

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos



Dissertação

Revestimentos biodegradáveis comestíveis à base de amido de mandioca e xantana reticulados com trimetafosfato de sódio.

Marisa Ferreira Karow

Pelotas, 2017

Marisa Ferreira Karow

Revestimentos biodegradáveis comestíveis à base de amido de mandioca e xantana reticulados com trimetafosfato de sódio.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Angelita da Silveira Moreira

Co-orientadores: Dr^a. Ana Cristina R. Krolow

Prof^a. Dr^a. Claire Tondo Vendrusculo

Prof^a. Dr^a. Cristiane Brauer Zaicovski

Prof^a. Dr^a. Rosane da Silva Rodrigues

Pelotas, 2017

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

K18r Karow, Marisa Ferreira

Revestimentos biodegradáveis comestíveis à base de amido de mandioca e xantana reticulados com trimetafosfato de sódio. / Marisa Ferreira Karow ; Angelita da Silveira Moreira, orientadora. — Pelotas, 2017.

109 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2017.

1. Amido reticulado. 2. Xantana desacetilada. 3. Trimetafosfato de sódio. 4. Biofilme. 5. Cobertura comestível. I. Moreira, Angelita da Silveira, orient. II. Título.

CDD : 664

Marisa Ferreira Karow

Revestimentos biodegradáveis comestíveis à base de amido de mandioca e xantana reticulados com trimetafosfato de sódio

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 09 de junho de 2017.

Banca examinadora:

Prof.^a Dr.^a Angelita da Silveira Moreira (Orientadora). Doutora em Biotecnologia pela Universidade Federal de Pelotas.

Prof.^a Dr.^a Patrícia Diaz de Oliveira. Doutora em Biotecnologia pela Universidade Federal de Pelotas.

Prof.^a Dr.^a Lígia Furlan. Doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof.^a Dr.^a Paula Michele Abentroth Klaic. Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal de Pelotas.

Dedico este trabalho à minha filha Larissa, pelo incentivo, carinho, amizade.

Agradecimentos

A Deus, por todas as graças que me proporcionou e vem me proporcionando.

À minha orientadora, professora Dr.^a Angelita da Silveira Moreira, por todo ensinamento, dedicação, compreensão e principalmente pela amizade.

À minha banca de orientação composta pelas professoras Dr.^a Claire Tondo Vendruscolo, Dr.^a Ana Cristina R. Krolow e Dr.^a Cristiane Brauer Zaicovski e Dr.^a Rosane da Silva Rodrigues, pela amizade, dedicação e ensinamentos recebidos.

Às professoras Dr.^a Patrícia Diaz de Oliveira e Dr.^a Ligia Furlan pelas sugestões, carinho e amizade dedicados a mim ao longo deste trabalho.

À professora Dr.^a Elessandra Zavarezi, pela ajuda, carinho e amizade dedicados a mim ao longo deste trabalho.

Ao professor Dr. Álvaro Renato Guerra Dias, pelas sugestões feitas ao longo deste trabalho.

Ao professor Dr. Moacir Cardoso Elias pelo apoio e incentivo.

Ao professor Dr. Wladimir Padilha pelo carinho e atenção.

Ao professor Dr. Fábio Classen pelo carinho e atenção.

À Dr.^a Shanise Hallal, pela ajuda, sugestões e amizade dedicada ao longo deste trabalho.

Às Doutorandas Caroline Tuchtenhagen Rockembach e Jaqueline Pozzada pela ajuda e amizade dedicada ao longo deste trabalho.

À Universidade Federal de Pelotas e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia pela oportunidade de realizar o curso de pós-graduação.

Ao Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDTeC), pelo acolhimento.

Aos amigos do Laboratório de Biopolímeros, Andiará, Karine, Mariane, Julia, Vanessa, Vitoria, e aqueles que fizeram parte, como os alunos de iniciação científica.

Aos amigos e colegas dos Laboratórios de Frutas e Hortaliças, Graciele Microbiologia do programa pelo carinho. E aos professores pelos ensinamentos e experiência compartilhada.

Aos meus amigos do IFSUL Pelotas-Campus CAVG, Alice, Elisa, Jose Firmino, Letícia, Lorena, Marcelo, Marcia, Miguel, Miriam, Moema, Valmor, Valnei, Vanessa, Ricardo e Roberta pela ajuda, compreensão, carinho e amizade.

À minha família, pela força, incentivo, dedicação e por estar sempre presente, em todos os momentos da minha vida, meus pais Auro Mendes Ferreira e Derli Gonçalves Ferreira, meu marido Osvaldo Unguer Karow e principalmente À minha filha Larissa Ferreira Karow que muitas vezes foi meu porto seguro, meu muito obrigado.

A todos aqueles que direta ou indiretamente participaram da elaboração deste projeto.

Obrigada.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para
que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas,
graças a Deus, não sou o que era antes”.*
(MARTHIN LUTHER KING)

Resumo

KAROW, Marisa Ferreira. Revestimentos biodegradáveis comestíveis à base de amido de mandioca e xantana reticulados com trimetafosfato de sódio. 2017. 109.f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O desenvolvimento e utilização de filmes e revestimentos biodegradáveis à base de amido vêm crescendo, por se tratar de uma matéria-prima de grande disponibilidade, de baixo custo, por não gerar resíduos para o meio ambiente e ser comestível. Os Filmes de amido nativo apresentam boa propriedade de barreira ao oxigênio e a óleos, mas são higroscópicos e bastante permeáveis ao vapor de água, além de apresentarem baixo desempenho. Essas propriedades podem ser melhoradas e reforçadas pela realização de modificações específicas. Nesse contexto, o objetivo do trabalho foi reticular com trimetafosfato de sódio (STMP) em presença do alcalinizante sulfato de sódio (SS) em diferentes concentrações, e avaliar os efeitos das reticulações do amido de mandioca e de associações de amido de mandioca/xantana desacetilada sobre as propriedades mecânicas, de solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, cor, característica microscópica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades térmicas (DSC), e espectroscopia no Infravermelho (IV) e reológicas de revestimentos comestíveis. Inicialmente, utilizando-se delineamento fatorial 2^3 , estudou-se a concentração do STMP (5,0; 12,5 e 20%) (m/v), e do alcalinizante sulfato de sódio (SS) (3,0; 9,0 e 15%) (m/v) e amido (5,0; 7,5 e 10%) (m/v), com tempo de reação de 120 min. Selecionou-se como melhor condição, a combinação dos menores valores (5% de STMP, 3,0% de SS e 5% de amido), por resultar em filme com excelente aparência macroscópica, com baixa PVA e valores intermediários de solubilidade, espessura, resistência a tração e alongação, com coloração clara e o menor valor de opacidade. Posteriormente, utilizando Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 e as concentrações dos agentes químicos e do amido selecionados anteriormente, estudou-se a reticulação entre o amido de mandioca nativo e xantana desacetilada. Substituiu-se parte da concentração inicial do amido de mandioca (5%) por xantana (0,3; 0,5; 1,0; 1,5 e 1,7%) (m/v); os tempos de reação foram de 37; 52; 90; 127 e 142 min. Os filmes foram preparados pelo método 'casting'. No Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 , o tratamento T1(0,5% xantana desacetilada; 4,5% de amido de mandioca nativo; 5% de STMF e 3% de SS) foi selecionado como o melhor revestimento, pois resultou em um filme com baixa solubilidade e PVA e uma espessura fina.

Palavras-Chave: amido reticulado; xantana desacetilada; trimetafosfato de sódio; biofilme; cobertura comestível.

Abstract

Karow, Marisa Ferreira. Biodegradable edible coatings based on cross-linked cassava starch and xanthan. 2017. 109f. Dissertation (Master's Degree) - Graduate Program in Agroindustrial Science and Technology. Federal University of Pelotas, Pelotas.

The development and use of biodegradable films and coatings based on starch have been growing because it is a highly available, low-cost raw material that does not generate waste for the environment and is edible. Native starch films have good barrier properties against oxygen and oils but are hygroscopic and very permeable to water vapor, in addition to presenting poor performance. These properties can be improved and enhanced by specific modifications. In this context, the objective of the work was to crosslink starch with sodium trimetaphosphate (STMP) and the alkalizing agent sodium sulfate (SS) under different conditions and to evaluate the effects of the crosslinking of cassava starch and a cassava starch/deacetylated xanthan mixture on the physicochemical properties, mechanical properties, solubility, PWV (permeability of water vapor), color, SEM and rheology of edible coatings. Initially, using a, the con 2^3 factorial design concentration of the crosslinking agent (STMP) (5.0, 12.5 and 20%) and the alkalizing agent sodium sulfate (SS) (3.0, 9.0 and 15%) and starch (5.0, 7.5 and 10%) w/v was studied, with a reaction time of 120 min. The combination of the lowest values (5% STMP, 3.0% SS and 5% starch) was selected as the best condition. Subsequently, using a complete Central Composite Rotatable Design (CCRD) 2^2 and the concentrations of chemical agents and starch previously selected, the crosslinking between native cassava starch and deacetylated xanthan was studied. Part of the concentration of cassava starch (5%) was replaced with xanthan (0.3, 0.5, 1.0, 1.5 and 1.7%), and the reaction times were 37, 52, 90, 127, and 142 min. The films for all the experiments were prepared by the casting method. The treatment that presented the best result in 2^3 factorial design was T1 (5% starch, 5% STMP and 3% SS), to be applied in the CCRD 2^2 as the best condition. In the CCRD 2^2 , the T1 treatment (0.5% deacetylated xanthan, 4.5% native starch, 5% STMF and 3% SS) was selected as the best coating because it had low solubility and PWV and a low thickness.

Keywords: modified starch; modified xanthan; sodium trimetaphosphate; biofilm; edible coating.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura da amilose e respectiva conformação helicoidal (A) e da amilopectina e seu formato de ramificações (B).....	24
Figura 2 - Representação esquemática dos diferentes níveis da estrutura de um grânulo de amido.....	24
Figura 3 - Amido de mandioca em pó (a); Representação esquemática do grânulo de amido (b).	25
Figura 4 - Representação das ligações cruzadas no grânulo de amido (A) e localização das ligações no amido gelificado (B)	27
Figura 5 - Unidade de repetição pentassacarídica da goma xantana.....	29

Lista de Figuras

Capítulo 1

- Figura 1** - Micrografia eletrônica de varredura, com aumento de 1500 vezes, do amido de mandioca nativo e reticulados. Amido de mandioca nativo (A); Tratamento 1 (B); tratamento 4 (C); tratamento 6 (D).42
- Figura 2** - Espectro de IV do STMP (A), amido de mandioca nativo e dos tratamentos, T1 (A 5%; STMP 5,0%; SS 3,0%), e T2 (A 10%; STMP 5,0%; SS 3,0%), (B).43
- Figura 3** - Curvas de viscosidade (mPas) versus taxa de deformação (s⁻¹), a 25°C, de soluções aquosas a 3% (m/v) de amidos de mandioca nativo e reticulados, com diferentes concentrações do reticulante trimetafosfato de sódio e do alcalizante sulfato de sódio.45
- Figura 4** - Filmes obtidos a partir de solução filmogênica contendo 3% (m/m) dos amidos de mandioca nativo (A) e reticulados com diferentes concentrações dos agentes reticulante e alcalinizante (B – T1; C – T2), respectivamente, e 30% (m/m) de glicerol48
- Figura 5** - Micrografia Eletrônica de Varredura de Filmes, com aumento de 500 vezes, elaborados com amido de mandioca reticulados com diferentes concentrações dos agentes reticulante e alcalinizante: T1(A) e T4(B).49

Lista de Figuras Capítulo 2

- Figura 1** - Micrografia Eletrônica de Varredura aumento de 1500x, dos polissacarídeos puros e das associações reticuladas de amido mandioca nativo/xantana desacetilada. Amido de mandioca nativo (A); xantana natural(B); xantana desacetilada(C); T1 (amido 4,5/xantana).....76
- Figura 2** - Espectro de IV da xantana natural, xantana desacetilada (A); do STMP (B); do amido de mandioca nativo e dos tratamentos, T1 (amido 4,5/xantana 0,5; t 52 min) e T4 (amido 3,5/ xantana 1,5; t 127 min) (C); segundo o Delineamento Composto Central Rotacional.....77
- Figura 3** - Solução filmogênica do amido de mandioca nativo, xantana natural e desacetilada e das associações reticulados de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada a 3%.79
- Figura 4** - Filmes obtidos por casting a partir de solução filmogênica contendo 3% (m/m) de amido nativo, amido reticulado e da mistura reticulada de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada e 30% de glicerol. FC amido nativo F1(T1 e T4) amido reticulado (B,C); F1 (T1,T4,T6) associação reticulada de ar de mandioca nativo/xantana desacetilada (D,E,F).82
- Figura 5** - Micrografia de filmes, com aumento de 500 vezes, elaborados com a associação de amido mandioca nativo/xantana desacetilada dos tratamentos 1 (A) e 4 (B).82
- Figura 6** - Superfícies de resposta e de contorno, em função da porcentagem de amido e xantana e tempo, referentes à análise de PVA.86
- Figura 7** - Superfícies de resposta e de contorno, em função da porcentagem de amido e xantana e tempo, referentes à análise de espessura87
- Figura 8** - Superfícies de resposta e de contorno, em função da porcentagem de amido e xantana e tempo, referentes à análise de alongação.88

Lista de Tabelas

Capítulo 1

Tabela 1 - Delineamento fatorial 2^3 para reticulação do amido de mandioca	35
Tabela 2 - Determinação do teor de fósforo, grau substituição (GS) e umidade ...	41
Tabela 3 - Parâmetros do modelo reológico de Ostwald-de-Waele obtidos das curvas de viscosidade (mPas) versus taxa de deformação (s^{-1}), a 25 °C, de soluções aquosas a 3% (m/v) de amidos de mandioca nativo e submetidos à reticulação com diferentes concentrações do	46
Tabela 4 - Temperatura inicial (T_o), temperatura de pico (T_p), temperatura final (T_c), diferença de temperaturas (T_c-T_o) e entalpia (ΔH) de fusão dos amidos de mandioca nativo e reticulados.	47
Tabela 5 - Permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em água dos filmes obtidos a partir de solução filmogênica contendo 3% (m/v) dos amidos de mandioca nativo e reticulados com diferentes concentrações dos agentes reticulante e alcalinizante e 30% (m/m) de glicerol.....	50
Tabela 6 - Espessura (mm), resistência à tração (MPa) e alongação (%) dos filmes de amido de mandioca reticulados com diferentes concentrações dos agentes reticulante e alcalinizante.	53
Tabela 7 - Parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*) e opacidade dos filmes compostos de amido de mandioca reticulados com diferentes concentrações dos agentes reticulante e alcalinizante.	55

Lista de Tabelas

Capítulo 2

- Tabela 1** - Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR 2²) para reticulação da associação de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada.68
- Tabela 2** - Teores de acetil e piruvato da xantana natural e proveniente da modificação da xantana73
- Tabela 3** - Valores de fósforo, grau de substituição (GS), umidade do amido de mandioca nativo, xantana natural, desacetilada e das associações reticuladas de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada.74
- Tabela 4** - Efeitos dos tratamentos aplicados na mistura de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada sobre os parâmetros do modelo reológico de Ostwald-de-Waele.80
- Tabela 5** - Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da xantana desacetilada, amido nativo e de alguns tratamentos reticulados.81
- Tabela 6** - Matriz do planejamento experimental DCCR 2², com níveis codificados e reais, e valores das variáveis respostas obtidas para os filmes.84

Sumário

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 HIPÓTESE	20
1.2 OBJETIVO GERAL	20
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1 REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS	21
2.2 AMIDO	23
2.2.1 AMIDO DE MANDIOCA	25
2.2.2 AMIDO MODIFICADO	26
2.2.3 RETICULAÇÃO (CROSS-LINKING).....	26
2.2.4 AGENTES RETICULANTES	27
2.3 XANTANA	28
2.3.1 DESACETILAÇÃO.....	29
2.3.2 RETICULAÇÃO	30
3 CAPÍTULO 1 - EFEITO DO RETICULANTE TRIMETAFOSFATO DE SÓDIO E DO ALCALINIZANTE SULFATO DE SÓDIO SOBRE AS PROPRIEDADES DO AMIDO DE MANDIOCA RETICULADO E SEUS FILMES	31
3.1 INTRODUÇÃO	32
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	34
3.2.1 MATERIAL	34
3.2.2 MÉTODOS.....	34
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO NATIVO E RETICULADO.....	35
3.3.1 UMIDADE.....	35
3.3.2 DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO	35
3.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	36
3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV).....	36
3.3.5 ANÁLISES REOMÉTRICAS	36
3.3.6 PROPRIEDADES TÉRMICAS (DSC)	36
3.4 ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	37
3.4.1 AVALIAÇÃO MACROSCÓPICA.....	37
3.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	38

3.4.3 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA)	38
3.4.4 SOLUBILIDADE EM ÁGUA	38
3.4.5 ESPESSURA.....	38
3.4.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS	39
3.4.7 COR E OPACIDADE.....	39
3.5 ESTATÍSTICA	39
3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
3.6.1 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E RETICULADOS.....	40
3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	48
3.7.1 PROPRIEDADES MACROSCÓPICAS	48
3.7.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	49
3.7.3 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA) E SOLUBILIDADE EM ÁGUA	
3.7.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS	
3.7.5 COR E OPACIDADE	54
3.8 CONCLUSÕES	56
REFERENCIAS.....	57
4 CAPÍTULO – 2 EFEITO DA RETICULAÇÃO DE AMIDO DE MANDIOCA/XANTANA DESACETILADA COM TRIMETAFOSFATO DE SÓDIO EM PRESENÇA DO ALCALINIZANTE SULFATO DE SÓDIO SOBRE AS PROPRIEDADES FILMOGÊNICAS E REOLÓGICAS.	64
4.1 INTRODUÇÃO	65
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	66
4.2.1 MATERIAL	66
4.2.2 MÉTODOS.....	67
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO MANDIOCA NATIVO, DA XANTANA NATURAL E DAS ASSOCIAÇÕES RETICULADAS DE AMIDO DE MANDIOCA NATIVO/XANTANA DESACETILADA	69
4.3.1 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE.....	69
4.3.2 DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO	69
4.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	69
4.3.4 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO (IV)	69
4.3.5 ANÁLISES REOMÉTRICAS	70
4.3.6 PROPRIEDADES TÉRMICAS (DSC)	70
4.4 ELABORAÇÃO DOS FILMES.....	71
4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	71

4.5 ESTATÍSTICA	73
4.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.6.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA XANTANA NATURAL E DESACETILADA.....	73
4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	81
4.7.1 PROPRIEDADES MACROSCÓPICAS	81
4.7.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	82
4.7.3 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS	83
4.8 CONCLUSÕES	88
AGRADECIMENTOS	90
REFERÊNCIAS.....	91
CONCLUSÃO GERAL	96
REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

O frio e boas práticas de armazenamento são aplicados a frutas e hortaliças como forma de conservação. No entanto, sabe-se que o frio é uma tecnologia cara e não se aplica a todos os produtos. Mas a biotecnologia vem ganhando destaque no desenvolvimento de revestimentos comestíveis que, quando aplicados, elevam o tempo de conservação favorecendo sua comercialização (ASSIS; BRITTO; FORATO, 2009; BORGES et al., 2013). Com a finalidade de reduzir a perda de massa, a atividade respiratória dos frutos e o contato com o meio externo, preservando e prolongando suas características fisiológicas originais (VEGA et al., 2013).

Os filmes à base de polissacarídeos vêm destacando-se como um grande potencial de aplicação como revestimentos comestíveis e protetores para frutas e legumes pós-colheita, *in natura* ou minimamente processados, com a finalidade de conservação e prolongamento da vida útil (BORGES et al., 2013).

Devido ao seu baixo custo, alta disponibilidade e boa propriedade de formação de géis, o amido de mandioca, tem sido a substância mais empregada na produção de filmes e revestimentos comestíveis. Associações amidos/hidrocolóides também têm sido estudadas com o objetivo de desenvolver novas formulações com o intuito de melhorar as características dos filmes (MATTA, 2011).

A xantana é um heteropolissacarídeo produzido por bactérias do gênero *Xanthomonas* muito utilizado como aditivo na indústria de alimentos. Não altera o aroma e sabor dos alimentos, é atóxica e inerte, podendo ser consumida por diabéticos, além de apresentar um teor de calorias reduzido por não ser absorvida durante a digestão (MORAES et al., 2007; VARGAS et al., 2008).

Os revestimentos são aplicados diretamente sobre o produto, formando uma fina camada superficial protetora. Em frutas *in natura* são usadas como barreira semipermeável, com a finalidade de reduzir a taxa de respiração, retardar a perda de umidade e variação de cor, melhorar a textura e manter a integridade mecânica, ajudando a reter aromas e inibindo o crescimento de micro-organismos (GERALDINE; SOARES, 2007). Devido aos problemas relacionados à permeabilidade aos gases e ao vapor d'água existe pouca disponibilidade de revestimentos para fruta. Assim, o desenvolvimento de filmes e revestimentos comestíveis, com permeabilidade seletiva que favoreça o controle de mudanças

respiratórias e aumento do período de conservação de produtos *in natura* e minimamente processados ainda constitui um desafio (CHITARRA; CHITARRA, 2005; VEGA et al., 2013).

O amido é muito estudado, devido sua total biodegradabilidade, baixo custo e ampla disponibilidade (ZHONG; SONG, 2011). Mas, em sua forma nativa tem seu uso restrito na indústria devido a algumas propriedades indesejáveis, como: insolubilidade em água fria, instabilidade frente a ciclos de congelamento e descongelamento, alterações na viscosidade quando submetido ao cisalhamento mecânico e condições ácidas, baixa claridade de pasta e alta tendência à retrogradação. Sendo assim, amido pode ser submetido a processos de modificações a fim de melhorar suas propriedades. A estrutura química do amido pode ser alterada por métodos físicos, químicos, enzimáticos ou pela combinação desses, com a formação de produtos com propriedades diferentes do amido nativo (SINGH; MCCARTHY; KAUR, 2007; ZAVAREZE; DIAS, 2011). A modificação química promove alterações nas cadeias do amido sendo utilizada principalmente para melhorar as suas características de gelatinização e de cozimento e evitar a retrogradação.

Estes podem ser modificados por meio de reações de hidrólise ácida, oxidação, eterificação, esterificação e reticulação. Essas modificações tendem a modificar as propriedades como resistência às condições de processamento severas ou de armazenamento a baixas temperaturas. A reticulação melhora a textura, resistência às altas temperaturas e reduz a permeabilidade aos vapores de água (ZAVAREZE; DIAS, 2011). Além desses efeitos, produzem mudanças consideráveis na gelatinização e intumescimento dos grânulos de amido (LEE; LEE, 2010).

A reticulação da xantana pruni desacetiladas também já foi eficientemente realizada utilizando glutaraldeído como agente reticulante, obtendo-se aumento na capacidade de enxarcamento e redução na solubilidade de seus filmes (KLAIC, 2016).

Com base no exposto, objetivou-se, neste trabalho, verificar a eficiência de novos revestimentos comestíveis à base de amido de mandioca reticulado e de associações reticuladas de amido mandioca nativo/xantana desacetilada.

1.1 Hipótese

A reticulação com trimetafosfato de sódio e sulfato de sódio, do amido de mandioca nativo e de associação de amido de mandioca/xantana desacetilada irá melhorar suas propriedades filmogênicas e de retenção dos vapores de água para serem utilizados em revestimentos comestíveis.

1.2 Objetivo Geral

Reticular com trimetafosfato de sódio (STMP) em presença do alcalinizante sulfato de sódio (SS) em diferentes concentrações, e avaliar os efeitos das reticulações do amido de mandioca e de associações de amido de mandioca/xantana desacetilada sobre as propriedades mecânicas, de solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, cor, microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades térmicas (DSC), e espectroscopia no Infravermelho (IV) e reológicas de revestimentos comestíveis.

1.3 Objetivos Específicos

- a) Desacetilar xantana comercial.
- b) Utilizar delineamento experimental para avaliar as melhores condições de reticulação do amido de mandioca e das associações de amido mandioca nativo/xantana desacetilada.
- c) Utilizar o delineamento experimental para avaliar as melhores combinações dos polímeros.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Revestimentos Comestíveis

A busca por novas embalagens e revestimentos comestíveis para alimentos, vem crescendo, em função da necessidade de aumentar a vida útil dos alimentos e estão associadas à capacidade de melhorar a qualidade dos alimentos, além de reduzir resíduos de embalagens convencionais gerados no ambiente (MEDEIROS et al., 2012; VASCONCELOS, 2011).

Há uma crescente busca por materiais obtidos de fontes renováveis, que possam ser empregados na produção de embalagens (VASCONCELOS, 2011). As gomas são uma das alternativas, visto que são carboidratos complexos e podem facilmente ser extraídas de algas marinhas, exudatos e mucilagens de plantas ou produzidas por biotecnologia através da fermentação de microrganismos. E devido as suas propriedades espessantes e gelificantes, são amplamente utilizadas na indústria alimentícia pelas suas propriedades (ZÓIA, 2011).

Os revestimentos comestíveis são aplicados ao alimento, desempenhando importante papel na sua conservação. Estes devem possuir boa aderência a fim de evitar sua remoção no manuseio e não podem promover alterações no gosto ou no odor original (ASSIS; BRITTO; FORATO, 2009).

A aplicação de revestimento pode ser feita por imersão rápida da fruta em solução filmogênica ou por aspersão (VASCONCELOS, 2011; JUNIOR et al., 2010; ANDRADE; SKURTYS; OSORIO, 2012). Essas embalagens têm como finalidade prolongar a vida de prateleira dos alimentos, protegendo contra micro-organismos que causam a degradação dos produtos (VASCONCELOS, 2011).

