^2$$

Sendo assim, uma análise de variância (ANOVA) considerando os fatores amido (L) e quitosana (Q e L) foi realizada no intuito de validar o modelo e verificar o grau de ajuste ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 8.** Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a espessura dos filmes de amido de sorgo e quitosana ( $R^2 = 0,95738$ )

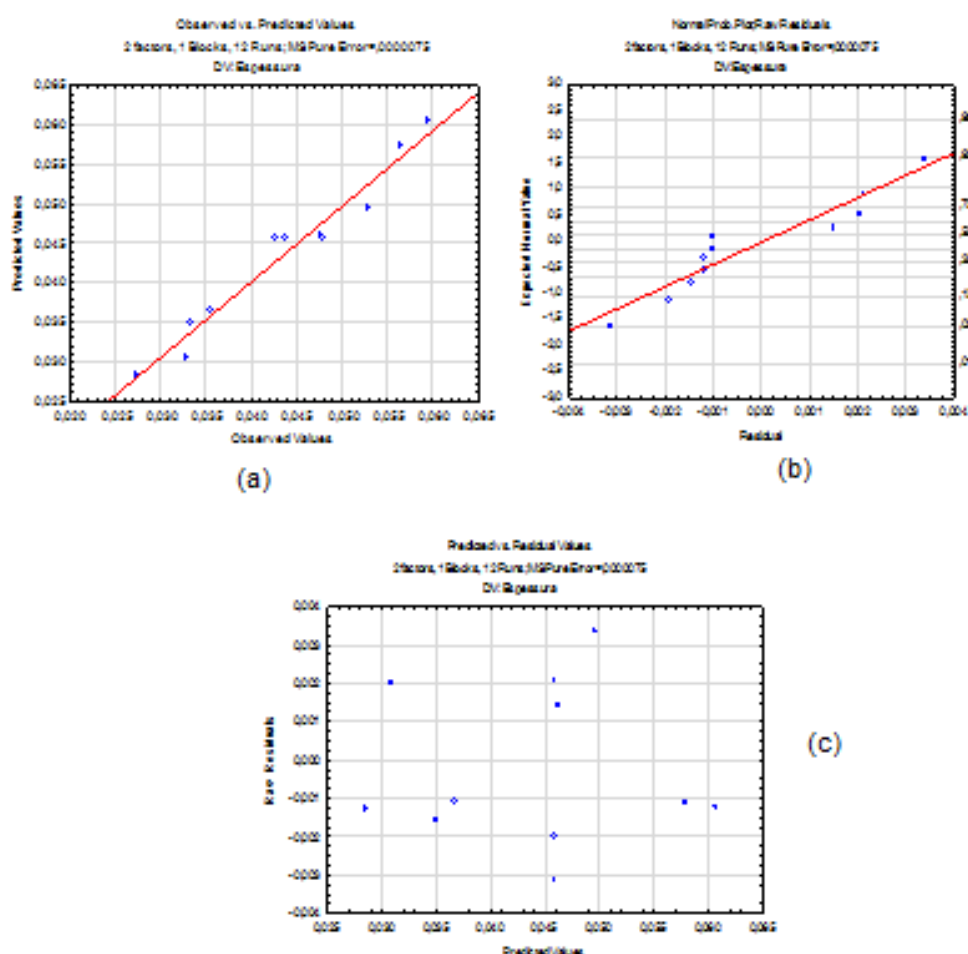
<b>Fator</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
<b>Amido (L)</b>	0,000893	1	0,000893	119,6901	0,001635
<b>Quitosana (L)</b>	0,000129	1	0,000129	17,2710	0,025330
<b>Quitosana(Q)</b>	0,000045	1	0,000045	6,0202	0,091385
<b>Falta de ajuste</b>	0,000025	5	0,000005	0,6732	0,674583
<b>Erro puro</b>	0,000022	3	0,000007		
<b>Total</b>	0,001114	11			

SM= Soma dos quadrados; QM= Quadrado Médio GL= Graus de liberdade

Verifica-se pela ANOVA (Tabela 8) que o F calculado para a falta de ajuste (0,6732) não foi significativo ( $p < 0,05$ ), ou seja, o modelo está bem ajustado e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) explica 95,74% da variação total observada. O valor de F calculado para os termos individualmente (119,69; 17,27) foi bem maior que o tabelado ( $F_{3,8} = 4,07$ ) ao nível de 5 % de significância. Com isso a metodologia de superfície de resposta para a espessura dos filmes pôde ser aplicada para representar o modelo.

A Figura 17 confirma esta adequação do ajuste realizado, pois os valores observados em função dos preditos seguem a linha de tendência (Figura 17a). Os resíduos seguem a distribuição normal (Figura 17b) e estão dispersos aleatoriamente não evidenciando desvio do modelo (Figura 17c).

**Figura 17.** Gráficos de avaliação do modelo para a espessura dos filmes de amido de sorgo e quitosana



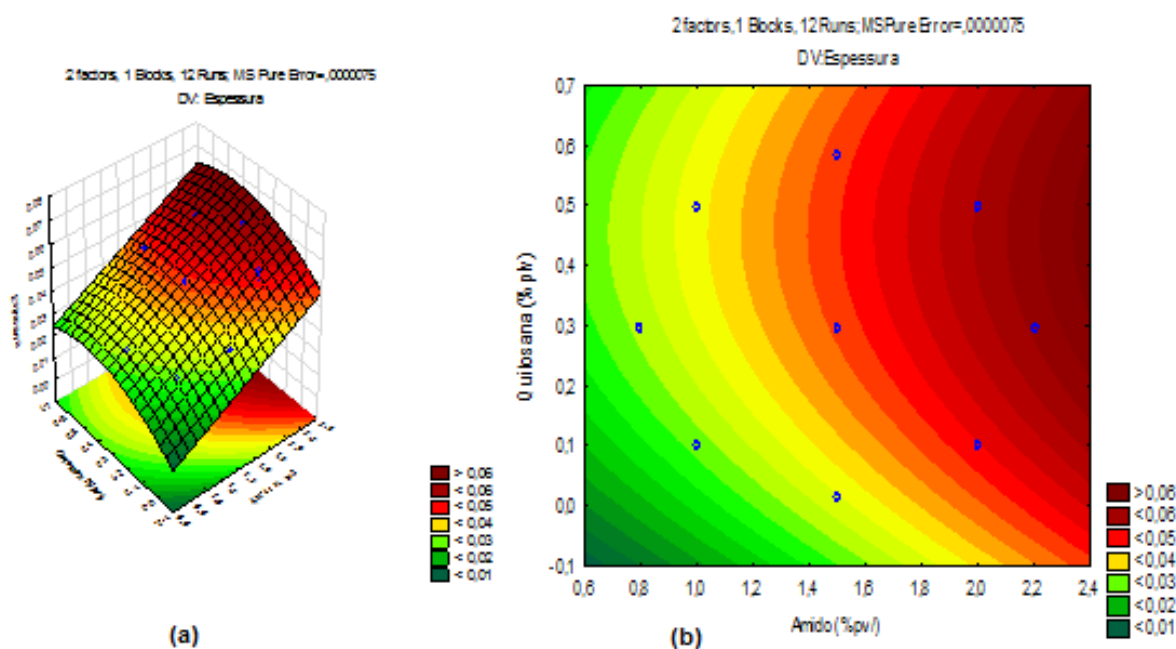
(a) Valores observados em função dos valores preditos; (b) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos e (c) Resíduos em função dos valores preditos.

Pelo gráfico de contorno e a superfície de resposta (Fig. 18), observa-se o efeito principal do amido. Isso fica mais evidente quando comparamos os filmes A22CH03 (0,0546 mm) com A2CH05 (0,0522 mm) que possuem a mesma concentração de sólidos (2,5 g), mas com teores diferentes deste componente. Já a quitosana (Q) apresenta efeito em menor proporção. Quando o teor de amido é fixo, o aumento da concentração de quitosana produz um pequeno incremento na espessura, porém dependente da concentração de amido.

Alguns tratamentos ficaram com espessura próxima da faixa apresentada na literatura para filmes de quitosana, polietilenoglicol e sorbato de potássio (0,044 e 0,052 mm), determinadas por SANGSUWAN; RATTANAPANONE; PONGSIRIKUL, (2015) e ficaram mais finos que filmes de amido de sorgo (3-5% p/p) com 0,118 mm

a 0,151mm produzidos por BIDUSKI et al.,(2016). BOF et al., (2015) obtiveram filmes de amido de milho (2% p/p) e quitosana (1,25%) com 0,073 mm em média. Nesses estudos a espessura também foi dependente da concentração de sólidos na solução, sendo o amido o principal responsável pelo incremento deste parâmetro. O filme de amido e quitosana (A08CH03) apresentou espessura um pouco maior que de PVC comercial cuja espessura média foi de 0,0213 (Henrique, Cereda e Sarmiento, 2008).

**Figura 18.** Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para a espessura dos filmes de amido de sorgo e quitosana



## 6.2.4 Análise colorimétrica

**Tabela 9.** Parâmetros de cor dos filmes de amido de sorgo e quitosana

Filmes	L*	h°	C*
A1CH01	90,91	284,48	11,12
A1CH05	90,52	288,67	7,98
A2CH01	89,69	286,67	9,40
A2CH05	89,44	81,48	2,48
A08CH03	91,63	287,26	9,18
A22CH03	91,56	286,84	8,56
A15CH0017	92,89	284,96	11,79
A15CH06	91,52	285,97	6,85
<b>A15CH03 (PC)</b>	<b>92,49 ± 0,02</b>	<b>285,33 ± 0,029</b>	<b>9,46 ± 0,007</b>

Resultado expresso como a média três medidas; PC = média de 4 repetições ±  $\sigma$ ;

DMS5%<sub>L</sub>=1,397 ;DMS5%<sub>h°</sub>=1,5146 ;DMS5%<sub>C</sub>= 0,7490

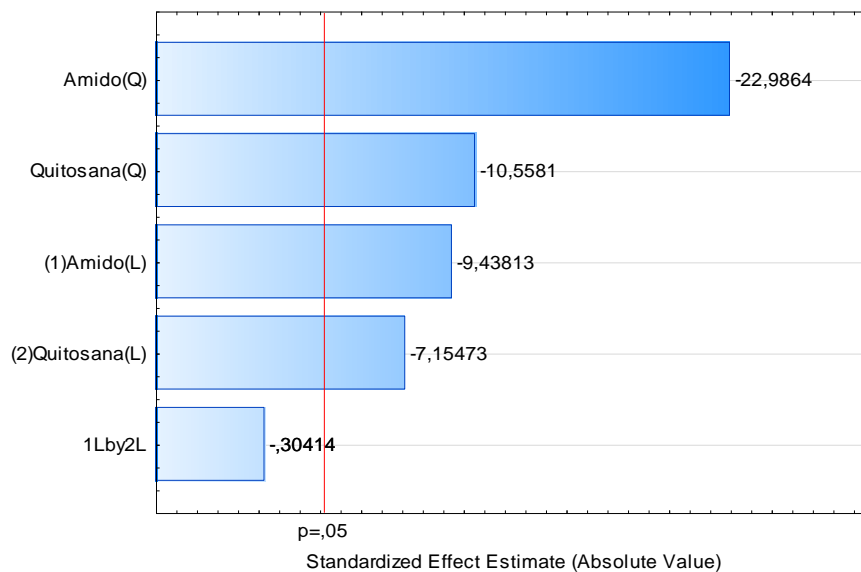
## 6.2.4.1. Luminosidade (L\*) dos filmes de amido de sorgo e quitosana

Pelo teste de *t*-Student e pelo *p*-valor (Tabela 10) observamos que o efeito linear e quadrático tanto do amido quanto da quitosana são significativos ( $p < 0,05$ ), todos com o coeficiente negativo, ou seja, quanto maior a concentração de amido ou quitosana, menor a luminosidade. Como mostrado no gráfico de Pareto (Figura 19) o amido exerce maior efeito na variação das respostas.

**Tabela 10.** Estimativa dos efeitos para o modelo de segunda ordem para a luminosidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana

Fator	Efeito	Erro Puro	p-valor	Coefficiente	Erro Padrão coefic.
<b>Média</b>	92,38500	0,049319	0,000000	92,38500	0,049319
<b>Amido (L)</b>	-0,65829	0,069748	0,002521	-0,32915	0,034874
<b>Amido (Q)</b>	-1,79250	0,077981	0,000180	-0,89625	0,038990
<b>Quitosana (L)</b>	-0,49903	0,069748	0,005623	-0,24951	0,034874
<b>Quitosana (Q)</b>	-0,82333	0,077981	0,001815	-0,41167	0,038990
<b>Interação</b>	-0,03000	0,098639	0,780897	-0,01500	0,049319

**Figura 19.** Gráfico de Pareto para os efeitos na luminosidade ( $L^*$ ) dos filmes de amido de sorgo e quitosana



O seguinte modelo foi montado a partir dos coeficientes referentes aos termos significativos.

$$z = 92,38500 - 0,32915x - 0,8625x^2 - 0,24951y - 0,41167y^2$$

Para validar o modelo acima foi realizada a análise de variância (Tabela 11), onde o F calculado para todos os fatores foi bem maior que o F tabelado ( $F_{4;7}=4,12$ ), demonstrando que realmente esses termos são significativos para o modelo e que pode-se utilizar da superfície de resposta para representá-lo. Porém o F calculado para a falta de ajuste (218,62) foi bem superior ao F tabelado ( $F_{4;3}=9,12$ ), indicando que o modelo de segunda ordem explica somente 44,57% da variação total dos dados do parâmetro  $L^*$  nos filmes. Apesar do baixo coeficiente de determinação, ainda assim, os dados apresentados podem ser considerados úteis para uma análise de tendência (ROCHA et al., 2013).

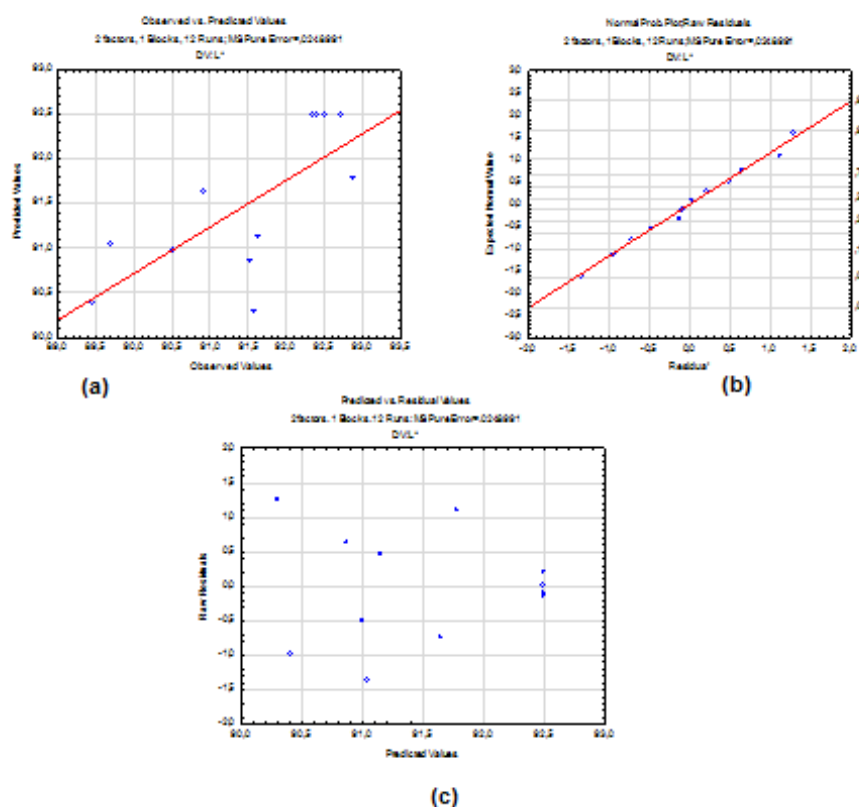
**Tabela 11.** Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a luminosidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana ( $R^2 = 0,44573$ )

Fator	SQ	GL	QM	F	p
Amido (L)	0,86670	1	0,866699	89,0783	0,002521
Amido (Q)	5,14089	1	5,140890	528,3747	0,000180
Quitosana (L)	0,49806	1	0,498062	51,1902	0,005623
Quitosana (Q)	1,08460	1	1,084604	111,4744	0,001815
Falta de ajuste	8,50829	4	2,127073	218,6181	0,000499
Erro Puro	0,02919	3	0,009730		
<b>Total</b>	<b>15,40325</b>	<b>11</b>			

SM = Soma dos quadrados; QM = Quadrado Médio GL = Graus de liberdade

Analisando os gráficos de avaliação do modelo (Figura 20a) observa-se que os dados seguem uma linha de tendência, entretanto encontram-se relativamente distantes dos valores preditos no modelo estabelecido. Os dados seguem a normalidade e a variância foi constante, distribuindo-se simetricamente ao longo da linha do zero. Portanto o modelo poderia ser melhor ajustado.

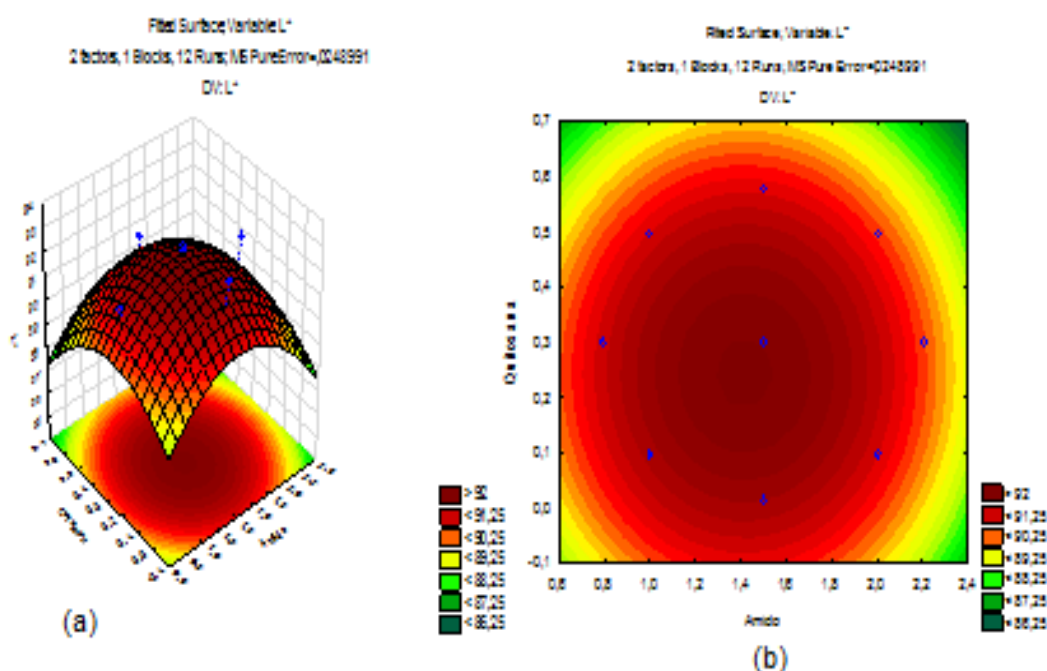
**Figura 20.** Gráficos de avaliação do modelo para a luminosidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana



(a) Valores observados em função dos valores preditos; (b) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos e (c) Resíduos em função dos valores preditos.

A superfície de resposta e o gráfico de contorno para o parâmetro  $L^*$  estão na Figura 21. O ponto estacionário foi um ponto de máximo, portanto nas concentrações 1,42% e 0,24% de amido e quitosana respectivamente, seria possível a obtenção de filmes com maior luminosidade (92,56).

**Figura 21.** Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para a luminosidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana



#### 6.2.4.2. Ângulo hue ( $h^\circ$ ) dos filmes de amido de sorgo e quitosana

O ângulo hue ( $h^\circ$ ) se refere à cor propriamente dita, porém em amostras acromáticas a cor não processa o  $h^\circ$ , é necessário que haja uma saturação de cor superior a onze pontos para conseguir determinar esse parâmetro com sucesso (JUDD, 1940)

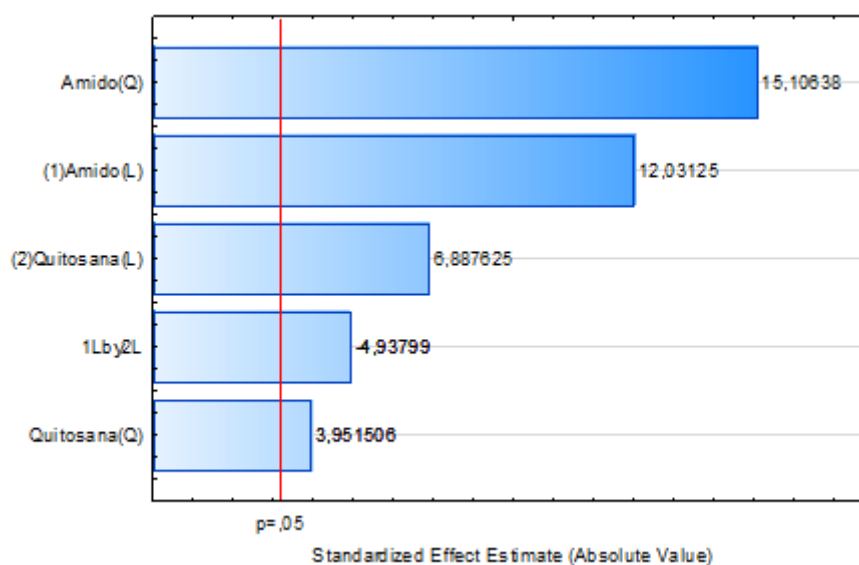
Foi testado um modelo para o ângulo *hue* ( $h^\circ$ ). Todos os termos foram significativos para este parâmetro (Tabela 12 e Figura 22) ( $p < 0,05$ ), sendo que o amido (Q e L) foi principal fator exercendo um efeito positivo no ângulo, ou seja, quanto maior a concentração de amido, maior o valor de  $h^\circ$ . A equação para o modelo está apresentada abaixo.

$$z = 285,3256 + 0,7239x + 1,0161x^2 + 0,4144y + 0,2658y^2 - 0,4201xy$$

**Tabela 12.** Estimativa dos efeitos do modelo de segunda ordem para o ângulo hue ( $h^\circ$ ) dos filmes de amido de sorgo e quitosana

Fator	Efeito	Erro Puro	p-valor	Coefficiente	Erro Padrão coefic.
<b>Média</b>	285,3256	0,085085	0,000000	285,3256	0,085085
<b>Amido (L)</b>	1,4477	0,120328	0,001235	0,7239	0,060164
<b>Amido (Q)</b>	2,0323	0,134531	0,000630	1,0161	0,067266
<b>Quitosana (L)</b>	0,8288	0,120328	0,006270	0,4144	0,060164
<b>Quitosana (Q)</b>	0,5316	0,134531	0,028916	0,2658	0,067266
<b>Interação</b>	-0,8403	0,170170	0,015927	-0,4201	0,085085

**Figura 22.** Gráfico de Pareto para os efeitos no ângulo hue ( $h^\circ$ ) dos filmes de amido de sorgo e quitosana



Para verificação da adequabilidade do modelo, foi realizada a análise de variância (Tabela 13). Verificou-se que o F calculado para cada fator significativo foi muito maior comparado ao F tabelado ( $F_{5;6} = 4,39$ ) ( $p < 0,05$ ), confirmando que os termos são significativos e que pode-se utilizar a superfície de resposta como representação gráfica para os efeitos. Porém, o F para a falta de ajuste (99,8961) também foi maior que o tabelado ( $F_{3;3} = 9,28$ ), com significância de 95%. Portanto o modelo quadrático explica 59,55% da variação total observada para  $h^\circ$ .