O amido é uma das matérias-primas mais baratas e abundantes, principalmente para o uso na alimentação. Contudo, os filmes à base de amidos ainda possuem baixa aplicabilidade quando produzidos exclusivamente com amidos e plastificantes, formando materiais quebradiços e higroscópicos; assim, com o objetivo de melhorar ou adaptar essas propriedades, o amido pode ser submetido a processos de modificações. A estrutura química do amido pode ser alterada por métodos físicos, químicos, enzimáticos ou pela combinação desses, com a formação de produtos com propriedades diferentes do amido nativo (SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007; ZAVAREZE; DIAS, 2011).

Diversos estudos com filmes e revestimentos comestíveis, compostos à base de amidos nativos e modificados quimicamente, associados ou não com outros polímeros, têm evidenciado efeitos protetores em frutas e hortaliças. Como exemplos, filmes de amido de mandioca em concentrações de 1 a 5% (m/v), aplicados em morangos, reduziram a perda de massa, aumentando em até cinco vezes o tempo de vida útil pós-colheita (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008). Em goiabas *Psidium guajava*, VILA et al. (2007) avaliaram o uso de revestimento de amido de mandioca na manutenção da qualidade pós-colheita, com frutas inteiras sendo imersas em soluções com concentrações de 2%, 3% e 4%. Os filmes formados com as concentrações de 3% e 4% mostraram-se efetivos em retardar o amadurecimento de goiabas proporcionando maior teor de açúcar não-redutor, de vitamina C e menores teores de açúcares totais, açúcares redutores, pectina solúvel, percentual de solubilização e também menor atividade das enzimas pectinametilesterase e poligalacturonase.

Revestimentos de diferentes fontes amiláceas associadas com gelatina também reduziram a perda de massa em 5% em uvas (FAKHOURI et al., 2007). Revestimentos constituídos de 2% (m/v) de amido de mandioca e 4% (m/v) de amido de milho, quando aplicados em manga *Tommy Atkins*, armazenadas sob refrigeração, reduziram a perda de massa em 6,6% e mantiveram a firmeza de polpa e melhoraram o aspecto visual, prolongando a vida útil do fruto (SANTOS, 2011). Alguns pesquisadores utilizaram a goma xantana em revestimento comestível com o propósito de aumentar a vida de prateleira de frutos, como mamão (CORTEZ-VEGA, 2013); maçã (FREITAS, 2010); pêssego (PIZATO, 2011) e morango (LEITE, 2012). Essas pesquisas mostraram que a eficiência da goma xantana como revestimento foi dependente da fruta e dos aditivos utilizados em combinação.

2.2 Amido

O amido é um polissacarídeo sintetizado a partir de unidades de glicose produzidas nas folhas e armazenado nos amiloplastos, organelas presentes em tubérculos, caules, raízes e grãos (SMITH, 2001). A conformação estrutural do amido permite o empacotamento das moléculas de glicose em estruturas microscópicas muito densas, insolúveis, e fisiologicamente inertes, os grânulos, que se acumulam em organelas denominadas amiloplastos, constituem a principal forma de reserva de carbono e energia em plantas superiores (HANNAH; JAMES, 2008).

O amido encontra-se amplamente distribuído em todas as espécies vegetais, sendo abundante em grãos de cereais (40% a 90% de peso seco), leguminosas (30% a 50% do peso seco), tubérculos (65% a 85% do peso seco) e frutas imaturas ou verdes (40% a 70% do peso seco) (LAJOLO; MENEZES, 2006). É amplamente utilizado na indústria de alimentos, têxtil e papeleira, sendo o de milho, o de trigo, o de batata e o de mandioca, os mais usados. Em água fria, o amido é insolúvel, mas em água quente entumece. O amido é constituído basicamente de duas frações, amilose e amilopectina. Estes dois componentes diferem entre si quanto à massa molar, grau de polimerização e disposição no interior do grânulo (TESTER; KARKALAS; QI, 2004). Durante o cozimento, 15 a 25% do amido é solubilizado em solução coloidal, sendo a parte solúvel do amido a amilose. Na maioria dos cereais, o amido é composto por aproximadamente 18 a 33% de amilose e de 72 a 82% de amilopectina. A amilose é uma molécula linear constituída por unidades de glicose que são ligadas através de ligações α -1,4, mas, algumas moléculas apresentam certo número de ramificações com ligações α -1,6. Já a amilopectina é uma molécula altamente ramificada, também formada por unidades de glicose ligadas entre si por ligações α -1,4, mas possui, aproximadamente, 5 a 6% de ligações α -1,6 nos pontos de ramificação (BULÉON et al., 1988). Na Figura 1 vê-se a estrutura da amilose e respectiva conformação helicoidal (A) e da amilopectina e seu formato de ramificações (B).

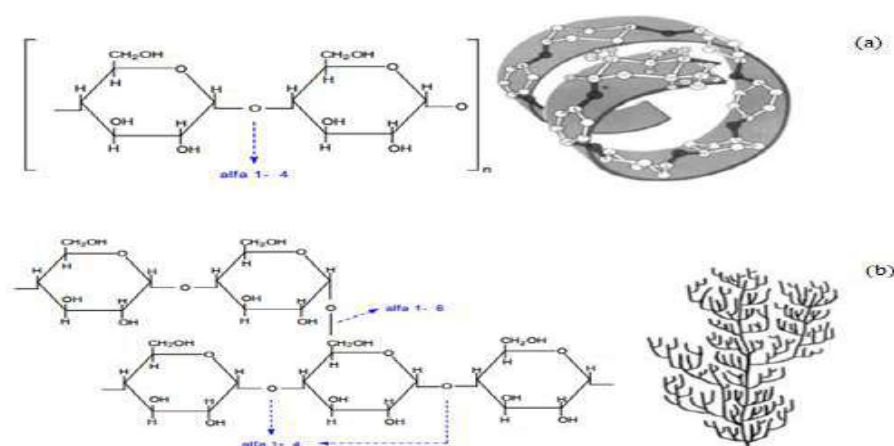


Figura 1 - Estrutura da amilose e respectiva conformação helicoidal (A) e da amilopectina e seu formato de ramificações (B)

Fonte: HORN, 2012.

Os grânulos de amido apresentam tamanhos variados (1-100 μm). A maioria dos grânulos é composta de regiões cristalinas e amorfas, dispostas alternadamente, que apresentam uma espessura entre 120–400 nm, e são conhecidas como anéis de crescimento (PÉREZ; BERTOFT, 2010; VAMADEVAN, BERTOFT; SEETHANAMAN, 2013). A Figura 2 ilustra a representação esquemática dos diferentes níveis da estrutura de um grânulo de amido.

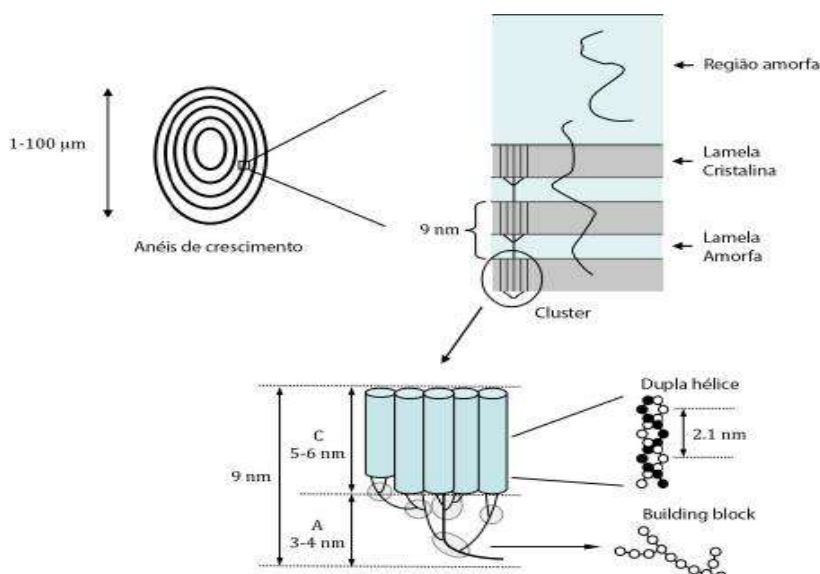


Figura 2 - Representação esquemática dos diferentes níveis da estrutura de um grânulo de amido

Fonte: VAMADEVAN; BERTOFT; SEETHANAMAN, 2013.

2.2.1 Amido de mandioca

O amido de mandioca é extraído da planta *Manihot esculenta* Crantz também conhecido como fécula ou polvilho doce. O amido de mandioca comum possui normalmente em sua composição 17% a 20% de amilose, 82% de amilopectina, 0,1% de proteínas, 0,1% de lipídios, 0,2% de cinzas e 0,02% de fósforo (ABAM 2016), sendo um pó fino, branco (Figura 3), sem cheiro ou sabor, que produz ligeira crepitação quando comprimido entre os dedos.

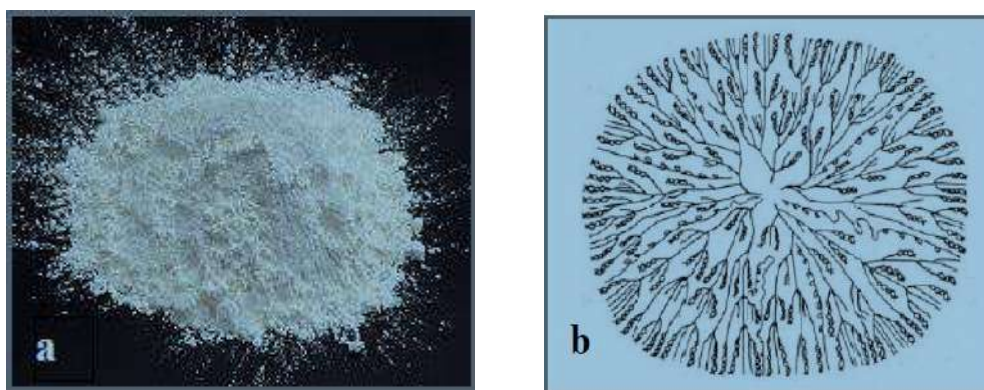


Figura 3 - Amido de mandioca em pó (a); Representação esquemática do grânulo de amido (b).
Fonte: FENIMAN, 2004.

É extraído da raiz da mandioca devidamente limpa, descascada, triturada, desintegrada, purificada, peneirada, centrifugada, seguido de concentrada e secagem da fase aquosa extraída. É extremamente versátil e alcança eficiência incomparável em todas as suas aplicações (CEREDA; VILPOUX; PAKAHASHI, 2003). Apresenta formato truncado ou ovalado, com tamanho que varia de 7 a 14 μm (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2006), se sobressai, devido à alta disponibilidade, baixo custo, capacidade de formação de soluções com elevada viscosidade, mesmo em baixas concentrações e seus filmes são resistentes e transparentes, que constituem eficiente barreira a gases, como CO_2 e O_2 (CEREDA, 2001; HENRIQUE; CEREDA, 1999).

2.2.2 Amido modificado

Apesar dos benefícios do amido, a utilização do produto nativo não atende plenamente às propriedades requeridas pelos revestimentos e filmes protetores para alimentos, em função do baixo desempenho mecânico e a fraca barreira à umidade dos filmes formados (CEREDA, 2001). Essas propriedades podem ser melhoradas, por meio de melhoramento genético e modificação por métodos químicos, enzimáticos e físicos, isolados ou combinados (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004; ZAVAREZE; DIAS, 2011); e pela associação com outros polissacarídeos e aditivos considerados seguros para alimentos (FDA, 2007). Os resultados são dependentes dos tratamentos aplicados e da origem botânica do amido empregado no processo (ABBAS; KHALIL; HUSSIN, 2010).

Os principais motivos para a modificação do amido é alterar as características de cocção, aumentar a estabilidade ao processo de congelamento e descongelamento, a capacidade de retrogradação, o poder gelificante e melhorar a propriedade de formação de filmes (SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007; ZAVAREZE; DIAS, 2011).

2.2.3 Reticulação (Cross-linking)

As modificações químicas envolvem a adição de grupos funcionais no amido por reações como eterificação, esterificação, reticulação, enxertia ou decomposição. Um dos métodos químicos mais acessíveis é a reticulação (SOARES et al., 2013). A reticulação de polímeros é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas, ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar (BEJENARIU et al., 2009).

A reação inicia quando ligação OH é quebrada, e a presença de reagentes alcalinos facilita a reação de reticulação (NaOH, KOH, Na₂SO₄) (KUNIAK; MARCHESSAULT, 1972). A ligação cruzada pode acontecer entre hidroxilas da mesma molécula de amido, entre hidroxilas de duas ou mais moléculas, ou ainda entre hidroxilas de diferentes polissacarídeos (ROSENTHAL; ESPINDOLA, 1982). A Figura 4 representa as ligações cruzadas formadas no grânulo de amido e na suspensão do amido gelificado (CEREDA; VILPOUX; PAKAHASHI, 2003).

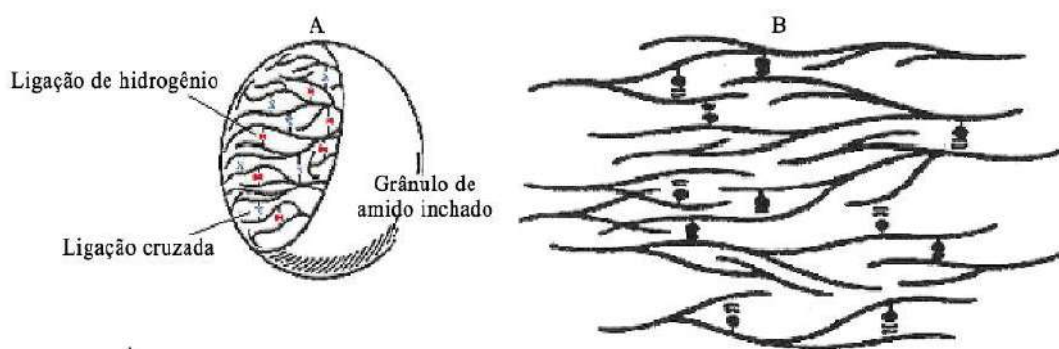


Figura 4 - Representação das ligações cruzadas no grânulo de amido (A) e localização das ligações no amido gelificado (B)

Fonte: CEREDA; VILPOUX; PAKAHASHI, 2003.

Os amidos modificados são utilizados por apresentarem vantagens tecnológicas comparadas aos amidos nativos. Swinkels (1996) relata que amidos reticulados são um dos mais importantes tipos de amidos modificados, resultando da ação de reagentes bi ou polifuncionais, capazes de reagir com mais de um grupo hidroxila, formando ligações cruzadas. Essa modificação é mais importante para os amidos com alto teor de amilopectina (féculas ou amidos cerosos), porque os géis são mais frágeis sob aquecimento e agitação, portanto mais beneficiados pelo fortalecimento. Os amidos reticulados apresentam alta resistência à ação mecânica e enzimática, ao pH e variações de temperatura (JOBILING, 2004; KIM; LEE, 2002).

2.2.4 Agentes Reticulantes

São moléculas de massa molar bem menor, quando comparado à massa molar com duas ligações cruzada consecutivas, normalmente apresentando, no mínimo, dois grupos funcionais reativos que permitam a formação de ponte entre cadeias poliméricas (COSTA JUNIOR; MANSUR, 2008).

O trimetafosfato de sódio (STMP), é relatado na literatura como agente reticulante eficaz e seguro para amidos (FANG et al., 2008) e gomas (MUHAMMAD et al., 2000; WOO; SEIB, 1997).

A reação de reticulação com o trimetafosfato de sódio acontece lentamente, mas essa reação pode ser acelerada aumentando o pH e adicionando sulfato de sódio (GAO et al., 2014; SINGH et al., 2012). Há o predomínio de diésteres nessa

reação, mas pode ocorrer à formação de tri e monoésteres em pequena quantidade, em geral essa reação é catalisada por substâncias alcalinas (ROSENTHAL; ESPINDOLA, 1982). A limitação encontrada no uso deste reticulante está na presença de fosfatos residuais no amido reticulado, que não pode ser superior a 0,04% (FDA, 2007).

O sulfato de sódio (SS) inibe a gelatinização do amido assim como promove a sua reticulação (WOO; SEIB, 1997), construindo uma estrutura com água e permitindo uma profunda penetração do reagente no interior do grânulo (RUTEMBERG; SOLAREK, 1984; WOO; SEIB, 1997).

Devido às melhoras nas propriedades mecânicas em relação aos amidos nativos, diversos estudos tem como foco o uso de amido reticulado, para aplicação em filmes biodegradáveis (THARANATHAN, 2005, GROMMERS, 2009). Essa melhoria das propriedades dos filmes biodegradáveis produzidos com amido reticulado pode ser influenciada por alguns fatores, como o conteúdo do agente de ligação cruzada, o peso molecular e a estrutura do amido (WITTAYA, 2012).

Geralmente, os filmes elaborados com amidos nativos ou modificados são quebradiços; desta forma, têm-se a necessidade da inserção de plastificantes. As soluções filmogênicas (amido e água que originam os filmes) com plastificantes, como o glicerol, promovem alteração no comportamento elástico dos filmes, melhorando as propriedades mecânicas dos mesmos (BERGO; SOBRAL; PRISON, 2010; KHWALDIA et al., 2010). Também podem ser utilizados plastificantes poliméricos, como quitosana e xantana (DE MORAIS LIMA et al.; 2017; LIMA et al.; 2017).

2.3 Xantana

A goma xantana é um polissacarídeo sintetizado por bactéria do gênero *Xanthomonas*. Esse polímero tem sido o mais utilizado em alimentos, tendo sido aprovado pelo FDA (Food and Drug Administration) em 1969, sendo aplicados a inúmeros produtos em diferentes segmentos industriais, entre eles, alimentos, fármacos, cosméticos, químico e petroquímico, o que se deve principalmente a suas propriedades reológicas, que permite a formação de soluções viscosas a baixas concentrações (0,05 - 1,0%), e estabilidade em uma ampla faixa de pH,

temperatura, força iônica; é solúvel em água fria e quente, e as soluções de xantana são altamente pseudoplásticas, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação, mas recupera-se rapidamente na tensão de cisalhamento (GARCÍA-OCHOA et al., 2000; ROCKS, 1971)

No Brasil, foi permitido seu uso em 1965, sendo classificado como agente espessante, estabilizante, emulsificante e espumante. Além disso, é biodegradável, atóxica e possuem excelente propriedade formadora de filme.

Quimicamente a xantana comercial é composta por repetidas unidades pentassacarídicas. A estrutura da cadeia principal é formada por duas unidades de glicose linearmente unidas por ligações do tipo β 1-4, que conferi rigidez a molécula. A cadeia lateral trissacarídica é composta por duas unidades de D-manose alternadas pelo ácido D-glicurônico; a manose interna é acetilada a manose externa apresenta resíduos de pirúvico (Figura 5), (CADMUS et al., 1975; JANSSEN; GALINDO, 1994). A figura 5 representa a estrutura da xantana

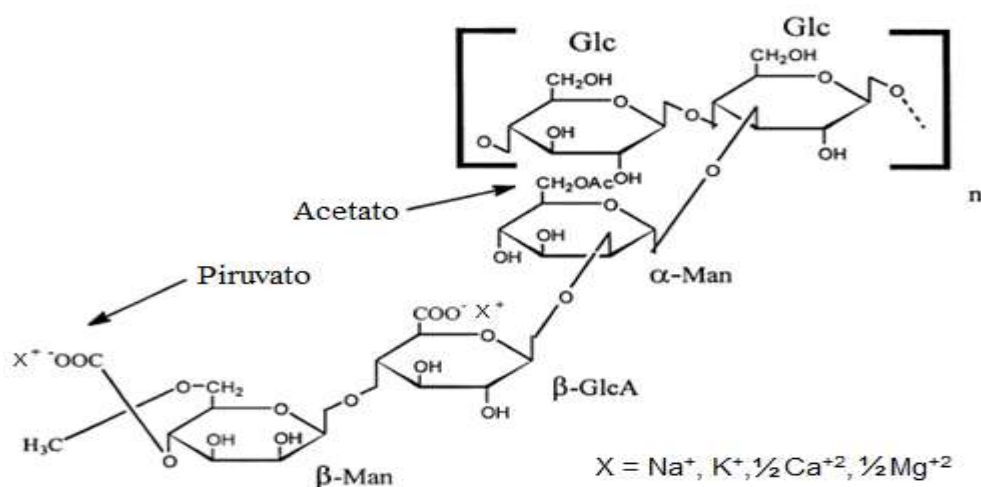


Figura 5 - Unidade de repetição pentassacarídica da goma xantana

Fonte: Adaptado de VIEBKE (2004) por KLAIC (2012).

2.3.1 Desacetilação

Além das mudanças que podem ocorrer com a estrutura do polissacarídeo durante seu processo de obtenção, modificações químicas podem ser efetuadas para melhorar as propriedades da xantana (ERTEN et al., 2014). O grupo acetil

pode ser eliminado da cadeia lateral da xantana através de reações químicas, em meio básico (JEANES, 1974), onde é comum utilizar hidróxido de sódio (DENTINI; CRESCENZI; BLASI, 1984).

A remoção química do grupo acetil da molécula aumenta a sinergia com outros polímeros, pois o grupo acetil contribui para associação intramolecular e a cadeia lateral torna-se mais flexível depois da desacetilação favorecendo a interação entre gomas (TAKO; NAKAMURA, 1984, 1985).

A desacetilação é realizada na xantana após sua obtenção, pode ser uma opção para potencializar suas características reológicas, ou ser utilizada em estudos de sinergismo e reticulação ("crosslinking") com outros polissacarídeos, estabelecendo novas aplicações para este Biopolímero (PINTO, 2005).

2.3.2 Reticulação

A reticulação de polímeros é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas. Inicia-se quando ligação OH é quebrada, e a presença de reagentes alcalinos facilita a reação. Pode acontecer entre hidroxilas da mesma molécula, entre hidroxilas de duas ou mais moléculas, ou ainda entre hidroxilas de diferentes polissacarídeos (BEJENARIU et al., 2009; KUNIAK; MARCHESSAULT, 1972; ROSENTHAL; ESPINDOLA, 1982).

As propriedades de estabilidade química, térmica, rigidez estrutural, permeabilidade, cor, eficiência em quelação e capacidade de imobilização proteica e celular, são modificadas com a reticulação. Com a elevação do grau de reticulação, reduz-se a porosidade do material obtido, a permeabilidade à água e a difusão de possíveis substâncias aprisionadas nas redes poliméricas formadas.

Diferentes agentes reticulantes tem sido relatados na literatura para reação de modificação da xantana, como formaldeído (SMITH; PACE, 1982), glutaraldeído (KLAIC, 2016), ácido cítrico (BUENO et al., 2013), trimetafosfato de sódio cíclico (BEJENARIU et al., 2009).

Associações com outros polímeros também é relatado na literatura (MATA, 2011; SHALVIRI et al., 2010).

3 Capítulo 1 - Efeito do reticulante trimetafosfato de sódio e do alcalinizante sulfato de sódio sobre as propriedades do amido de mandioca reticulado e seus filmes

RESUMO: Filmes à base de amido possuem baixa aplicabilidade quando produzidos exclusivamente com amidos e plastificantes formando materiais quebradiços e higroscópicos. Uma maneira de melhorar essas propriedades é reticulando o amido com diferentes agentes reticulantes. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da concentração do reticulante trimetafosfato de sódio (STMP) e do alcalinizante sulfato de sódio (SS) nas propriedades físicas, químicas e mecânicas do amido de mandioca reticulado e seus filmes. Foi utilizado delineamento fatorial 2^3 avaliando a concentração dos reticulantes (5,0; 12,5 e 20% STMP), SS (3,0; 9,0 e 15%) e amido de mandioca nativo (A) (5,0; 7,5 e 10 %) m/v. Avaliaram-se características físicas, químicas e filmogênicas dos amidos reticulados. Conclui-se que o filme elaborado com amido reticulado do tratamento T1 (A 5%; STMP 5%; SS 3%), preparado com os menores níveis dos reagentes, teve a melhor combinação de resultados, já que resultou em um filme de excelente aparência macroscópica, baixa permeabilidade ao vapor de água (PVA) e valores intermediários de solubilidade, espessura, resistência à tração e alongação, além de uma coloração clara e o menor valor de opacidade. O amido reticulado do tratamento T2 (A 10%; STMP 5%; SS 3%) teve o maior aumento na viscosidade e pseudoplasticidade, tornando esse amido mais indicado para ser utilizado como ingrediente espessante e estabilizante.

Palavras-chave: polissacarídeo, modificação química, reticulação, permeação ao vapor de água.

3.1 INTRODUÇÃO

Filmes e coberturas biodegradáveis e comestíveis estão entre os novos e ambientalmente amigáveis métodos empregados para a conservação de frutas *in natura* na pós-colheita, nas minimamente processadas e mesmo nas processadas por desidratação (ASSIS et al., 2009; BORGES et al., 2013).

As utilizações de coberturas comestíveis vêm proporcionar a melhoria da qualidade pós-colheita e aumentar o tempo de vida útil de frutas, uma vez que podem oferecer diversas vantagens, tais como a melhoria da aparência, redução de contaminações e proliferações microbianas, permeabilidade seletiva de gases (CO_2 e O_2), atoxicidade, não poluência e baixo custo (ELSABEE; ABDOL, 2013). Esses revestimentos não têm como objetivo substituir o uso dos materiais convencionais de embalagens ou mesmo eliminar definitivamente o emprego do frio, mas sim o de apresentar uma atuação funcional e coadjuvante, contribuindo para a preservação da textura e do valor nutricional, reduzindo as trocas gasosas superficiais e a perda ou ganho excessivo de água. Ao promover alterações na permeação e, por conseguinte, alterar a atmosfera interna, alguns autores consideram o efeito dessas revestimentos similares aos conseguidos pelas embalagens com atmosfera modificada (PARK, 2005; TURHAN, 2010). Tais revestimentos têm sido indicadas, principalmente, para produtos com alta taxa de respiração (ASSIS; FORATO; BRITTO, 2008).

Os filmes biodegradáveis têm sido desenvolvidos com intuito de minimizar os danos ambientais causados pelos materiais plásticos tradicionais não biodegradáveis, amplamente utilizados em embalagens, como de alimentos (MEDEIROS et al., 2012; VASCONCELOS, 2011). Os filmes biodegradáveis, para serem adequados à utilização como embalagens para alimentos devem possuir algumas características essenciais, já mencionadas para os revestimentos, como a permeabilidade seletiva de gases e vapores de água, atoxicidade, não poluência e baixo custo, além de boas propriedades mecânicas, como, alongação e força de tração.

Os revestimentos são aplicados ou formados diretamente sobre a superfície das frutas, formando membranas finas, imperceptíveis a olho nu e com diversas características estruturais, que são dependentes da formulação da solução filmogênica precursora. Como essas coberturas passam a fazer parte do alimento a

ser consumido, os materiais empregados em sua formação devem ser considerados como GRAS (*Generally Recognized as Safe*), ou seja, serem atóxicos e seguros para o uso em alimentos (FDA, 2007). Na composição dos revestimentos, geralmente, são utilizados plastificantes, compostos que melhoram as propriedades físicas ou mecânicas, como flexibilidade, força e resistência do revestimento. Os mais utilizados são o glicerol e o sorbitol (JUNIOR et al., 2010; VILLADIEGO et al., 2005).

O amido é um dos materiais orgânicos mais abundantes na natureza e esse polissacarídeo tem numerosas aplicações industriais (LECORRE; BRAS; DUFRESNE, 2012). Apesar dos benefícios do amido, em relação à biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade e excelente relação custo-benefício (LI et al., 2012; ZHONG; SONG, 2011), o mesmo não atende plenamente as propriedades requeridas pelos revestimentos e filmes protetores para alimentos, destacando-se o baixo desempenho mecânico e a fraca barreira à umidade dos filmes formados. A fim de melhorar ou adaptar essas propriedades, o amido pode ser submetido a processos de modificações, ampliando sua aplicação e aumentando sua valorização (EL HALAL et al., 2015; ZAVAREZE et al., 2012; WANG; ZHU, 2015).

O amido de mandioca é extraído da planta *Manihot esculenta* Crantz. Também é conhecido como fécula ou polvilho doce, é um pó fino, branco, sem cheiro ou sabor; possui normalmente em sua composição 17% a 20% de amilose, 82% de amilopectina, 0,1% de proteínas, 0,1% de lipídios, 0,2% de cinzas e 0,02% de fósforo (ABAM 2016). É extremamente versátil em todas as suas aplicações, sendo utilizados nos mais variados segmentos domésticos e industriais (CEREDA; VILPOUX; TAKAHASHI, 2003).

Os amidos modificados têm sido utilizados para desenvolver filmes e revestimentos biodegradáveis para embalagens de alimentos, pois apresentam melhoras nas propriedades físicas, químicas, morfológicas e mecânicas, comparados com os filmes de amido nativo (FONSECA et al., 2015; ZAVAREZE et al., 2012). A reticulação de polímeros é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas, ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar (BEJENARIU et al., 2009; KOO; LEE; LEE, 2010).

O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da concentração do reticulante trimetafosfato de sódio (STMP) e do alcalinizante sulfato de sódio (SS) nas propriedades físicas, químicas e mecânicas do amido de mandioca reticulado e seus filmes.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Material

Foi utilizado amido de mandioca comercial nativo da marca YOKI®, adquirido no comércio local da cidade de Pelotas-RS, e modificado quimicamente, por reticulação, no laboratório de Biopolímeros do CDTEC, da UFPeL. Trimetafosfato de sódio p.a. (Synth®), sulfato de sódio anidro p.a (Synth®), glicerol p.a. (Synth®), álcool 96°GL e água destilada.

3.2.2 Métodos

3.2.2.1 Reticulação do amido de mandioca nativo

Para a modificação química do amido nativo de mandioca foi utilizado delineamento fatorial 2^3 (Tabela 1), avaliando a concentração do reticulante trimetafosfato de sódio (STMP), do alcalinizante sulfato de sódio (SS) e do amido (A) (Tabela I). A reticulação do amido de mandioca foi realizada de acordo com Soares et al., (2013) com modificações no tempo de reação química e na concentração dos reagentes. O amido foi utilizado nas proporções de 5,0; 7,5 e 10%. A dispersão foi feita em água destilada a temperatura ambiente. Essa mistura foi colocada em banho-maria com agitação até 65 °C, por 15 min. Após, o sistema foi transferido para outro banho-maria, a 45 °C. O pH foi ajustado para 9,5 sendo adicionado o trimetafosfato de sódio nas proporções de 5,0; 12,5 e 20% e o sulfato de sódio nas proporções de 3,0; 9,0 e 15% em relação a massa de amido. Quando houve necessidade, o pH foi novamente ajustado para 9,5. As misturas foram mantidas com agitação por 120 min e, pós este tempo de reação, o pH foi ajustado para 6,0 com HCL. Os materiais poliméricos foram lavados com etanol (96 °GL), filtradas, secos em estufa a 45 °C e posteriormente, moídas até granulometria de 100 mesh.

Tabela 1 - Delineamento fatorial 2³ para reticulação do amido de mandioca

Tratamentos	Níveis codificados			Níveis reais		
	A	STMP	SS	A	STMP	SS
T1	-1	-1	-1	5	5	3
T2	+1	-1	-1	10	5	3
T3	-1	+1	-1	5	20	3
T4	+1	+1	-1	10	20	3
T5	-1	-1	+1	5	5	15
T6	+1	-1	+1	10	5	15
T7	-1	+1	+1	5	20	15
T8	+1	+1	+1	10	20	15
T9*	0	0	0	7,5	12,5	9
T10*	0	0	0	7,5	12,5	9
T11*	0	0	0	7,5	12,5	9
T12*	0	0	0	7,5	12,5	9

A: % amido em relação a solução (m/v); STMP: % trimetafosfato de sódio em relação ao amido (m/m); SS: % Sulfato de sódio em relação ao amido (m/m); * pontos centrais.

3.3 Caracterização do amido nativo e reticulado

3.3.1 Umidade

Determinada de acordo com a AACC (2000), método n°44-15A. Os resultados foram expressos em porcentagem

3.3.2 Determinação de Fósforo

Foi usado o teste comercial colorimétrico K020 (Bioclin® Brasil) para determinação do fósforo, conforme orientações do fabricante, nas amostras de amido de mandioca nativo e reticulados solubilizados a 2% (m/v). O grau de substituição (GS) foi calculado em função do teor de fósforo através da relação sugerida por Wurzburg, (1986), através da equação 1:

$$GS = \frac{162 \times \%P}{100 - \left[\frac{(MP-1)}{MP} \times \%P \right]} \quad (1)$$

onde: % P é o teor de fósforo e MP é a massa molecular do substituinte.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do amido nativo e modificado foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM-6610LV, New Jersey, USA). As amostras, previamente secas em estufa a 40 °C, foram dispersas manualmente sobre uma fita adesiva de carbono, contida no porta amostras de alumínio, e recobertas com ouro, com espessura de recobrimento de 20 nm. A corrente do feixe utilizado foi de 1 pA e a potência do feixe de 10 KV.

3.3.4 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho foram avaliados pastilhando-se 2 mg das amostras trituradas (100 mesh) e dessecadas, em 200 mg de brometo de potássio de grau espectroscópico; conduziu-se as análises em espectrofotômetro (Modelo IR Prestige 21, Shimadzu®), na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , no modo de transmitância, com 60 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} (DEMIATE et al., 2000).

3.3.5 Análises reométricas

Foram analisadas soluções aquosas a 3% (m/v) de amidos de mandioca nativo e submetidos à reticulação com diferentes concentrações do reticulante trimetafosfato de sódio e do alcalizante sulfato de sódio; mediante ensaios rotacionais em reômetro (Haake® Rheostress 600, modelo RS150) com controlador de temperatura (Peltier, $\pm 0,1$ °C). Determinou-se a viscosidade por meio de curvas de tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação a 25 °C, utilizando geometria de cone e placa (sensor C35/1°; 0,052 mm gap) e taxa de cisalhamento de 0,1-400 s^{-1} , durante 400 s. Os parâmetros índice de consistência K (Pa.s^{-1}) e de fluxo n (adimensional), do modelo reológico de Ostwald-de-Waele, foram obtidos das curvas de viscosidade (mPas) *versus* taxa de deformação (s^{-1}).

3.3.6 Propriedades térmicas (DSC)

As propriedades térmicas do amido de mandioca nativo e de alguns amidos reticulados, foram avaliadas em calorímetro diferencial de varredura (ASTM, 2013). Aproximadamente 5 mg de cada amostra foram pesados em capsula de alumínio e hermeticamente fechados. As capsulas contendo as amostras foram aquecidas,

juntamente com uma vazia como referência, sob atmosfera de nitrogênio para garantir uma atmosfera inerte durante as análises, com fluxo de 50 mL⁻¹ e o equipamento utilizado foi DSC-60 Shimadzu, o aquecimento foi feito de 25 °C a 240 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, e resfriamento de 250 °C a 100 °C com taxa de 10 °C.min⁻¹.

Foram obtidas as temperaturas de início, temperatura do pico e temperatura final de fusão das amostras, bem como a entalpia de fusão. A variação de temperatura foi calculada pela subtração das temperaturas final e início da fusão.

3.4 Elaboração e caracterização dos filmes

A partir do amido de mandioca nativo e dos 12 tratamentos de amidos modificados (T1 a T12) obtidos pelo processo de reticulação, de acordo com o delineamento fatorial 2³, foram preparados 13 filmes utilizando o método de *casting*, denominados CF (filme controle) e F1 a F12, filmes de amido reticulado, respectivamente. As soluções filmogênicas foram preparadas utilizando 3,0 g de amido e 0,9 g de glicerol em 100 mL de água como solvente. As misturas foram mantidas a 85 °C por 30 min, em agitador mecânico, e alíquotas de 20 mL foram distribuídas em placas de plástico de 9 cm de diâmetro e secas em estufa a 56 °C por 24 h; posteriormente foram armazenadas a 25 °C ± 3 °C em ambiente com umidade relativa de 55% ± 3, obtida pela presença de solução saturada de nitrato de magnésio.

3.4.1 Avaliação macroscópica

Os filmes foram avaliados macroscopicamente através da aparência global, seguindo-se os parâmetros descritos por Gontard (1991), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis e de bolhas, coloração uniforme), com continuidade (sem a presença de rupturas ou zonas quebradiças) e boa manuseabilidade (facilidade em retirar os filmes do suporte, pegajosidade baixa ou ausente).

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi realizada como descrito no item 3.3.3, com um pequeno fragmento de cada filme, previamente seco em estufa a 40 °C, sendo disposto manualmente sobre a fita adesiva de carbono.

3.4.3 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A permeabilidade foi determinada segundo, Gontard *et al.*, (1992). O filme foi colocado em célula contendo sílica gel (UR = 0%; 0 mm Hg pressão de vapor), constituindo uma membrana. A célula então foi colocada dentro de um dessecador contendo água destilada (UR = 100%; 32,23 mm Hg pressão de vapor), em sala climatizada a 22 °C. A célula foi pesada em balança semi-analítica no sexto dia. A permeabilidade foi calculada por meio da equação 2:

$$PVA = G.V. / [A.T. (p_1 - p_2)] \quad (2)$$

Onde: PVA = permeabilidade ao vapor de água (g.mm/m².dia.KPa); G = peso ganho pela célula durante 24 horas (g); V = espessura média do filme (mm); A = superfície de permeação do filme (m²); T = tempo (dias); p₁– p₂ = gradiente de pressão de vapor entre as superfícies do filme (32,23 mmHg).

3.4.4 Solubilidade em Água

Analisaram-se os filmes quanto à solubilidade em água conforme metodologia descrita por Zamudio-Flores *et al.* (2010) com modificações. Amostras foram recortadas em círculo de 2 cm e a porcentagem inicial da matéria seca de cada amostra foi determinada após secagem em estufa a 105 °C por 24 h. Após a pesagem, as amostras foram colocadas em Erlenmeyers com 50 mL de água destilada, agitados a 200 rpm por 24 h.

3.4.5 Espessura

A espessura dos filmes foi avaliada de acordo com o método ASTM F2251 - 13 (ASTM, 2013), através da média aritmética de dez medidas aleatórias sobre sua

superfície, utilizando um micrômetro digital (Insize, modelo IP-54), e os resultados expressos em mm.

3.4.6 Propriedades mecânicas

A resistência à tração e a porcentagem de alongação dos filmes de amido foram avaliadas em texturômetro (TA. TX Plus, *Texture Analyzer*), de acordo com o método ATMD 882 - 12 (ASTM, 2012). Três amostras de cada tratamento, com 80 mm de comprimento e 25 mm de largura, foram avaliadas, com separação inicial das garras de 40 mm e velocidade do teste de $0,8 \text{ mm.s}^{-1}$. A resistência à tração foi calculada dividindo-se a força máxima no rompimento dos filmes pela área de secção transversal. A alongação foi determinada dividindo-se a distância final atingida com o rompimento do filme pela distância inicial de separação (40 mm), multiplicada por 100 (JANGCHUD; CHINNAN, 1999).

3.4.7 Cor e Opacidade

A cor e a opacidade dos filmes foram determinadas através da média de cinco avaliações sendo uma no centro e as outras no perímetro, utilizando colorímetro (Minolta, CR 300, Japão) e o sistema de cor CIELab. Os parâmetros de cor obtidos foram L^* (preto/branco) e as coordenadas de cromaticidade a^* (verde/vermelho) e b^* (azul/amarelo). A opacidade dos filmes foi analisada como a relação entre a opacidade do filme sobreposto ao padrão preto (Ppreto) e ao padrão branco (Pbranco) (HUNTERLAB, 1997).

3.5 Estatística

Foi utilizado o planejamento fatorial completo 2^3 , com 3 níveis (-1, 0, +1) e 4 pontos centrais, tendo como variáveis independentes amido (5,0; 7,5 e 10%), trimetafosfato de sódio (5,0; 12,5 e 20%) e sulfato de sódio (3,0; 9,0 e 15%), totalizando 12 tratamentos. O efeito das variáveis independentes e das suas interações sobre as respostas foi verificado através da técnica da Análise de Variância (ANOVA), com um nível de significância de 95%, empregando o Programa computacional STATISTICA™ (versão 7.0, da StatSoft, Inc.).

3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.6.1 Caracterização do amido de mandioca nativo e reticulados

3.6.1.1 Determinação do teor de fósforo, grau de substituição (GS) e umidade

Na Tabela 2 estão apresentados os valores de fósforo, grau de substituição e umidade do amido de mandioca nativo e reticulados.

Através da Tabela 2 é possível verificar que o teor de fósforo do amido de mandioca reticulado foi superior ao nativo, o que sugere que houve clivagem dos grupos hidroxila e inclusão do grupamento iônico fosfato na estrutura do amido, caracterizando a modificação química das amostras. Segundo Limberger, 2008; indica que o processo foi efetivo para promover a ligação do fósforo ao amido.

Nabeshima (2007) em seu estudo verificou que a porcentagem de fósforo introduzida na farinha de arroz fosfatada, aumentou com o aumento de oxicloreto de fósforo adicionado, e o grau de substituição seguiu a mesma tendência, aumentando proporcionalmente ao teor de oxicloreto de fósforo adicionado. Neste estudo observa-se que o amido reticulado apresentou teor de fósforo que variou de 0,000125% e 0,000706% e grau de substituição entre (GS= 0,000202% a 0,000630%), e os valores foram positivamente influenciados pela concentração dos reagentes, principalmente pelo SS, quando esse foi utilizado em concentração igual ou superior a 9%.

Entre as amostras T5 e T6, onde a concentração de sulfato de sódio foi maior e a de trimetafosfato de sódio menor, apresentou nos filmes (F5 e F6) as menores PVA deste estudo, 6,769 g.mm/m².dia.KPa e 6,398 g.mm/m².dia.KPa, respectivamente.

Os valores residuais de fósforo, em todos os tratamentos, estão em conformidade. O uso de amidos modificados, em alimentos, com ortofosfato monossódio, tripolifosfato de sódio (desde que o fósforo residual não exceda 0,4%), trimetafosfato de sódio (fósforo residual máximo de 0,04%), e oxicloreto de fósforo (máximo de 0,1%), (FDA, 2007). O *Codex Alimentarius* preconiza níveis de fósforo não superiores a 0,5% para amido de batata e trigo; e 0,4% para aqueles provenientes de outras fontes (FAO, 2014).

Os valores de umidade estão em conformidade com a Instrução Normativa nº 23 de 14 de dezembro de 2005 (BRASIL, 2005a), que é até 14%. Segundo a RDC nº 263 de 22 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005b), permite máximos 18%.

Tabela 2 - Determinação do teor de fósforo, grau de substituição (GS) e umidade

Amostra	Fósforo (%)	GS (%)	Umidade (%)
Amido de mandioca nativo	0,000082±0,01	0,00015±0,01	11,98±0,02
T1 (A 5%;STMP 5%;SS 3%)	0,00012±0,01	0,00020±0,01	9,50±0,01
T2 (A 10%;STMP 5%;SS 3%)	0,00013±0,01	0,00021±0,01	9,09±0,03
T3 (A 5%;STMP 20%;SS 3%)	0,00016±0,05	0,00026±0,09	10,28±0,01
T4 (A 10%;STMP 20%;SS 3%)	0,00018±0,02	0,00029±0,04	8,21±0,09
T5 (A 5%;STMP 5%SS 15%)	0,00033±0,01	0,00054±0,03	9,54±0,03
T6 (A 10%;STMP 5%;SS 15%)	0,00033±0,01	0,00050±0,01	9,11±0,02
T7 (A5%;STMP 20%;SS 15%)	0,00051±0,02	0,00082±0,04	9,54±0,03
T8 (A 10%;STMP 20%;SS15%)	0,00059±0,01	0,00095±0,02	10,29±0,01
T9 (A 7,5%;STMP 12,5%;SS 9%)	0,00060±0,06	0,00094±0,01	10,67±0,05
T10 (A 7,5%;STMP 12,5%;SS 9%)	0,00060±0,06	0,00097±0,06	10,95±0,06
T11 (A 7,5%;STMP 12,5%;SS 9%)	0,00059±0,03	0,00059±0,05	11,39±0,02
T12 (A 7,5%;STMP 12,5%;SS 9%)	0,00063±0,03	0,00086±0,04	10,95±0,06

Médias (n=3), do amido de mandioca nativo e reticulados com diferentes concentrações dos agentes reticulante e alcalinizante, segundo o delineamento fatorial 2³. Pontos centrais: T9-T12.

3.6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 1 ilustra a morfologia do amido nativo de mandioca e de alguns amidos de mandioca reticulados (T1, T4 e T6). A análise de MEV revelou a estrutura característica dos grânulos no amido de mandioca nativo (Figura 1A), ao passo que, nos amidos modificados por reticulação, observou-se a ruptura dos mesmos. Essa análise também possibilitou verificar a influência da reticulação na morfologia do grânulo do amido (Figura 1B a 1D).

O amido de mandioca apresenta grânulo com formato truncado ou oval com tamanho que varia de 7 a 14 µm (MALI *et al.*, 2006). O processo de reticulação, por sua vez, ocasionou alteração na estrutura, como pode ser observado na Figura 1C,

o tratamento T4 resultou em grânulos mais compactos; enquanto que nas amostras dos tratamentos T1 e T6 sugere orifícios de diâmetros diferentes, nos fragmentos.

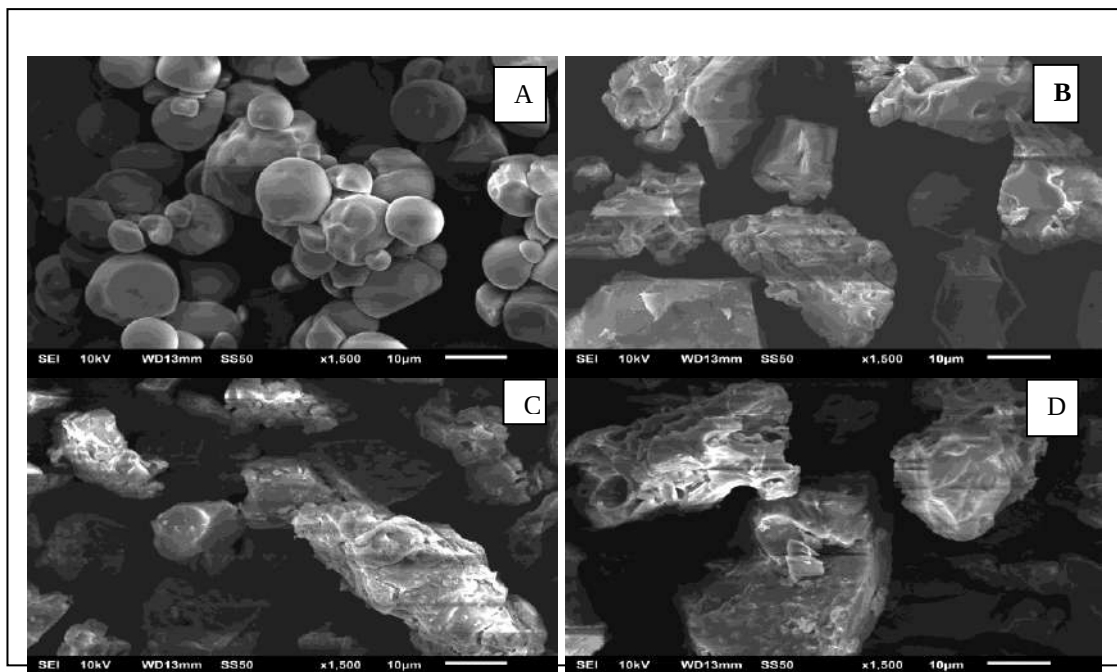


Figura 1 - Micrografia eletrônica de varredura, com aumento de 1500 vezes, do amido de mandioca nativo e reticulados. Amido de mandioca nativo (A); Tratamento 1 (B); tratamento 4 (C); tratamento 6 (D).

3.6.1.3 Espectroscopia de infravermelho (IV)

Na figura 2 estão apresentados os espectros do STMP (Figura 2A) e das amostras de amido de mandioca nativo e de alguns espectros de amido mandioca reticulados (Figura 2B).

Nessas amostras (Figura 2B) é possível observar algumas das principais bandas, do amido e do trimetafosfato de sódio presentes, porém, com modificações na intensidade e, em alguns casos observou-se certo deslocamento.

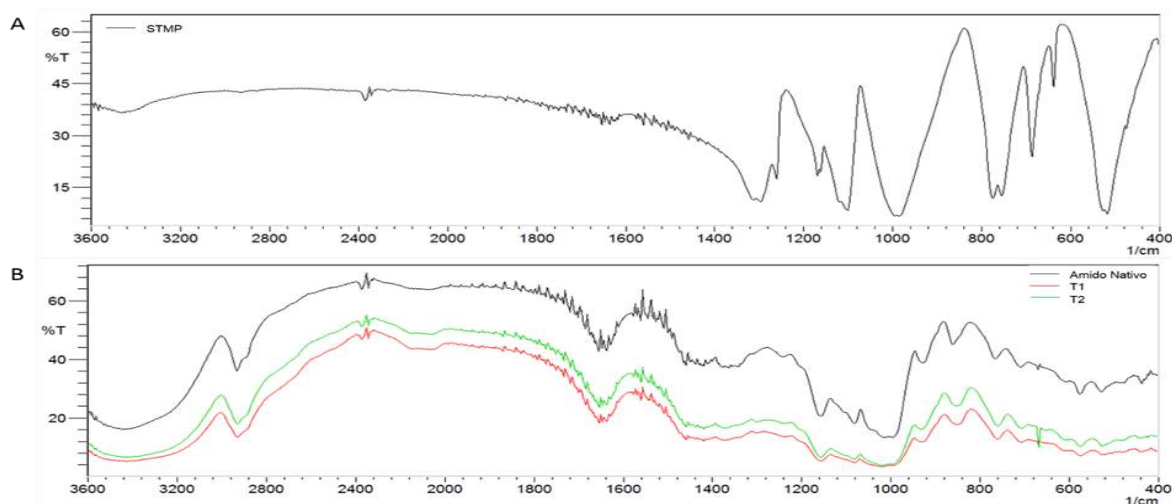


Figura 2 - Espectro de IV do STMP (A), amido de mandioca nativo e dos tratamentos, T1 (A 5%; STMP 5,0%; SS 3,0%), e T2 (A 10%; STMP 5,0%; SS 3,0%), (B).

A figura (A) apresenta o espectro do trimetafosfato de sódio utilizado no presente estudo como agente reticulante para o amido. No espectro é possível observar as principais bandas características referentes a: em 520 cm^{-1} , ao estiramento vibracional fora do plano das ligações do fósforo do tipo (O—P—O) e /ou (P=O), em 685 cm^{-1} , devido ao estiramento simétrico de O-P-O; nas regiões de 745 cm^{-1} e em 785 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento simétrico (P-O-P); entre 995 cm^{-1} - 1085 cm^{-1} , são bandas devidas ao estiramento vibracional assimétrico (P-O-P); em 990 cm^{-1} e 1120 cm^{-1} , também podem ser atribuídas ao estiramento simétrico (P-O-P); a bandas na região de 1165 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico da ligação (P=O); na região de 1240 a 1320 ao estiramento assimétrico da ligação (P=O).