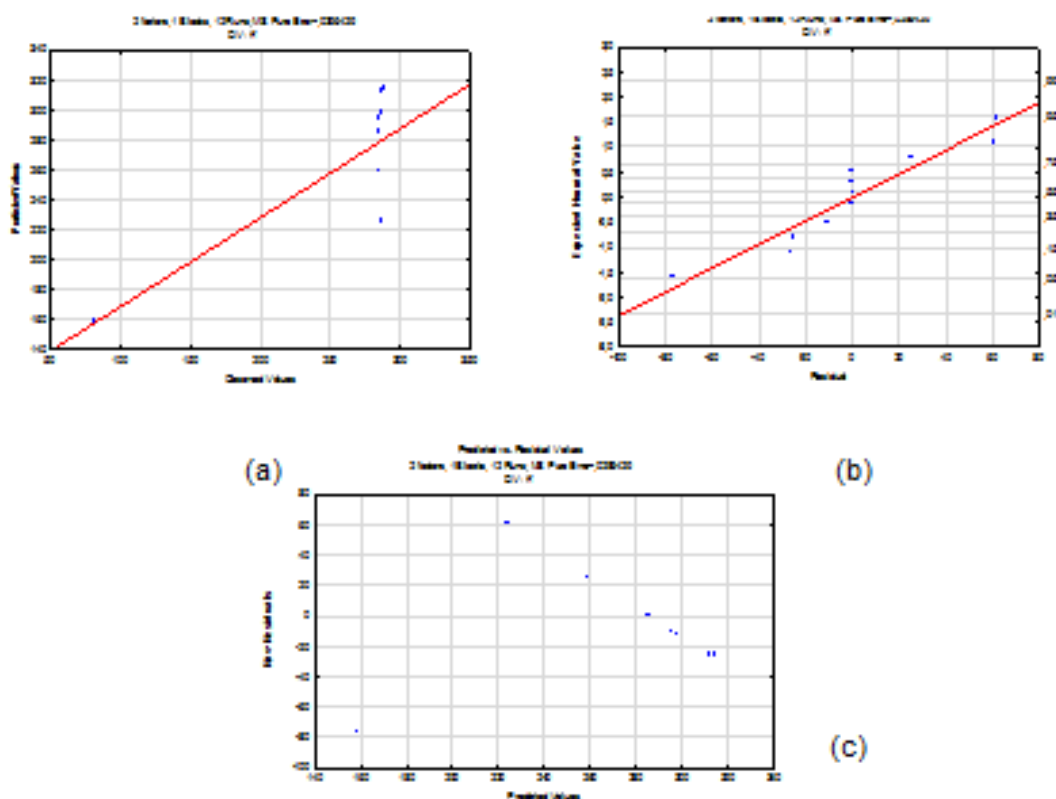
**Tabela 13.** Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para ângulo hue ( $h^\circ$ ) para os filmes de amido de sorgo e quitosana ( $R^2 = 0,59553$ )

Fator	SQ	GL	QM	F	p
Amido (L)	4,19168	1	4,191679	144,7510	0,001235
Amido (Q)	6,60826	1	6,608258	228,2026	0,000630
Quitosana (L)	1,37374	1	1,373742	47,4394	0,006270
Quitosana (Q)	0,45216	1	0,452159	15,6144	0,028916
Interação	0,70610	1	0,706102	24,3838	0,015927
Falta de ajuste	8,67833	3	2,892778	99,8961	0,001670
Erro Puro	0,08687	3	0,028958		
Total	21,67109	11			

SM= Soma dos quadrados; QM= Quadrado Médio GL= Graus de liberdade

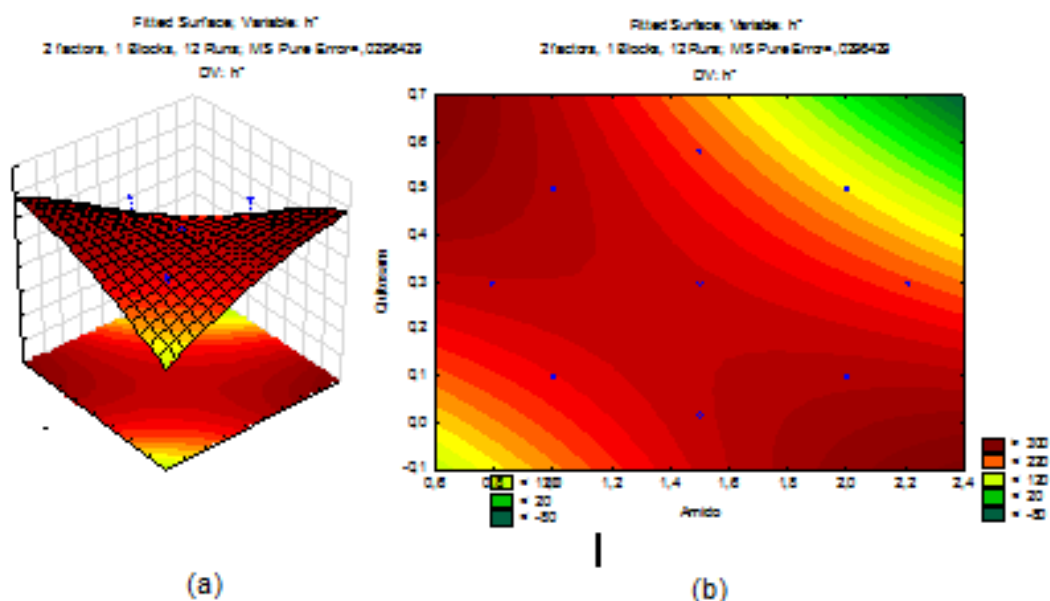
Utilizando a representação gráfica (Figura 23), verifica-se que os resíduos seguem a distribuição normal, e fica claro que os dados obtidos não seguem a linha de tendência do modelo predito. Os resíduos não seguem variância constante e observa-se ainda a presença de um ponto, distante dos outros (Figura 21c).

**Figura 23.** Gráficos de avaliação do modelo para o ângulo hue ( $h^\circ$ ) dos filmes de amido de sorgo e quitosana



(a) Valores observados em função dos valores preditos; (b) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos e (c) Resíduos em função dos valores preditos.

**Figura 24.** Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para o ângulo hue ( $h^\circ$ ) dos filmes de amido de sorgo e quitosana



A superfície de resposta (Figura 24) obtida para esse parâmetro apresentou forma de sela. Com observação do gráfico de contorno percebe-se que o valor do ângulo aumentou em filmes com maior concentração de quitosana ou amido separadamente. Quando há interação desses dois componentes, o valor do ângulo cresce até certo ponto então tende a diminuir.

#### 6.2.4.3 Cromaticidade ( $C^*$ ) dos filmes de amido de sorgo e quitosana

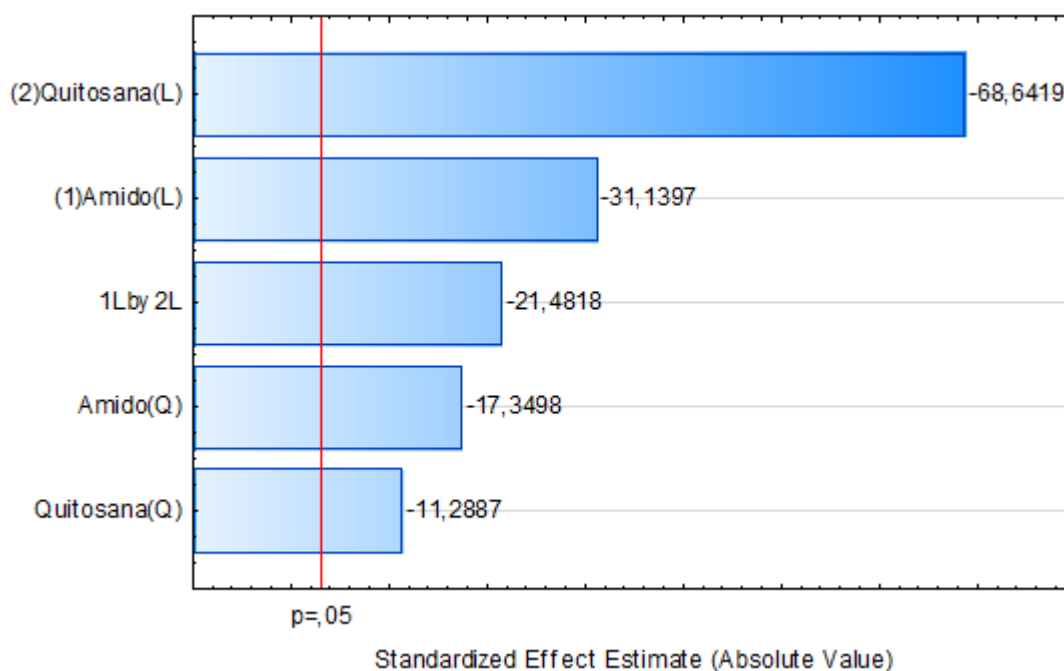
Os efeitos também foram avaliados para a elaboração de um modelo para a cromaticidade ( $C^*$ ). Todos os termos apresentaram efeito significativo ( $p < 0,05$ ) de significância, conforme apresentado na Tabela 14 no gráfico de Pareto (Figura 25). Levando em conta os coeficientes obteve-se o modelo abaixo.

$$z = 9,47149 - 0,97057x - 0,60459x^2 - 2,13944y - 0,39338y^2 - 0,94688xy$$

**Tabela 14.** Estimativa dos efeitos para o modelo de segunda ordem para a cromaticidade ( $C^*$ ) dos filmes de amido de sorgo e quitosana

Fator	Efeito	Erro Puro	p-valor	Coefficiente	Erro Padrão coefic.
<b>Média</b>	9,47149	0,044078	0,000000	9,47149	0,044078
<b>Amido (L)</b>	-1,94114	0,062336	0,000073	-0,97057	0,031168
<b>Amido (Q)</b>	-1,20918	0,069694	0,000417	-0,60459	0,034847
<b>Quitosana (L)</b>	-4,27889	0,062336	0,000007	-2,13944	0,031168
<b>Quitosana (Q)</b>	-0,78676	0,069694	0,001491	-0,39338	0,034847
<b>Interação</b>	-1,89377	0,088157	0,000221	-0,94688	0,044078

**Figura 25.** Gráfico de Pareto para a os efeitos na cromaticidade ( $C^*$ ) dos filmes de amido de sorgo e quitosana



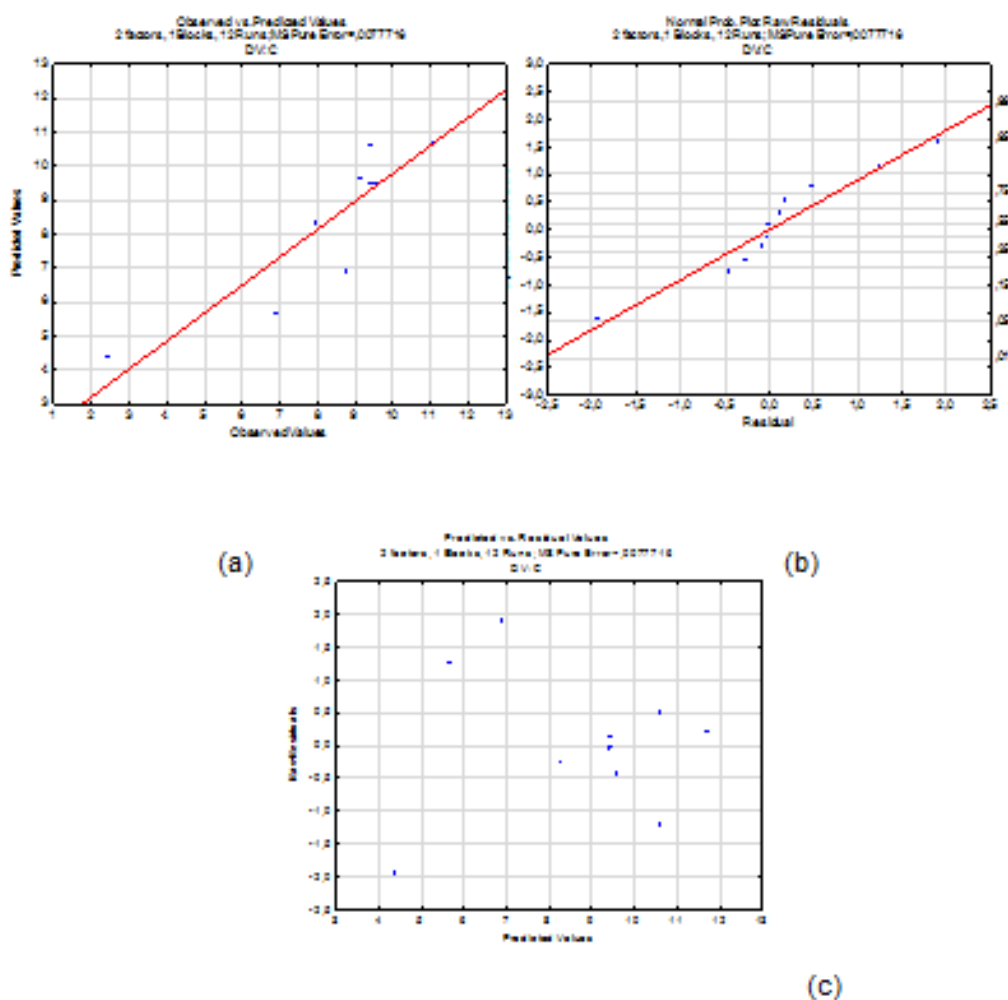
Pela análise de variância (Tabela 15) confirmou-se que o modelo proposto possui significância estatística ( $p < 0,05$ ). Para todos os fatores o F calculado foi maior que o F tabelado ( $F_{4;7} = 4,12$ ). Entretanto a falta de ajuste também foi significativa com 5% de significância, pois o F calculado para esse parâmetro (469,781) foi muito maior que o F tabelado ( $F_{4;3} = 9,12$ ). O modelo de segunda ordem explica 82,16% da variação total da média dos dados para a cromaticidade nos filmes. A Figura 26 auxilia a avaliação do modelo.

**Tabela 15.** Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a cromaticidade  $C^*$  dos filmes de amido de sorgo e quitosana ( $R^2=0,82167$ )

Fator	SQ	GL	QM	F	<i>p</i>
Amido (L)	7,53601	1	7,53601	969,682	0,000073
Amido (Q)	2,33937	1	2,33937	301,014	0,000417
Quitosana (L)	36,61772	1	36,61772	4711,716	0,000007
Quitosana (L)	0,99038	1	0,99038	127,435	0,001491
Interação	3,58636	1	3,58636	461,469	0,000221
Lack of fit	10,95290	3	3,65097	469,781	0,000166
Erro Puro	0,02331	3	0,00777		
<b>Total</b>	<b>61,55058</b>	<b>11</b>			

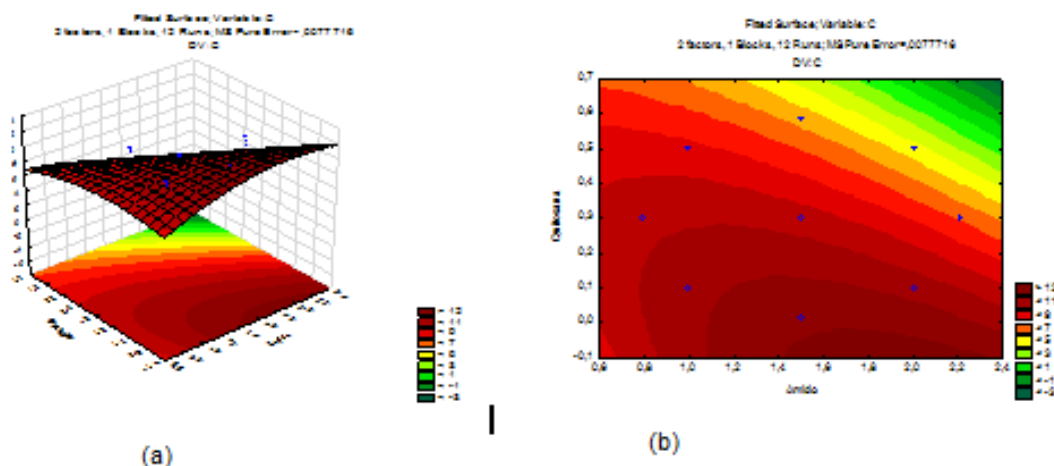
SM= Soma dos quadrados; QM= Quadrado Médio GL= Graus de liberdade

**Figura 26.** Gráficos de avaliação do modelo para a cromaticidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana



(a) Valores observados em função dos valores preditos; (b) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos e (c) Resíduos em função dos valores preditos.

**Figura 27.** Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para cromaticidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana



A superfície de resposta (Figura 27) não foi preditiva, pois como os filmes estão em uma região acromática não é possível verificar uma variação de cor.

Todos os filmes apresentaram valores muito próximos entre eles (de 284,48° a 288,67°), Somente o filme A20CH05, com maior concentração de amido e quitosana, apresentou o ângulo (81,48°) bem diferente dos demais, porém todos os valores para o C\* foram bem baixos, portanto, no espaço de cor Hunter L\*a\*b\* encontram-se em uma região acromática..

Porém optou-se por mostrar os resultados para essa análise porque visualmente os filmes apresentaram sutis diferenças em relação a coloração e a amostra A20CH05 foi aquela que apresentou maior tendência para o amarelo

Todos os filmes apresentaram valores altos para a luminosidade (L) indicando serem claros. Os valores variaram entre 88,66 (A2CH05) e 92,96 (A15CH0017), demonstrando que maiores concentrações dos componentes no filme tornam os filmes mais escuros. Tanto o amido quanto a quitosana apresentaram coeficiente negativo para esse parâmetro, o que confirma esta observação. Percebe-se também que os filmes A1CH01 e A1CH05, com concentrações mais baixas de amido e quitosana tiveram um L menor (90,91 e 90,52 respectivamente). Assim concentração de amido e quitosana, a espessura (Srinivasa et al., 2003) e a uniformidade da superfície (ELSABEE; ABDYOU, 2013) colaboram com o aumento da luminosidade.

A observação da figura 7(c.f pag 45) permite verificar com mais clareza a região aproximada em que a cor dos filmes se encontra no espaço de cor Hunter L\*a\*b\*. A luminosidade se encontra bem perto do topo do eixo Y, ou seja, os filmes

são bem claros, e em relação a cromaticidade os filmes estão numa região considerada muito pálida, ou seja, não apresenta uma cor sólida. Podendo ser considerados então cinza claro.

#### 6.2.5 Análise espectroscópica no infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho dos filmes foram compilados na Figura 22 e estão apresentados separadamente com identificação das bandas nos anexos (K-S).

Os filmes possuem a mesma composição (amido, quitosana e glicerol), portanto somente a variação da concentração desses constituintes não foi suficiente para provocar mudança nos espectros, que apresentaram-se similares. BERGO et al., 2008, também observaram esse comportamento para filmes de amido e glicerol.

As principais bandas observadas foram: banda de deformação axial de OH sobreposta à banda de estiramento de N-H na região de  $3290\text{ cm}^{-1}$ ; banda fraca e larga de deformação angular de CH e deformação angular de  $\text{CH}_2$  fora do plano nas regiões  $1368\text{ cm}^{-1}$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

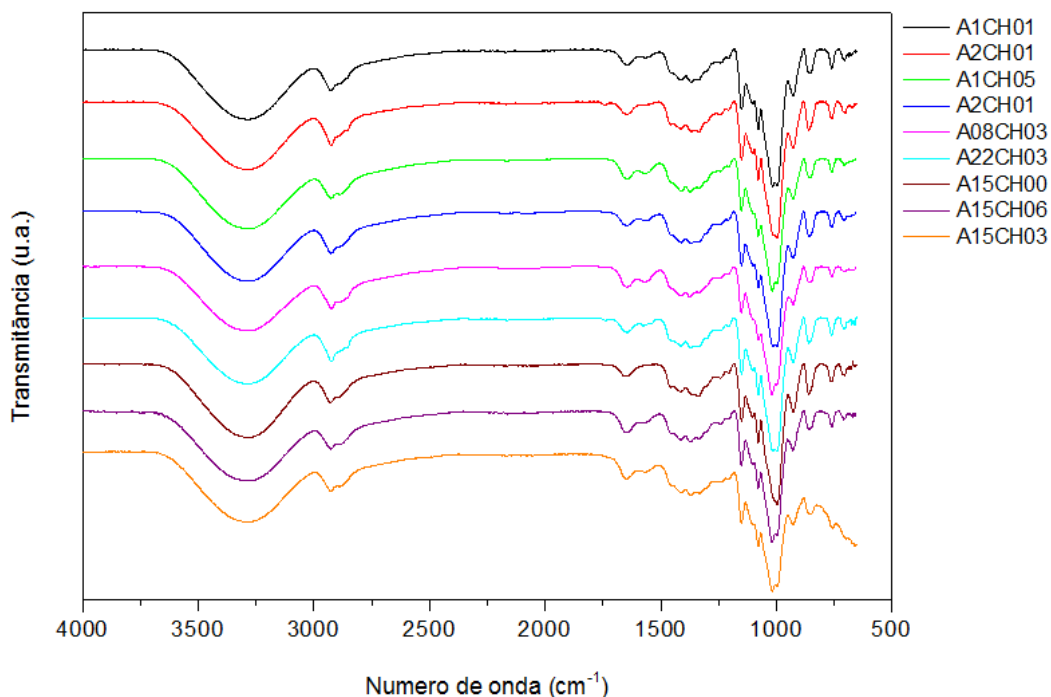
A diferença entre a cadeia do amido e da quitosana é a molécula de  $-\text{OH}$  e o grupo amino na posição C-2 respectivamente, os outros elementos são semelhantes entre si, portanto a banda na região  $1655\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao alongamento  $\text{C}=\text{O}$  (amida I) e em  $1578\text{ cm}^{-1}$  se dá a flexão de NH (amida II) (LIU et al., 2009a).