A Figura (2B) apresenta o espectro infravermelho da amostra do bipolímero amido de mandioca nativo. Na região entre 3200 e 3600 cm^{-1} observa-se a presença de uma banda larga devido às vibrações de alongamento, (deformação axial) do grupo hidroxila, -O-H associadas por ligações de hidrogênio. Em, aproximadamente 2860 cm^{-1} observa-se as vibrações de alongamento referentes às ligações - C-H. Na região entre 1440 - 1480 cm^{-1} observa-se a deformação angular do grupo CH_2 . Bandas localizadas na região de 920 e 1160 cm^{-1} são devidas aos estiramentos da ligação - C-O e C-C. Estiramentos das ligações glicosídicas (α -1,4 C-O-C) são observados na região de 1050 a 900 cm^{-1} , mais especificamente as deformações axiais simétricas e assimétricas do anel em 1040

cm^{-1} e 1160 cm^{-1} , respectivamente. No espectro do amido observam-se ainda duas bandas fracas (ombros) em aproximadamente 1047 cm^{-1} e 1022 cm^{-1} , as quais são atribuídas às deformações axiais de álcoois primários C-OH e CH_2 . Segundo (SMITS, et al., 1998) essas bandas seriam sensíveis a alteração da cristalinidade do amido e seriam associadas à ordenação cristalina do amido (aumentando proporcionalmente com a cristalinidade do polímero), e com a característica amorfa do amido (aumentando com o decréscimo da cristalinidade), respectivamente. Na região em torno de 1050 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} observa-se o estiramento da banda O-H de álcoois primários e secundários, respectivamente presentes no anel do amido. A banda observada em 1644 cm^{-1} está relacionada com a presença de água ligada, a qual também foi observada nos trabalho de (PAVLOVIC; BRANDAO, 2003; MUSCAT, et al., 2014) para amostras de amido.

Na figura 2(B) observam-se ainda os espectros das amostras reticuladas T1 e T2 em diferentes condições. Com relação às bandas citadas na região de 1047 cm^{-1} e 1022 cm^{-1} , observa-se que as mesmas encontram-se pouco definidas, mas (salientes), e segundo (LI et al., 2009), esse fato estaria relacionado com as mudanças na organização estrutural do amido após o processo de reticulação e portanto seriam sensíveis a alterações na cristalinidade do polímero e, portanto, mudanças nessa organização após a reação de reticulação poderiam ser comprovadas pela intensidade dessas bandas .

Observa-se uma leve diminuição da intensidade da banda na região de 1047 cm^{-1} , em relação a amostra de amido nativo, o que pode ser atribuído proporcionalmente à diminuição do grau de cristalinidade da amostra reticulada, por outro lado, observa-se um leve alargamento e diminuição da intensidade da banda situada em 1022 cm^{-1} , relacionada estrutura amorfa do polímero, e sua menor intensidade estaria então relacionada a esse fato. Nos amidos reticulados, observa-se um leve alargamento e uma menor intensidade das bandas referentes aos desdobramentos dos grupos hidroxilas na região entre 3200 cm^{-1} - 3600 cm^{-1} o que seria justificado pela reação de reticulação do SMTP com as hidroxilas do anel do amido. Tal fato também foi observado nos trabalhos de (GARCÍA et al., 2009) e (PENG *et al.*, 2011) No entanto, percebe-se uma redução significativa da banda na região de 1100 cm^{-1} justamente devido ao processo de reticulação do amido com o SMTP em que os grupos hidroxilas dos álcoois secundários (como C4) do

anel de glicose e álcoois primários (C6) estão envolvidos, portanto, reduzindo a intensidade dessas bandas de absorção.

Com relação às intensidades das bandas e suas posições relativas aos principais grupos funcionais do agente reticulantes situadas em: 520 cm^{-1} (O—P—O) e /ou (P=O); 685 cm^{-1} (O-P-O); 745 cm^{-1} e 785 cm^{-1} (P-O-P); 995 cm^{-1} - 1085 cm^{-1} (P-O-P); 990 cm^{-1} e 1120 cm^{-1} , (P-O-P); 1165 cm^{-1} (P=O); 1240 a 1320 (P=O). P=O em 1210 cm^{-1} e P-O-C (810 cm^{-1}) não foi possível caracterizá-las efetivamente nas amostras de amido reticuladas visto encontrarem-se sobrepostas aquelas referentes ao amido nativo. Outro fator poderia estar associado ao baixo grau de reticulação das amostras conforme também já foi constatado nos trabalhos de (LI *et al.*, 2009b; PENG *et al.*, 2011).

3.6.1.4 Análises reométricas

A figura 3 representa o comportamento reológico das soluções aquosas do amido de mandioca nativo e dos amidos reticulados obtidos com os diferentes tratamentos, através das curvas de viscosidade *versus* tensão de cisalhamento. Os índices de consistência (K) e de fluidez (n), relacionados à capacidade viscosificante e à pseudolasticidade, respectivamente, estão registrados na Tabela 3.

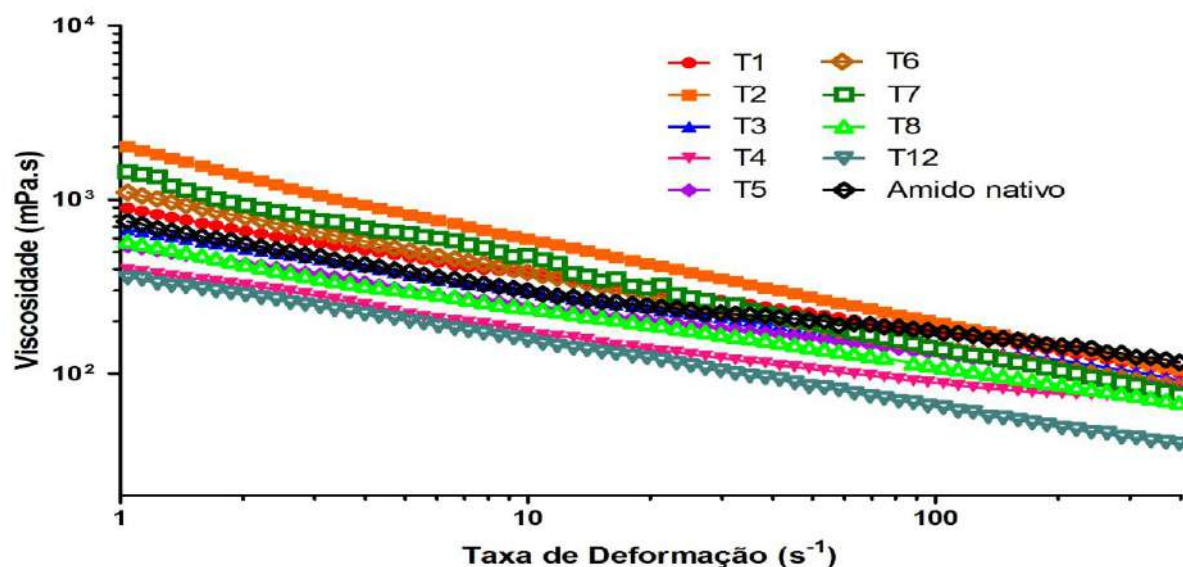


Figura 3 - Curvas de viscosidade (mPas) versus taxa de deformação (s^{-1}), a $25^{\circ}C$, de soluções aquosas a 3% (m/v) de amidos de mandioca nativo e reticulados, com diferentes concentrações do reticulante trimetafosfato de sódio e do alcalizante sulfato de sódio.

Houve mudanças significativas no comportamento reológico dos amidos reticulados em relação ao amido nativo, com tendência ao aumento da pseudoplasticidade e efeitos variáveis da reticulação sobre a viscosidade e pseudoplasticidade.

Tabela 3 - Parâmetros do modelo reológico de Ostwald-de-Waele obtidos das curvas de viscosidade (mPas) versus taxa de deformação (s⁻¹), a 25 °C, de soluções aquosas a 3% (m/v) de amidos de mandioca nativo e submetidos à reticulação com diferentes concentrações do reticulante trimetafosfato de sódio e do alcalizante sulfato de sódio.

Tratamento	K (Pa.s ⁿ)	n (adimensional)	R ² (adimensional)
Amido nativo	0,69 ± 0,02 ^d	0,68 ± 0,01 ^a	0,999
T1(A 5%; STPM 5%; SS 3%)	0,97 ± 0,11 ^{bc}	0,62 ± 0,02 ^b	0,996
T2(A 10%; STPM 5%; SS 3%)	2,17 ± 0,19 ^a	0,46 ± 0,02 ^d	0,998
T3(A 5%; STPM 20%; SS 3%)	0,73 ± 0,07 ^{cd}	0,65 ± 0,01 ^{ab}	0,997
T4(A 10%; STPM 20%; SS 3%)	0,38 ± 0,02 ^e	0,67 ± 0,01 ^a	0,998
T5(A 5%; STPM 5%; SS 15%)	0,62 ± 0,09 ^{de}	0,66 ± 0,02 ^{ab}	0,996
T6(A 10%; STPM 5%; SS 15%)	1,08 ± 0,01 ^b	0,54 ± 0,01 ^c	0,999
T7(A 5%; STPM 20%; SS 15%)	1,09 ± 0,02 ^b	0,56 ± 0,02 ^c	0,997
T8(A 10%; STPM 20%; SS 15%)	0,49 ± 0,07 ^{de}	0,65 ± 0,01 ^{ab}	0,999
T12(A 7,5%; STPM 12,5%; SS9%)*	2,34 ± 0,16 ^a	0,54 ± 0,01 ^c	0,996

K: índice de consistência; n: índice de fluxo; R²: coeficiente de determinação. Letras iguais na mesma coluna significam que não há diferença significativa entre os tratamentos para um p < 0,05.* ponto central.

O índice de consistência (K) indica resistência do material ao escoamento, ou seja, quanto maior o valor mais viscoso será o material. Os maiores valores de K foram obtidos para os tratamentos T2 e T12, os quais corresponderam a maior e intermediária concentração de amido de mandioca e menor e intermediária concentração dos reticulantes, respectivamente (Tabela 1).

Os valores de n (índices de comportamento do escoamento) foram menores do que a unidade (1), o que caracteriza os fluidos não-newtonianos com

comportamento pseudoplástico, ou seja, quanto mais afastado da unidade, maior a pseudoplasticidade, caracterizado pela diminuição da viscosidade com o aumento da tensão. Esse mesmo comportamento foi observado por López *et al.* (2008) nas curvas de fluxo de suspensões filmogênicas de amido e de amidos modificados. As amostras do tratamento T12, representando o ponto central, e a amostra do tratamento T2 apresentaram os melhores resultados.

3.6.1.5 Propriedades térmicas dos amidos nativo e modificados

As propriedades térmicas do amido nativo e reticulado de mandioca estão apresentados na Tabela 4. As amostras foram submetidas ao aquecimento sem adição de água, com o objetivo de verificar as temperaturas de fusão dos amidos e a entalpia envolvida no processo.

Tabela 4 - Temperatura inicial (T_0), temperatura de pico (T_p), temperatura final (T_c), diferença de temperaturas ($T_c - T_0$) e entalpia (ΔH) de fusão dos amidos de mandioca nativo e reticulados.

Parâmetros	Amido nativo	T1		T2	
		Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2
Inicial - T_0 (°C)	33,93	103,95	146,26	105,34	133,05
Pico- T_p (°C)	75,99	121,39	148,39	112,69	135,95
Final T_c (°C)	106,27	111,43	151,07	123,78	152,78
ΔT ($T_f - T_0$) (°C)	72,34	7,48	4,81	18,44	19,73
Variação entalpia ΔH (J.g ⁻¹)	316,86	7,50	50,01	6,08	114,57

Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do amido nativo e de alguns tratamentos reticulados, com aquecimento de 30 a 205 °C com taxa 10 °C.min⁻¹; resfriamento de 250 °C a 100 °C com taxa de 10 °C.min⁻¹.

As amostras de filmes preparados com T1 e T2 apresentaram bons resultados em relação à PVA e solubilidade (será discutido no item 3.7.3) e, sendo assim, foram selecionadas para a análise de DSC. Com base na posição dos picos, neste estudo, pode-se inferir que o pico em 75,99 °C no amido nativo de mandioca pode ser atribuído à completa fusão dos cristais de amilopectina, que corresponde ao desaparecimento da cristalinidade do amido em condições de hidratação

restrita, e da estrutura granular (COLONNA; BULEON, 2010), apresentando uma variação de entalpia de ΔH 316,86 J.g⁻¹. Após a modificação do amido por reticulação, observaram-se dois picos endotérmicos, no T1 e T2, sendo o primeiro com menos intensidade. O pico referente ao anelamento dos cristais de amilopectina apresentou entalpia maior que o pico do amido nativo. Esse comportamento pode ser decorrente da organização molecular que ocorre durante a modificação, aumentando, assim, a entalpia requerida durante a análise de DSC. Com base nos resultados obtidos a reticulação aumentou as propriedades térmicas em relação ao amido nativo. O amido inter cruzado apresentou maior resistência às altas temperaturas, e, portanto, a gelatinização deve ser realizada a uma temperatura mais elevada e uma maior energia é necessária para o rompimento granulo do amido.

3.7 Caracterização dos filmes

3.7.1 Propriedades macroscópicas

A Figura 4 ilustra o aspecto dos filmes elaborados utilizando amido de mandioca nativo e reticulado.



Figura 4 - Filmes obtidos a partir de solução filmogênica contendo 3% (m/m) dos amidos de mandioca nativo (A) e reticulados com diferentes concentrações dos agentes reticulante e alcalinizante (B – T1; C – T2), respectivamente, e 30% (m/m) de glicerol

A reticulação foi favorável à formação de filmes. Os filmes de amido de mandioca reticulados tiveram melhor homogeneidade, manuseabilidade, continuidade e brilho (Figura 4B e 4C), comparados ao filme elaborado com amido nativo (Figura 4A). Durante a desidratação da solução filmogênica para formação dos filmes, devido à força motriz da evaporação da água, um grande número de

grânulos de amido expandidos e suas reminiscências são agregados ao acaso e compactado para compor os filmes (LIU et al.; 2005).

Diversos estudos com filmes e coberturas comestíveis, à base de amidos nativos e modificados quimicamente, associados ou não com outros polímeros, têm evidenciado efeitos protetores em frutas e hortaliças. Como exemplos, morangos (GARCIA et al., 2012); uvas (FAKHOURI et al., 2007; VICENTINO et al., 2011); manga (SCANAVACA Jr. et al., 2007); mamão (CASTRINI et al., 2012). Tanto para a produção de filmes ou revestimentos, continuidade e translucidez são propriedades muito desejáveis, e evidenciou-se que a reticulação foi favorável nesses quesitos.

3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 5 ilustra a morfologia da superfície de alguns filmes de amido de mandioca reticulados

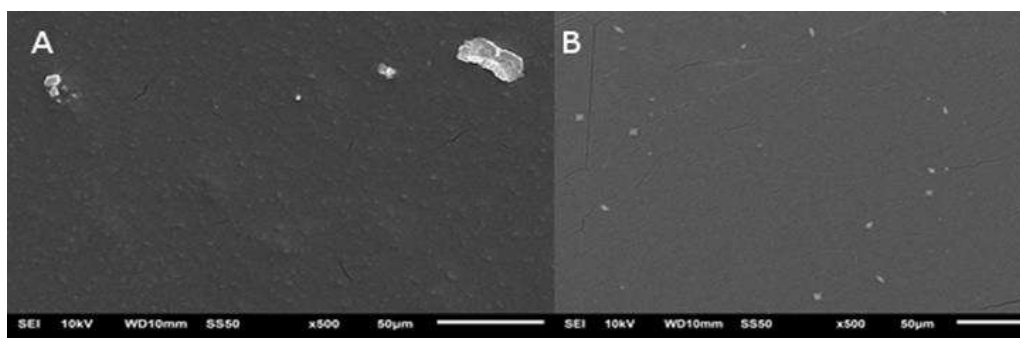


Figura 5 - Micrografia Eletrônica de Varredura de Filmes, com aumento de 500 vezes, elaborados com amido de mandioca reticulados com diferentes concentrações dos agentes reticulante e alcalinizante: T1(A) e T4(B).

Conforme a figura 5, a superfície dos filmes apresenta-se com micro fissuras e partículas insolúveis derivadas da reticulação. Na amostra T1 observaram-se grânulos de amido não homogêneos, que conferem uma aparência mais irregular, além de micro rachaduras; as partículas insolúveis são maiores e mais irregulares. Já na amostra T4 observa-se a superfície é homogênea, mas, com mais microfissuras. Aumentando a proporção de glicerol nas formulações dos filmes e evitando as oscilações da temperatura da estufa, pode-se evitar as microfissuras. Em outros estudos, com filmes de outras fontes de amido também foram detectados grânulos e seus fragmentos, como em Leyva et al. (2008) para amido de trigo e por Zhang et al. (2006) em filmes de amido de ervilha.

3.7.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) e solubilidade em água

Foram verificadas diferenças significativas entre os filmes, tanto em relação à PVA quanto à solubilidade em água. Os resultados obtidos estão na Tabela 5.

Tabela 5 - Permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em água dos filmes obtidos a partir de solução filmogênica contendo 3% (m/v) dos amidos de mandioca nativo e reticulados com diferentes concentrações dos agentes reticulante e alcalinizante e 30% (m/m) de glicerol.

Filme	PVA** (g.mm/m ² dia.KPa)	Solubilidade em água (%)
Controle (filme de amido nativo)	7.54±0,076 ^b	36,43±0,83 ^a
F1 (T1-A 5%; STMP 5%; SS 3%)	7,75±0,37 ^b	25,47 ±1,78 ^{bc}
F2 (T2-A 10%; STMP 5%; SS 3%)	11,20±0,85 ^a	22,82±1,93 ^{bc}
F3 (T3-A 5%; STMP 20%; SS 3%)	7,04±0,73 ^b	28,93±3,34 ^b
F4 (T4-A 10%; STMP 20%; SS 3%)	7,50±0,57 ^b	24,31±2,54 ^{bc}
F5 (T5-A 5%; STMP 5%; SS 15%)	6,77±0,97 ^b	26,10±3,48 ^{bc}
F6 (T6-A 10%; STMP 5%; SS 15%)	6,39±0,26 ^b	28,94 ±3,30 ^b
F7 (T7-A5%; STMP 20%; SS 15%)	8,94±0,67 ^{ab}	24,29±0,44 ^{bc}
F8 (T8-A 10%; STMP 20%; SS15%)	9,02±1,48 ^{ab}	28,75±1,44 ^b
F9 (T9-A 7,5%; STMP 12,5%; SS 9%)*	7,76±0,86 ^b	25,70±1,76 ^{bc}
F10 (T10-A 7,5%; STMP 12,5%; SS 9%)*	8,71±0,86 ^{ab}	21,98±1,76 ^c
F11 (T11-A 7,5%; STMP 12,5%; SS 9%)*	8,17±0,86 ^b	26,33±1,76 ^{bc}
F12 (T12-A 7,5%; STMP 12,5%; SS 9%)*	7,88±0,86 ^b	24,80±1,76 ^{bc}

Médias (n=3) ± desvio padrão. Médias seguidas por letras minúsculas distintas na coluna indicam diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste Tukey ($p \leq 0,05$), segundo o delineamento fatorial 2³. *Ponto central**PVA: Permeabilidade ao vapor de água, A = amido, STMP = trimetafosfato de sódio, SS = sulfato de sódio.

A permeabilidade ao vapor de água é uma medida da facilidade em que o vapor de água pode permear o material (BIDUSKI, 2016). No caso de filmes, desejam-se, valores de permeabilidade menores, para que o produto no interior dos filmes não venha a absorver umidade externa. Já os revestimentos são

empregadas com o intuito de reduzir a perda da umidade natural do produto recoberto, como frutas *in natura*. A diferença entre a atividade respiratória dos vegetais embalados pode implicar em maior ou menor necessidade de barreira à permeabilidade. Segundo Müller et al. (2008), um material com maior PVA poderá ser indicado para vegetais frescos, com alta taxa respiratória, enquanto um filme pouco permeável é benéfico para aplicação em produtos desidratados. A PVA dos filmes elaborados com amidos reticulados foi modificada, e variou entre 6,39% e 11,20%, contra 7,54% do filme com amido nativo. Menzel et al. (2013), ao elaborar filmes com amido modificado por reticulação, também verificaram significativa melhoria das propriedades de barreira ao vapor de água. Em nosso estudo, a concentração de amido influenciou a PVA apenas nos filmes F1 (T1-A 5%; STMP 5%; SS 3%) e F2 (T2-A 10%; STMP 5%; SS 3%), quando se utilizou as menores concentrações (nível -1) do reticulante e do agente alcalinizante. O filme 2 teve, desfavoravelmente, a maior PVA e diferiu significativamente ($p \leq 0,05$) dos demais. Comparando-se os filmes F5 (T5-A 5%; STMP 5%; SS 15%) e F6 (T6-A 10%; STMP 5%; SS 15%), pode-se verificar que a maior concentração de sulfato de sódio (SS) teve o mesmo efeito sobre a PVA que a utilização da maior concentração do STMP, sendo o primeiro, no entanto, um reagente muito mais econômico. Entretanto, a utilização simultânea da maior concentração de ambos reagentes, STMP e SS, são contraindicadas, já que eleva os valores de PVA, como pôde ser observado nos filme F7 (T7-A 5%; STMP 20%; SS 15%) e F8 (T8-A 10%; STMP 20%; SS 15%).

As amostras reticuladas não apresentaram diferenças significativas em relação ao controle, com exceção da amostra F2 (T2-A 10%; STMP 5%; SS 3%). Os filmes F1 (T1-A 5%; STMP 5%; SS 3%), F3 (T3-A 5%; STMP 20%; SS 3%), F4 (T4-A 10%; STMP 20%; SS 3%), F5 (T5-A 5%; STMP 5%; SS 15%), F6 (T6-A 10%; STMP 5%; SS 15%) e F9 (T9-A 7,5%; STMP 12,5%; SS 9%) tiveram os menores valores e não diferiram estatisticamente entre si; logo, em termos de PVA, é mais interessante fazer-se uso dos tratamentos que utilizam menores concentrações de reagentes, como T1 e T9, por questão de economia.

Associação de modificações, entretanto, pode não ser favorável. Biduski et al. (2016) verificaram em seu estudo utilizando amido nativo de sorgo, que a dupla modificação do amido (hidrólise ácida seguida da oxidação) aumentou a PVA dos filmes, comparado aos filmes elaborados com amido nativo. Esses autores

encontraram valores de PVA de 3,94; 4,99 e 5,31 g.mm/m².dia.kPa para os filmes elaborados de amido nativo e 5,48; 5,70 e 5,97 g.mm/m².dia.kPa para os filmes elaborados de amido modificado duplamente.

A solubilidade dos filmes elaborados com os amidos reticulados diminui com a reticulação, e alcançou valores entre 21,980% e 28,940%, em relação ao filme controle, que obteve 36,430%. Os filmes F3 (A-5%; STMP 20%; SS 3%), F6 (T6-A 10%; STMP 5%; SS 15%) e F8 (T8-A 10%; STMP 20%; SS 15%) apresentaram os maiores valores para solubilidade em água, demonstrando que a utilização dos reagentes no maior nível tende a aumentar a solubilidade dos filmes. Basiak, Lenart; Debeaufort, (2017) encontraram valores de 30,16%; 44,76% e 14,52% para solubilidade de filmes elaborados com amidos nativos de trigo, milho e batata, respectivamente e neste estudo foi encontrado o valor de 36,43%, para solubilidade em filme de amido de mandioca nativo. A solubilidade em água de filmes biodegradáveis é um parâmetro dependente do tipo de aplicação; filmes usados em produtos com alta umidade devem apresentar valores maiores de solubilidade, enquanto que os filmes comestíveis devem ter elevada solubilidade em água (BIDUSKI et al., 2016).

3.7.4 Propriedades mecânicas

Os resultados obtidos para espessura (mm), resistência à tração (MPa) e alongação (%) dos filmes compostos de amido de mandioca reticulado estão demonstrados na Tabela 6.

As espessuras dos filmes foram pequenas e variaram entre 0,102 mm e 0,147 mm, conforme resultados apresentados na Tabela 6. De modo geral, os filmes de amidos reticulados apresentaram maior espessura que o filme de amido nativo, com exceção do filme F4, que teve a menor espessura. Os filmes F3 (T3-A 5%; STMP 20%; SS 3%), F4 (T4-A 10%; STMP 20%; SS 3%), F5 (T5-A 5%; STMP 5%; SS 15%), F6 (T6-A 10%; STMP 5%; SS 15%) que utilizaram, isoladamente, os maiores níveis (+1) do STMP e do SS, apresentaram as menores espessuras. De outra forma, a combinação dos maiores níveis (+1) de STMP e SS elevou a espessura dos filmes F7 (T7-A 5%; STMP 20%; SS 15%) e F8 (T8-A 10%; STMP 20%; SS 15%). O F2 (T2-A 10%; STMP 5,0%; SS 3,0%), com os menores níveis (-1) do STMP e do SS em relação ao amido, apresentou filmes com maior espessura (0,147mm), diferindo significativamente ($p \leq 0,05$) dos demais tratamentos. Esse foi

também o filme com a maior PVA. A menor concentração dos reagentes em relação ao amido (F2) aumentou a espessura, assim como a PVA. Para filmes hidrofílicos, a maior espessura favorece o aumento da PVA (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992).

Tabela 6 - Espessura (mm), resistência à tração (MPa) e alongação (%) dos filmes de amido de mandioca reticulados com diferentes concentrações dos agentes reticulante e alcalinizante.

Filmes	Espessura (mm)	Resistência à tração (MPa)	Elongação (%)
Controle (filme do amido nativo)	0,105±0,001 ^c	1,02±0,06 ^a	3,42 ±1,15 ^g
F1 (T1-A 5%; STMP 5%; SS 3%)	0,124±0,006 ^b	0,43±0,11 ^e	158,45±1,92 ^c
F2 (T2-A 10%; STMP 5%; SS 3%)	0,147±0,021 ^a	0,67±0,02 ^{bc}	74,36±0,02 ^f
F3 (T3-A 5%; STMP 20%; SS 3%)	0,109±0,010 ^{bc}	0,96±0,05 ^{ab}	142,22±2,26 ^d
F4 (T4-A 10%; STMP 20%; SS 3%)	0,102±0,007 ^c	0,74±0,28 ^{abc}	85,14±3,99 ^e
F5 (T5-A 5%; STMP 5%; SS 15%)	0,113±0,007 ^{bc}	0,30±0,07 ^e	213,57±4,70 ^a
F6 (T6-A 10%; STMP 5%; SS 15%)	0,111±0,01 ^{bc}	0,56±0,15 ^{cde}	151,84±4,05 ^a
F7 (T7-A 5%; STMP 20%; SS 15%)	0,123±0,01 ^b	0,52±0,05 ^{cde}	144,19±4,52 ^d
F8 (T8-A 10%; STMP 20%; SS15%)	0,124±0,01 ^b	0,32±0,07 ^e	84,57 ±2,96 ^{ef}
F9 (T9-A7,5%;STMP12,5%;SS9%)	0,120±0,00 ^b	0,28±0,03 ^e	195,23±1,67 ^b
F10(T10A7,5%;STMP12,5%;SS 9%)	0,121±0,00 ^b	0,29±0,03 ^e	196,6±1,67 ^b
F11(T11A 7,5%;STMP12,5%;SS 9%)	0,120±0,00 ^b	0,29±0,03 ^e	165,20±1,67 ^b
F12(T12A 7,5%;STMP12,5%;SS 9%)	0,120±0,00 ^b	0,31±0,03 ^e	195,6±1,67 ^b

Médias (n=3) ± desvio padrão. Médias seguidas por letras minúsculas distintas na coluna indicam diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste Tukey ($p \leq 0,05$). Segundo o delineamento fatorial 2³. (F9 a F12) ponto central, A = amido, STMP = trimetafosfato de sódio, SS = sulfato de sódio.

Os valores obtidos nesse estudo foram próximos aos valores observados no estudo de Pinto et al., (2012), compreendidos entre 0,127-0,157 mm. Segundo Embuscado; Huber, (2009), os filmes biodegradáveis geralmente apresentam espessuras menores que 0,300 mm, sendo esta uma característica física

importante, pois em seu uso como embalagem deve-se considerar o tipo, volume e peso do alimento que vai ser armazenado.

À elongação foi aumentado pela reticulação, em comparação aos filmes elaborados com amido de mandioca nativo. O maior nível de STMP foi favorável, filmes F3 (T3-A 5%; STMP 20%; SS 3%), F4 (T4-A 10%; STMP 20%; SS 3%), enquanto que a maior concentração do SS teve efeito oposto, nos filmes F5 (T5-A 5%; STMP 5%; SS 15%), F6 (T6-A 10%; STMP 5%; SS 15%), assim como a combinação do nível máximo desses reagentes filmes F7 (T7-A 5%; STMP 20%; SS 15%) e F8 (T8-A 10%; STMP 20%; SS 15%).

As maiores elongações foram alcançadas ao utilizar-se o SS no nível máximo associado ao amido no menor nível, F5 (T5-A 5%; STMP 5%; SS 15%) e no ponto central, F9 a F12 (A 7,5%; STMP 12,5%; SS 9%), indicando uma maior influência do SS na elongação. As propriedades desejadas de uma embalagem dependem de sua aplicação. Em geral, as embalagens que não necessitam de elevada elongação precisam apresentar maior resistência à tração, para proporcionar ao produto embalado uma integridade estrutural. Em outras aplicações, tais como de recobrimento de alimentos, uma embalagem com maior flexibilidade é desejável (GONTARD et al., 1994). Segundo Zhang et al. (2013), a utilização de amido modificado quimicamente reduz a resistência à tração e resulta num aumento no alongamento até a ruptura.

3.7.5 Cor e opacidade

Os resultados obtidos para os parâmetros de cor e opacidade dos filmes compostos de amido de mandioca reticulado estão demonstrados na Tabela 7.

Tabela 7 -Parâmetros de cor (L*, a* e b*) e opacidade dos filmes compostos de amido de mandioca reticulados com diferentes concentrações dos agentes reticulante e alcalinizante.

Filmes	L*	a*	b*	Opacidade
Filme Controle (Amido Nativo)	95,36±0,10 ^d	0,25±0,019 ^{ab}	0,25±0,01 ^{efg}	9,51±0,19 ^c
F1 (T1-A 5%; STMP 5%; SS 3%)	95,89±0,16 ^{bcd}	0,14±0,019 ^{fg}	2,64±0,05 ^{bcdef}	9,65±0,69 ^c
F2 (T2-T3A10%;STMP 5%;SS 3%)	95,96±0,28 ^{abcd}	0,27±0,01 ^a	2,74±0,01 ^{bcd}	12,36±0,15 ^{ab}
F3 (T4-A 5%; STMP 20%; SS 3%)	95,78±0,14 ^{cd}	0,23±0,00 ^{ab}	2,65±0,04 ^{dcdef}	11,32±0,12 ^{ab}
F4 (T5-A10%; STMP 20%; SS 3%)	95,79±0,15 ^{bcd}	0,17±0,00 ^{ef}	2,79±0,05 ^{bc}	11,24±0,08 ^b
F5 (T6-A5%; STMP 5%; SS 15%)	96,18±0,22 ^{abc}	0,18±0,02 ^{def}	2,71±0,15 ^{bcde}	11,23±0,06 ^b
F6 (T7-A10%; STMP 5%; SS 15%)	95,87±0,23 ^{bcd}	0,13±0,00 ^g	3,17±0,07 ^a	11,18±0,05 ^b
F7 (T8-A5%; STMP 20%; SS 15%)	95,70±0,005 ^{cd}	0,24±0,02 ^{abc}	2,86±0,17 ^b	12,36±0,80 ^{ab}
F8 (T9-A10%; STMP20%;SS 15%)	96,16±0,05 ^{abc}	0,15±0,01 ^{fg}	2,56±0,03 ^{cdefg}	12,69±0,34 ^a
F9 (T10A7,5%;STMP12,5%;SS 9,0%)	96,11±0,08 ^{abc}	0,22±0,005 ^{bcde}	2,50±0,06 ^{defg}	12,15±0,21 ^{ab}
F10 (T11A7,5%;STMP12,5%;SS 9,0%)	96,63±0,15 ^a	0,20±0,005 ^{cde}	2,37±0,06 ^g	12,12±0,45 ^{ab}
F1 (T12A7,5%;STMP12,5%;SS 9,0%)	96,37±0,33 ^{abc}	0,20±0,005 ^{cde}	2,39±0,06 ^{fg}	12,09±0,48 ^{ab}
F12 (T12-A7,5%;STMP12,5%;SS 9,0%)	96,46±0,10 ^{ab}	0,20±0,005 ^{cde}	2,44±0,06 ^{efg}	12,09±0,31 ^{ab}

Médias (n=3) ± desvio padrão. Médias seguidas por letras minúsculas distintas na coluna indicam diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste Tukey (p≤0,05). Segundo o delineamento fatorial 2³, (F9 a F12 ponto central, A = amido, STMP = trimetafosfato de sódio, SS = sulfato de sódio).

A análise colorimétrica (L^* , a^* e b^*) mostra que a reticulação no amido de mandioca promoveu pequenas, mas significativas diferenças estatisticamente, alterações na cor dos filmes (Tabela 7). Os filmes de amidos reticulados tiveram maior luminosidade (L^*) e maiores valores no parâmetro (b^*), principalmente nas amostras com maiores concentrações de amido, indicando que os filmes apresentaram uma tendência ao claro e ao amarelo. De acordo com os resultados obtidos (Tabela 7), pode-se observar que os filmes apresentaram maior opacidade medida quando se aumentou as concentrações de amido, do reticulante trimetafosfato de sódio e do alcalinizante sulfato de sódio. Os filmes F8 (T8-A 10%; STMP 20%; SS 15%) e F1 (T1-A 5%; STMP 5%; SS 3%) apresentaram os maiores e menores valores para a opacidade, respectivamente. O F1 (T1-A 5%; STMP 5%; SS 3%) diferiu estatisticamente de todos os filmes sendo igual ao controle, em relação à opacidade. Chen (1995) reportou que a opacidade das embalagens é o resultado da morfologia e da estrutura química relacionada com a composição do material empregado.

3.8 Conclusões

Todos os tratamentos ocasionaram a desorganização da estrutura cristalina do amido, o que foi comprovado pela análise de MEV. O aumento das concentrações de trimetafosfato sódio e sulfato de sódio elevou o grau de substituição (GS) do amido bem como o teor de fósforo no produto reticulado, que ficou abaixo do limite máximo tolerado. A amostra do tratamento T1, elaborada com os menores níveis dos reagentes, resultou em material com a melhor combinação de características para aplicação em filmes, já que possibilitou a produção de filme de excelente aparência macroscópica, com baixa PVA e valores intermediários de solubilidade, espessura, resistência à tração e alongação, com coloração clara e o menor valor de opacidade. Esses resultados também qualificam o amido reticulado T1 para ser utilizado na formulação de revestimentos. Entretanto, na amostra do tratamento T2, também obtido com os menores níveis de reticulante e alcalinizante, mas com maior concentração de amido, verificaram-se os maiores aumentos na viscosidade e pseudoplasticidade, tornando esse amido o mais indicado para ser utilizado como ingrediente espessante e estabilizante.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul - (CEME-SUL), FURG - Rio Grande/RS, Brasil, pelas análises de microscopia. A Coordenadoria Agroindustrial do Campus Visconde da Graça do Instituto Federal Sul-Rio-Grandense pela colaboração e viabilidade na elaboração das análises químicas.

REFERENCIAS

ABAM – **Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca.**

AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS (AACC). **Approved Methods of the AACC.** 10th edition. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, 2000.

ASSIS, O. B. G. FORATO, L. A.; BRITTO, D. Revestimentos comestíveis protetores em frutos minimamente processados. **Higiene Alimentar**, v. 22, n. 160, p. 99 – 106 2008.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D; FORATO, L. A.. O uso de biopolímeros como revestimentos comestíveis protetores para conservação de frutas *in natura* e minimamente processadas. **Embrapa: Boletim de pesquisa e desenvolvimento**, v. 01, n. 29, p. 1 - 23, 2009.

ASTM F2251-13, **Standard Test Method for Thickness Measurement of Flexible Packaging Material**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM D882-12, **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effects of carbohydrate/protein ratio on the microstructure and the barrier and sorption properties of wheat starch - whey protein blend edible films. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97 p. 858 - 867, 2017.

BEJENARIU, A.; POPA, M.; DULONG, V.; PICTON, L.; CERF, D. Trisodiumtrimetaphosphate cross-linked xanthan networks: synthesis, swelling, loading and releasing behavior. **Polymer Bulletin**, v. 62, n. 4, p. 525 – 538, 2009.

BIDUSKI, B.; DA SILVA, F. T.; DA SILVA, W. M.; EL HALAL, S. L. D. M.; PINTO, V. Z.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E.R. Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. **Food Chemistry**, v. 214, p. 53 - 60, 2017.

BORGES, C. D; MENDONÇA, C. R. B.; ZAMBIAZI, R. C.; NOGUEIRA, D.; PINTO, E. M.; PAIVA, F. F.. Strawberries conservation with coatings based on xanthan gum and sage essential oil. **Bioscience Journal**, v. 29, n. 05, p. 1071 - 1083, 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e abastecimento (MAPA). **Instrução Normativa nº 23 de 14 de dezembro de 2005**. Aprova o regulamento técnico de identidade e qualidade dos produtos amiláceos derivados da raiz de mandioca.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução RDC n. 263, de 22 de setembro de 2005**. Aprova o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos.

CASTRICINI, A.; CONEGLIAN, R. C. C.; DELIZA. R. Starch edible coating of papaya: effect on sensory characteristics. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 1, p. 84 - 92, 2012.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O.; TAKAHASHI, M. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. Editora Fundação Cargil, v. 3, cap. 3, 2003.

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

COLONNA, P.; BULEON, A. **Thermal transitions of starches. Starches: Characterization, properties, and applications**, p. 71 - 102, 2010.

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

ELSABEE, M. Z.; ABDOL, E. S. Chitosan based edible films and coatings: a review. **Materials Science and Engineering**, v.33, n. 4, p. 1819 – 1841, 2013.

EL HALAL, S. L. M; COLUSSI, R; PINTO, V.Z; BARTZ, J; RADUNZ, M; CARREÑO, N.L.V; DIAS, A.R.G; ZAVAREZE, E.R. Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidized barley starches, **Food Chemistry**, p. 247 – 256, 2015.

EMBUSCADO, M.E.; HUBER, K.C. **Edible films and coatings for food applications**. Nova Yorque: Springer, 2009. 403p.

FAKHOURI, F. M.; FONTES, L. C. B.; GONÇALVES, P. V. M.; MILANEZ, C. R.; STEEL, C. J.; COLLARES-QUEIROZ, F. P. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n. 2, p. 369 - 375, 2007.

FAO - **FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS**. FAOSTAT. 2014. Production.Disponível em: <www.faostat.fao.org>. Acesso em: 28 jul.2015.

FDA - FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Food starch modified: code of federal regulation**. Washington, v. 3, 2007.

FONSECA, L. M.; GONÇALVES, J. R.; HALAL, S. L. M.; PINTO, V. Z.; DIAS, A. R. G.; JACQUES, A. C.; ZAVAREZE, E. R. Oxidation of potato starch with different sodium hypochlorite concentrations and its effect on biodegradable films. **LWT-Food Science and Technology**, v. 60, n. 2, p. 714 – 720, 2015.

GARCIA, L. C.; PEREIRA, L. M.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; HUBINGER M. D. Effect of antimicrobial starch edible coating on shelf-life of fresh strawberries. **Packaging Technology and Science**, Hoboken, v. 25, n. 7, p. 413 - 425, 2012.

GARCÍA, N., L.; RIBBA, L.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M., I.; GOYANES, S. Physico-Mechanical Properties of Biodegradable Starch Nanocomposites. **Macromolecular Materials Engineering**. V. 294, p. 169 – 177. 2009.

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.53, n.1, p. 206 - 211, 1992.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190 -199, 1992.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, p. 39 - 50, 1994.

GONTARD, N. **Films et enrobages comestibles: étude et amelioration des propriétés filmogènes du gluten**. 1991. 174f. Tese (Doutorado em Biochimie, Biologie Cellulaire et Moléculaire) – Université Montpellier II, Montpellier, 1991.

HUNTERLAB. **The color management company**. Universal software, version 3.2. Reston, 1997.

JANGCHUD, A.; CHINNAN, M. S. Peanut protein film as affected by drying temperature and pH of film forming solution. **Journal of Food Science**, v. 64, p. 153 – 157, 1999.

JUNIOR, E. B.; MONARIM, M. M. S.; CAMARGO, M.; MAHL, C. E. A.; SIMÕES, M. R.; SILVA, C. F. Efeito de diferentes biopolímeros no revestimento de mamão (Carica papaya L) minimamente processado. **Varia Scientia Agrárias**, v. 1, n.1, p. 131 – 142, 2010.

KOO, S.H; LEE, K.Y; LEE, H.G. Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 619 - 625, 2010.

LECORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Influence of native starch's properties on starch nanocrystals thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 658 – 666, 2012.

LEYVA, M. B.; CHÁVEZ, P. T.; WONG, B. R.; JATOMEA, M. P.; BOJÓRQUEZ, F. B. **Starch/Stärke**, v. 60, p.559. 2008.

LI, B.; WANG, L.; LI, D.; ADHIKARI, B.; MAO, Z. Preparation and characterization of crosslinked starch microspheres using a two-stage water-in-water emulsion method. **Carbohydrate Polymers**, v.88, p. 912 - 196, 2012.

LI, B.; WANG, L.; LI, D.; CHIU, Y.L.; ZHANG, Z.; SHI, J.; CHEN, X.D.; MAO, Z. Physical properties and loading capacity of starch-based microparticles crosslinked with trisodium trimetaphosphate. **Journal of Food Engineering**, v.92, p.255 - 260, 2009.

LIMBERGER, V.M; SILVA, L.P; EMANUELLI, T; COMARELA, C.G; PATIAS, L.D. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos, **Química Nova**, v.31, n.1, p.84 - 88, 2008.

LIU YY, SHI YC. Phase and state transitions in granular starches studied by dynamic differential scanning calorimetry. **Starch/Stärke**, v, 58 p. 433 – 442, 2006.

LIU, Z.; HAN, J. H. Film-forming Characteristics of Starches. **Journal of food science**, v. 70, n. 1, 2005.

LÓPEZ, O. V.; GARCIA M. A.; ZARITZKY, N. E. Film forming capacity of chemically modified corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 573 – 581, 2008.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized filmes from different starch sources. **Journal of food engineering**, v. 75, p. 453 - 460, 2006.

MEDEIROS, B. G. S.; PINHEIRO, A. C.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A.; CUNHA, M. G. C.. Polysaccharide/protein nanomultilayer coatings: Construction, characterization and evaluation of their effect on “rocha” pear (*Pyrus communis* L.) shelf-life. **Food and Bioprocess Technology**, v. 2, n. 5, p. 2435 - 2445, 2012.

MENZEL, C., OLSSON, E., PLIVELIC, T. S., ANDERSSON, R., JOHANSSON, C., Kuktaite, R., Molecular structure of citric acid cross-linked starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, p. 270 – 276, 2013.

MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of effects of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity n the barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymer**, v. 72, n. 1, p. 82 - 87, 2008.

MUSCAT, D.; TOBIN, M. J.; GUO, Q.; ADHIKARI, B. Understanding the distribution of natural wax in starch–wax films using synchrotron-based FTIR (S-FTIR). **Carbohydrate Polymers**, v.102, 125 - 135. 2014.

NABESHIMA, E. H.; GROSSMANN, M. V. E. Functional properties of pregelatinized and cross-linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 4, p. 347 - 353, 2001.

PARK, H. J. Edible coatings for fruits. In: JONGEN, W. W. F. **Fruit and vegetable processing, improving quality**. Boca Raton: CRC Press, 2005. p. 331 - 345.

PENG, H.; XIONG, H.; WANG, S.; LI, J.; CHEN, L.; ZHAO, Q. Soluble starch–based biodegradable and microporous microspheres as potential adsorbent for stabilization and controlled release of coix seed oil. **European Food Research and Technology**, v.232, p.693 - 702, 2011.

PINTO, V. Z.; HALAL S. L. EL.; COLUSSI, R.; AMARAL, J.; DIAS, A. R. G. **Solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e cor de filmes à base de amido de pinhão**. In: Agrobio Envases. Resumos... Florianópolis, 2012. p.95..

SANTOS, C. M. dos; **Atividade antioxidante dos frutos de quatro cultivares de pessegueiro de Região Subtropical**. 2011. 66f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras, 2011.

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

SOARES, G. A.; CASTRO, A. D.; CURY, B. S. F; EVANGELISTA, R. C. Blends of cross-linked high amylose starch/pectin loaded with diclofenac. **Carbohydrate Polymers**, v.91, n.1, p.135 - 142, 2013.

TURHAN, K. N. **Is edible coating an alternative to MAP for fresh and minimally processed fruits** Acta Horticulturae, v. 876, n. 1, p. 299 - 305, 2010.

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

VASCONCELOS, Y. **Embalagem comestível: Revestimento orgânico protege frutas, legumes e carnes**. Pesquisa FAPESP, v. 188, n. 1, p. 76 - 77, 2011.

VICENTINO, S. L.; FLORIANO, P. A.; DRAGUNSKI, D. C. filmes de amido de mandioca modificados para recobrimentos e conservação de uvas. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1309 - 1314, 2011.

VILLADIEGO, A. M. D.; SOARES, N. F. F.; ANDRADE, N. J.; PUSCHMANN, R.; MINIM, V. P. R.; CRUZ, R. Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios. **Revista Ceres**, v. 52, n. 300 p. 221-244, 2005.

ZAMUDIO-FLORES, P.B.; TORRES, A.V.; SALGADO-DELGADO, L.; BELLO-PÉRES, L.A. Influence of the oxidation and acetylation of banana starch on the mechanical and water barrier properties of modifies starch and modified starch/chitosan blend films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 991 - 998, 2010.

ZAVAREZE, E. R.; PINTO, V. Z.; KLEIN, B.; EL HALAL, S. L. M.; ELIAS, M. C., PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; DIAS, A. R. G. Development of oxidised and heat – moisture treated potato starch film. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 344 – 350, 2012.

ZHANG, Y.-R., WANG, X.-L., ZHAO, G.-M.; WANG, Y.-Z. Influence of oxidized starch on the properties of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n.1, p. 358–64, 2013.

ZHANG, Y.; HAN, J. H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 6, 2006.

ZHONG, Y.; SONG, X.; LI, Y. Antimicrobial, psysical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types. **Carbohydrate Polimers**, v.84, n. 1, p. 335 - 342, 2011.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p.456 - 480, 2015.

WANG, S.; COPELAND, L. Effect of acid hydrolysis on starch structure and functionality: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 55, n. 8. p. 1081 – 1097, 2015.

WITTAYA, THAWIEN. Rice starch-based biodegradable films: properties enhancement. Intech Open Access Publisher, 2012.

WURZBURG, O. B. **Em Modified Starches: Properties and Uses**; Wurzburg, O. B., ed.; CRC Press: Boca Raton, 1986, p. 97 - 103.

4 Capítulo – 2 Efeito da reticulação de amido de mandioca/xantana desacetilada com trimetafosfato de sódio em presença do alcalinizante sulfato de sódio sobre as propriedades filmogênicas e reológicas.

RESUMO: O amido e a xantana são polissacáridos obtidos a partir de recursos renováveis, com inúmeras aplicações em produtos alimentícios como agentes espessantes, em revestimentos, filmes, microesferas, nanopartículas e matrizes. O objetivo do trabalho foi avaliar os efeitos da reticulação da mistura de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada, com trimetafosfato de sódio e sulfato de sódio, e o tempo de reação, nas propriedades filmogênica e reológicas do material. A xantana utilizada no experimento foi desacetilada, com o objetivo de interagir melhor com o amido durante a reticulação. A concentração do reticulante (STMP) e do alcalinizante (SS) foi a mesma para todos os tratamentos, 5% e 3% respectivamente. Foi utilizado delineamento Composto Central Rotacional (DCCR 2²) avaliando a concentração da mistura de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada (5 %) m/m, e tempo da reação (37; 52; 90; 127 e 142 min) através de 11 tratamentos com 3 repetições no ponto central. Verificaram-se as características físicas, químicas e filmogênicas da mistura reticulada de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada. Os tratamentos que apresentaram os melhores resultados foram o T1(a/x: 4,5/0,5; 52 min) e o T4 (a/x: 3,5/1,5; 127 min). Estes obtiveram baixa solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e espessura.

Palavras-chave: modificação química, polissacarídeo, infravermelho.

4.1 INTRODUÇÃO

Amido e xantana são polissacáridos obtidos a partir de recursos renováveis e que possuem inúmeras aplicações em produtos alimentícios como agentes espessantes, em revestimentos, filmes, microesferas, nanopartículas e matrizes (JAIN; KHAR; AHMED; DIWAN, 2008). O amido é um dos materiais mais abundantes produzidos pela natureza, e já tem numerosas aplicações industriais (LECORRE; BRAS; DUFRESNE, 2012). Apesar dos benefícios do amido, em relação à biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade e excelente relação custo-benefício (LI; WANG; LI; ADHIKARI; MAO, 2012), o mesmo, não atende plenamente às propriedades requeridas pelas coberturas e filmes protetores para alimentos, destacando-se o baixo desempenho mecânico e a fraca barreira à umidade dos filmes formados. A fim de melhorar ou adaptar essas propriedades, o amido pode ser submetido a processos de modificações físicas e químicas (SANDHU; KAUR; SINGH; LIM, 2008; ZAVAREZE et al., 2012).

Os amidos modificados têm sido utilizados para desenvolver filmes e coberturas biodegradáveis para embalagens de alimentos, pois apresentam melhoras nas propriedades físicas, químicas, morfológicas e mecânicas, comparadas às dos filmes de amido nativo (FONSECA et al., 2015; ZAVAREZE et al., 2012). Associações amidos/hidrocolóides também têm sido estudadas visando novas formulações com o intuito de melhorar as características dos filmes (MATTA; SARMENTO; SARANTOPOULOS; ZOCCHI, 2011). Os hidrocolóides podem interferir na gelatinização e retrogradação dos amidos (PONGSAWATMANIT; SRIJUNTHONGSIRI, 2008; WEBER; CLERICI; COLLARES-QUEIROZ; CHANG, 2009), propriedades estas que podem afetar as características dos filmes. Dentre as explicações propostas para tal estão a associação destes com o amido intumescido ou com as cadeias de amilose lixiviadas na pasta e a competição com o amido pela água. Estas associações são altamente dependentes da estrutura do hidrocolóide (CHAI SAWANG, 2006).