Com exceção dos filmes A1CH01 e A2CH01, os espectros apresentaram aumento da amplitude do sinal na região  $3400\text{ cm}^{-1}$  quando comparados ao espectro do amido (Figura 11), apontando a presença de ligações de hidrogênio, comumente observada em polímeros hidrofílicos (MARTÍNEZ-CAMACHO et al., 2010). Dois eventos ocorrem durante o preparo da solução filmogênica: os grupos amino ( $\text{NH}_2$ ) da quitosana são protonados na solução de ácido acético e as estruturas cristalinas do amido são destruídas no processo de gelatinização disponibilizando grupos OH para a formação de ligações de hidrogênio (BOURTOOM; CHINNAN, 2008), o que justifica esse aumento na intensidade.

Filmes com maior concentração de quitosana apresentaram bandas um pouco mais intensas na região característica deste biopolímero ( $1410$  e  $1239\text{ cm}^{-1}$ ). As bandas na região  $1642\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à deformação axial  $\text{C}=\text{O}$  do grupo

acetamida que corresponde à parte acetilada da quitosana (FRÁGUAS et al., 2015; SANTOS et al., 2003).

**Figura 28.** Espectro de infravermelho dos filmes de amido de sorgo e quitosana



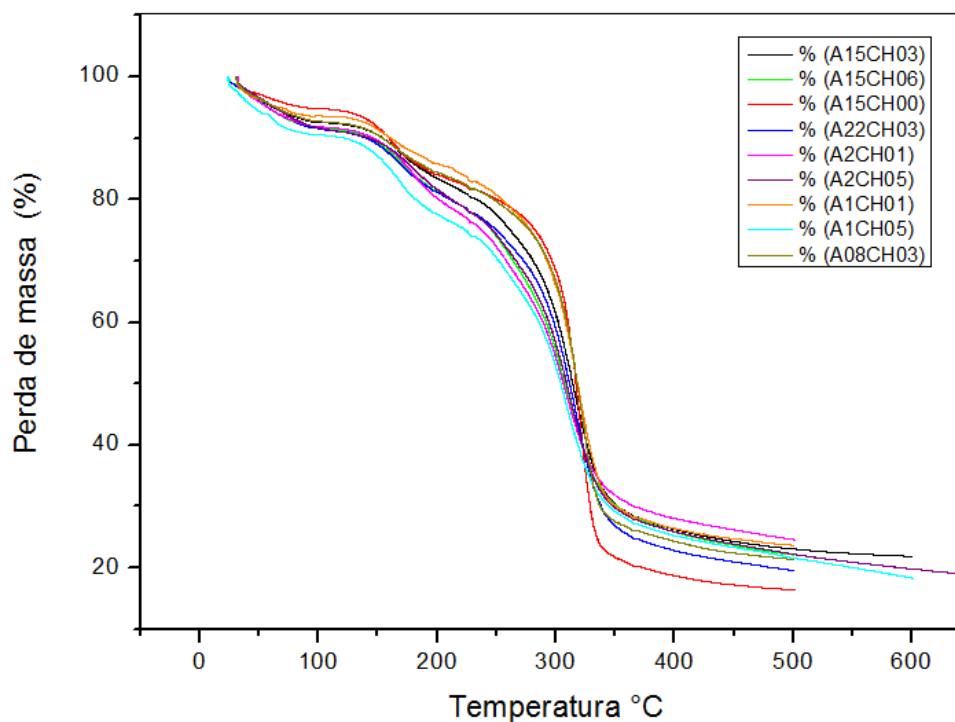
### 6.2.6 Propriedade térmica

A análise de termogravimetria (TGA) foi realizada de forma concomitante à análise térmica diferencial (DTA). Mediante a avaliação das curvas de TGA (Figura 29) e sua derivada (DTGA) (ANEXO A-H) que nos forneceu a perda de massa do material analisado em função do tempo, a partir de então, foi possível identificar os principais eventos de degradação dos filmes.

Verificou-se pouca diferença na temperatura de início de perda mássica. No filme A22CH03 essa perda iniciou-se aproximadamente à temperatura de 24 °C e no A08CH03 à 32,65 °C. O processo de desidratação ocorreu entre 95 e 115 °C e um evento mais importante foi observado entre a temperetura de 200 à 300 °C em que ocorreu maior porcentagem de perda, referente a decomposição dos polímeros, após , a decomposição continuou ocorrendo de forma lenta. (Liu, Yu, Chen e Li, 2017). Gutiérrez et al. (2014) obtiveram curvas semelhantes para filmes de amido e

glicerol. O início e a intensidade dos eventos térmicos variaram de acordo com a proporção dos polímeros. Os filmes A15CH0017 e A08CH03 apresentaram bandas mais e menos intensas respectivamente.

**Figura 29.** Curva de decomposição térmica dos filmes de amido de sorgo e quitosana



#### 4.2.6 Propriedades mecânicas

O estudo das propriedades de tração fornece dados para a pesquisa e desenvolvimento de materiais que devem atender os padrões de qualidade e especificações determinadas. No entanto, o teste é significativo somente para a aplicação a que se destina (ASTM, 2012). O módulo de elasticidade, também conhecido como módulo de Young ( $E$ ) é a razão entre a tensão e a deformação abaixo do limite de proporcionalidade do material, funcionando como um índice de rigidez das folhas de plásticos finos. A resistência à tração ( $\sigma$ ) é a máxima tensão de tração suportada pelo material durante o ensaio, e o alongamento na ruptura ( $\epsilon$ ) é o valor da deformação medida no ponto de ruptura do material (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996). Na Tabela 16 estão relacionados os resultados obtidos na análise das propriedades de tração.

**Tabela 16.** Propriedades mecânicas dos filmes de amido de sorgo e quitosana

Filmes	Deformação (%)	Tensão (Mpa)	Módulo de Young (Mpa)
A1CH01	7,36	0,78	0,57
A1CH05	14,51	7,71	0,05
A2CH01	25,79	1,79	0,54
A2CH05	14,33	14,7	1,03
A08CH03	12,73	4,16	0,35
A22CH03	25,57	11,32	0,46
A15CH0017	8,69	5,53	0,77
A15CH06	6,59	11,15	1,75
A15CH03 (PC)	15,74 ± 1,35	5,83	0,30

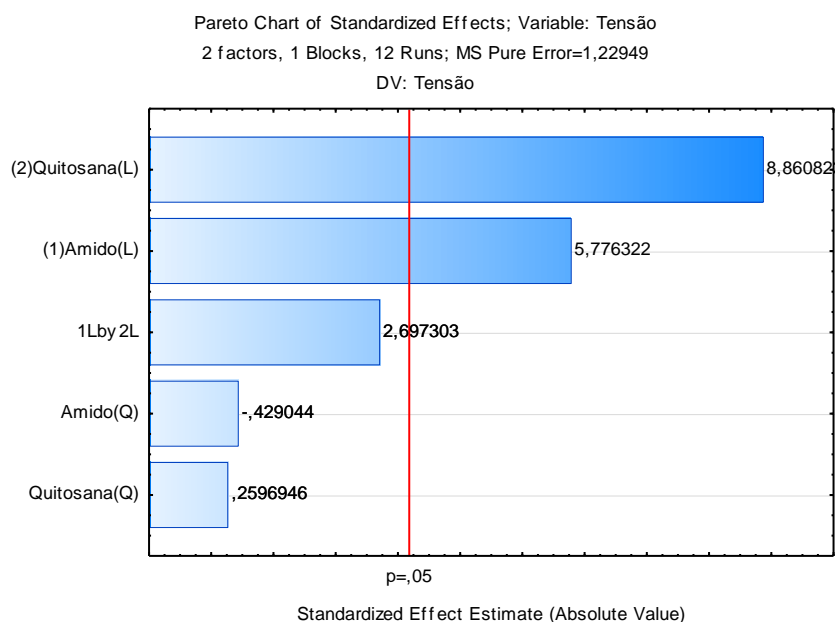
Resultados expressos como a média de três medidas ;PC = média de 4 repetições ±  $\sigma$ ;

DMS5% $\epsilon$  = 10,2811; DMS5% $\sigma^{\circ}$  = 9,8154 ;DMS5% $\epsilon^{\circ}$  = 0,9665

Primeiramente verificou-se o efeito de cada fator no modelo predito (Tabela 17). O amido (L) e a quitosana (L) apresentaram efeito significativo ( $p < 0,05$ ) na tensão dos filmes com p-valor de 0,010317 e 0,003030, respectivamente. O gráfico de Pareto (Figura 30) ilustra de forma clara que o efeito do amido teve maior significância em relação à quitosana e que esse efeito foi positivo (+), ou seja, quanto maior a concentração de amido e de quitosana (termos lineares), maior a tensão (Mpa).

**Tabela 17.** Estimativa dos parâmetros do modelo de segunda ordem para a tensão nos filmes de amido de sorgo e quitosana

Fatores	Efeito	Erro Puro	p-valor	Coefficiente	Erro Padrão Coefic.
Média	7,215580	0,554412	0,000979	7,215580	0,554412
Amido (L)	4,528963	0,784057	0,010317	2,264482	0,392028
Amido(Q)	-0,376101	0,876602	0,696836	-0,188051	0,438301
Quitosana (L)	6,947387	0,784057	0,003030	3,473693	0,392028
Quitosana (Q)	0,227649	0,876602	0,811902	0,113824	0,438301
Amido x Quitosana	2,990833	1,108823	0,073955	1,495417	0,554412

**Figura 30.** Gráfico de Pareto para os efeitos na tensão dos filmes de amido de sorgo e quitosana

Removendo os fatores não significantes o modelo ajustado pode ser expresso por:

$$z = 7,215580 + 2,264482x + 3,473693y$$

**Tabela 18.** Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a tensão nos filmes de amido de sorgo e quitosana ( $R^2 = 0,7841$ )

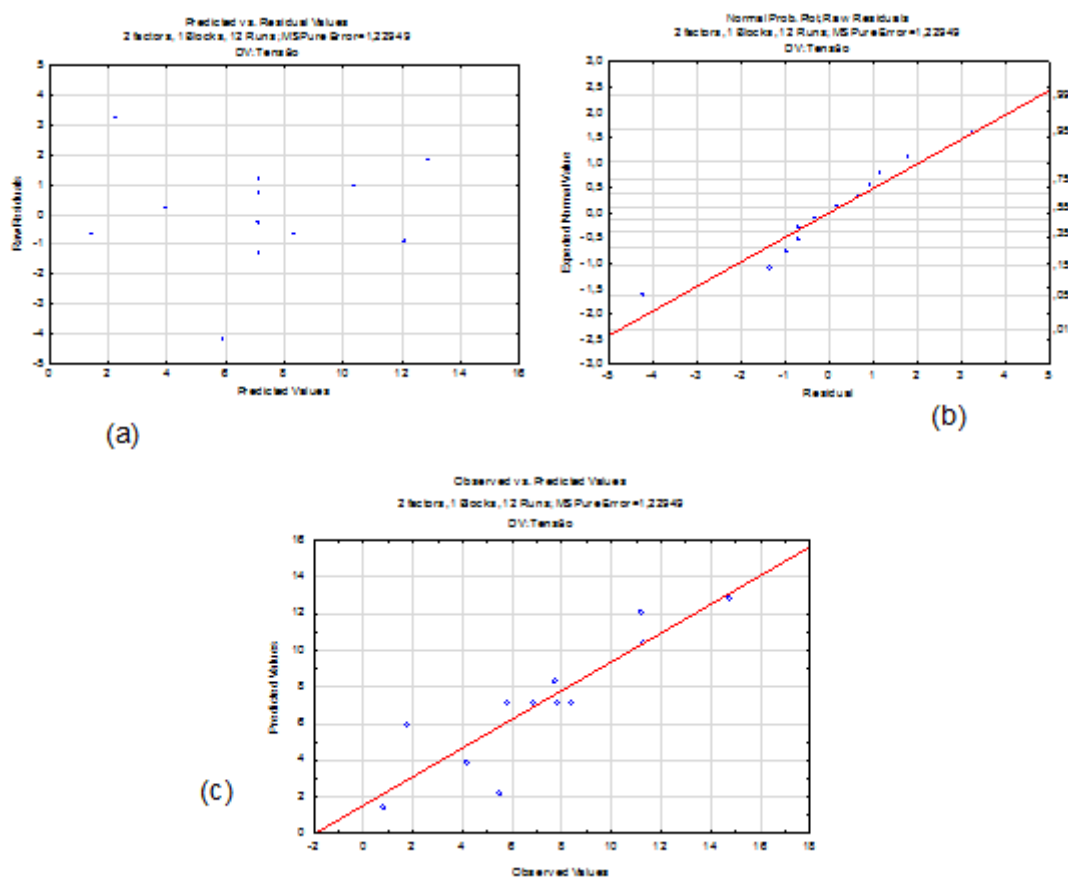
Fator	SQ	GL	QM	F	p-valor
<b>Amido (L)</b>	41,0230	1	41,02302	33,36589	0,010317
<b>Quitosana (L)</b>	96,5324	1	96,53236	78,51418	0,003030
<b>Falta de ajuste</b>	34,0499	6	5,67499	4,61573	0,118550
<b>Erro Puro</b>	3,6885	3	1,22949		
<b>Total</b>	175,2938	11			

SM= Soma dos quadrados; QM= Quadrado Médio GL= Graus de liberdade

Pela análise de variância (Tabela 18) o F calculado (33,37 e 78,51;) para o modelo foi maior que o F tabelado ( $F_{2;9} = 4,26$ ) com 95% de confiança, mostrando que o modelo é significativo. O F calculado (4,62) foi menor que o F tabelado ( $F_{6;3} = 8,94$ ) para a falta de ajuste ( $p < 0,05$ ). Portanto o modelo está bem ajustado. Verificou-se, ainda, que o modelo segue as hipóteses de normalidade, que a

variância dos resíduos é constante e que os dados seguem a linha de tendência (Figura 25). O modelo explica 78,41% da variância.

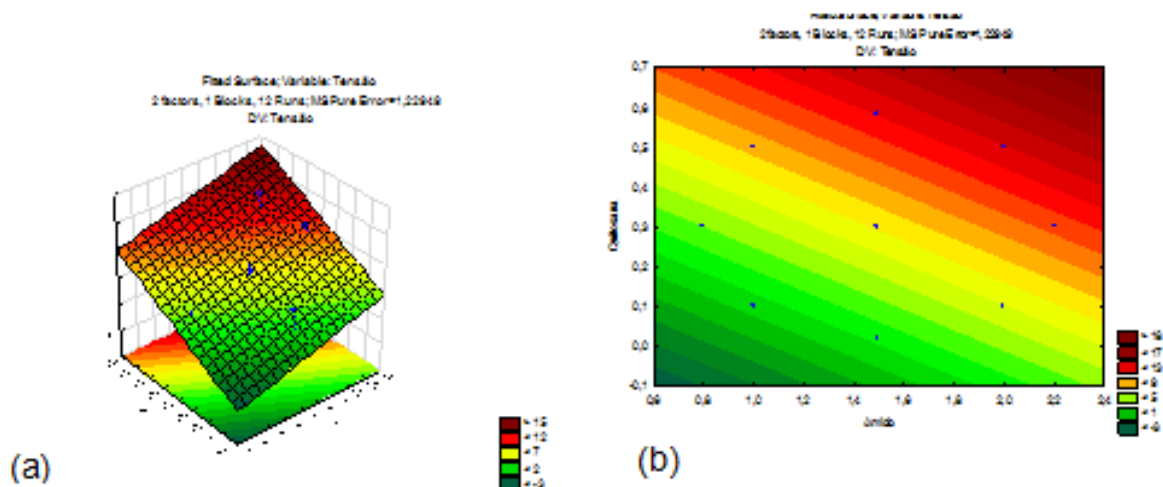
**Figura 31.** Gráficos de avaliação do modelo para a tensão nos filmes de amido de sorgo e quitosana



(a) Valores observados em função dos valores preditos; (b) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos e (c) resíduos em função dos valores preditos

Com a observação dos gráficos de superfície e de contorno (Figura 32) percebe-se o aumento da tensão nos filmes com maior concentração de amido e quitosana. A quitosana (L) tem maior efeito na propriedade de tensão em relação ao amido (Q). Observa-se que mesmo em concentrações mais altas de amido, sem a presença de quitosana a tensão permanece em valores menores que 9,0 Mpa. A tensão foi maior naqueles filmes com as concentrações máximas estudadas.

**Figura 32.** Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para tensão (Mpa) nos filmes de amido de sorgo e quitosana



Para a deformação (%) foram realizados os mesmos procedimentos para a análise do modelo. Pela Tabela 19 todos os fatores apresentaram significância ( $p < 0,05$ ) exceto a quitosana (L), porém, obedecendo ao princípio da hierarquia, este fator será mantido, pois, compõe um termo de maior ordem (Montgomery, 2001). Analisando o gráfico de Pareto (Figura 33), percebe-se que o amido exerce efeito positivo, ou seja, quanto maior o teor de amido, maior a deformação (%), os coeficientes da quitosana são negativos, exercendo efeito contrário ao do amido.

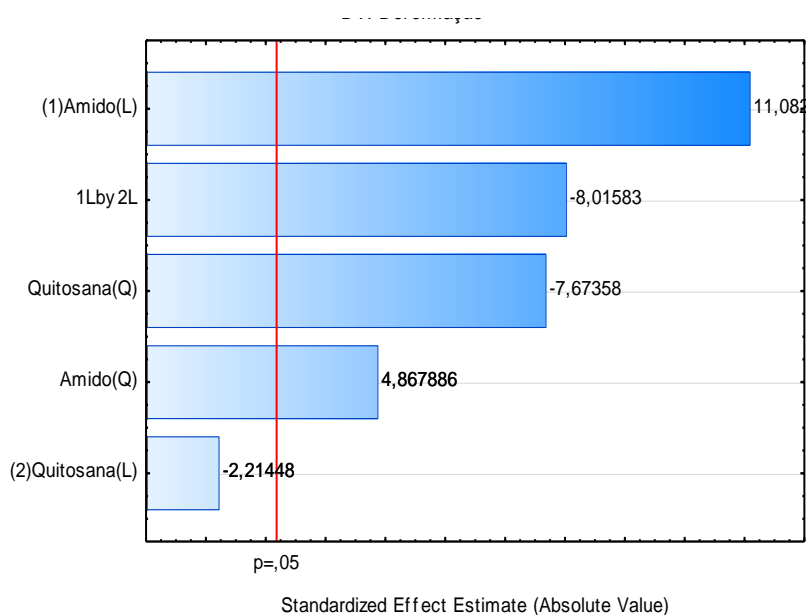
Sendo assim temos a seguinte equação do modelo ajustado para a deformação:

$$z = 15,73417 + 4,55012x + 2,23460x^2 - 0,90924y - 3,52255y^2 - 4,65444xy$$

**Tabela 19.** Estimativa dos parâmetros do modelo de segunda ordem para a deformação dos filmes de amido de sorgo e quitosana

Fatores	Efeito	Erro Puro	p-valor	Coefficiente	Erro Padrão Coefic
<b>Principais</b>	15,73417	0,580657	0,000110	15,73417	0,580657
<b>Amido (L)</b>	9,10025	0,821173	0,001574	4,55012	0,410586
<b>Amido(Q)</b>	4,46920	0,918099	0,016562	2,23460	0,459050
<b>Quitosana (L)</b>	-1,81847	0,821173	0,113626	-0,90924	0,410586
<b>Quitosana (Q)</b>	-7,04510	0,918099	0,004598	-3,52255	0,459050
<b>Amido x Quitosana</b>	-9,30889	1,161314	0,004053	-4,65444	0,580657

**Figura 33.** Gráfico de Pareto para os efeitos na deformação dos filmes de amido de sorgo e quitosana



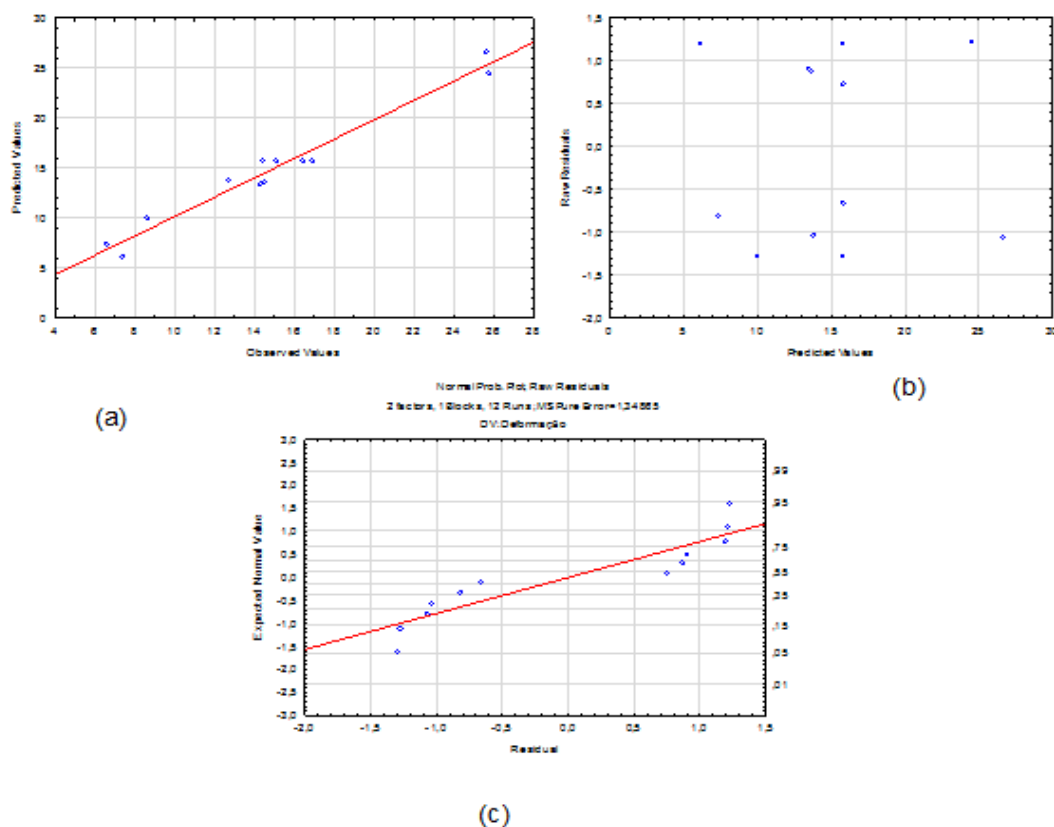
A análise da significância do modelo encontra-se na Tabela 20. O F calculado para os termos significantes foi maior que o F tabelado ( $F_{5;6} = 4,39$ ) ( $p < 0,05$ ) confirmando a significância do modelo. Para a falta de ajuste, o F calculado (2,24) é menor que o F tabelado ( $F_{3;3} = 9,28$ ), portanto, o modelo está bem ajustado (95% de confiança) e explica 96,80% da variação dos dados em torno das médias para deformação nos filmes com as formulações estudadas.

**Tabela 20.** Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a deformação dos filmes de amido de sorgo e quitosana ( $R^2=0,96792$ )

Fator	SQ	GL	QM	F	p-valor
<b>Amido (L)</b>	165,6289	1	165,6289	122,8110	0,001574
<b>Amido (Q)</b>	31,9580	1	31,9580	23,6963	0,016562
<b>Quitosana (L)</b>	6,6137	1	6,6137	4,9039	0,113626
<b>Quitosana (Q)</b>	79,4136	1	79,4136	58,8838	0,004598
<b>Amido x Quitosana</b>	86,6554	1	86,6554	64,2535	0,004053
<b>Falta de ajuste</b>	9,0745	3	3,0248	2,2429	0,262121
<b>Erro Puro</b>	4,0459	3	1,3486		
<b>Total SQ</b>	409,0212	11			

Pelos gráficos (Figura 34) é possível verificar a consistência do modelo. Os dados seguem a distribuição normal, os resíduos estão dispersos de forma aleatória e os valores seguem a linha de tendência.

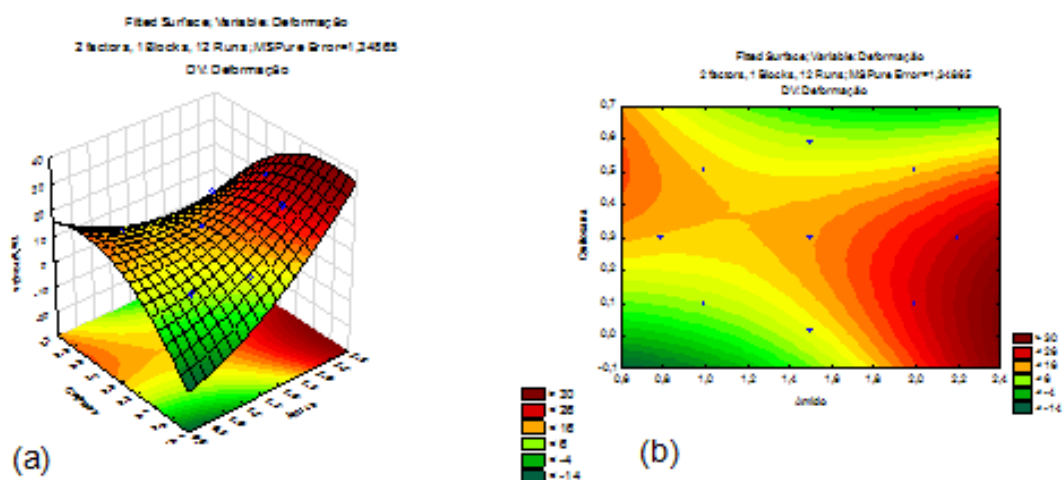
**Figura 34.** Gráficos de avaliação do modelo para a deformação dos filmes de amido de sorgo e quitosana



(a) Valores observados em função dos valores preditos; (b) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos e (c) resíduos em função dos valores preditos.

A superfície de resposta de modelos com coeficientes positivos e negativos têm a forma de sela (Figura 34), em que a curva cresce até um ponto máximo e depois começa a declinar. Mantendo a concentração de quitosana e aumentando a massa de amido, a porcentagem de deformação foi maior, entretanto diminuiu naqueles filmes com maior teor dos dois componentes.

**Figura 35.** Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para a deformação nos filmes de amido de sorgo e quitosana



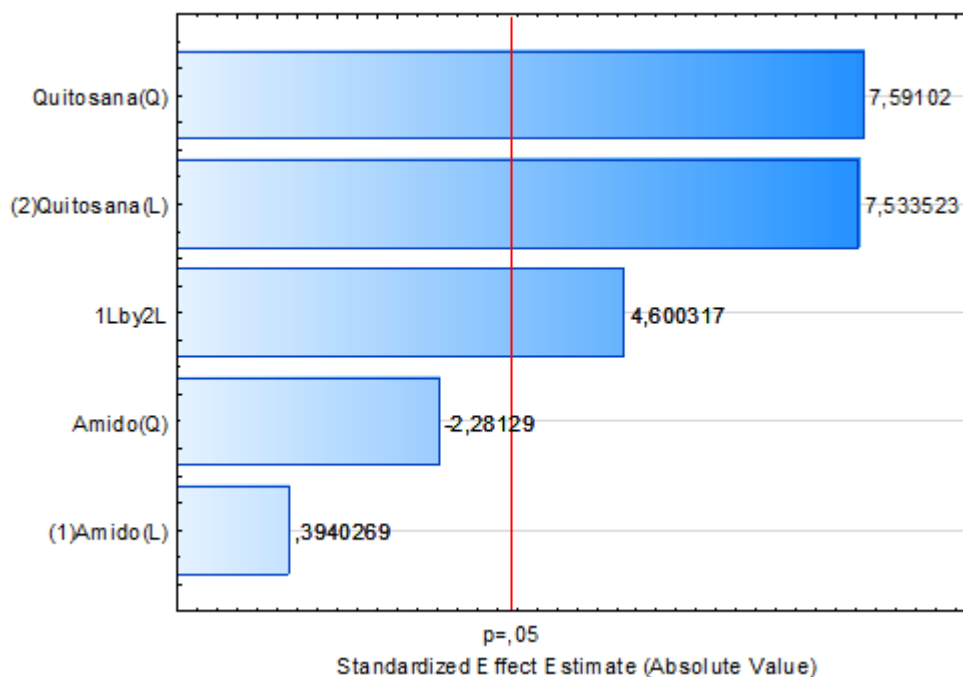
Os valores para o teste *t*-Student, o *p*-valor e os coeficientes do modelo para o módulo de Young estão apresentados na Tabela 21. Os efeitos da quitosana (Q e L) e sua interação foram significativos ( $p < 0,05$ ), com coeficientes positivos (Figura 36).

**Tabela 21.** Estimativa dos parâmetros do modelo de segunda ordem para o módulo de Young dos filmes de amido de sorgo e quitosana

Fatores	Efeito	Erro Puro	<i>p</i> -valor	Coefficiente	Erro Padrão Coefic
<b>Média</b>	0,461444	0,054584	0,003474	0,461444	0,054584
<b>Amido (L)</b>	0,030416	0,077193	0,719899	0,015208	0,038597
<b>Amido(Q)</b>	-0,196886	0,086305	0,106809	-0,098443	0,043152
<b>Quitosana (L)</b>	0,581537	0,077193	0,004848	0,290769	0,038597
<b>Quitosana (Q)</b>	0,655141	0,086305	0,004743	0,327570	0,043152
<b>Interação</b>	0,502206	0,109168	0,019309	0,251103	0,054584

Como se pode observar, a quitosana em seus termos linear e quadrático apresentou maior efeito sobre o módulo de Young, que supera o efeito negativo do amido na interação, ou seja, mesmo na presença de amido o valor para módulo de Young (Mpa) tende a aumentar dentro do modelo estudado.

**Figura 36.** Gráfico de Pareto para os efeitos no módulo de Young dos filmes de amido de sorgo e quitosana



Após a determinação dos coeficientes de regressão e avaliação dos termos significantes o modelo foi representado pela seguinte equação:

$$z = 0,4614444 + 0,290769y + 0,327570y^2 + 0,251103xy$$

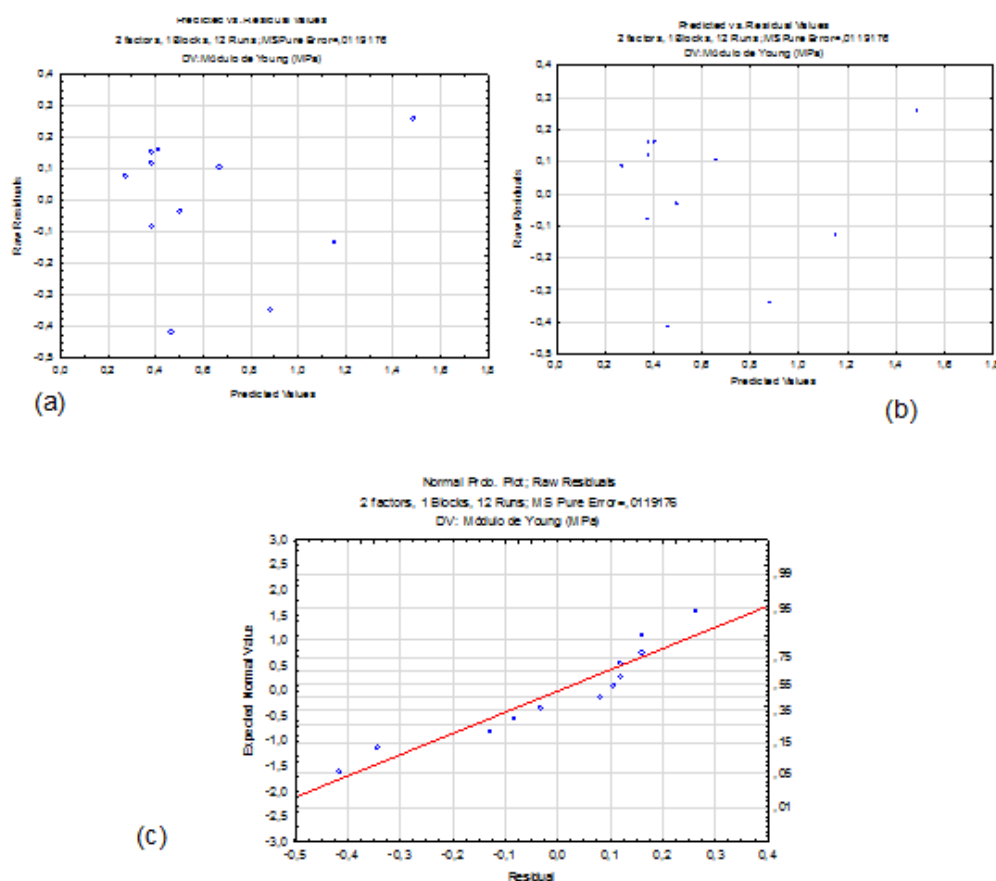
Considerando somente os efeitos significativos, procedeu-se a análise de variância (Tabela 22). O F calculado para os termos significativos foi maior que o F tabelado ( $F_{3;8} = 4,07$ ) ( $p < 0,05$ ), portanto a equação do modelo é válida e pode ser graficamente representada por meio de superfícies de respostas (Fig 33). Para a falta de ajuste o F calculado (4,28) é menor que o F tabelado ( $F_{5;3} = 9,01$ ), ou seja, o modelo está bem ajustado (95% de confiança) e explica 85,63% da variação total entre as médias

**Tabela 22.** Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a deformação dos filmes de amido de sorgo e quitosana ( $R^2 = 0,85633$ )

Fator	SQ	GL	QM	F	p-valor
Quitosana (L)	0,676372	1	0,676372	56,75396	0,004848
Quitosana (Q)	0,803926	1	0,803926	67,45695	0,003778
Amido x Quitosana	0,252211	1	0,252211	21,16291	0,019309
Falta de ajuste	0,254924	5	0,050985	4,27811	0,130612
Erro Puro	0,035753	3	0,011918		
<b>Total SQ</b>	<b>2,023185</b>	<b>11</b>			

SM = Soma dos quadrados; QM = Quadrado Médio GL = Graus de liberdade

**Figura 37.** Gráficos de avaliação do modelo para a deformação nos filmes de amido de sorgo e quitosana

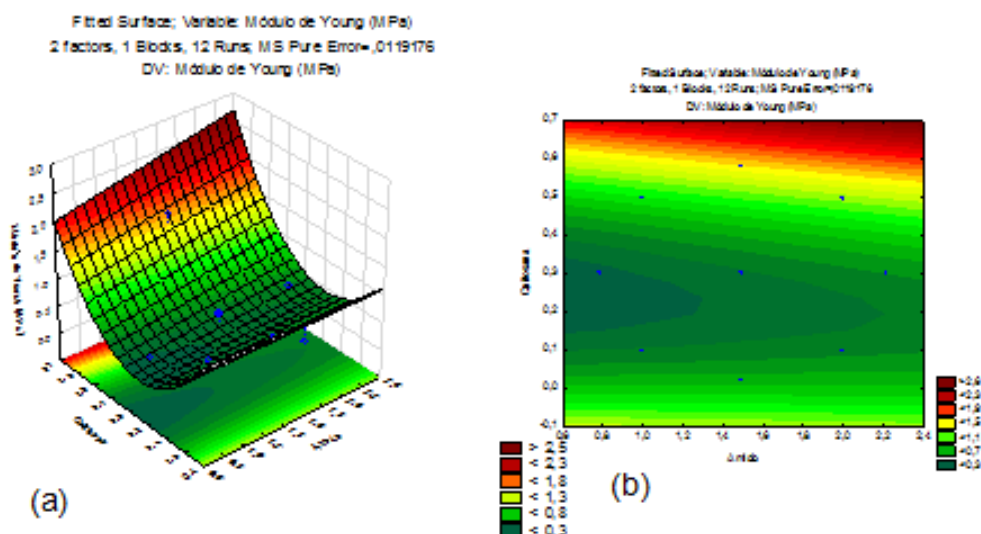


a) Valores observados em função dos valores preditos; (b) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos e (c) resíduos em função dos valores preditos

O ajuste foi adequado, visto que os valores observados seguem a linha de tendência do modelo e as hipóteses de normalidade e variância constante dos resíduos foram satisfeitas (Figura 37).

Analisando a Figura 38 verificamos que, independentemente da concentração de amido, os filmes com concentração maior de quitosana (>0,6% p/v) tiveram o módulo de Young acima de 1,5%. Menores valores para este parâmetro ocorrem em filmes contendo entre 0,6 e 1,2 % de quitosana e 0,1 e 0,4 % de amido respectivamente.

**Figura 38.** Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno referente para o módulo de Young dos filmes de amido de sorgo e quitosana



Comparando os filmes A1CH01 e A2CH01 observa-se que com a adição de amido a deformação aumenta de 7,36 para 25,79%. Esse fenômeno ocorre devido às ligações de hidrogênio entre  $\text{NH}_3^+$  da quitosana protonada e OH do amido. Os valores para este parâmetro também diminuí quando na presença excessiva de amido devida a natureza frágil desse polímero (LIU et al., 2009a). O aumento da deformação (%) só pôde ser observado quando a proporção de quitosana em relação ao amido era em torno de 1:10, quando essa proporção aumenta ocorre efeito negativo da quitosana, ou seja, diminuí os valores para o módulo de Young, portanto o filme fica menos rígido.

De forma geral os filmes desenvolvidos apresentaram um típico de polímeros dúcteis (Figura 38) em que a tensão é inversamente proporcional à deformação. A natureza do material e a coesão da estrutura na matriz polimérica influenciam diretamente as propriedades mecânicas dos filmes. A coesão está relacionada com a distribuição e a concentração inter e intramolecular na estrutura filmogênica entre as cadeias da matriz (CUQ; GONTARD; GUILBERT, 1998).

Os filmes elaborados neste trabalho apresentaram valores entre 0,78 MPa (A1CH01) e 14,7 MPa (A2CH05) para tensão ( $\sigma$ ). Deformação ( $\epsilon$ ) ficou entre 6,59% (A15CH06) e 25,79% (A2CH01) e o módulo de Young (E) foi de 0,05 MPa a 1,75 MPa. Os filmes biodegradáveis geralmente são rígidos e tem fracas propriedades mecânicas apresentando maior elasticidade (Módulo de Young) e resistência (tensão) e menor alongamento até a quebra (deformação) (Elsabee & Abdou, 2013). Portanto, ao contrário do que se é esperado para esse tipo de polímero, os filmes apresentaram menor rigidez, sendo muito mais flexíveis que filmes à base de quitosana pura e quitosana com hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), que apresentaram valores de E entre 808,1 e 1998,15 Mpa (Rotta, Barreto e Minatti, 2009). Essa menor rigidez pode ser atribuída à menor dureza da solução filmogênica (ELSABEE; ABDU, 2013) cuja viscosidade final foi 166,55 RVU. Essa característica é bem interessante, visto que uma das maiores dificuldades em se trabalhar com amidos é concernente à rigidez do material obtido.

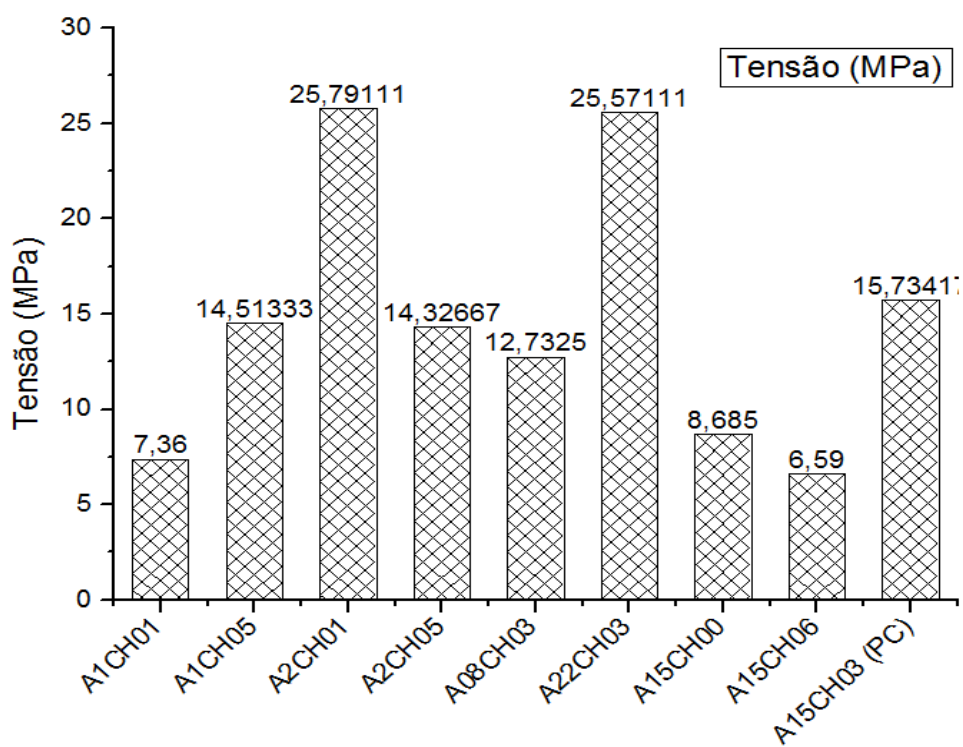
Assim como no presente trabalho, Chillo et al. (2008), também observaram efeito positivo individual do amido de mandioca e quitosana na tensão. Em geral uma elevada resistência à tração é desejada para que o filme possa suportar o estresse normal encontrado durante sua aplicação e posterior manuseio do produto embalado (ELSABEE; ABDU, 2013). O filme A2CH05, contendo 0,5% de quitosana apresentou o maior valor para tensão (14,7 MPa). Filmes de amido de arroz com maior proporção de quitosana também apresentaram maior força de tração em decorrência das ligações de hidrogênio entre as moléculas de OH do amido e  $\text{NH}_2$  da quitosana (BOURTOOM; CHINNAN, 2008).

A tensão foi bem inferior e a deformação superior a filmes de gelatina e amido de sorgo (85,89 MPa e 6,61%) (FAKHOURI et al., 2007). Os filmes A2CH01 e A22CH03 apresentaram deformação parecida com filmes à base de amido de batata e quitosana (29,3%) (MATHEW; Ã, 2008). O filme de amido de ervilha CANO et al., (2014) apresentou valor próximo para a tensão (12,2 MPa) e valor bem superior para o módulo de Young (41,0) quando comparado ao A20CH05, portanto, o filme de amido de sorgo e quitosana obtido neste trabalho mostrou propriedades mecânicas melhores quando comparados a outros polímeros de amido, apresentando maior elasticidade sem perder a resistência à tração.

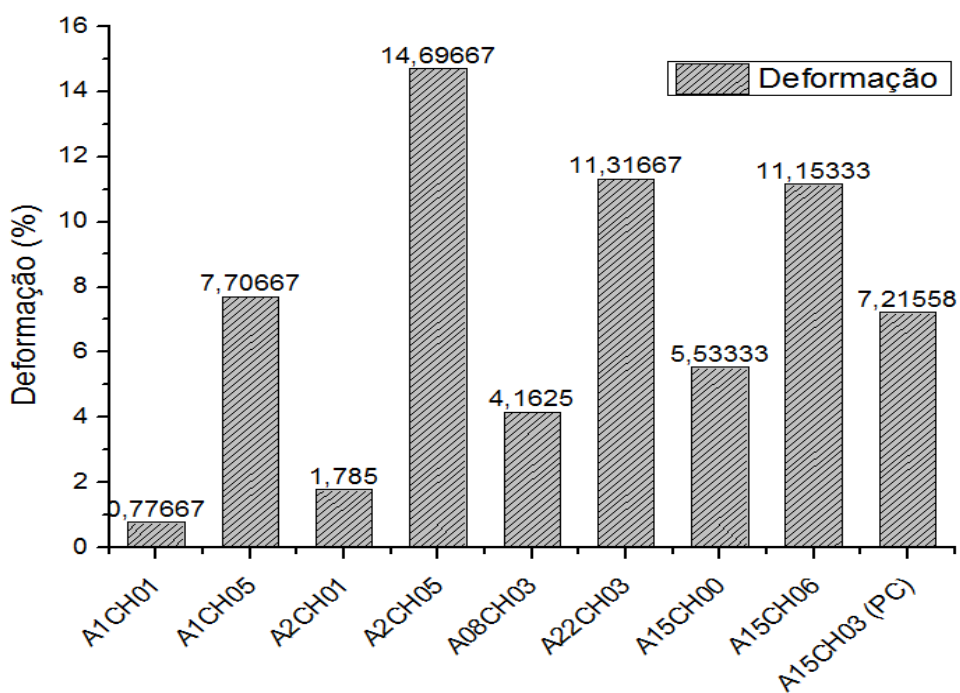
Pela Figura 39, percebe-se que todos os filmes seguiram o padrão de polímeros dúcteis, em que a tensão e a deformação são inversamente

proporcionais, exceto A2CH05 contendo maior concentração de sólidos e maior proporção de quitosana em relação ao amido.

**Figura 39.** Tensão dos filmes de amido de sorgo e quitosana (MPa)



**Figura 40.** Deformação nos filmes de amido de sorgo e quitosana



### 5.2.6 Permeabilidade ao vapor de água

Na tabela 23 estão apresentados os valores referentes à permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes com diferentes formulações.