Pesquisas envolvendo a xantana como matriz polimérica para a elaboração de filmes e coberturas ainda são pouco expressivas. Entretanto, seu uso em associação com amido ou outros hidrocolóides é mais difundido (SHALVIRI et al., 2010). A xantana é um polissacarídeo produzido por espécies de bactérias do gênero *Xanthomonas*, normalmente *Xanthomonas campestris* pv *campestris*. É

solúvel em água fria ou quente e apresenta estabilidade em relação à variação de temperatura, pH e força iônica. Tem sido utilizada em alimentos como agente espessante e estabilizante (GARCÍA-OCHOA; SANTOS; CASAS; GÓMEZ et al., 2000) como revestimento comestível (LUVIELMO; SCAMPARINI, 2009; MEDEIROS; PINHEIRO; TEIXEIRA; VICENTE; CUNHA, 2012; ZÓIA, 2011) em mamão (CORTEZ-VEJA et al., 2013), maçã (FREITAS et al., 2013), pêssego (PIZATO et al., 2013) e morangos (BORGES et al., 2013) minimamente processados; entretanto, os resultados são dependentes da fruta, assim como dos aditivos utilizados. Modificações químicas têm sido aplicadas à xantana (ERTEN; ADAMS; FOSTER; HARDING, 2014; KLAIC; NUNES; MOREIRA; VENDRUSCOLO; RIBEIRO, 2016; PINTO, FURLAN; VENDRUSCOLO, 2011), principalmente desacetilação e reticulação.

A reticulação de polímeros é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas; é conhecido como *crosslinking* ou ligação cruzada, ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar (BEJENARIU; POPA; DULONG; PICTON; CERF, 2009).

O objetivo do trabalho foi avaliar os efeitos da reticulação da mistura de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada, com trimetafosfato de sódio e sulfato de sódio, em função do tempo de reação, nas propriedades filmogênica e reológicas.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Material

Foi utilizado amido de mandioca comercial nativo da marca YOKI®, adquirido no comércio local da cidade de Pelotas-RS. A xantana utilizada no estudo foi a comercial (Jungbonzlaver), e desacetilada no Laboratório de Biopolímeros – CDTec/UFPeL. A associação de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada foi reticulada no Laboratório de Biopolímeros – CDTec/UFPeL. Trimetafosfato de sódio p.a. (Synth®), sulfato de sódio anidro p.a (Synth®), glicerol p.a. (Synth®), álcool 96 °GL e água destilada.

4.2.2 Métodos

4.2.2.1 Modificação química

Primeiramente a xantana natural foi desacetilada em meio homogêneo alcalino, de acordo com KLAIC (2016). Para a determinação das proporções amido de mandioca nativo/xantana desacetilada e tempo de reação, foi utilizado delineamento Composto Central Rotacional (DCCR 2²), de acordo com os dados apresentados na Tabela 1. Avaliaram-se as proporções amido de mandioca nativo/xantana desacetilada 4,5/0,5; 3,5/1,5; 4,7/0,3; 3,3/1,7; 4,0/1,0 m/m; e os tempos de reação 37; 52; 90; 127 e 142 min, através de 11 tratamentos com 3 repetições no ponto central. A reticulação da associação amido de mandioca nativo/xantana desacetilada, foi realizada de acordo com Soares e colaboradores (2013), com modificações no tempo de reação química e na concentração dos reagentes. Todas as proporções utilizadas perfizeram um total de 5% de massa polimérica. Amido nativo de mandioca e xantana desacetilada foram pesados, separadamente, em diferentes proporções, segundo o DCCR 2². A dispersão das diferentes associações foi feita em água destilada à temperatura ambiente, sendo primeiramente adicionada a xantana e, após mistura prévia da mesma, o amido era adicionado e as suspensões foram mantidas em agitação mecânica a 450 rpm, associada a aquecimento colocadas em banho-maria a 65 °C, por 15 min. Após, o pH foi ajustado para 9,5 com solução de NaOH 0,5 M e adicionado o trimetafosfato de sódio (STMP) na proporção 5,0% e o sulfato de sódio (SS) na proporção 3,0% em relação à massa de amido/xantana (a/x) e transferiu-se para outro banho-maria a 45 °C. Quando houve necessidade, o pH foi novamente ajustado para 9,5. Essa mistura foi mantida com agitação magnética por 37; 52; 127; 142 min, conforme DCCR 2². Terminado o tempo de reação, o pH foi ajustado para 6,0 com solução de HCL 2M. As amostras foram lavadas com etanol, filtradas, secas em estufa a 45 °C e, posteriormente, finamente moídas.

Tabela 1 - Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR 2²) para reticulação da associação de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada.

Tratamento	Níveis codificados		Níveis reais	
	X ^a	Y ^b	Amido/Xantana (%)	Tempo Reação (min)
T1	-1	-1	4,5 + 0,5	52
T2	+1	-1	3,5 + 1,5	52
T3	-1	+1	4,5 + 0,5	127
T4	+1	+1	3,5 + 1,5	127
T5	- 1,41	0	4,7 + 0,3	90
T6	+ 1,41	0	3,3 + 1,7	90
T7	0	- 1,41	4,0 + 1,0	37
T8	0	+ 1,41	4,0 + 1,0	142
T9	0	0	4,0 + 1,0	90
T10	0	0	4,0 + 1,0	90
T11	0	0	4,0 + 1,0	90

^a Amido + xantana (%).

^b Tempo da reação (min).

4.2.2.2 Determinação dos teores de acetila e piruvato da xantana natural e desacetilada

A modificação da xantana foi realizada por desacetilação de acordo com Klaic (2016). O teor de acetila das xantanas naturais e modificadas, através do método colorimétrico do ácido hidroxâmico, proposto por McComb; McCready (1957) e os teores de piruvato determinados pelo método colorimétrico da 2,4 - dinitrofenilidrazina, segundo Sloneker; Orentas (1962). Para a quantificação dos teores de acetila e piruvato foi utilizada uma curva padrão na concentração de 0-450 µg/ml e 0 - 0,25 mg/ml, respectivamente.

4.3 Caracterização do amido mandioca nativo, da xantana natural e das associações reticuladas de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada

4.3.1 Determinação da Umidade

A porcentagem de umidade (m/m) foi determinada de acordo com a metodologia da AOAC (2012). Os resultados foram expressos em porcentagem.

4.3.2 Determinação de fósforo

O teste comercial colorimétrico K020 (Bioclin® Brasil), foi usado para determinar o teor de fosforo, conforme orientações do fabricante, nas amostras de amido de mandioca nativo e nas misturas reticuladas de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada solubilizados a 2% (m/v). O grau de substituição (GS) foi calculado em função do teor de fósforo através da relação sugerida por Wurzburg (1986), conforme equação 1:

$$GS = \frac{162 \times \%P}{100 - \left[\frac{(MP-1)}{MP} \times \%P \right]} \quad (1)$$

Onde: % P é o teor de fósforo e MP é a massa molar do substituinte.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do amido natural, das xantanas natural e desacetilada e das associações reticulada de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada, foram analisadas, em microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM-6610LV, New Jersey, USA). As amostras, previamente secas em estufa a 40 °C foram dispersas manualmente sobre uma fita adesiva de carbono, contida em porta-amostra de alumínio, e recobertas com ouro, com espessura de recobrimento de 20 nm. A corrente do feixe utilizado foi de 1 pA e a potência do feixe de 10 KV.

4.3.4 Espectroscopia do Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho, do amido nativo, xantana natural, xantana desacetilada e das misturas reticuladas de amido de mandioca nativo/xantana

desacetilada, foram obtidos pastilhando-se 2 mg das amostras, trituradas (100 mesh) e dessecadas, em 200 mg de brometo de potássio de grau espectroscópico. Conduziu-se as análises em espectrofotômetro (Modelo IR Prestige 21, Shimadzu®), na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , no modo de transmitância, com 60 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} (DEMIATE; DUPUY; HUVENNE; CEREDA; WOSIACKI, 2000).

4.3.5 Análises reométricas

As análises reometria foram realizadas nas amostras do amido nativo de mandioca, na xantana desacetilada e nas associações reticuladas de amido mandioca nativo/xantana desacetilada. A reometria foi realizada em reômetro (Haake® Rheostress 600, modelo RS150) com controlador de temperatura (Peltier, $\pm 0,1$ °C). Determinou-se a viscosidade das soluções aquosas à 3% por meio de curvas de tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação a 25 °C, utilizando geometria de cone e placa (sensor C35/1°; 0,052 mm gap) e taxa de cisalhamento de 0,1 – 400 s^{-1} , durante 400 s. Os parâmetros índice de consistência K (Pa/s) e de fluxo n (adimensional), do modelo reológico de Ostwald-de-Waele, foram obtidos das curvas de viscosidade (mPas) *versus* taxa de deformação (s^{-1}).

4.3.6 Propriedades térmicas (DSC)

As propriedades térmicas do amido nativo, da xantana natural e desacetilada e das associações de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada, foram avaliadas em Calorímetro Diferencial de Varredura (ASTM, 2013). Aproximadamente 5 mg de cada amostra foram pesados em cápsula de alumínio e hermeticamente fechados. As cápsulas contendo as amostras foram aquecidos, juntamente com uma vazia como referência, sob atmosfera de nitrogênio para garantir uma atmosfera inerte durante as análises, com fluxo de 50 mL/min e o equipamento utilizado foi DSC-60 Shimadzu, o aquecimento foi feito de 25 °C a 240 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, e resfriamento de 250 °C a 100 °C com taxa de 10 °C/min.

Foram obtidas as temperaturas de início, temperatura do pico e temperatura final de fusão das amostras, bem como a entalpia de fusão. A variação de temperatura foi calculada pela subtração das temperaturas final e início da fusão.

4.4 Elaboração dos filmes

A partir do amido de mandioca nativo, e dos 11 tratamentos de reticulação das associações de amido mandioca nativo/xantana desacetilada (T1 a T11), conforme delineamento experimental DCCR 2², 15 filmes foram elaborados pelo método de *casting*, sendo denominados FC (filme controle), e F1 a F11, respectivamente. Para obtenção das diferentes soluções filmogênicas, utilizaram 3,0 g da mistura reticulada de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada e 0,9 g de glicerol em 100 mL de água como solvente. As soluções foram mantidas por 30 min a 85 °C, em agitador mecânico e alíquotas de 20 mL foram distribuídas em placas de plástico de 9 cm de diâmetro e secas em estufa a 56 °C por 24 h, sendo armazenadas em dessecador a 25 °C $\pm$ 3 °C com umidade relativa de 55% $\pm$ 3 (em presença de solução saturada de nitrato de magnésio).

4.4.1 Caracterização dos filmes

4.4.1.1 Avaliação macroscópica

Os filmes foram avaliados macroscopicamente através da aparência global, seguindo-se os parâmetros descritos por Gontard; Guilbert; Cuq (1992) para selecionar os filmes homogêneos (ausência de partículas insolúveis e de bolhas, coloração uniforme), contínuos (sem a presença de rupturas ou zonas quebradiças) e que possibilitem o manuseio (facilidade em retirar os filmes do suporte).

4.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV dos filmes foi realizada como descrito no item 4.3.3, com um pequeno fragmento de cada filme, previamente seco em estufa a 40 °C, sendo disposto manualmente sobre a fita adesiva de carbono.

4.4.1.3 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A permeabilidade foi determinada segundo Gontard e colaboradores (1992). O filme foi colocado em célula contendo sílica gel (UR = 0%; 0 mm Hg pressão de vapor), constituindo uma membrana. A célula então foi colocada dentro de um dessecador contendo água destilada (UR = 100%; 32,23 mm Hg pressão de

vapor), em sala climatizada a 22 °C. A célula foi pesada em balança semi-analítica no sexto dia. A permeabilidade foi calculada por meio da equação 2:

$$PVA = \frac{G \times V}{A \times t (p_1 - p_2)} \quad (2)$$

Onde: PVA = permeabilidade ao vapor de água (g.mm/m².dia.KPa); G = peso ganho pela célula durante 24 horas (g); V = espessura média do filme (mm); A= superfície de permeação do filme (m²); t = tempo (dias); p₁– p₂ = gradiente de pressão de vapor entre as superfícies do filme (32,23 mmHg).

4.4.1.4 Solubilidade em água

Os filmes foram analisados quanto a solubilidade em água conforme metodologia descrita por Zamudio-Flores e colaboradores (2010) com modificações. As amostras dos filmes foram recortadas em quadrados de 2 cm e a porcentagem inicial da matéria seca de cada amostra foi determinada após secagem em estufa a 105 °C por 24 h. Após pesagem, as amostras foram colocadas em *Erlenmeyer* com 50 mL de água destilada, agitados a 200 rpm por 24 h.

4.4.1.5 Espessura

A espessura dos filmes foi avaliada de acordo com o método ASTM F2251 - 13 (2013) através da média aritmética de dez medidas aleatórias sobre sua superfície, utilizando um micrômetro digital (Insize, modelo IP-54), e os resultados expressos em mm.

4.4.1.6 Propriedades mecânicas

A resistência à tração e a porcentagem de alongação dos filmes, foram avaliadas em texturômetro (TA.TX Plus, *Texture Analyzer*), de acordo com o método ATM D 882 - 12 (ASTM, 2012). Três amostras de cada tratamento, com 80 mm de comprimento e 25 mm de largura, foram avaliadas, com separação inicial das garras de 40 mm e velocidade do teste de 0,8 mm/s. A resistência à tração foi

calculada dividindo-se a força máxima no rompimento dos filmes pela área de secção transversal. A elongação foi determinada dividindo-se a distância final atingida com o rompimento do filme pela distância inicial de separação (40 mm), multiplicada por 100 (JANGCHUD; CHINNAN, 1999).

4.4.1.7 Opacidade

A opacidade dos filmes foi analisada como a relação entre a opacidade do filme sobreposto ao padrão preto (Ppreto) e ao padrão branco (Pbranco) (HUNTERLAB, 1997).

4.5 Estatística

As médias dos dados de cada um dos 11 experimentos para cada resposta foram tratadas por análise de regressão múltipla da MSR (Metodologia de Superfície de Resposta), para desenvolver modelos matemáticos de segunda ordem, contendo termos lineares, quadráticos e de interação das 3 variáveis independentes, com o emprego do programa Statistica (Statsoft®, versão 7.0). O nível de confiança utilizado foi de 95%.

4.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.6.1 Caracterização química da xantana natural e desacetilada

Na Tabela 2 estão apresentados os valores obtidos para os teores de acetil e piruvato da xantana natural e proveniente da modificação da xantana por desacetilação termoquímica.

Tabela 2 - Teores de acetil e piruvato da xantana natural e proveniente da modificação da xantana

Amostra	Modificação Química (%)	
	Acetil	Piruvato
Xantana natural	2,76 ^a	4,00 ^b
Xantana desacetilada	0,71 ^b	5,09 ^a

Os resultados são a média de três determinações. Valores com letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Curvas padrão: Acetil: $y = 0,0003x + 0,0002$ ($R^2 = 0,999$) / Piruvato: $y = 6,703x + 0,0479$ ($R^2 = 0,957$).

Conforme resultado obtido na determinação do teor de acetila, pode-se concluir que a desacetilação foi efetiva na remoção dos grupos acetato da xantana natural, e pela ausência da banda, referente a deformação axial dos ésteres de ligação C=O, em 1710 a 1730 cm^{-1} , esses resultados foram confirmados pela análise de espectroscopia de infravermelho (Figura 2).

Os resultados encontrados neste estudo estão em conformidade, pois, segundo García-Ochoa e colaboradores (2000) os valores de acetila variam entre 1,9 e 6,0%, e o conteúdo de piruvato apresenta valores de 1 a 5,7%, sendo assim, os resultados encontrados estão em conformidade.

4.6.1.2 Determinação teor fósforo, Grau de substituição (GS) e Umidade

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de fosforo, grau de substituição (GS), umidade do amido de mandioca nativo, xantana natural, desacetilada e das associações reticuladas de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada.

Tabela 3 - Valores de fósforo, grau de substituição (GS), umidade do amido de mandioca nativo, xantana natural, desacetilada e das associações reticuladas de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada.

Amostra	Fosfato (%)	GS (%)	Umidade (%)
Amido de mandioca nativo	0,000082±0,01	0,00015±0,01	11,98±0,01
Xantana natural	*	*	12,63±0,02
Xantana desacetilada	*	*	12,01±0,01
T 1 (4,5% A+0,5% X)	0,00014±0,01	0,00016±0,01	9,88±0,01
T 2 (3,5% A+1,5% X)	0,00029±0,03	0,00025±0,02	11,03±0,01
T 3 (4,5% A+0,5% X)	0,00035±0,03	0,00083±0,03	11,33±0,01
T 4 (3,5% A+1,5% X)	0,00079±0,06	0,0013±0,06	9,34±0,01
T 5 (4,7% A+0,3% X)	0,00026±0,02	0,00042±0,02	10,55±0,02
T 6 (3,3% A+1,7% X)	0,0013±0,01	0,0021±0,01	10,33±0,03
T 7 (4,0% A+1,0% X)	0,00080±0,02	0,0013±0,02	10,74±0,05
T 8 (4,0% A+1,0% X)	0,00096±0,01	0,0015±0,01	12,89±0,03
T 9 (4,0% A+1,0% X)	0,00064±0,01	0,0010±0,01	10,10±0,01
T 10 (4,0% A+1,0% X)	0,00068±0,02	0,0011±0,01	9,91±0,02
T 11(4,0% A+1,0% X)	0,00071±0,06	0,0011±0,01	9,87±0,01

Médias (n=3) ± desvio padrão. segundo o delineamento Composto Central Rotacional (DCCR 2²), *sem resultados.

Através da Tabela 3 é possível verificar que o teor de fósforo da associação reticulada de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada foi superior ao nativo, o que sugere que houve clivagem dos grupos hidroxila e inclusão do grupamento iônico fosfato na estrutura da associação, caracterizando a modificação química das amostras. Segundo Limberger e colaboradores (2008) indicam que o processo foi efetivo para promover a ligação do fósforo ao amido

Neste estudo observa-se que o teor de fósforo variou de 0,00127 a 0,000136% e grau de substituição de 0,00207 a 0,000967%, e os valores foram positivamente influenciados pela concentração do amido, na associação, e pelo tempo de reação. Nos tratamentos, onde a concentração de amido de mandioca, e o tempo de reação foram maiores, apresentou um teor mais elevado de fosfatos em relação aos demais tratamentos. De acordo com o *Food and Drug Administration* (FDA, 2007) que permite, em alimentos, o uso de amidos modificados com ortofosfato monossódio, tripolifosfato de sódio (desde que o fósforo residual não exceda 0,4%), trimetafosfato de sódio (fósforo residual máximo de 0,04%), e oxicloreto de fósforo (máximo de 0,1%). O *Codex Alimentarius* preconiza níveis de fósforo não superiores a 0,5% para amido de batata e trigo; e 0,4% para aqueles provenientes de outras fontes (FAO, 2014). Sendo assim os valores residuais de fosforo encontrados neste estudo, estão em conformidade com a legislação em vigor.

Os valores de umidade encontrados, estão em conformidade com a Instrução Normativa MAPA nº 23 de 14 de dezembro de 2005 (BRASIL, 2005a), que é até 14%. A ANVISA, segundo a RDC nº 263 de 22 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005b), permite máximos 18%.

Neste estudo os teores de umidade foram de 12,263% e 12,010% para as xantanas natural e desacetilada respectivamente, valores maiores que os reportados na literatura para xantana comercial, que apresenta normalmente em torno de 10% de água (GARCÍA-OCHOA et al., 2000), mas, sendo aceitável de 8 a 15% (BORN; LANGENDORFF; BOULENGUER, 2002). Segundo Leonel, Freitas; Mischan (2009), caracterizando o amido de mandioca para uso na produção de extrusados obtiveram 12,2% de umidade.

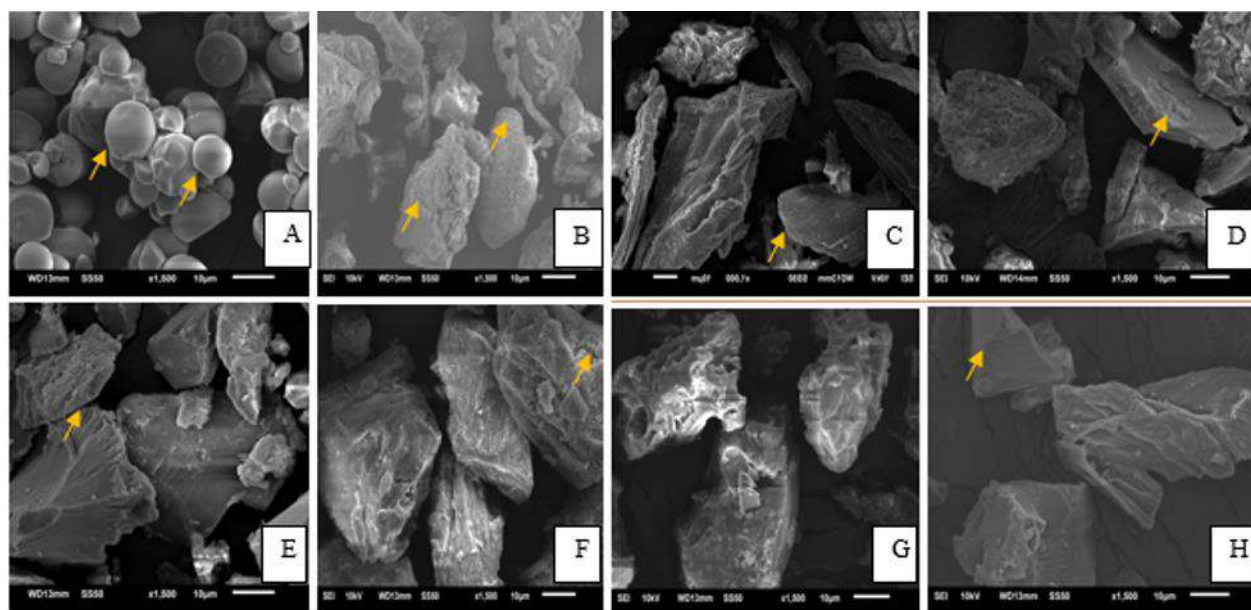


Figura 1 - Micrografia Eletrônica de Varredura aumento de 1500x, dos polissacarídeos puros e das associações reticuladas de amido mandioca nativo/xantana desacetilada. Amido de mandioca nativo (A); xantana natural(B); xantana desacetilada(C); T1 (amido 4,5/xantana)

4.6.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No amido de mandioca nativo (Figura 1A), caracteristicamente, verificou-se grânulos de tamanhos variados, com formato truncado e oval. De acordo com Rickard; Asaoka; Blashard (1991) o amido nativo de mandioca apresenta grânulos redondos, ovais, poligonais e cilíndricos, com diâmetros de 5-35 µm. Na xantana natural podem ser observados resquícios das fibras (Figura 1B) que se formam quando, no processo de recuperação, o polímero é insolubilizado com solvente, como álcool etílico ou isopropílico (VENDRUSCOLO, 2000). O processo de desacetilação da xantana envolve solubilização, tratamento e reinsolubilização, com posterior secagem. A retirada dos íons acetila causou redução da repulsão entre as moléculas (KLAIC, 2016), permitindo uma maior compactação do material (Figura 1C). Como pode ser observada, a reticulação da mistura amido de mandioca nativo/xantana desacetilada, provocou o rompimento da estrutura dos grânulos (Figura 1B-1H). Também se observou nos materiais oriundos da reticulação das associações com menor proporção de xantana estruturas poligonais bastante compactas (Figura 1D e 1H), ausentes nos tratamentos com maior quantidade de xantana (Figura 1F e 1G). Em alguns casos, foi possível observar orifícios, provavelmente ocasionados por bolhas aprisionadas no material

(Figura 1G).

4.6.1.4 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

A figura 2 apresenta os espectros das amostras da xantana natural e desacetilada (Figura 2A), do trimetafosfato de sódio (Figura 2B), amido de mandioca nativo e de alguns espectros da associação reticulada de amido mandioca nativo/xantana desacetilada (Figura 2C).