**Tabela 23.** Permeabilidade ao Vapor de água e Solubilidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana

Filme	PVA (g.mm.m <sup>-2</sup> .dia <sup>-1</sup> .kPa <sup>-1</sup> )	Solubilidade %
A1CH01	4,492	60,00
A1CH05	5,339	46,58
A2CH01	8,505	33,90
A2CH05	6,065	52,51
A08CH03	5,591	79,63
A22CH03	8,878	41,44
A15CH0017	4,762	47,78
A15CH06	4,646	28,95
<b>A15CH03 (PC)</b>	<b>5,048 ± 0,0198</b>	<b>42,69 ± 12,44</b>

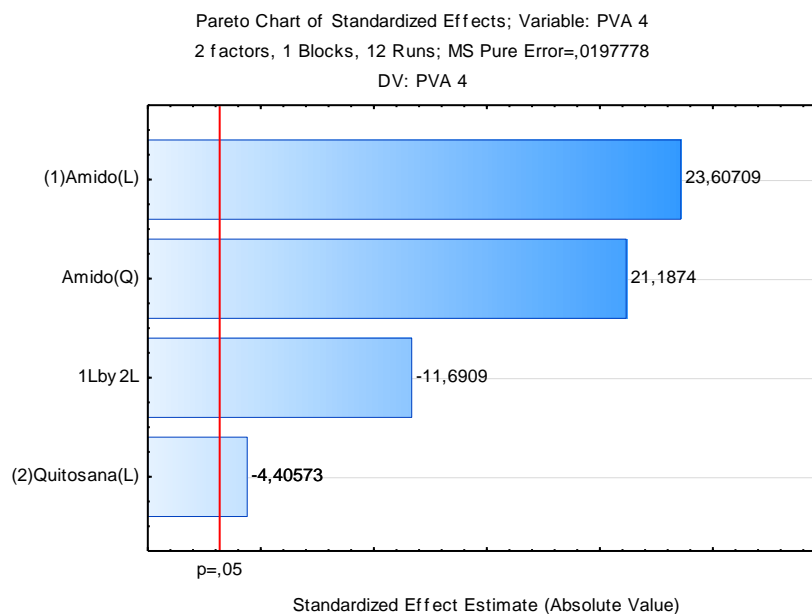
Resultado expressos como a média três medidas; PC = média de quatro repetições ±  $\sigma$ ;  $DMS5\%_{\text{Solubilidade}} = 31,2304$ ;  
 $DMS5\%_{\text{PVA}} = 1,245$

Para a construção de um modelo, a significância de cada termo ( $p < 0,05$ ) foi determinada pelo  $p$ -valor teste de *t-student* (Tabela 24). O amido (L e Q), a quitosana (L) e o intercepto (amido x quitosana) tiveram efeito na variação da PVA nos diferentes filmes (Figura 40).

**Tabela 24.** Estimativa dos parâmetros do modelo de segunda ordem para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de sorgo e quitosana

Fator	Efeito	Erro puro	$p$ -valor	Coefficiente	Erro Padrão Coef.
<b>Média</b>	5,04833	0,070317	0,000006	5,048330	0,070317
<b>Amido (L)</b>	2,34756	0,099443	0,000167	1,173778	0,049721
<b>Amido (Q)</b>	2,25202	0,111180	0,000263	1,126011	0,055590
<b>Quitosana (L)</b>	-0,43812	0,099443	0,021688	-0,219059	0,049721
<b>Quitosana (Q)</b>	-0,28005	0,111180	0,086261	-0,140025	0,055590
<b>Amido x Quitosana</b>	-1,64413	0,140633	0,001345	-0,822067	0,070317

**Figura 41.** Gráfico de Pareto para os efeitos na permeabilidade ao vapor d'água no filme de amido de sorgo e quitosana



A quitosana apresentou coeficiente negativo para a PVA, mas somente sua interação com amido teve efeito significativo.

A partir dos coeficientes da regressão (tabela 24) montou-se uma equação sem o efeito da quitosana (Q).

$$z = 5,048330 + 1,173778x + 1,126011x^2 - 0,219059y - 0,822067xy$$

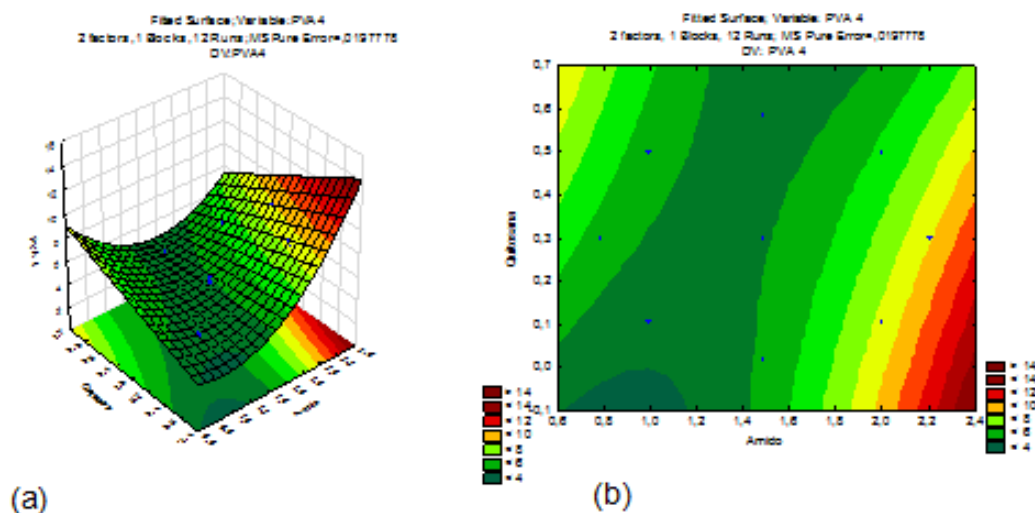
Verificando o ajuste por meio da ANOVA (tabela 25) o F calculado para o modelo foi maior de que o F tabelado ( $F_{4;7} = 4,12$ ), demonstrando que o modelo quadrático é significativo para PVA ( $p < 0,05$ ). Como o F calculado para a falta de ajuste (5,26) é menor que o F tabelado ( $F_{4;3} = 9,12$ ), a falta de ajuste não é significativa ( $p < 0,05$ ), portanto o modelo está bem ajustado e explica 97,97% da variação total das médias.

**Tabela 25.** Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de sorgo e quitosana ( $R^2 = 0,97976$ )

Fator	SQ	GL	QM	F <sub>calc</sub>	p-valor
Amido (L)	11,02203	1	11,02203	557,2945	0,000167
Amido (Q)	8,87835	1	8,87835	448,9059	0,000230
Quitosana (L)	0,38389	1	0,38389	19,4104	0,021688
Amido x Quitosana	2,70318	1	2,70318	136,6776	0,001345
Falta de ajuste	0,41607	4	0,10402	5,2593	0,101974
Erro Puro	0,05933	3	0,01978		
<b>Total</b>	<b>23,46286</b>	<b>11</b>			

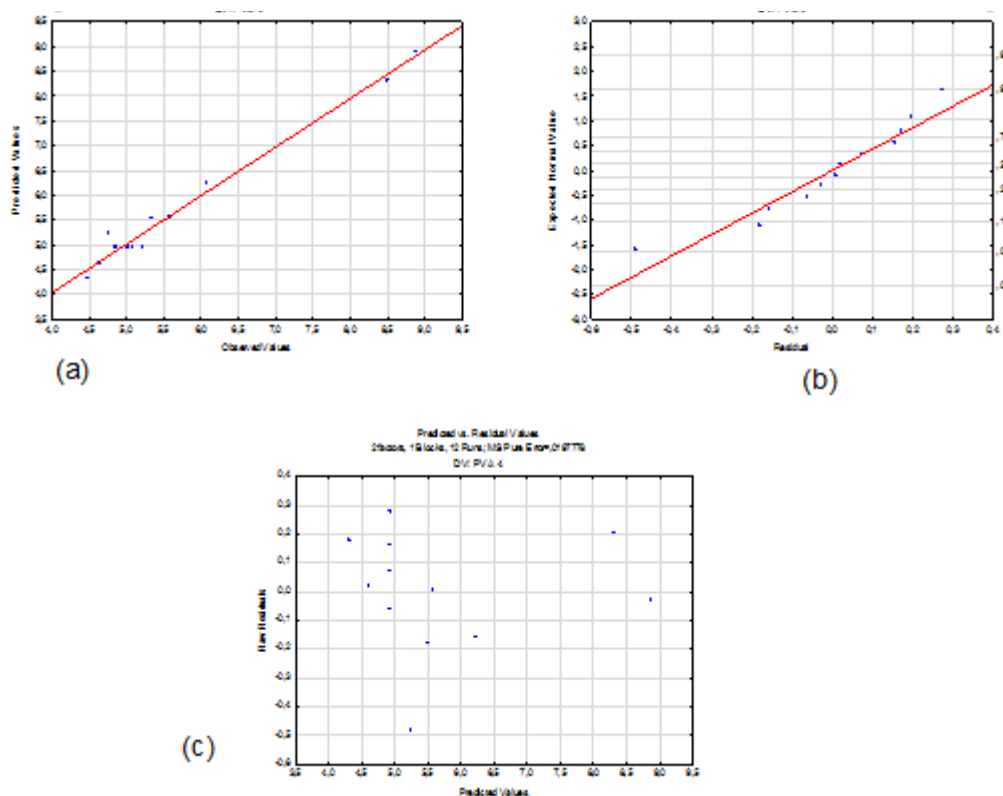
SQ = Soma dos quadrados; QM = Quadrado médio; GL = Graus de liberdade

**Figura 42.** Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de sorgo e quitosana



A amostra é oriunda de uma distribuição aproximadamente normal, a distribuição dos resíduos aleatória e a variância dos erros pode ser considerada constante, portanto o ajuste foi adequado(Figura 43).

**Figura 43.** Gráficos de avaliação do modelo para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de sorgo e quitosana



(a) Valores observados em função dos valores preditos; (b) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos e (c) resíduos em função dos valores preditos.

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de sorgo e quitosana situou-se entre 4,492 e 8,878  $\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$  (Tabela 23). Foi possível notar um aumento na PVA dos filmes com mais de 2,0% (p/v) e abaixo de 0,3% (p/v) de amido e quitosana respectivamente. As amostras A2CH01 e A22CH03 com espessuras de 0,496 mm e 0,0458 mm respectivamente foram mais permeáveis que a amostra A2CH05 (0,0458 mm). Além da espessura (SIRACUSA, 2012), a PVA muda devido a interação das moléculas de água com os grupos polares presentes nos filmes (AGUIRRE-LOREDO et al., 2016).

Conforme observado na análise por IV, a diminuição da proporção de quitosana em relação ao amido, colabora para um maior número de grupos de hidroxilas livres. Portanto, a interação facilitada da água na cadeia polimérica culmina em um aumento da PVA (LACROIX, 2009; MALI et al., 2014). Os parâmetros utilizados para esta análise variam muito dificultando a comparação.

A PVA dos filmes de amido e quitosana ficou próxima dos filmes de mandioca e gelatina, cujo valor foi 5,6  $\cdot \text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$ . (FAKHOURI et al., 2013). Porém,

foi maior quando comparada com filmes de sorgo nativo apresentado por BIDUSKI et al. (2016), que foi  $3,94 \text{ g.mm.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$ . O processo térmico utilizado no preparo da solução filmogênica envolve uma série de mudanças químicas e físicas, como decomposição, derretimento e cristalização, fator este que pode ter ocasionado um incremento na permeabilidade.

### 6.2.7 Solubilidade dos filmes em água

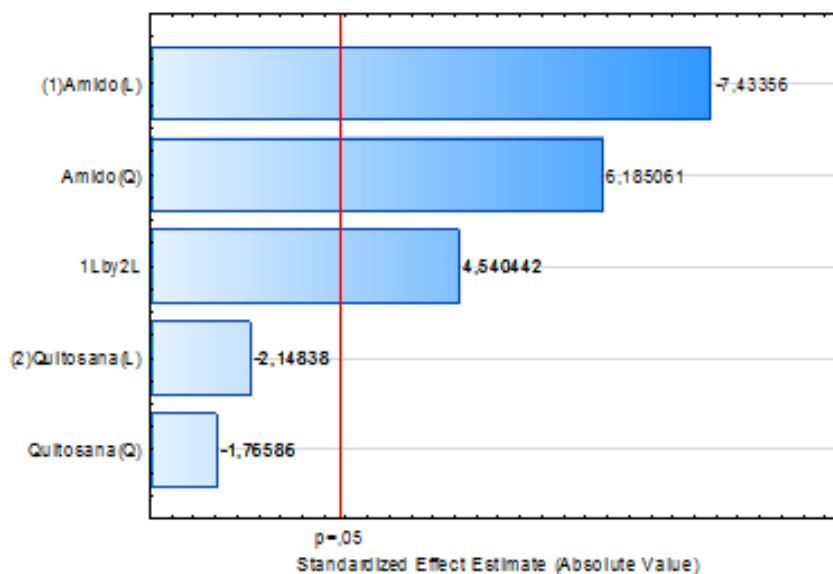
Os resultados destas análises foram compilados na Tabela 26.

A solubilidade das formulações teve uma grande variação (28,95 a 79,63%). Para avaliar as alterações causadas pelas diferentes concentrações de amido e de quitosana nos filmes a significância de cada termo foi determinada pelo  $p$ -valor e pelo teste de  $t$ -Student.

**Tabela 26.** Estimativa dos parâmetros do modelo de segunda ordem para a solubilidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana

Fator	Efeito	Erro Puro	$p$ -valor	Coefficiente	Erro Padrão Coefic.
<b>Média</b>	42,6869	1,763830	0,000155	42,68693	1,763830
<b>Amido (L)</b>	-18,5425	2,494432	0,005038	-9,27125	1,247216
<b>Amido (Q)</b>	17,2493	2,788860	0,008512	8,62463	1,394430
<b>Quitosana (L)</b>	-5,3590	2,494432	0,120892	-2,67950	1,247216
<b>Quitosana (Q)</b>	-4,9247	2,788860	0,175596	-2,46237	1,394430
<b>Interação</b>	16,0171	3,527660	0,020003	8,00857	1,763830

Conforme apresentado na Tabela 26 e na Figura 43, os termos linear e quadrático do amido apresentaram efeitos significativos. Apesar da quitosana não ter apresentado efeito, a sua interação com o amido também foi significativa ( $p < 0,05$ ).

**Figura 44.** Gráfico de Pareto para solubilidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana

Considerando somente os termos que tiveram efeito sobre a solubilidade, temos o modelo a seguir:

$$z = 42,68693 - 9,27125x + 8,62463x^2 + 8,00857$$

A análise de variância foi realizada com a finalidade de avaliar se o modelo proposto está bem ajustado ( $p < 0,05$ ).

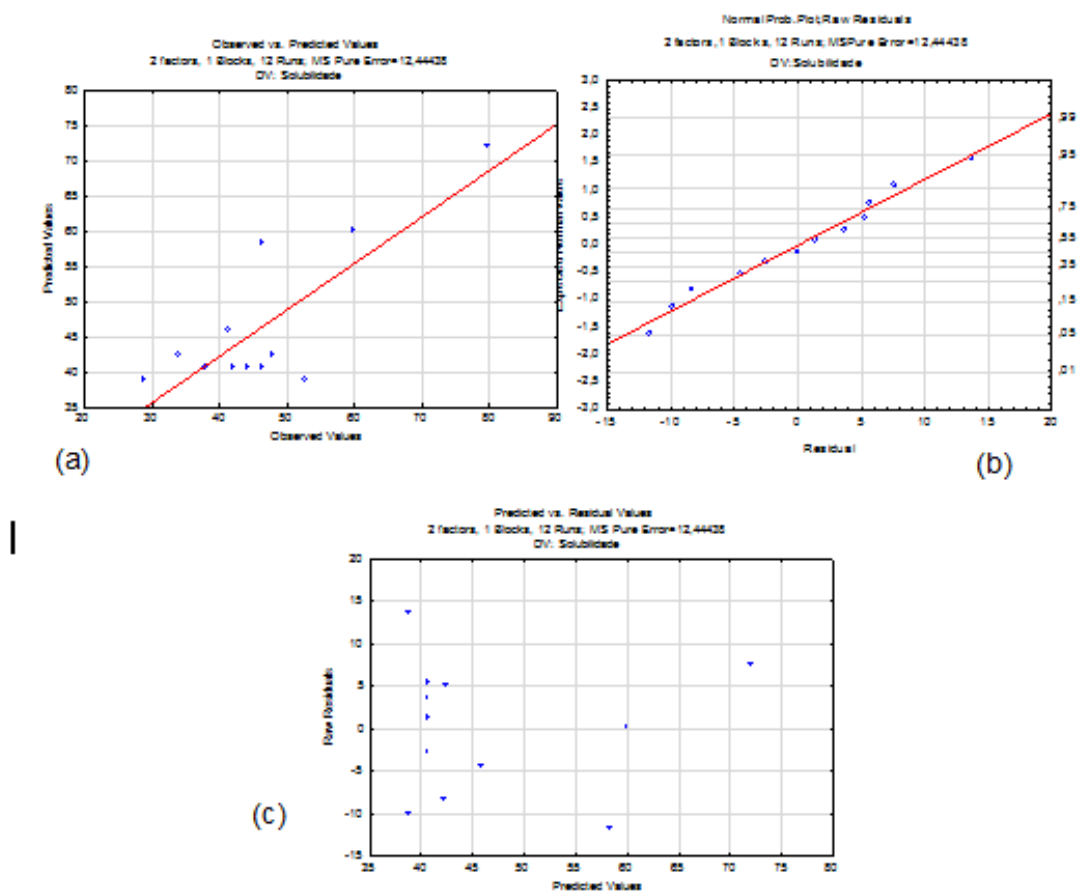
Analisando a Tabela 27 temos um F calculado maior que o F tabelado ( $F_{3;8} = 4,07$ ), portanto o modelo é significativo ( $p < 0,05$ ), e a superfície de resposta pode ser usada como representação gráfica do modelo. A falta de ajuste não foi significativa ( $p < 0,05$ ), pois o F calculado (5,93) é inferior ao valor do F tabelado ( $F_{5;3} = 9,01$ ).

**Tabela 27.** Análise de variância para a falta de ajuste no modelo para a solubilidade dos filmes de amido e quitosana ( $R^2 = 0,78669$ )

Fator	SQ	GL	QM	F	p-valor
<b>Amido (L)</b>	687,649	1	687,6492	55,25780	0,005038
<b>Amido (Q)</b>	554,144	1	554,1445	44,52969	0,006862
<b>Amido x Quitosana</b>	256,549	1	256,5486	20,61561	0,020003
<b>Falta de ajuste</b>	368,942	5	73,7884	5,92946	0,086886
<b>Erro Puro</b>	37,333	3	12,4444		
<b>Total SQ</b>	1904,618	11			

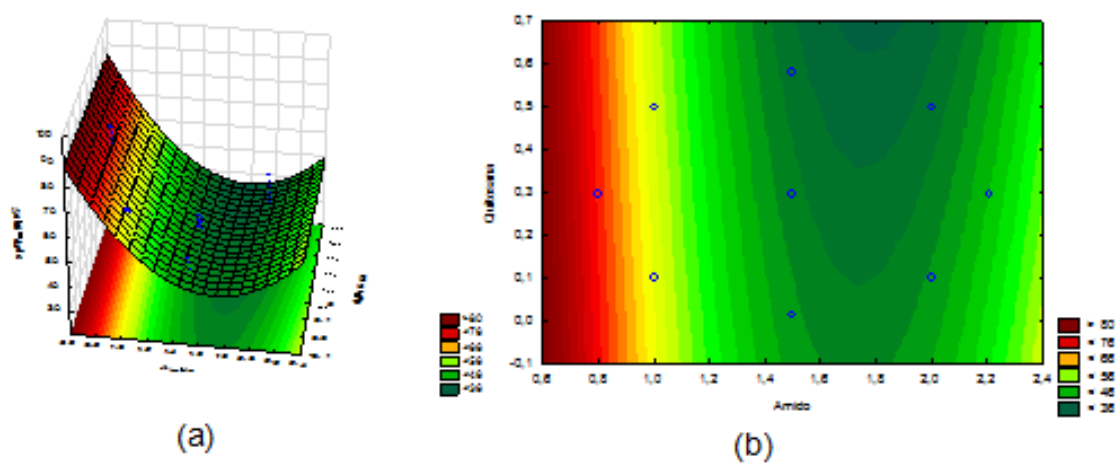
SQ = soma dos quadrados; QM = Quadrado médio; GL = graus de liberdade

**Figura 45.** Gráficos de avaliação do modelo para a solubilidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana



a) Valores observados em função dos valores preditos; (b) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos e (c) resíduos em função dos valores preditos.

**Figura 46.** Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para a solubilidade dos filmes de amido de sorgo e quitosana



Pela superfície de resposta podemos observar que em filmes com concentração de amido inferior a 1,0%, a solubilidade em água é maior que 66% independente da concentração de quitosana. Em filmes com concentração de amido entre 1,1 e 2,3% a solubilidade tende a diminuir mesmo em baixas concentrações de quitosana. Porém, combinando aproximadamente 1,8% de amido com quantidade superior a 0,6% de quitosana é possível a obtenção de filmes com solubilidade mais baixa (< 36,0%). Na medida em que a concentração de amido aumenta a solubilidade também aumenta, independente da concentração de quitosana na proporção (amido : quitosana) em que foi estudada.

Para os filmes analisados, o aumento do teor de quitosana em amostras com concentrações iguais de amido causaram a diminuição da solubilidade (%). Os filmes A1CH01 e A1CH05, ambos com 1,0% (p/v) de amido, apresentaram solubilidade de 60,0% e 46,6%. Filmes de farinha de chia apresentaram solubilidade em água em torno de 25% (LAGARÓN; LÓPEZ-RUBIO; JOSÉ FABRA, 2016), Filmes compostos de amido de ervilha e glicerol ficaram próximos de 20%. Filmes que se dissolvem facilmente podem ser utilizados para envolver comprimidos, como embalagem comestível.

Tanto o amido quanto a quitosana são hidrofílicos. Os grupos amino, hidroxila e a extremidade da cadeia polimérica da quitosana são os principais locais de absorção de água (ELSABEE; ABDU, 2013). O glicerol, utilizado como plastificante, também possui grupos hidroxila disponíveis para interagir com as cadeias do polímero. Com filmes mais higroscópicos o coeficiente de solubilidade aumenta (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; MALI et al., 2005; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009). Esses fatores provavelmente contribuíram para a que os filmes apresentassem maior solubilidade.

## 7 CONCLUSÕES

Obteve-se um amido branco e claro, com grânulos característicos, apresentando cristalinidade relativa de 39% e alto teor pureza;

Foi possível obter filmes coesos, claros e de fácil manuseio utilizando o amido de sorgo, quitosana de peso molecular médio e glicerol;

As características avaliadas variaram com as diferentes concentrações de amido e quitosana. O amido foi o principal responsável pelo aumento da espessura e deformação, enquanto a quitosana causou efeito positivo para a tensão e o Módulo de Young;

A interação do amido com a quitosana contribuiu para diminuição da solubilidade e da permeabilidade ao vapor d'água;

Em geral, os filmes produzidos neste trabalho apresentaram maior elasticidade quando comparados a filmes de outras fontes de amido;

O modelo ajustado explicou mais de 75% da variância em todos os parâmetros, exceto para a cor;

A combinação de amido de sorgo e quitosana se mostrou promissora com características superiores a filmes puros desse material. Os filmes foram obtidos a partir de uma concentração dos componentes bem inferior àquelas apresentadas na literatura, diminuindo o custo de produção;

Devido à sua hidrofiliçidade, os filmes seriam indicados para superfícies de alimentos em que se deseja manter a umidade, como superfícies de carnes, queijos e frutas minimamente processadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI, A. et al. Patterns of morphological variation of sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) landraces in qualitative characters in North Shewa and South Welo, Ethiopia. **Hereditas**, v. 137, n. 3, p. 161–172, 2002.

AGUIRRE-LOREDO, R. Y. et al. Effect of equilibrium moisture content on barrier, mechanical and thermal properties of chitosan films. **Food Chemistry**, v. 196, p. 560–566, 2016.

AHMED, J.; THOMAS, L.; TAHERA, A.; JOSEPH, A. Impact of high pressure treatment on functional, rheological, pasting, and structural properties of lentil starch dispersions. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 639–647, 2016.

ALABI, C. O.; SINGH, I.; ODEKU, O. A. Evaluation of natural and pregelatinized forms of three tropical starches as excipients in tramadol tablet formulation. **Journal of Pharmaceutical Investigation**, v. 48, n. 3, p. 333–340, 2018.

ALLEONI, A. C. C.; JACOMINO, A. P.; ROSA, A. S. Recobrimento de laranja “Pêra” com filme de concentrado protéico de soro de leite associado a plastificantes. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 41, n. 8, p. 1221–1226, 2006.

ALOUI, H. et al. Synergistic Effect of Halloysite and Cellulose Nanocrystals on Functional Properties of PVA Based Nanocomposites. 2015.

ALVAREZ-PÉREZ, O. B. et al. Pectin-candelilla wax: an alternative mixture for edible films. **Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences**, v. 05, n. 02, p. 167–171, 2015.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the AOAC International**. 18 ed. Rev ed. Gaithersburg, Maryland: [s.n.].

ARACIDIACONO, S.; LOMBARDI, S. J.; KAPLAN, D. L. Fermentation, processing and enzyme characterisation for chitosan biosynthesis by *Mucor rouxii*. In: SKAJAK-BRAEK, G.; ANTONSEN, T.; SANDFORD, P. A. (Eds.). **Chitin and Chitosan**. London: Elsevier, 1989. p. 319–32.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Revisão : coberturas comestíveis protetoras em frutas : fundamentos e aplicações. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 17, n. 2, p. 87–97, 2014.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. p. 835–864, 2004.

AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch : A Review Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch : A Review. **Journal of Macromolecular Science , Part C : Polymer Reviews**, v. 44:3, p. 231–274, 2004.

BARZEGAR, H. et al. Effect of potassium sorbate on antimicrobial and physical properties of starch-clay nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 26–31, 2014.

BEMILLER, J. N. .; HUBER, K. C. Carboidratos. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. (Eds.). . **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. p. 75–130.

BERGO, P. V. . et al. Physical Properties of Edible Films Based on Cassava Starch as Affected by the Plasticizer Concentration and Science. **Packaging Technology and Science**, n. June 2007, p. 85–89, 2008.

BETA, T. et al. Effect of steeping treatment on pasting and thermal properties of sorghum starches. **Cereal Chemistry**, v. 78, n. 3, p. 303–306, 2001.

BIDUSKI, B. et al. Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. **Food Chemistry**, 2016.

BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 69, n. 1, p. 60–78, 1991.

BOF, M. J. et al. Chitosan molecular weight effect on starch-composite film properties. **Food Hydrocolloids**, v. 51, p. 281–294, 2015.

BORRELLE, S. B. et al. Opinion: Why we need an international agreement on marine plastic pollution. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 114, n. 38, p. 9994–9997, 2017.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M. S. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 1633–1641, 2008.

BRASIL- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução - CNNPA nº 12, de 1978, NORMAS TÉCNICAS ESPECIAIS**, 1978.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

BRUGNEROTTO, J. et al. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. **Polymer**, v. 42, n. 8, p. 3569–3580, 2001.

CANO, A. et al. Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 543–555, 2014.

CASIER, J. P. J. et al. **Bread Production From Pure Flours of Tropical Starchy Crops: Iii From Pure and Mixed Flours of Cassava, Millet, Sorghum, Corn, Rice, and the Starches**. [s.l.] Academic Press, Inc., 1979. v. 1

CASTRO, S. P. M.; PAULÍN, E. G. Is Chitosan a New Panacea? Areas of Application. In: MOTA, M. D. S.; REGITANO, L. C. A. (Eds.). . **The Complex World of Polysaccharides**. Estado de México: Intech, 2012. p. 75–100.

CHEN, H. Functional Properties and Applications of Edible Films Made of Milk Proteins. **Journal of Dairy Science**, v. 78, n. 11, p. 2563–2583, 1995.

CHEN, L.; PELTON, R. E. O.; SMITH, T. M. Comparative life cycle assessment of fossil and bio-based polyethylene terephthalate ( PET ) bottles. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 667–676, 2016.

CHILLO, S. et al. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 159–168, 2008.

CIORNEA, E. N.; VASILE, G. C.; COJOCARU, D. C. ON THE AMYLOLYTIC ACTIVITY OF SORGHUM VULGARE. p. 47–54, 2008.

CORNELL, H. J.; HOVELING, A. W. **Wheat Chemistry and Utilizatio**. 7. ed. Melbourne: [s.n.].

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Proteins as Agricultural Polymers for Packaging Production. n. C, p. 1–9, 1998.

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. v. 23, p. 147–161, 2006.

DE VLIEGER, J. . Green plastics for food packaging. In: LIMITED, W. P. (Ed.). . **In: Ahvenainen, R. (Ed). Novel food packaging techniques**. England: [s.n.]. p. 519–

534.

DESHPANDE, A. V.; PANYA, L. B. Evaluation of sorghum starch as a tablet disintegrant and binder. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 39, n. 1, p. 495–496, 1986.

ELLIS, R. P. et al. Starch Production and Industrial Use. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 77, p. 289–311, 1998.

ELSABEE, M. Z.; ABDON, E. S. Chitosan based edible films and coatings: A review. **Mater Sci Eng C Mater Biol Appl**, v. 33, n. 4, p. 1819–1841, 2013.

FAKHOURI, F. M. et al. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson the conservation and sensory acceptance of Crimson grapes. v. 27, n. 2, p. 369–375, 2007.

FAKHOURI, F. M. et al. Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 2, p. 681–689, 2013.

FAO. **No Title**. Disponível em: <<http://www.fao.org/es/faodef/fdef01e.htm>>. Acesso em: 20 out. 2017.

FITCH-VARGAS, P. R. et al. Physicochemical and Microstructural Characterization of Corn Starch Edible Films Obtained by a Combination of Extrusion Technology and Casting Technique. **Journal of food science**, v. 81, n. 9, p. E2224–E2232, 2016.

FRÁGUAS, R. M. et al. Preparo e caracterização de filmes comestíveis de quitosana. **Polímeros**, v. 25, n. spe, p. 48–53, 2015.

GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 2, p. 532–538, 2009.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch : evidence of a new level of granule organization. v. 8617, n. 97, p. 177–191, 1997.

GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstructural Characterization of Plasticized Starch-Based Films. **Starch/Staerke**, v. 52, n. 4, p. 118–124, 2000.

GENNADIOS, A; HANNA, M. A; KURTH, L. B. Application of edible coatings on meats, poultry and seafoods: A review. **Food Science and Technology-**

**Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v. 30, n. 4, p. 337–350, 1997.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. -L. Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206–211, 1993.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L. G. M. Prolongation of the Shelf-life of Perishable Food Products using Biodegradable Films and Coatings. **LWT - Food Science and Technology**, v. 29, n. 1–2, p. 10–17, 1996.

GUILBERTT, S.; GONTARDS, N.; CUQS, B. Technology and Applications of Edible Protective Films. v. 8, n. August, p. 339–346, 1995.

GUIMARÃES, J. L. et al. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 1, p. 130–138, 2010.

GUINDO, D. et al. Quantitative trait loci for sorghum grain morphology and quality traits: Toward breeding for a traditional food preparation of West-Africa. **Journal of Cereal Science**, v. 85, n. December 2018, p. 256–272, 2019.

GUTIÉRREZ, M. C. et al. Effects of coconut oil concentration as a plasticizer and *Yucca schidigera* extract as a surfactant in the preparation of extruded corn starch films. **Starch/Staerke**, v. 66, n. 11–12, p. 1079–1088, 2014.

HAN, J. H. ;; GENNADIOS, A. **Edible films and coatings: a review**. In: HAN, J. H. London: Academic Press, Inc., 2005.

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

HILL, H.; LEE, L. S.; HENRY, R. J. Variation in sorghum starch synthesis genes associated with differences in starch phenotype. **Food Chemistry**, v. 131, n. 1, p. 175–183, 2012.

HIZUKURI, S.; KANEKO, T.; TAKEDA, Y. Measurement of the chain length of amylopectin and its relevance to the origin of crystalline polymorphism of starch granules. **BBA - General Subjects**, v. 760, n. 1, p. 188–191, 1983.

HOOVER, R. Composition , molecular structure , and physicochemical properties of tuber and root starches : a review. v. 45, 2001.

HOSSEINI, M. H.; RAZAVI, S. H.; MOUSAVI, M. A. Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 33, n. 6, p. 727–743, 2009.

IAL. NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Determinações e Procedimentos Gerais - Glicídios - Técnica 040/IV. In: **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4<sup>a</sup> edição ed. Brasília: [s.n.]. p. 1.1018 p.

IBGE, INSTITUTO B. DE G. E E. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. 2017. **Estatística da Produção Agrícola**, p. 1–72, 2017.

JANE, J. et al. Anthology of Starch Granule Morphology by Scanning Electron Microscopy \*. v. 46, n. 5, p. 121–129, 1994.

JANG, M. K. et al. Physicochemical characterization of  $\alpha$ -chitin,  $\beta$ -chitin, and  $\gamma$ -chitin separated from natural resources. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, n. 14, p. 3423–3432, 2004.

JENNER, C. F.; UGALDE, T. D.; ASPINALL, D. The Physiology of Starch and Protein Deposition in the Endosperm of Wheat. **Aust J. Plant Ohysiol**, v. 18, 1991.

JIMÉNEZ, A. et al. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058–2076, 2012.

JUDD, B. D. B. HUE , SATURATION , AND LIGHTNESS OF SURFACE COLORS WITH CHROMATIC ILLUMINATION. v. 24, 1940.

KAMEL, N. A.; ABD EL-MESSIEH, S. L.; SALEH, N. M. Chitosan/banana peel powder nanocomposites for wound dressing application: Preparation and characterization. **Materials Science and Engineering C**, v. 72, p. 543–550, 2017.

KARPER, R. E.; QUINBY, J. R. Sorghum-Its Production, utilization and Breeding'. **Springer on behalf of New York Botanical Garden Press**, v. 1, n. 4, p. 355–371, 1947.

KEBEDE, K. The role of Ethiopian germplasm re- sources in the national breeding program. In: EDS JM ENGLÉS, J. H. AND M. W. (Ed.). . In: **Plant Genetic Resources of Ethiopia**. Bridge, UK: Cambridge Univ. Press, Cam, 1991. p. 315–322.

KOBLITZ, M. G. . **Matérias Primas Alimentícias: Composição e Controle de**

**Qualidade.** Rio de Janeiro: [s.n.].

LAGARÓN, J. M.; LÓPEZ-RUBIO, A.; JOSÉ FABRA, M. Bio-based packaging. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 2, 2016.

LAGARÓN, J. M.; OCIO, M. J.; LÓPEZ-RUBIO, A. Antimicrobial Packaging Polymers. A general introduction. In: LAGARÓN, J. M.; OCIO, M. J.; LÓPEZ-RUBIO, A. (Eds.). . **Antimicrobial Polymers**. New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2012. p. 1–23.

LAMBERTUS, A. M. et al. Chitosan films and blends for packaging material. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, p. 237–242, 2015.

LI, E. et al. Insights into sorghum starch biosynthesis from structure changes induced by different growth temperatures. **Cereal Chemistry**, v. 90, n. 3, p. 223–230, 2013.

LIN, L. et al. Food Hydrocolloids Comparative structure of starches from high-amylose maize inbred lines and their hybrids. **Food hydrocolloids**, v. 52, p. 19–28, 2016.

LINS, C. E. C.; **Estudo in vitro da liberação controlada de clorexidina incorporada em filme de quitosana, para potencial aplicação na cavidade oral.** [s.l: s.n.].

LIU, F. et al. Novel starch / chitosan blending membrane : Antibacterial , permeable and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 1, p. 146–150, 2009a.

LIU, H. et al. Progress in Polymer Science Thermal processing of starch-based polymers. v. 34, p. 1348–1368, 2009b.

LÓPEZ, O. V. et al. Potassium sorbate controlled release from corn starch films. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 3, p. 1583–1591, 2013.

LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R. DE; MATTOSO, L. H. C. Nanocompósito de polpa de mamão e nanopartículas de quitosana para aplicação em embalagem. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 931–936, 2014.

LUCIANI, V. et al. Upgrading of PVC rich wastes by magnetic density separation and hyperspectral imaging quality control. **Waste Management**, v. 45, p. 118–125, 2015.

MAINA, F. et al. Population genomics of sorghum (*Sorghum bicolor*) across diverse

agroclimatic zones of Niger 1. **Genome**, v. 61 (4), p. 223–232, 2018.

MALI, S. et al. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 129–135, 2004.

MALI, S. et al. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 1, p. 157–164, 2005.

MARTÍNEZ-CAMACHO, A. P. et al. Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 305–315, 2010.

MASILAMANI, D. et al. Sustainable packaging materials from tannery trimming solid waste: A new paradigm in wealth from waste approaches. **Journal of Cleaner Production**, v. 164, p. 885–891, 2017.

MATALANIS, A. M.; CAMPANELLA, O. H.; HAMAKER, B. R. Storage retrogradation behavior of sorghum, maize and rice starch pastes related to amylopectin fine structure. **Journal of Cereal Science**, v. 50, n. 1, p. 74–81, 2009.

MATHEW, S.; Ã, T. E. A. ARTICLE IN PRESS Characterisation of ferulic acid incorporated starch – chitosan blend films. v. 22, p. 826–835, 2008.

MILLER, K. S.; KROCHTA, J. M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. v. 81, n. July, 1997.

MITRUS, M.; WOJTOWICZ, A.; MOSCICKI, L. **1 Biodegradable Polymers and Their Practical Utility**. [s.l: s.n.].

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments Eighth Edition**. [s.l: s.n.]. v. 2

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 293–299, 2009.

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

NAYAK, A. K.; PAL, D. Natural Starches-Blended Ionotropically Gelled

Microparticles/Beads for Sustained Drug Release. **Handbook of Composites from Renewable Materials**, v. 8, p. 527–559, 2017.

NINDJIN, C.; BEYRER, M.; AMANI, G. Nindjin, 2015.PDF. **African Journal of Food Agriculture Nutrition an Development**, v. 15, n. 2, 2015.

OJIJO, V.; RAY, S. S. Processing strategies in bionanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1543–1589, 2013.

OLAYINKA, F. S.; OLAYINKA, O. O.; ADEBOWALE, K. O. Effect of chemical modifications on thermal , rheological and morphological properties of yellow sorghum starch. v. 52, n. December, p. 8364–8370, 2015.

PARK, H. J. et al. **Chapter 10. Processes and Applications for Edible Coating and Film Materials from Agropolymers**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2014.

PEELMAN, N. et al. Application of bioplastics for food packaging. **Trends in Food Science and Technology**, v. 32, n. 2, p. 128–141, 2013.

PETRIKOSKI, A. N. A. P. **Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia**. [s.l.] Univeridiade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

QUEIROZ, V. A. V. et al. Potencial Funcional e Tecnologia de Processamento do Sorgo [*Sorghum bicolor* (L.) MOENCH], para a Alimentação Humana. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 10, n. 3, p. 180–195, 2011.

RIEGER, K. A.; EAGAN, N. M.; SCHIFFMAN, J. D. Encapsulation of cinnamaldehyde into nanostructured chitosan films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 13, p. 1–6, 2015.

ROCHA, M. DA et al. Physical, mechanical and antimicrobial properties of Argentine anchovy (*Engraulis anchoita*) protein films incorporated with organic acids. **Food Hydrocolloids**, v. 37, p. 213–220, 2013.

ROMANAZZI, G. et al. Shelf life extension of fresh fruit and vegetables by chitosan treatment. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 3, p. 579–601, 2017.

ROOS, Y. H.; STEPHAN, D. **Phase Transitions in Food**. Estados Unidos da América: Nikki Levy, 2015.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. .; KULKARNI, P. R. Starch — A Review. v. 5, n. Figure 2, 2006.

SAKHARE, S. D. et al. Effect of flour particle size on microstructural, rheological and physico-sensory characteristics of bread and south Indian parotta. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 12, p. 4108–4113, 2014.

SÁNCHEZ ALDANA, D. et al. Antibacterial activity of pectic-based edible films incorporated with Mexican lime essential oil. **Food Control**, v. 50, p. 907–912, 2015.

SANGSUWAN, J.; RATTANAPANONE, N.; PONGSIRIKUL, I. Development of active chitosan films incorporating potassium sorbate or vanillin to extend the shelf life of butter cake. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 323–330, 2015.

SANTOS, J. E. DOS et al. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros**, v. 13, n. 4, p. 242–249, 2003.

SCHIRMER, M.; JEKLE, M.; BECKER, T. Starch gelatinization and its complexity for analysis. p. 30–41, 2015.

SCHWARTZ, D.; WHISTLER, R. L. **Starch Chemistry and Technology. 3rd Edition.** third ed. Indiana: [s.n.]. v. 1

SEVENOU, O. et al. Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 31, p. 79–85, 2002.

SINGH, H. et al. Influence of heat-moisture treatment and annealing on functional properties of sorghum starch. **Food Research International**, v. 44, n. 9, p. 2949–2954, 2011.

SINGH, H.; SODHI, N. S.; SINGH, N. Characterisation of starches separated from sorghum cultivars grown in India. **Food Chemistry**, v. 119, n. 1, p. 95–100, 2010.

SINGH, H.; SODHI, N. S.; SINGH, N. STRUCTURE AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF ACETYLATED SORGHUM STARCH. n. March 2010, p. 312–325, 2012.

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

SIRACUSA, V. Food Packaging Permeability Behaviour: A Report. v. 2012, n. i, 2012.

SOBRAL, P. J. . A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 6, p. 1251–1259, 2000.

SOEST, J. J. G. VAN; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. v. 15, n. June, 1997.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, M. Plasticizers in edible films and coatings. p. 0–12, 2005.

SREBERNICH, S. M. **SREBERNICH, S M EFEITO DA UMIDADE, TEMPERATURA, VELOCIDADE DO PARAFUSO E DIÂMETRO DA MATRIZ NAS CARACTERÍSTICAS DO AMIDO DE SORGO SUBMETIDO À EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA.** [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 1989.

SUBRAMANIAN, V.; HOSENEY, R. C.; BRAMEL-COX, P. Shear Thinning Properties of Sorghum and Corn starches '. p. 272–275, 1994.

TARANTO, M. V. et al. Textured Cottonseed and Soy Flours: a Microscopic Analysis. **Journal of Food Science**, v. 43, n. 3, p. 767–771, 1978.

TAYLOR, P. et al. Critical Reviews in Food Science and Nutrition Chitin — The Undisputed Biomolecule of Great Potential Chitin — The Undisputed Biomolecule of Great Potential. n. December 2012, p. 37–41, 2010.

USDA. World Agricultural Production. **Circular Series May 2014**, p. 1–29, 2017.

VALLONS, K. J. R.; ARENDT, E. K. Effects of high pressure and temperature on the structural and rheological properties of sorghum starch. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 10, n. 4, p. 449–456, 2009.

WAITE, R. **Household waste recycling.** Earthscan ed. London: [s.n.].

WANG, H. et al. Functional effectiveness and diffusion behavior of sodium lactate loaded chitosan/poly( <scp>|</scp> -lactic acid) film with antimicrobial activity. **RSC Adv.**, v. 5, n. 120, p. 98946–98954, 2015.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-

química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 748–753, 2009.

WINCHELL, F. et al. Evidence for Sorghum Domestication in Fourth Millennium BC Eastern Sudan: Spikelet Morphology from Ceramic Impressions of the Butana Group. **Current Anthropology**, v. 58, n. 5, p. 673–683, 2017.

WU, T. et al. Physicochemical Properties and Bioactivity of Fungal Chitin and Chitosan. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 3888–3894, 2005.

YANG, D. et al. Green films from renewable resources: Properties of epoxidized soybean oil plasticized ethyl cellulose films. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 1, p. 198–206, 2014.

YANGCHENG, H. et al. Dosage effects of Waxy gene on the structures and properties of corn starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 282–288, 2016.

YOUNES, I. et al. Influence of acetylation degree and molecular weight of homogeneous chitosans on antibacterial and antifungal activities. **International Journal of Food Microbiology**, v. 185, p. 57–63, 2014.

ZANELA, J. et al. Mixture design applied for the development of films based on starch, polyvinyl alcohol, and glycerol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 43, 2015.

ZARITZKY, N. Edible coating to improve food quality and. In: AGUILERA, J. M.; SIMPSON, R.; WELTI-CHANES, J. .; BERMUDEZ AGUIRRE, D. . B.-C. (Eds.). . **Food engineering interfaces**. New York: [s.n.]. p. 631–660.