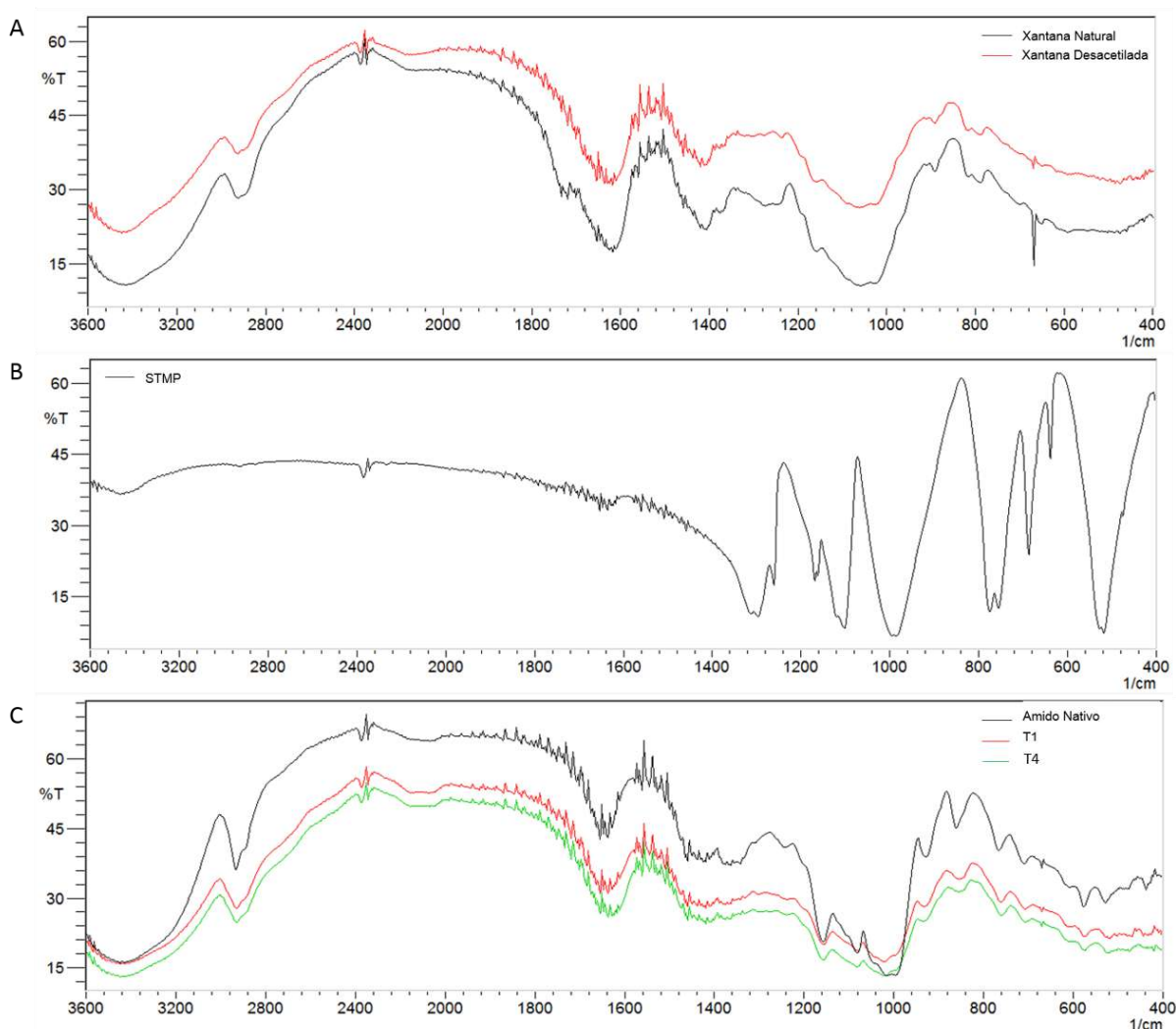


Figura 2 - Espectro de IV da xantana natural, xantana desacetilada (A); do STMP (B); do amido de mandioca nativo e dos tratamentos, T1 (amido 4,5/xantana 0,5; t 52 min) e T4 (amido 3,5/ xantana 1,5; t 127 min) (C); segundo o Delineamento Composto Central Rotacional.

Os resultados de espectroscopia de infravermelho das amostras reticuladas apresentaram similaridade no comportamento; sendo assim, os tratamentos T1 e T4, em função dos resultados obtidos quanto à solubilidade e permeabilidade ao

vapor de água, estão representados na Figura 2C. Os resultados obtidos comprovam aqueles encontrados na determinação do teor de acetila. A banda, em 1710 a 1730 cm^{-1} , relativa à deformação axial dos ésteres de ligação C=O normalmente presente no espectro das xantanas, (FARIA, 2011), está ausente na xantana desacetilada (Figura 2A) e nas associações reticuladas de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada (Figura 2C). Esses resultados comprovam a efetividade da desacetilação. Os espectros das amostras das associações reticuladas de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada apresentam uma banda de absorção forte e larga em 3200 a 3600 cm^{-1} , referente aos grupos hidroxila (OH) livres e associados por ligações de hidrogênio, mas, levemente mais alongada em relação aos controles (amido nativo e xantana desacetilada), e em 2931 cm^{-1} , relativo ao estiramento assimétrico do grupo metileno (CH_2).

O principal indício de modificação em função do trimetafosfato de sódio é a inserção das bandas de absorção na região de 1000 a 1200 cm^{-1} , referente à deformação axial da ligação C – O dos ésteres metílicos nas misturas reticuladas. E a intensidade acentuada das bandas da região de 516,92 a 687 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento vibracional das pontes do fósforo, (O—P—O) e /ou (P=O), de 756 a 776 cm^{-1} , relacionada ao estiramento simétrico (P-O-P). Em 895 cm^{-1} tem-se a banda atribuída ao estiramento vibracional assimétrico do grupo P-O-P, e na região de 1210 cm^{-1} as bandas referentes ao estiramento simétrico de -P=O (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007). Bandas características das ligações fósforo (1210 cm^{-1}) que, supostamente acontecem pela inserção do STMP ao polímero, não aparecem nos espectros das amostras reticuladas, e está associado a baixos níveis de reticulação (LI et al., 2009).

4.6.1.5 Análises reométricas

Na figura 3, vê-se as curvas de viscosidade *versus* tensão de cisalhamento do amido de mandioca nativo, das xantanas natural e desacetilada e das misturas reticuladas amido de mandioca nativo/xantana desacetilada.

Os materiais foram bastante diferentes quanto à viscosidade e pseudoplasticidade. A xantana desacetilada apresentou a maior viscosidade, enquanto que a xantana natural não correspondeu as expectativas; o amido nativo, entretanto, foi o material menos viscoso. Todas as amostras das associações

reticuladas foram mais viscosas que o amido nativo. Este é um resultado bastante significativo, uma vez que foi verificado em estudo anterior, da reticulação de amido, que alguns tratamentos ocasionaram aumento da viscosidade, enquanto que outros, a redução. A condição utilizada (A 5%; STMP 5%; SS 3%) foi a mesma empregada na amostra T1 do estudo de reticulação do amido (3.2.2.1 Tabela 1), a qual resultou em material mais viscoso que o amido de mandioca nativo (3.6.1.4 Figura 3)

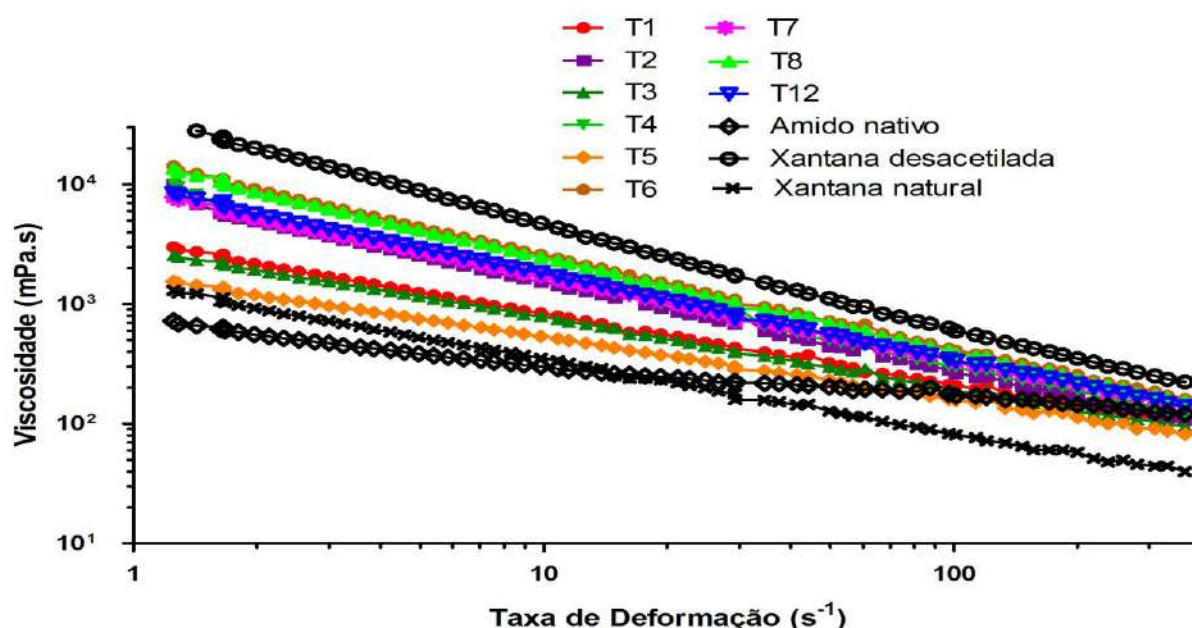


Figura 3 - Solução filmogênica do amido de mandioca nativo, xantana natural e desacetilada e das associações reticulados de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada a 3%.

A Tabela 4 contém os valores obtidos para os parâmetros K e n através do modelo matemático reológico de Ostwald-de-Waele.

A xantana desacetilada foi à amostra mais viscosa, sendo maior que a xantana natural.

Em relação ao amido nativo, todas as associações reticuladas de amido de mandioca/xantana desacetilada, tiveram maior viscosidade e pseudoplasticidade, comprovada pelos maiores valores de K e n , respectivamente. As amostras T6 e T8, que combinaram os maiores níveis de xantana e tempo, respectivamente, tiveram as maiores viscosidades, sem diferirem estatisticamente, apresentando os melhores resultados. A menor viscosidade foi observada para o T5, produzido com o menor nível de xantana e tempo no valor central.

Tabela 4 - Efeitos dos tratamentos aplicados na mistura de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada sobre os parâmetros do modelo reológico de Ostwald-de-Waele.

Tratamento	K ^a (Pa.s ⁿ)	n ^b (adimensional)	R ² (adimensional)
Amido nativo	0,69 ± 0,02 ^g	068 ± 0,01 ^a	0,999
Xantana desacetilada	34,4 ± 3,68 ^a	0,12 ± 0,05 ^e	0,999
Xantana natural	1,37 ± 0,02 ^g	0,41 ± 0,01 ^{bc}	0,997
T1(4,5% A+0,5% X)	3,15 ± 0,03 ^{fg}	0,41 ± 0,01 ^{bc}	0,998
T2(4,5% A+0,5% X)	9,12 ± 0,87 ^{de}	0,20 ± 0,08 ^{de}	0,997
T3(3,5% A+1,5% X)	6,29 ± 0,67 ^{ef}	0,28 ± 0,01 ^{cd}	0,997
T4(4,7% A+0,3% X)	10,43 ± 0,07 ^g	0,13 ± 0,02 ^e	0,995
T5(3,3% A+1,7% X)	1,83 ± 0,19 ^g	0,46 ± 0,05 ^b	0,997
T6(4,0% A+1,0% X)	17,26 ± 1,24 ^b	0,16 ± 0,07 ^{de}	0,995
T7(4,0% A+1,0% X)	8,54 ± 0,38 ^{de}	0,31 ± 0,01 ^{bcd}	0,999
T8(4,0% A+1,0% X)	14,50 ± 0,21 ^c	0,24 ± 0,01 ^{de}	0,998
T11(4,0% A+1,0% X)	9,16 ± 0,16 ^{de}	0,29 ± 0,01 ^{cd}	0,997

^a Índice de consistência.

^b Índice de fluxo.

^c Coeficiente de determinação.

Letras iguais na mesma coluna significam que não há diferença significativa entre os tratamentos para um $p < 0,05$.

Os valores de n (índices de comportamento do escoamento) foram menores do que a unidade (1), o que caracteriza os fluidos não-newtonianos com comportamento pseudoplástico, ou seja, quanto mais afastado da unidade, maior a pseudoplasticidade, caracterizado pela diminuição da viscosidade com o aumento da tensão. Esse mesmo comportamento foi observado por López; Garcia; Zaritzky, (2008) nas curvas de fluxo de suspensões filmogênicas de amido.

A amostra do tratamento T6, que combinou a maior concentração de xantana, (T6-A 3,3% e X 1,7%, com tempo de reação de 90 min), resultou na mistura de amido/xantana com melhor caracterização reológica, maior viscosidade. Logo, de certo modo, a xantana influenciou nesta propriedade analisada.

4.6.1.6 Propriedades térmicas (DSC)

A Tabela 5 mostra que as associações reticuladas de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada, apresentaram picos endotérmicos, sendo que o tratamento T1 apresentou pico mais largo, ou seja, com ampla faixa de fusão, o que indica maior polidispersão, e o tratamento T4, com pico mais estreito. A xantana desacetilada apresentou pico endotérmico de 144,18 °C, e o amido de mandioca nativo 75,99 °C, após a reticulação da associação amido de mandioca/xantana desacetilada, observou-se que o T1 (A 4,5; X 0,5; t 52 min) apresentou pico endotérmico de 146,40 °C, enquanto que o T4 (A 3,5/ X 1,5; t 127 min) foi de 185,41 °C. Foi observado um aumento no ponto de fusão das associações, submetida a reticulação, comparada à xantana desacetilada e ao amido nativo. Com base na literatura a temperatura de fusão da xantana comercial fica na faixa de 90 a 120°C com um pico endotérmico a 108,9°C. (AHUJA; KUMAR; SINGH, 2012; RAMASAMY; COLABORADORES, 2011). Em nosso estudo, portanto, verifica-se que a amostra T4 teve valores superiores.

Tabela 5 - Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da xantana desacetilada, amido nativo e de alguns tratamentos reticulados.

Parâmetros	X. desacetilada	Amido nativo	T1	T4
Inicia l- T° (°C)	141,22	33,93	143,74	182,74
Pico -Tp (°C)	144,18	75,99	146,40	185,41
Final - t Tf (°C)	150,08	106,27	155,33	185,35
ΔT (Tf-T0)- (°C)	8,86	72,34	11,59	2,61
Variação entalpia ΔH (J.g-1)	110,35	316,86	86,00	0,67

Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do amido nativo e de alguns tratamentos da mistura reticulada de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada, com aquecimento de 30 a 205 °C com taxa 10 °C.min⁻¹; resfriamento de 250 °C a 100 °C com taxa de 10 °C.min⁻¹.

4.7 Caracterização dos filmes

4.7.1 Propriedades macroscópicas

A figura 4 ilustra o aspecto dos filmes elaborados utilizando amido de mandioca nativo, amido de mandioca reticulado e as associações reticuladas de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada.

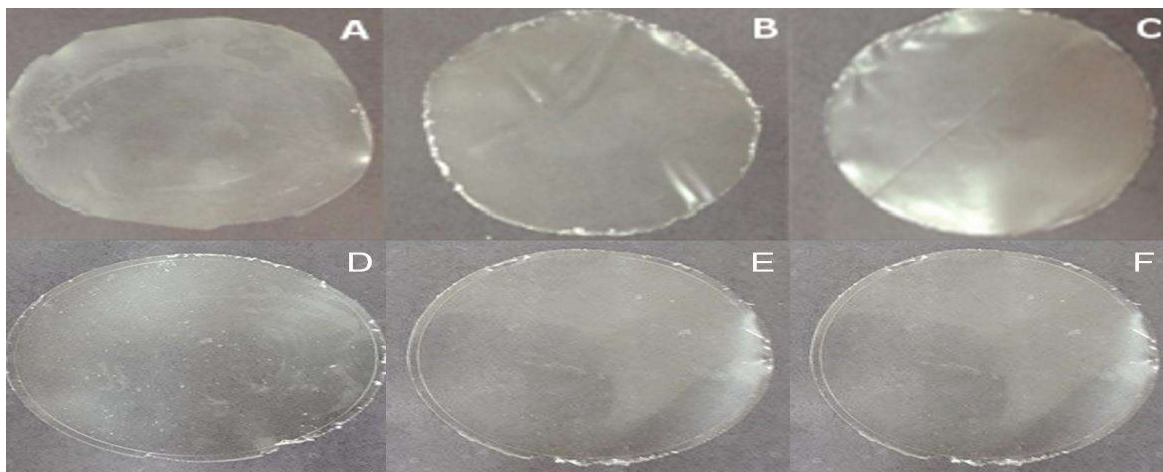


Figura 4 - Filmes obtidos por casting a partir de solução filmogênica contendo 3% (m/m) de amido nativo, amido reticulado e da mistura reticulada de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada e 30% de glicerol. FC amido nativo (A); F1(T1 e T4) amido reticulado (B,C); F1 (T1,T4,T6) associação reticulada de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada (D,E,F).

Os filmes da associação reticulada de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada apresentaram-se excelentes quanto à homogeneidade, manuseabilidade e continuidade. Os resultados encontrados foram melhores comparados aos de amido nativo e de amido reticulado (Figura 4). Nos filmes em que a concentração da xantana era maior ocorreu à formação de bolhas, isto porque a maior viscosidade proporciona o aprisionamento das mesmas, o que pode ser corrigido com o uso de espessantes que são tradicionalmente utilizados como estabilizantes de sistemas aerados (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). Os filmes também apresentaram boa transparência e brilho.

4.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 5 ilustra o aspecto dos filmes elaborados utilizando a mistura reticulada de amido de mandioca/xantana desacetilada

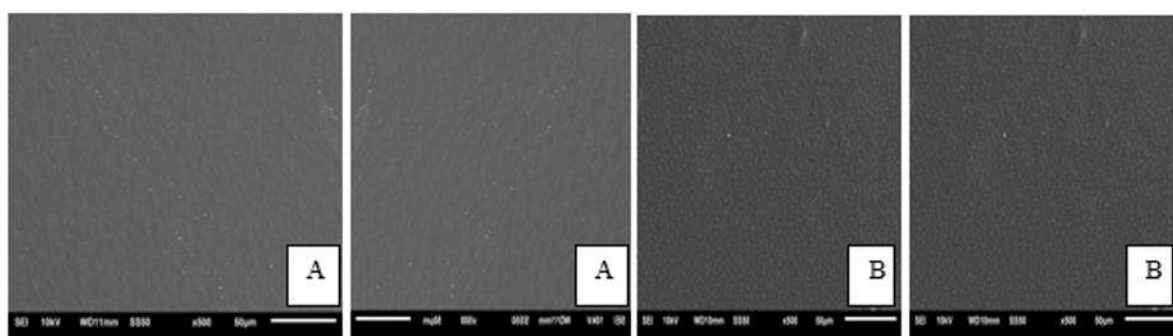


Figura 5 - Micrografia de filmes, com aumento de 500 vezes, elaborados com a associação de amido mandioca nativo/xantana desacetilada dos tratamentos 1 (A) e 4 (B).

Com a finalidade de se observar e analisar possíveis rugosidades e imperfeições, foram realizadas medidas de MEV, nas amostras de filmes F1 e F4, selecionados em função dos resultados obtidos quanto a PVA e solubilidade (será discutido no item 4.7.3 Tab. 6). Na Figura 5, podem-se observar as micrografias para os diferentes filmes da mistura reticulada de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada. Comparativamente aos filmes obtidos com os amidos reticulados, como relatados no estudo anterior, a adição da xantana ao amido, previamente à reticulação proporcionou filmes mais homogêneos. As superfícies dos filmes reticulados apresentam-se sem poros e rachaduras. Não foram observados grânulos de xantana nem amido, sendo totalmente solubilizados. Os filmes apresentaram-se contínuos e homogêneos. Resultados semelhantes foram citados por Henrique e colaboradores (2008), que compararam as micrografias dos filmes de amido reticulados comercial com outros três diferentes tipos de amidos modificados. Elizondo (2007) apresentou micrografias de filmes de farinha de amaranto reticulados, que se apresentaram compactos, mas com microporos nas seções transversais.

4.7.3 Propriedades físicas e químicas

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados do experimento, nos dois tempos de avaliação, gerados pela aplicação do delineamento estatístico Composto Central Rotacional (DCCR 2²) de segunda ordem com base na metodologia de superfície de resposta (MSR), o qual foi utilizado para avaliar o efeito da reticulação na associação de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada, e do tempo de reação sobre as propriedades físicas e químicas dos filmes comestíveis produzidos

Tabela 6 - Matriz do planejamento experimental DCCR 2², com níveis codificados e reais, e valores das variáveis respostas obtidas para os filmes.

Tratamentos	Variáveis Independentes				Variáveis Dependentes			
	Amido + Xantana (%)	Tempo (min)	Solubilidade (%)	PVA	Espessura	Opacidade	Resistência à tração (Mpa)	Elongação (%)
1	-1 (4,5 + 0,5)	-1 (52)	17,96	7,16	0,099	10,69	12,33	29,08
2	+1 (3,5 + 1,5)	-1 (52)	19,05	9,50	0,104	10,7	10,67	7,7
3	-1 (4,5 + 0,5)	+1 (127)	12,21	11,52	0,125	10,95	7,58	25,08
4	+1 (3,5 + 1,5)	+1 (127)	12,13	8,42	0,099	10,52	13,04	10,08
5	-α (4,7 + 0,3)	0 (90)	16,19	8,13	0,114	10,66	5,62	34,42
6	+α (3,3 + 1,7)	0 (90)	14,70	8,66	0,097	10,47	10,33	4,58
7	0 (4,0 + 1,0)	-α (37)	15,86	9,89	0,137	9,91	5,92	13,58
8	0 (4,0 + 1,0)	+α (142)	17,78	10,11	0,126	13,54	6,54	3,17
9	0 (4,0 + 1,0)	0 (90)	18,67	7,22	0,107	12,45	8,57	12,67
10	0 (4,0 + 1,0)	0 (90)	18,60	8,02	0,107	11,54	7,34	9,83
11	0 (4,0 + 1,0)	0 (90)	18,44	7,90	0,109	11,27	7,86	14,58

Para as variáveis dependentes, solubilidade, opacidade e resistência a tração, os efeitos foram não significativos estatisticamente dentro das faixas analisadas, assim como não foi possível gerar modelos preditivos para essas análises, bem como, demonstrar as respectivas superfícies de resposta.

Os melhores resultados para solubilidade foram obtidos em F1 (T1 - 4,5 amido + 0,5 xantana) e F4 (T4 - 3,5 amido + 1,5 xantana), sendo que F1 combinou o menor valor de PVA (7,16%) com solubilidade baixa (17,96%), pouca espessura (0,099 mm), e a utilização de baixa concentração de xantana (0,5%), o que tornaria o processo de menor custo para a aplicação industrial. O F4 (T4 - 3,5 amido + 1,5 xantana) também se mostrou eficiente, pois teve o mais baixo valor de solubilidade (12,13%) e um dos mais baixos valores de PVA (8,42%) e espessura (0,099 mm), sendo este conjunto de propriedades muito positivo para elaboração de filmes de embalagens comestíveis.

Para a análise de resistência à tração, a proporção de amido mandioca nativo/xantana desacetilada, sua interação com o tempo influenciaram nos resultados, porém o tempo, isoladamente, não apresentou efeito nesta resposta. Para os resultados de opacidade, as variáveis independentes não apresentaram efeitos.

Para as variáveis dependentes, PVA, espessura e alongação, foram gerados modelos matemáticos significativos e preditivos, com 95% de confiança e coeficientes de determinação (R^2) 0,90, 0,72 e 0,93, respectivamente. Pela análise estatística, os coeficientes de regressão significativos a 95% foram considerados nos modelos matemáticos propostos para representar as Equações 3 (PVA), 4 (Espessura) e 5 (Elongação) dos filmes, em função da porcentagem de xantana e amido (XA) e do tempo de reação (t). Seguem abaixo as Equações 3, 4 e 5:

$$\text{PVA} = 7,71 - 0,003 \times \text{XA} + 0,66 \times \text{XA}^2 + 0,90 \times \text{T} + 2,27 \times \text{T}^2 - 2,72 \times \text{XA} \times \text{T} \quad (3)$$

$$\text{Espessura} = 0,11 - 0,01 \times \text{XA} - 0,008 \times \text{XA}^2 + 0,001 \times \text{T} + 0,018 \times \text{T}^2 - 0,016 \times \text{XA} \times \text{T} \quad (4)$$

$$\text{Elongação} = 12,34 - 19,68 \times \text{XA} + 9,23 \times \text{XA}^2 - 4,08 \times \text{T} - 1,97 \times \text{T}^2 + 3,20 \times \text{XA} \times \text{T} \quad (5)$$

As superfícies de resposta e de contorno para as análises dos filmes baseadas no modelo gerado pelas Equações 3, 4 e 5, estão ilustradas nas Figuras 6, 7 e 8 respectivamente.

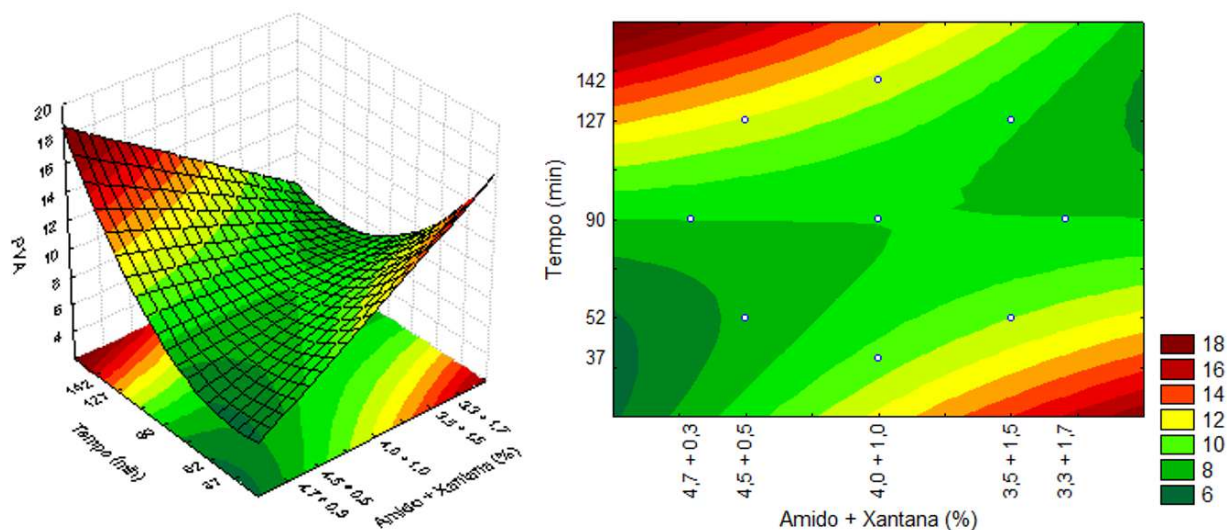


Figura 6 - Superfícies de resposta e de contorno, em função da porcentagem de amido e xantana e tempo, referentes à análise de PVA.

Não houve efeito significativo da associação reticulada amido mandioca nativo/xantana desacetilada para a permeabilidade ao vapor de água (PVA), somente quando combinado com o tempo pode-se verificar este efeito. O tempo de reação, entretanto, apresentou efeito significativo de forma isolada. O aumento da concentração da xantana nos tratamentos proporciona resultados superiores para PVA, como pode ser observado na superfície de contorno (Figura 6).