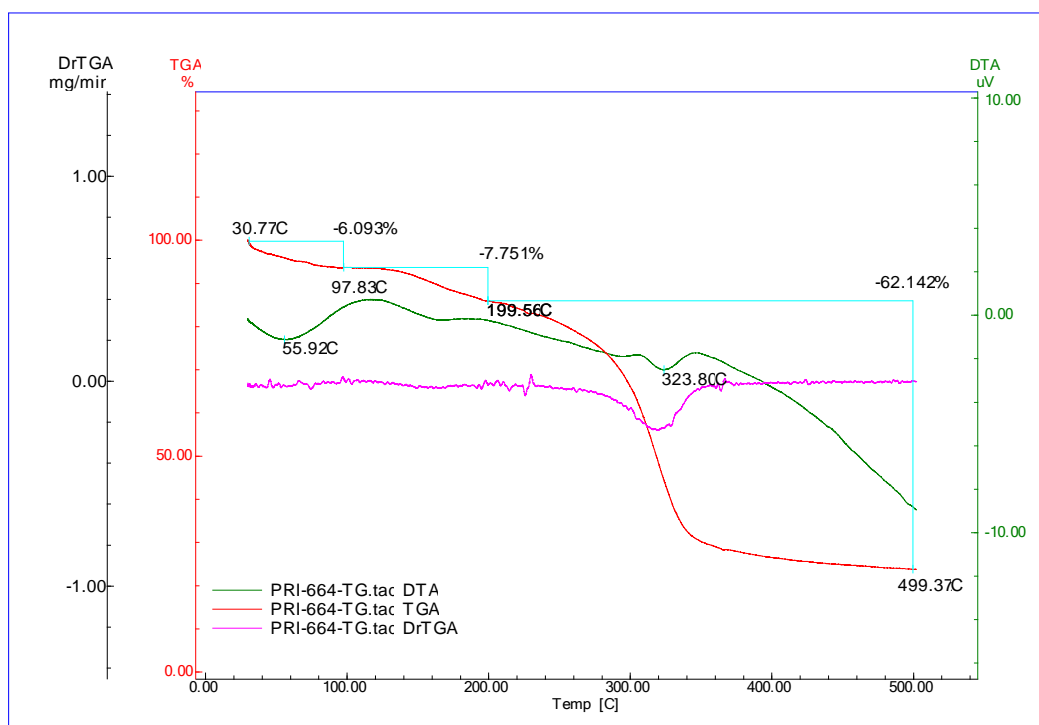
ZHU, F. Structure , Physicochemical Properties , Modifications , and Uses of Sorghum Starch. v. 13, p. 597–610, 2014.

ZOBEL, H. F.; ILLINOIS, U. S. A. Molecules to Granules : A Comprehensive Starch Review \*. v. 40, n. 2, 1988.

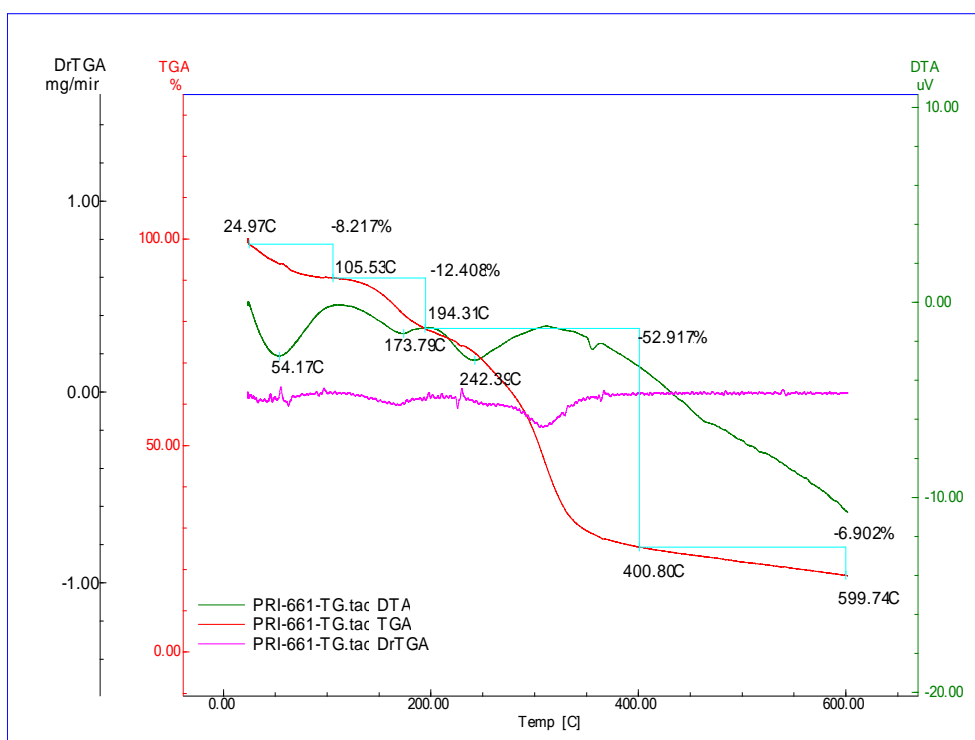
ZOU, P. et al. Advances in characterisation and biological activities of chitosan and chitosan oligosaccharides. **Food Chemistry**, v. 190, n. 12, p. 1174–1181, 2016.

## ANEXOS

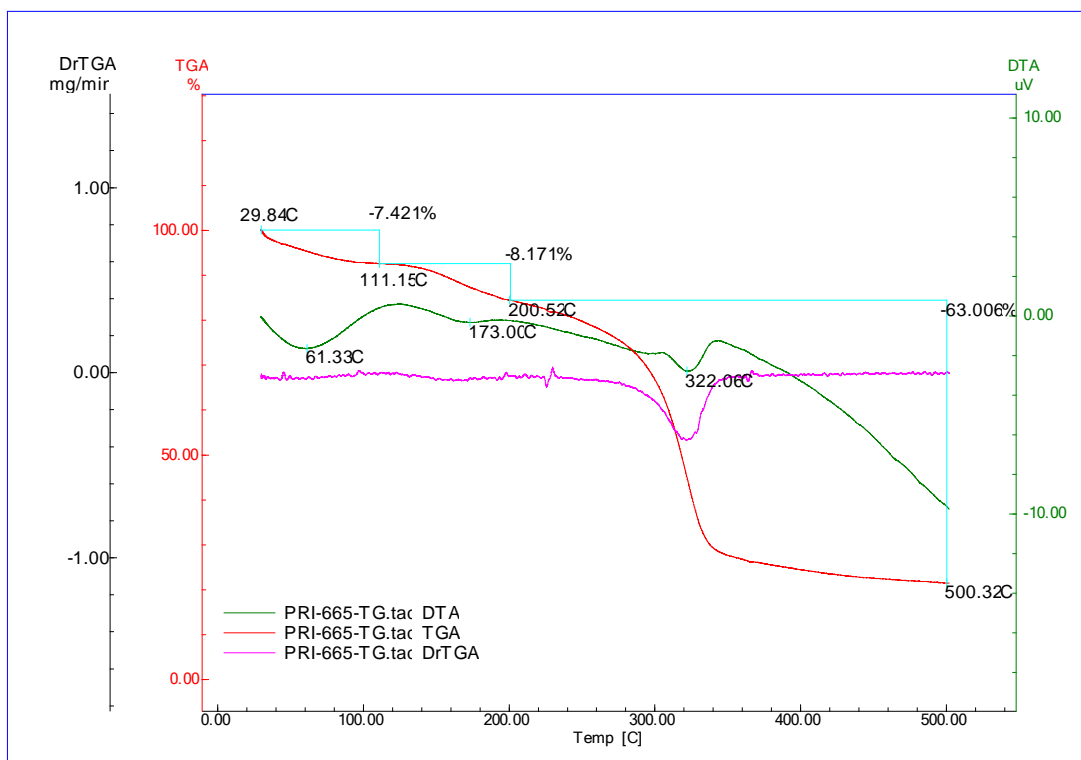
## ANEXO A Termograma da análise de TGA-DTA do filme A1CH01



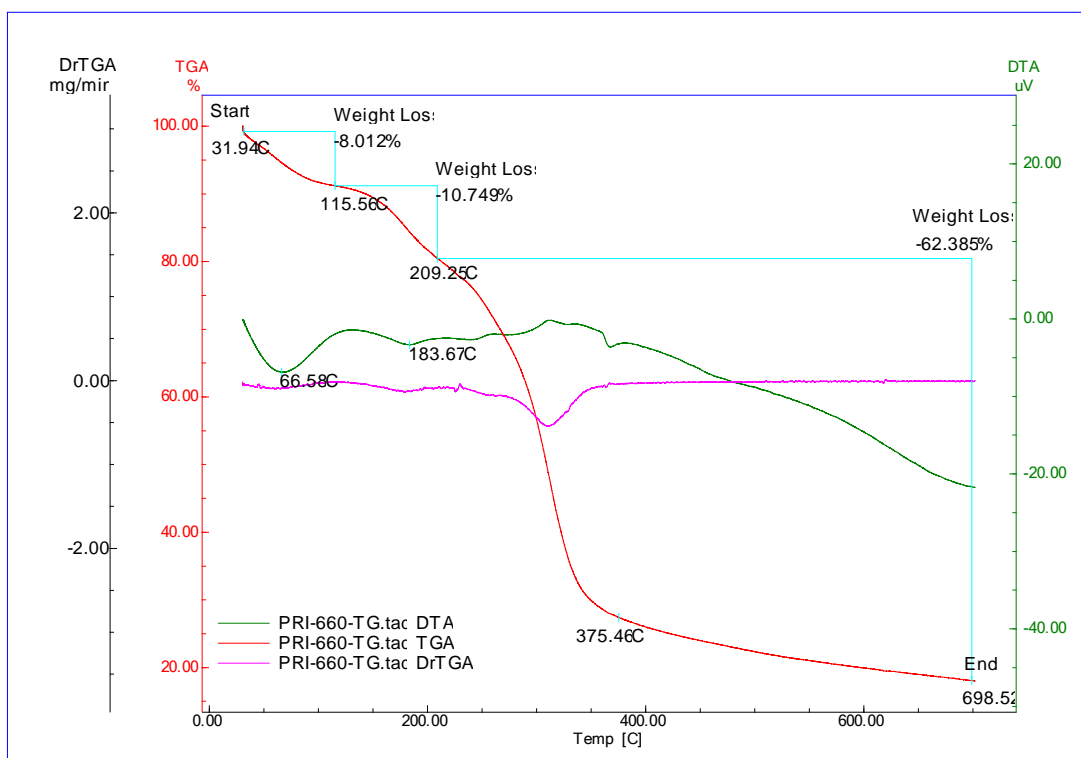
## ANEXO B Termograma da análise de TGA-DTA do filme A1CH05



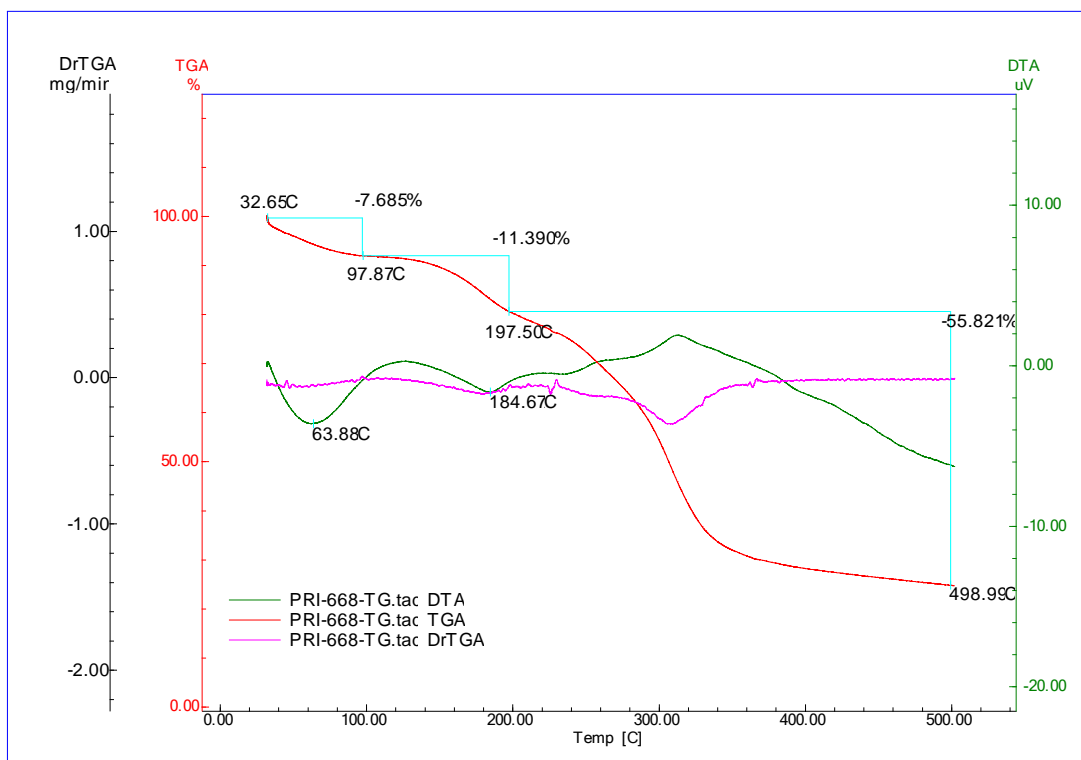
### ANEXO C Termograma da análise de TGA-DTA do filme A2CH01



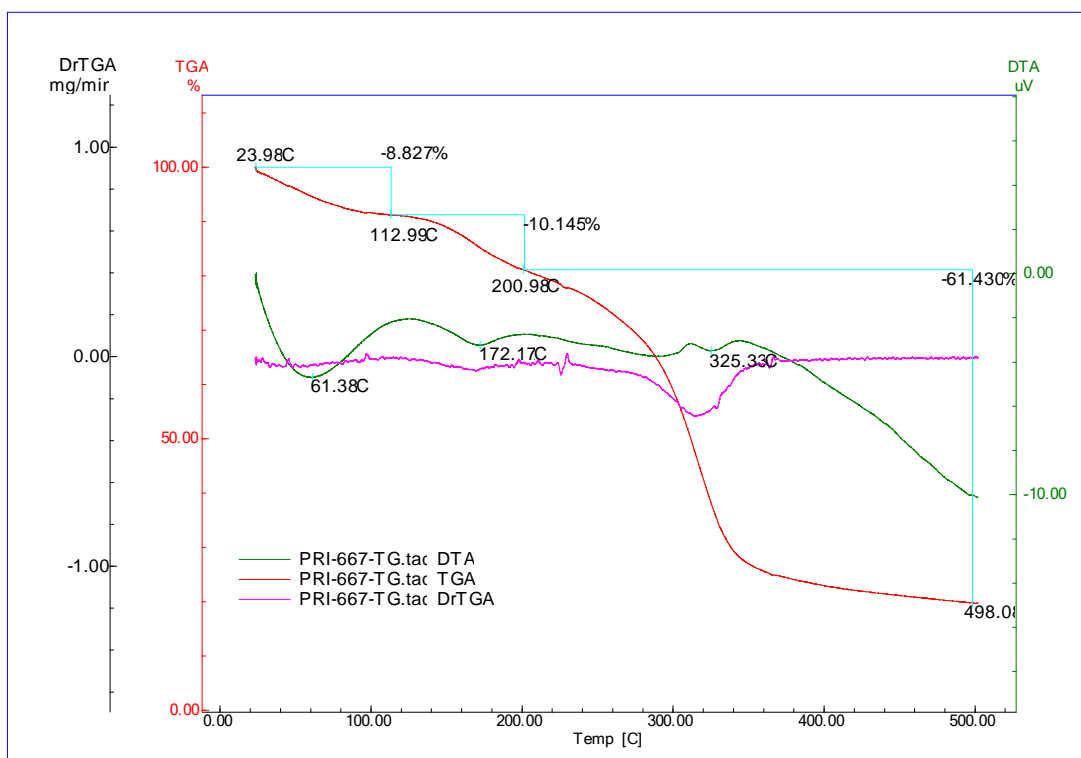
### ANEXO D Termograma da análise de TGA-DTA do filme A2CH05



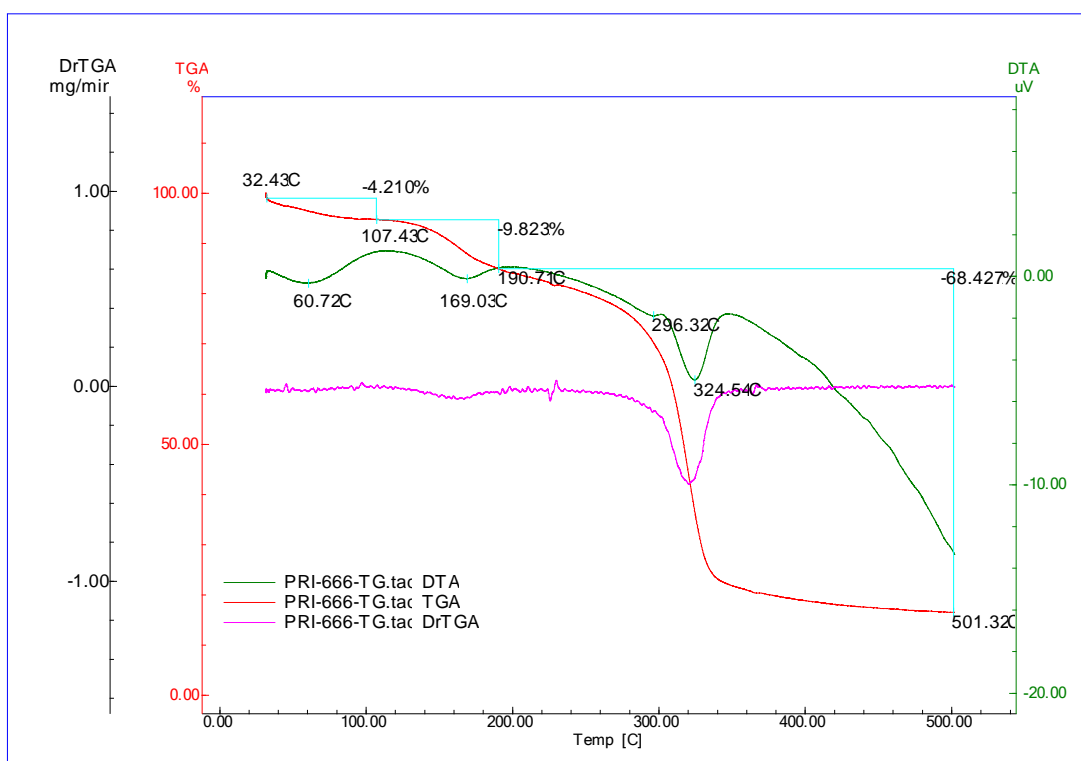
### ANEXO E Termograma da análise de TGA-DTA do filme A08CH03



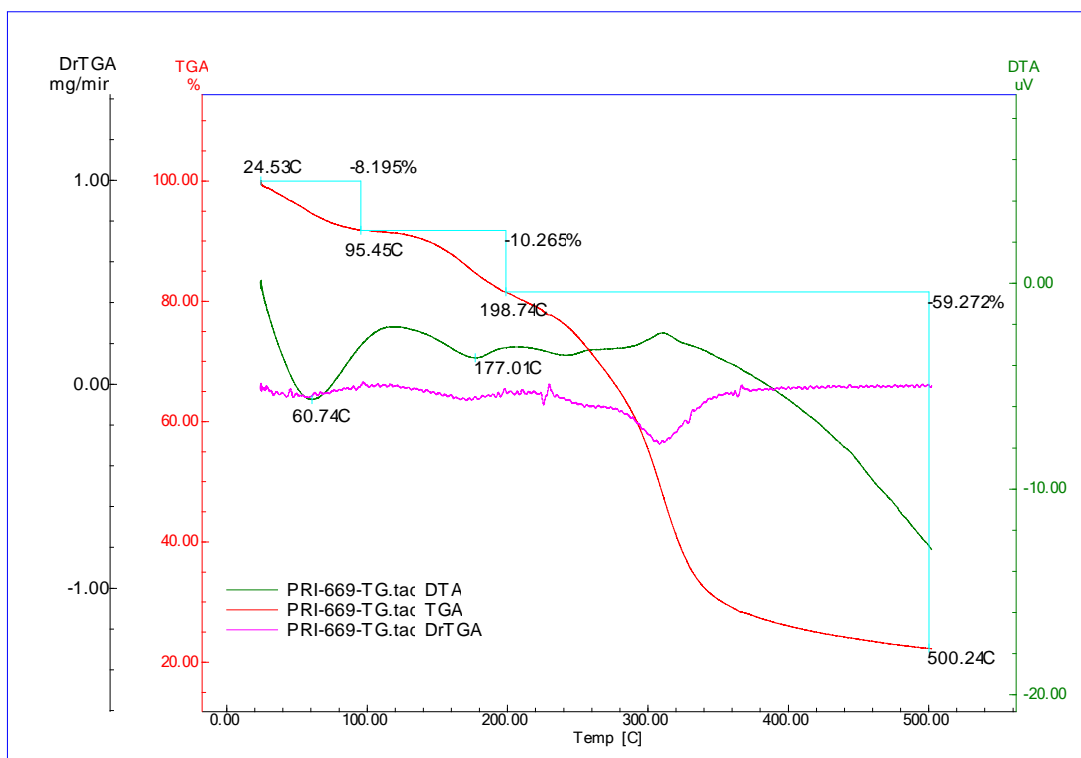
### ANEXO F Termograma da análise de TGA-DTA do filme A22CH03



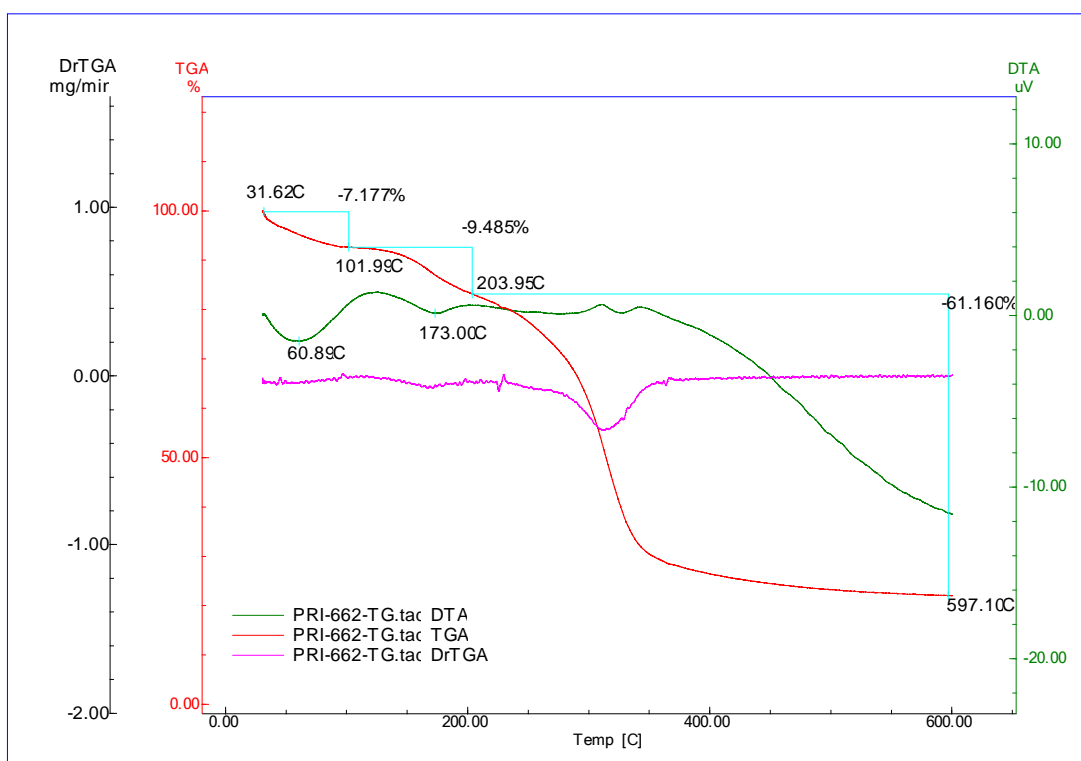
### ANEXO G Termograma da análise de TGA-DTA do filme A15CH0017



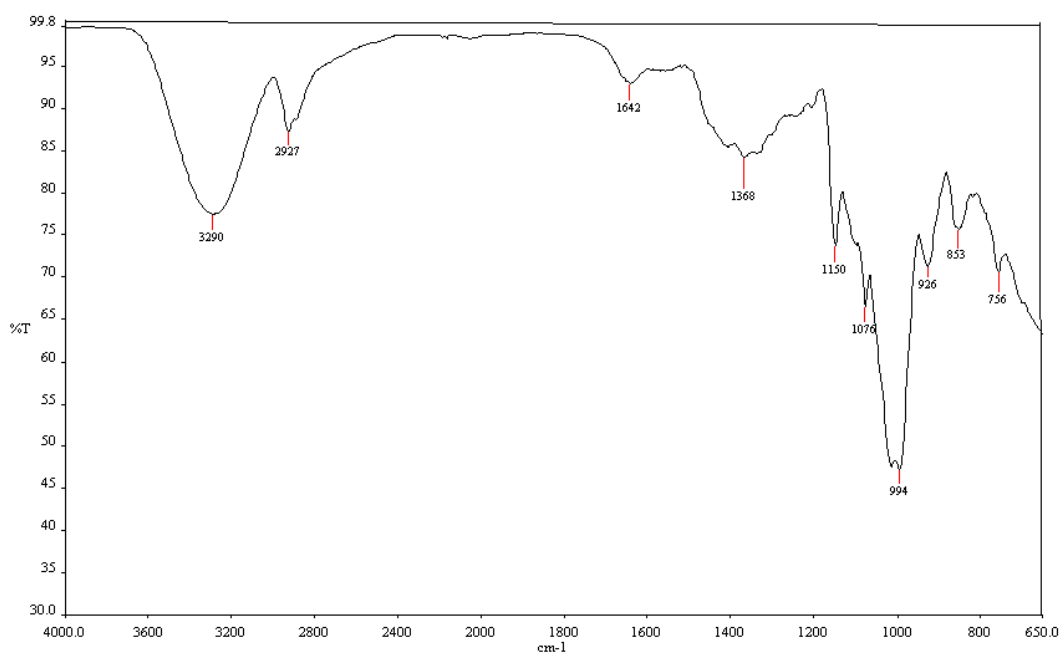
### ANEXO H Termograma da análise de TGA-DTA do filme A15CH06

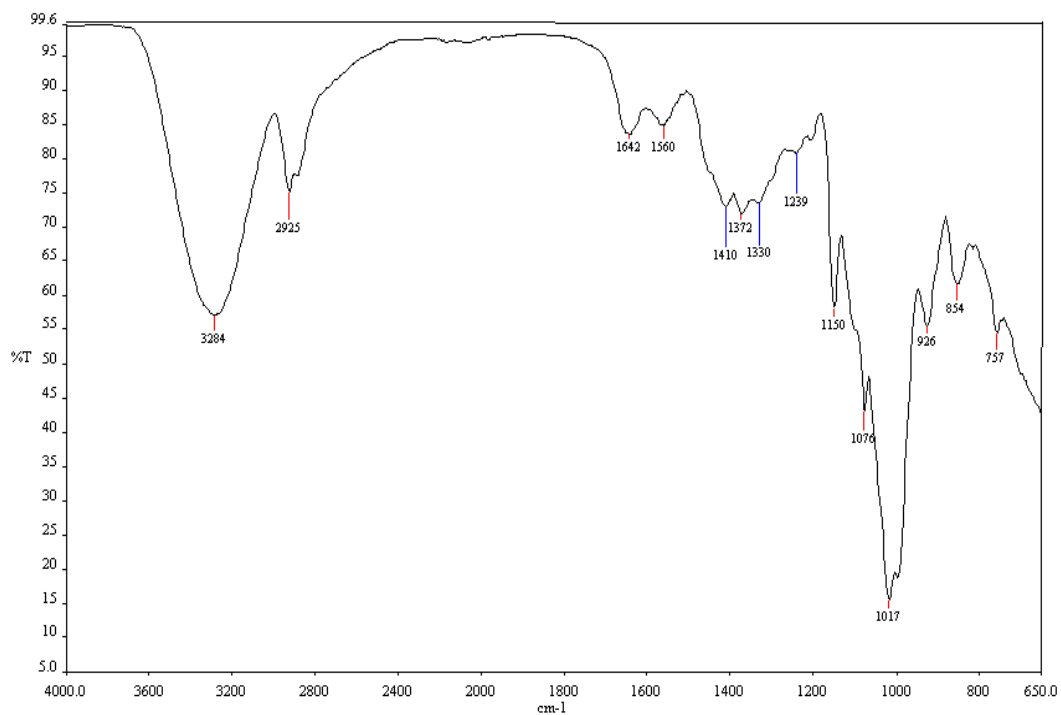
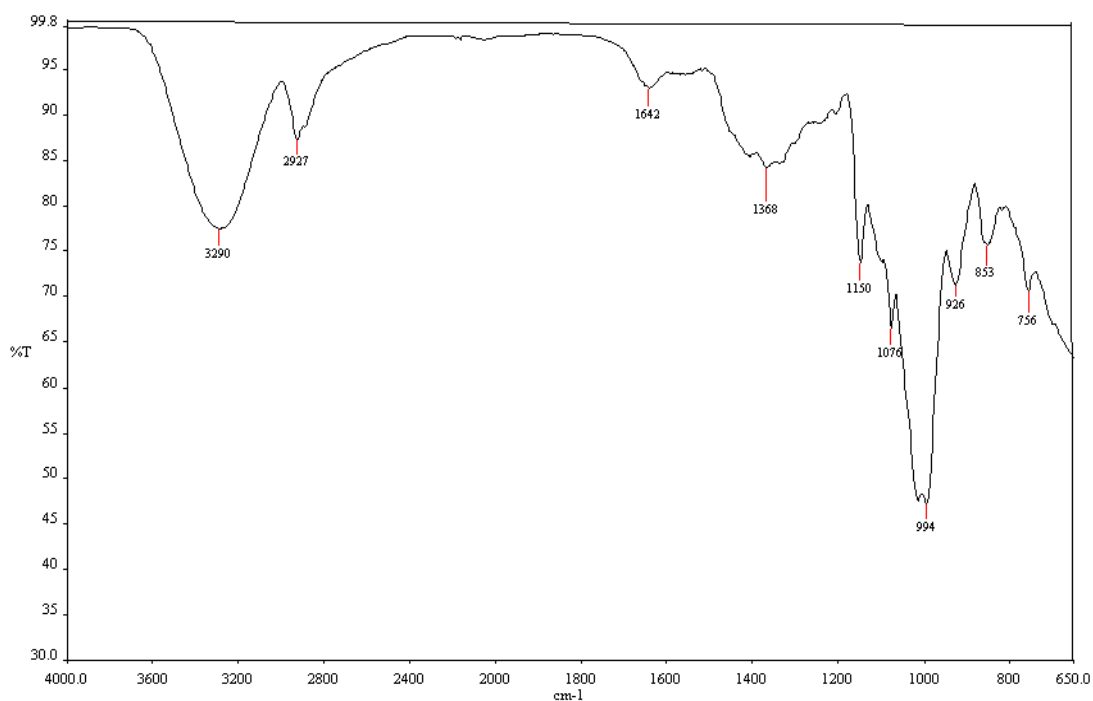


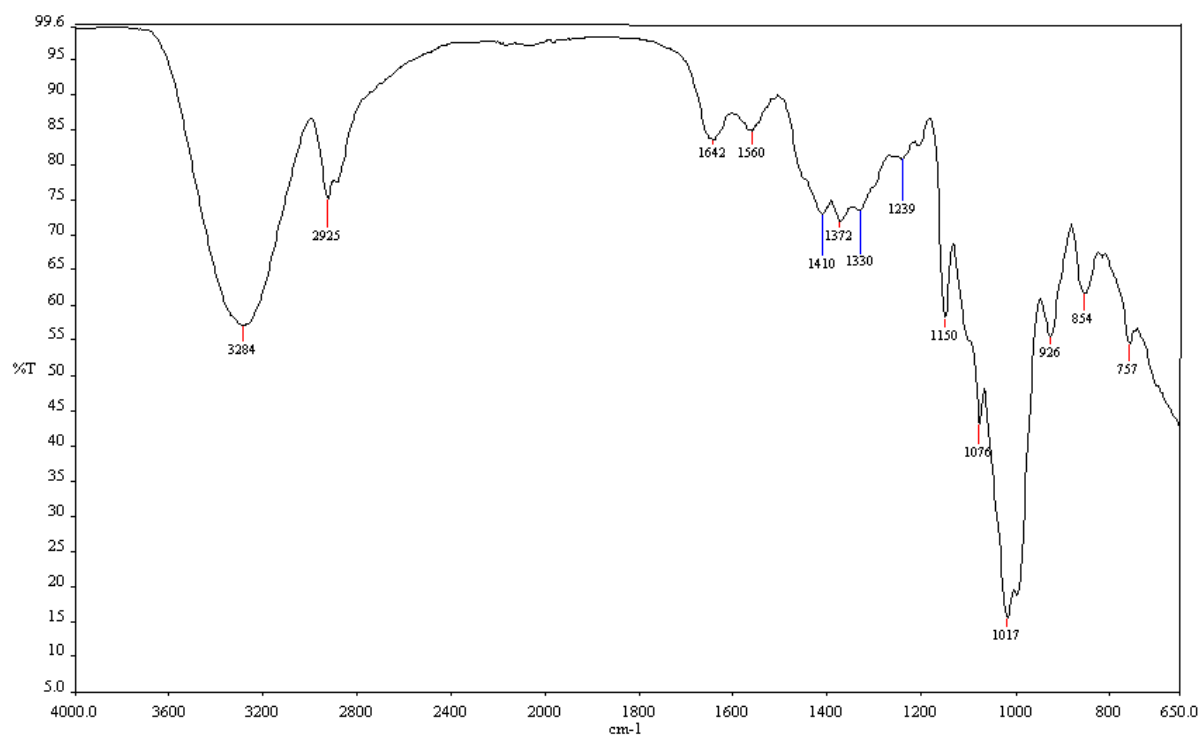
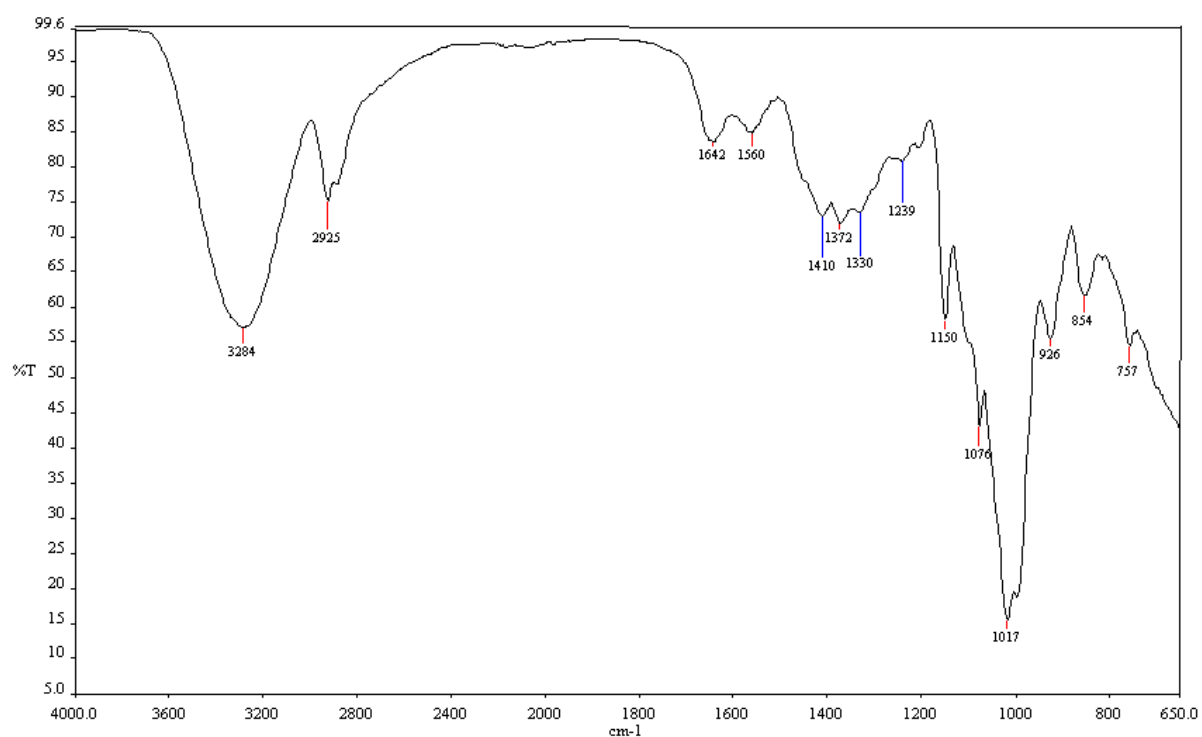
## ANEXO I Termograma da análise de TGA-DTA do filme A15CH03

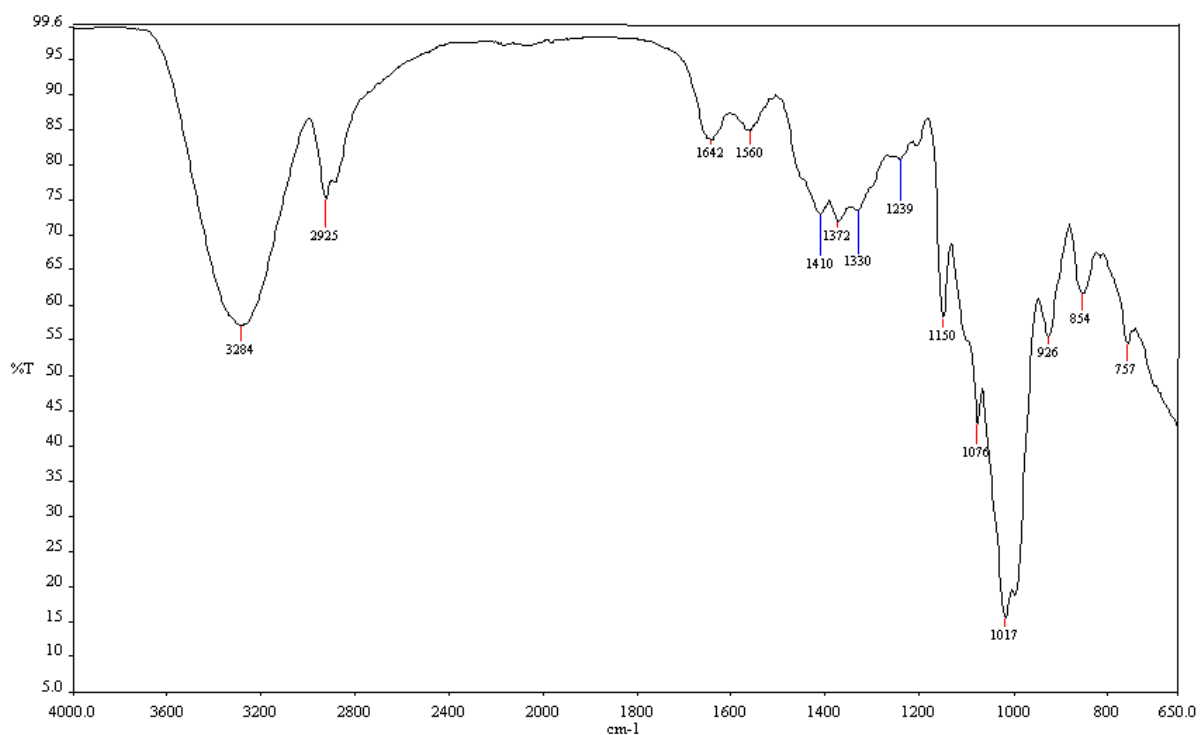
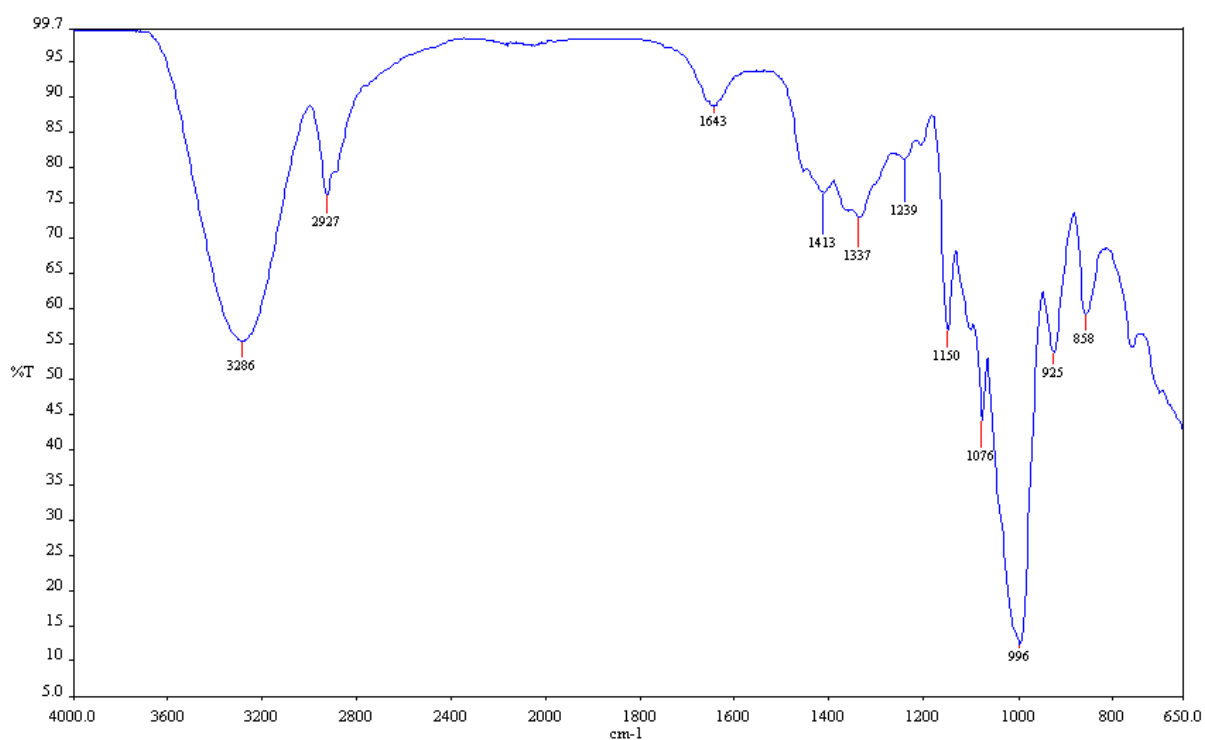


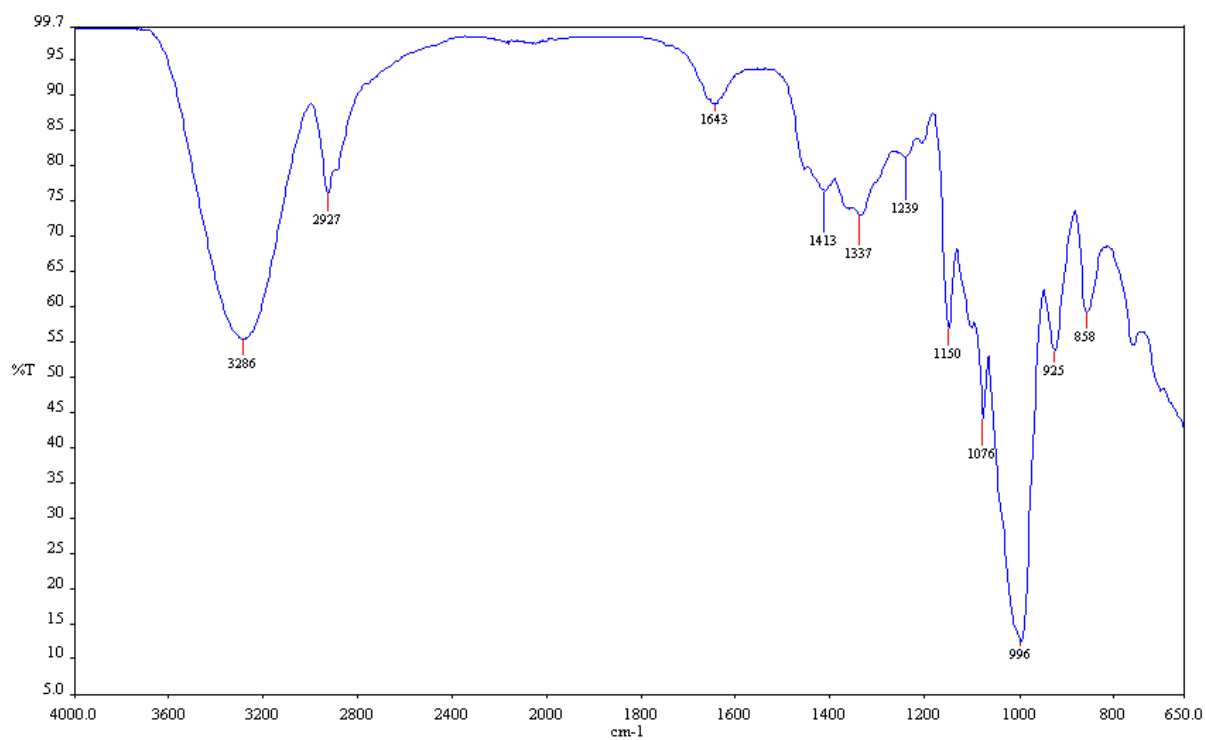
## ANEXO J Resultados das análises colorimétricas (Coordenadas $\text{La}^*\text{b}^*$ )



**ANEXO K** Espectro de infravermelho do filme A1CH01**ANEXO L** Espectro de infravermelho do filme A1CH05

**ANEXO M** Espectro de infravermelho do filme A2CH01**ANEXO N** Espectro de infravermelho do filme A2CH05

**ANEXO O** Espectro de infravermelho do filme A08CH03**ANEXO P** Espectro de infravermelho do filme A22CH06

**ANEXO Q** Espectro de infravermelho do filme A15CH0017**ANEXO R** Espectro de infravermelho do filme A15CH06