Matta (2011) avaliou biofilmes obtidos a partir de amido de ervilha associados à goma xantana e glicerol, e encontrou valores de solubilidade entre 3,14 a 18,19%. Neste estudo obteve-se valores entre 12,13 a 17,96%.

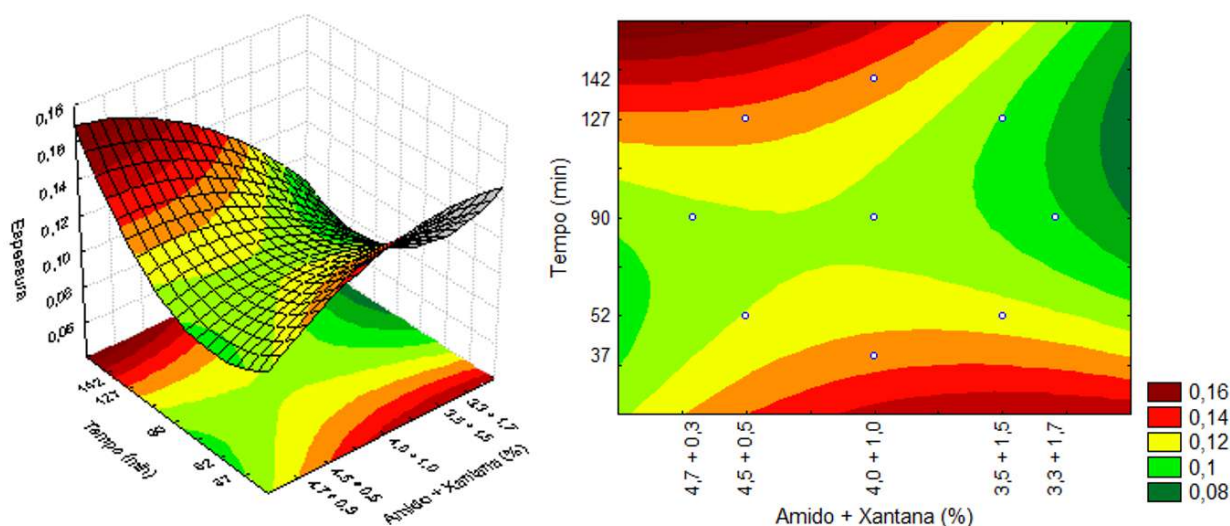


Figura 7 - Superfícies de resposta e de contorno, em função da porcentagem de amido e xantana e tempo, referentes à análise de espessura

Para a espessura todas as variáveis tiveram efeito significativo, obtendo-se valores entre 0,097 a 0,137 mm. Segundo Embuscado; Huber (2009) os filmes biodegradáveis geralmente apresentam espessuras menores que 0,300 mm, sendo esta uma característica física importante, pois em seu uso como embalagem deve-se considerar o tipo, volume e peso do alimento que vai ser armazenado. De acordo com a superfície de contorno (Figura 7) verifica-se uma tendência ao aumento da espessura à medida que se eleva a concentração da xantana e diminui a concentração do amido na mistura. Silva (2011) encontrou valores de espessura inferior ao obtido neste estudo para biofilmes produzidos com amido nativo de pinhão (0,11 mm). Os biofilmes produzidos por Matta (2011) com amido de ervilha e xantana apresentaram uma variação de espessura de 0,055 a 0,098 mm.

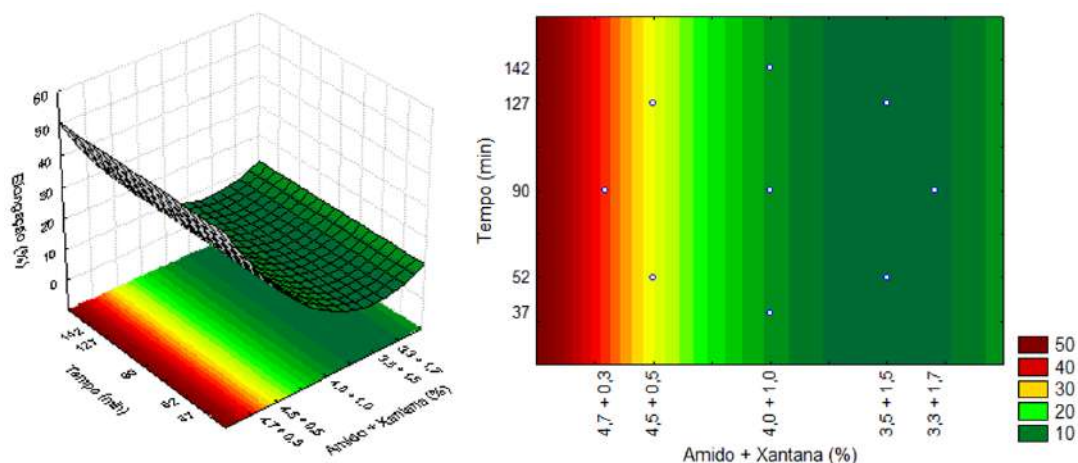


Figura 8 - Superfícies de resposta e de contorno, em função da porcentagem de amido e xantana e tempo, referentes à análise de elongação.

Para a análise de elongação o tempo não apresentou efeito sobre os resultados, somente a concentração de amido/xantana, com valores entre 3,17 a 34,42%. Verificou-se que o aumento da concentração da xantana, combinada com a diminuição da concentração do amido provocou uma menor elongação dos filmes.

4.8 Conclusões

A desacetilação realizada na xantana como modificação química preparatória à reticulação ocasionou um aumento em sua capacidade viscosificante. A reticulação do amido de mandioca nativo com a xantana desacetilada com trimetafosfato de sódio e sulfato de sódio foi comprovada pela análise de espectroscopia de infravermelho, e resultou em materiais com propriedades superiores às do amido nativo, o que foi comprovado pelas análises reológicas, térmicas e MEV.

Todos os filmes elaborados a partir das associações reticuladas de amido de mandioca nativo/xantana desacetilada apresentaram excelentes resultados quanto às características macroscópicas, PVA, de solubilidade, espessura e propriedades mecânicas, os resultados encontrados foram melhores comparados aos de amido nativo e amidos reticulados. A amostra do tratamento T1 combinou o menor valor de PVA, solubilidade baixa e pouca espessura com a utilização de baixa concentração de xantana na reticulação, o que torna o processo de menor custo para a aplicação industrial. A amostra do tratamento T4 também se mostrou eficiente, pois teve o mais baixo valor de solubilidade e um dos mais baixos valores de PVA e espessura,

sendo este conjunto de propriedades muito positivo para elaboração de filmes de embalagens comestíveis.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul - (CEME-SUL), FURG - Rio Grande/RS, Brasil, pelas análises de microscopia. A Coordenadoria Agroindustrial do Campus Visconde da Graça do Instituto Federal Sul-Rio-Grandense pela colaboração e viabilidade na elaboração das análises químicas.

REFERÊNCIAS

- AHUJA, M.; KUMAR, A.; SINGH, K. Synthesis, characterization and in vitro release behavior of carboxymethyl xanthan. **International journal of biological macromolecules**, v. 51, n. 5, p. 1086 - 1090, 2012.
- AOAC - Association of Official Analytical Chemists. (2012). **Official methods of analysis of Association of Official Analytical Chemists International**. (19 ed.) Gaithersburg.
- ASTM D 882-12. (2012) **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM F2251-13. (2013). **Standard Test Method for Thickness Measurement of Flexible Packaging Material**. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- BEJENARIU, A., POPA, M., DULONG, V., PICTON, L.; CERF, D. Trisodium trimetaphosphate cross-linked xanthan networks: synthesis, swelling, loading and releasing behavior. **Polymer Bulletin**, v. 62, p. 525 – 538, 2009
- BORGES, C. D, MENDONÇA, C. R. B., ZAMBIAZI, R. C., NOGUEIRA, D, PINTO, E. M., PAIVA, F. F. Strawberries conservation with coatings based on xanthan gum and sage essential oil. **Bioscience Journal**, v. 29, p. 1071 - 1083, 2013.
- BORN, K., LANGENDORFF, V., BOULENGUER, P. Xanthan. In: Steinbüchel, A., Vandamme, E. J., de Baets, S. **Biopolymers**. V. 5, Weinheim: Wiley-VCH, 2002. p. 259 - 291.
- BRASIL. **Instrução Normativa nº 23 de 14 de dezembro de 2005**, aprova o regulamento técnico de identidade e qualidade dos produtos amiláceos derivados da raiz de mandioca.
- BRASIL. **Resolução RDC n. 263, de 22 de setembro de 2005**. Aprova o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos.
- BURDOCK, G. A. **Encyclopedia of Food and Color Additives**. V.3. New York: CRC Press, 1997. 3153p.
- CHAI SAWANG, M.; SUPHANTHARIKA, M. Pasting and rheological properties of native and anionic tapioca starches as modified by guar gum and xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 5, p. 641 - 649, 2006.
- CORTEZ-VEJA, W. R., PIOTROWICZ, I. B. B., PRENTICE, C.; BORGES C. D. Conservação de mamão minimamente processado com uso de revestimento comestível à base de goma xantana. **Ciências Agrárias**, v. 34, p.1753 - 1764, 2013
- DAMODARAN, S., PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. (2010). **Química de Alimentos de Fennema**. (4 ed.) Porto Alegre: Artmed, p. 900.

DEMIATE, I. M., DUPUY, N., HUVENNE, J. P., CEREDA, M. P., WOSIACKI, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, p. 149 - 158, 2000.

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

EMBUSCADO, M. E.; HUBER, K. C. (2009). **Edible films and coatings for food applications**. Nova Yorque: Springer, p. 403.

ERTEN, T., ADAMS, G. G., FOSTER, T. J; HARDING, S. E. Comparative heterogeneity, molecular weights and viscosities of xanthans of different pyruvate and acetate content. **Food Hydrocolloids**, v. 42, n.3, p. 335 - 341, 2014.

FAO - **Food and Agriculture Organization Of The United Nations**. FAOSTAT. (2014). Production. Disponível em: <www.faostat.fao.org>. Acesso em: 28 jul.2015.

FARIA, S.; PETKOWICZ, C. L. O.; MORAIS, S. A. L. M.; TERRONES, G. H.; RESENDE, M. M.; FRANÇA, F. P.; CARDOSO, V. L. Characterization of xanthan gum produced from sugar cane broth. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 469 - 476, 2011.

FDA - Food And Drug Administration. (2007). **Food starch modified: code of federal regulation**. Washington, 3.

FONSECA, L. M.; GONÇALVES, J. R.; HALAL, S. L. M.; PINTO, V. Z.; DIAS, A. R. G.; JACQUES, A. C.; ZAVAREZE, E. R. Oxidation of potato starch with different sodium hypochlorite concentrations and its effect on biodegradable films. **LWT- Food Science and Technology**, v. 60, p. 714 - 720, 2015.

FREITAS, I. R.; CORTEZ-VEJA, W. R.; PIZATO, S.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; BORGES, C. D. Xanthan gum as a carrier of preservative agents and calcium chloride applied on fresh-cut apple. **Journal Food Safety**, v. 33, n. 3, p. 229 - 238, 2013.

GARCÍA-OCHOA, F.; SANTOS, V. E.; CASAS, J. A.; GÓMEZ, E. Xanthan gum: production, recovery and properties. **Biotechnology Advances**, v. 18 n. 7, p. 549 - 579, 2000.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190 - 199, 1992.

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.

HUNTERLAB. (1997). **The color management company**. Universal software, version 3.2. Reston.

JAIN, A. K.; KHAR, R. K.; AHMED, F. J.; DIWAN, P. V. Effective insulin delivery using starch nanoparticles as a potential trans-nasal mucoadhesive carrier. **European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics**, v. 69 n. 2, p.426 – 435, 2008.

JANGCHUD, A.; CHINNAN, M. S. Peanut protein film as affected by drying temperature and ph of film forming solution. **Journal of Food Science**, n. 64, p. 153 – 157, 1999.

KLAIC, P. M. A. **Parâmetros reológicos e resistência térmica de xantana de Xanthomonas arboricola pv pruni: potencialização por desacetilação, reticulação e troca iônica**. 2016. 163f. Tese (Doutora em Ciência e tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, universidade Federal de Pelotas, 2016

LECORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Influence of native starch's properties on starch nanocrystals thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n.1, p. 658 – 666, 2012.

LEONEL, M.; FREITAS, T. S.; MISCHAN, M.M. Physical characteristics of extruded cassava starch. **Scientia Agricola**, v. 66, p. 486 - 493, 2009.

LI, B.; WANG, L.; LI, D.; ADHIKARI, B.; MAO, Z. Preparation and characterization of crosslinked starch microspheres using a two-stage water-in-water emulsion method. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 912 – 196, 2012.

LI, B.; WANG, L.; LI, D.; CHIU, Y.L.; ZHANG, Z.; SHI, J.; CHEN, X.D.; MAO, Z. Physical properties and loading capacity of starch-based microparticles crosslinked with trisodium trimetaphosphate. **Journal of Food Engineering**, v. 92, p. 255 - 260, 2009.

LIMBERGER, V. M., SILVA, L. P., EMANUELLI, T., COMARELA, C. G.; PATIAS, L. D. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 84 - 88, 2008.

LÓPEZ, O. V., GARCIA M. A.; ZARITZKY, N. E. Film forming capacity of chemically modified corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 573-581, 2008.

LUVIELMO, M. M.; SCAMPARINI, A. R. P. Goma xantana: produção, recuperação, propriedades e aplicação. **Estudos Tecnológicos**, v. 5, n. 1, p. 50 – 67, 2009.

MATTA JR, M. D.; SARMENTO, S. B. S., SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; ZOCCHI, S. S. Propriedades de barreira e solubilidade de filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 67 - 72, 2011.

McCOMB, E. A.; McCREADY, R. M. Determination of acetyl in pectin and in acetylated carbohydrate polymers. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 819 - 821, 1957.

MEDEIROS, B. G. S., PINHEIRO, A. C., TEIXEIRA, J. A., VICENTE, A. A.; CUNHA, M. G. C. Polysaccharide/protein nanomultilayer coatings: Construction, characterization and evaluation of their effect on “rocha” pear (*Pyrus communis* L.) Shelf-life. **Food and Bioprocess Technology**, v. 2, n. 5, p. 2435 - 2445, 2012.

PINTO, E. P., FURLAN, L.; VENDRUSCOLO, C. T. Chemical Deacetylation Natural Xanthan (Jungbunzlauer®). **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 47 - 52, 2011.

PIZATO, S., CORTEZ-VEGA, W. R., DE SOUZA, J. T. A., PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; BORGES, C. D. Effects of different edible coatings in physical, chemical and microbiological characteristics of minimally processed peaches (*Prunus persica* (L.) Batsch). **Journal of Food Safety**, v. 33, n. 1, p. 30 - 39, p.2013.

PONGSAWATMANIT, R.; SRIJUNTHONGSIRI, S. Influence of xanthan gum on rheological properties and freeze–thawstability of tapioca starch. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 137 - 143, 2008.

RAMASAMY, T.; KANDHASAMI, U. D. S.; RUTTALA, H.; SHANMUGAM, s. Formulation and evaluation of xanthan gum based aceclofenac tablets for colon targeted drug delivery. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 47, n. 2, 301 – 311, 2011.

RICKARD, J. E., ASAOKA, M.; BLASHARD, J. M. V. The physicochemical properties of cassava starch. **Tropical Science**, v. 31, p. 189 - 207, 1991.

SANDHU, K. S., KAUR, M., SINGH, N.; LIM, S. T. A. Comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 6, p. 1000 – 1010, 2008.

SHALVIRI, A.; LIU, Q.; ABDEKHODAIE, M. J.; WUA, X. Y. Novel modified starch–xanthan gum hydrogels for controlled drug delivery: Synthesis and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n.4, p. 898 – 907, 2010.

SILVA, E. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão, Porto Alegre, 2011.** Trabalho de conclusão de curso. Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio grande do Sul

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. (2007). **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos.** Rio de Janeiro, RJ. LTC.

SLONEKER, J. H.; ORENTAS, D. G. Pyruvic acid, a unique component of an exocellular bacterial polysaccharide. **Nature**, v. 194, p. 478 - 479, 1962.

SOARES, G. A., CASTRO, A. D., CURY, B. S. F.; EVANGELISTA, R. C. Blends of cross-linked high amylose starch/pectin loaded with diclofenac. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p. 135 - 142, 2013.

VENDRUSCOLO, C. T.; MOREIRA, A. S.; SOUZA, A. S.; ZAMBIAZI, R.; SCAMPARINI, A. R. P. Heteropolysaccharide produced by *Xanthomonas campestris* pv *pruni* C24. In: Nishinari, K. **Hydrocolloids**, v. 1, p. 187 – 191, 2000.

WEBER, F. H., CLERICI, M. T. P. S., COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Interaction of guar and xanthan gums with starch in the gels obtained from normal, waxy and high-amylose corn starches. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 28 - 34, 2009.

WURZBURG, O. B. (1986). In: **Modified Starches: Properties and Uses**. Wurzburg, O. B., CRC Press: Boca Raton, (p. 97-103).

ZAMUDIO-FLORES, P. B., TORRES, A. V., SALGADO-DELGADO, L.; BELLO-PÉRES, L. A. Influence of the oxidation and acetylation of banana starch on the mechanical and water barrier properties of modified starch and modified starch/chitosan blend films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 991 – 998, 2010.

ZAVAREZE, E. D. R., PINTO, V. Z., KLEIN, B., HALAL, S. L. M., ELIAS, M. C., PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; DIAS, A. R. G. Development of oxidised and heat-moisture treated potato starch film. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 344 – 350, 2012.

ZÓIA, D. Dossiê gomas: As gomas exudadas de plantas. **Food Ingredients Brasil**, v. 1, n.17, p. 28 - 46, 2011.

CONCLUSÃO GERAL

Através das modificações químicas, o amido de mandioca nativo e a xantana comercial utilizada tiveram suas propriedades positivamente alteradas. A desacetilação aumentou a viscosidade da xantana. A reticulação do amido de mandioca, assim como a associação reticulada amido mandioca nativo/xantana desacetilada, com o reticulante trimetafosfato de sódio, em presença do alcalinizante sulfato de sódio, foi comprovada por espectros de IV. A eficácia da reação foi confirmada pelo incremento nas propriedades reológicas dos materiais resultantes. Os níveis de fósforo residuais ficaram em acordo com o preconizado pela FDA, sendo os materiais resultantes adequados à utilização na indústria de alimentos, para o amido reticulado e para as associações reticuladas de amido de mandioca/xantana desacetilada.

Os filmes elaborados a partir das associações reticuladas de amido mandioca nativo/xantana desacetilada apresentaram resultados superiores quando comparados aos filmes de amido de mandioca reticulados.

REFERÊNCIAS

ABAM – **Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca**. Disponível em <http://www.abam.com.br>. Acesso em: 05/08/2016.

ABBAS, K. A.; KHALIL, Sahar K.; HUSSIN, Anis Shobirin Meor. Modified starches and their usages in selected food products: a review study. **Journal of Agricultural Science**, v. 2, n. 2, p. 90, 2010.

AHUJA, M.; KUMAR, A.; SINGH, K. Synthesis, characterization and in vitro release behavior of carboxymethyl xanthan. International. **journal of biological macromolecules**, v. 51, n. 5, p. 1086 - 1090, 2012.

ANDRADE, R. D.; SKURTYIS, O.; OSORIO, F. A. Atomizing spray systems for application of edible coatings. **Food Science and Food Safety**, v. 11, n. 3, p. 323 - 337, 2012.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. (2012). **Official methods of analysis of Association of Official Analytical Chemists** International. (19 ed.) Gaithersburg.

ASSIS, O. B. G. FORATO, L. A.; BRITTO, D. Revestimentos comestíveis protetores em frutos minimamente processados. **Higiene Alimentar**, v. 22, n. 160, p. 99 - 106, 2008.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D.; FORATO, L. A. O uso de biopolímeros como revestimentos comestíveis protetores para conservação de frutas in natura e minimamente processadas. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, v. 1, n. 29, p. 1 - 23, 2009.

ASTM D882-12, **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

ASTM F2251-13, **Standard Test Method for Thickness Measurement of Flexible Packaging Material**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effects of carbohydrate/protein ratio on the microstructure and the barrier and sorption properties of wheat starch - whey protein blend edible films. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. V. 97, p. 858-867, 2017.

BEJENARIU, A., POPA, M., DULONG, V., PICTON, L.; CERF, D. Trisodium trimetaphosphate cross-linked xanthan networks: synthesis, swelling, loading and releasing behavior. **Polymer Bulletin**, v. 62, p. 525 – 538, 2009

BERGO, P., SOBRAL, P.J.A., PRISON, J.M. Effects of glycerol on physical properties of cassava starch films. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 34, p. 401 – 410, 2010.

BIDUSKI, B., DA SILVA, F. T., DA SILVA, W. M., EL HALAL, S. L. D. M., PINTO, V. Z., DIAS, A. R. G.; DA R. ZAVAREZE, E. Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. **Food chemistry**, v. 214, p. 53 - 60, 2017.

BORGES, C. D, MENDONÇA, C. R. B., ZAMBIAZI, R. C., NOGUEIRA, D, PINTO, E. M., PAIVA, F. F. Strawberries conservation with coatings based on xanthan gum and sage essential oil. **Bioscience Journal**, v. 29, p. 1071 - 1083, 2013.

BORN, K.; LANGENDORFF, V.; BOULENGUER, P. Xanthan. In: STEINBÜCHEL, A.; VANDAMME, E. J.; DE BAETS, S. **Biopolymers**, v. 5, p.259 – 291, 2002.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 23 de 14 de dezembro de 2005**. Aprova o regulamento técnico de identidade e qualidade dos produtos amiláceos derivados da raiz de mandioca. Disponível em: <www.e-legis.anvisa.gov.br>. Acesso em: 25 ago. 2015a.

BRASIL. **Resolução RDC n. 263, de 22 de setembro de 2005**. Aprova o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. Disponível em: <www.e-legis.anvisa.gov.br>. Acesso em: 25 ago. 2015b.

Bueno, V. B.; Bentini, R.; Catalani, L. H.; Petri, D. F. S. Synthesis and swelling behavior of xanthan-based hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1091 –1099, 2013.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis – mini review. **Journal of Biological Macromolecules**, v. 23,n. 2, p. 85 112, 1998.

BURDOCK, G. A. **Encyclopedia of Food and Color Additives**. V.3. New York: CRC Press, 1997. 3153p.

CADMUS, M. C.; ROGOVIN, S. P.; BURTON, K. A.; PITTSLEV, J. E.; KNUTSON, C. A.; JEANES, A. Colonial variation in *Xanthomonas campestris* NRRL B-1459 and characterization of the polysaccharide from a variant strain. **Journal of Microbiology**, v. 22, p. 942 - 948, 1975.

CASTRICINI, A.; CONEGLIAN, R. C. C.; DELIZA. R. Starch edible coating of papaya: effect on sensory characteristics. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, v. 32, n. 1, p. 84-92, 2012.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O.; TAKAHASHI, M. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. Editora Fundação Cargil, v. 3, cap. 3, 2003.

CEREDA, M.P. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo, Fundação Cargil, 2001. 221p.

CHAISAWANG, M.; SUPHANTHARIKA, M. Pasting and rheological properties of native and anionic tapioca starches as modified by guar gum and xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 5, p. 641 - 649, 2006.

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.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2ed. Lavras: ESAL/FAEFE, 2005. 785p.

COLONNA, P.; BULEON, A. Thermal transitions of starches. In: BERTOLINI, A. C. (Ed.). **Starches: Characterization, properties, and applications**. Taylor; F ed. New York: CRC Press, 2010. p. 72–95.

CORTEZ-VEJA, W. R., PIOTROWICZ, I. B. B., PRENTICE, C.; BORGES C. D. Conservação de mamão minimamente processado com uso de revestimento comestível à base de goma xantana. **Ciências Agrárias**, v. 34, p.1753 - 1764, 2013

COSTA J.R, E. S.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vinífico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**, v.31, n. 6, p. 1460-1466, 2008

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

DE MORAIS. L., M.; BIANCHINI, D. ; GUERRA D., A. ; da Rosa Z., E. ; PRENTICE, C. ; DA SILVEIRA M., A. . Biodegradable films based on chitosan, xanthan gum, and fish protein hydrolysate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. Press, p. na, 2017.

DEMIATE, I. M., DUPUY, N., HUVENNE, J. P., CEREDA, M. P., WOSIACKI, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, p. 149 - 158, 2000.

DENTINI, M.; CRESCENZI, V.; BLASI, D. Conformational properties of xanthan derivatives in dilute aqueous solution. **International Journal Biological Macromolecules**, v.6, p.93-98, 1984.

EL HALAL, S. L. M; COLUSSI, R; PINTO, V.Z; BARTZ, J; RADUNZ, M; CARREÑO, N.L.V; DIAS, A.R.G; ZAVAREZE, E.R. Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidized barley starches. **Food Chemistry**, p. 247 – 256, 2015.

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

ELSABEE, M. Z.; ABDON, E. S. Chitosan based edible films and coatings: a review. **Materials. Science and Engineering**, v.33, n. 4, p. 1819 – 1841, 2013.

EMBUSCADO, M. E.; HUBER, K. C. (2009). **Edible films and coatings for food applications**. Nova York: Springer, p. 403.

ERTEN, T., ADAMS, G. G., FOSTER, T. J.; HARDING, S. E. Comparative heterogeneity, molecular weights and viscosities of xanthans of different pyruvate and acetate content. **Food Hydrocolloids**, v. 42, n.3, p. 335 - 341, 2014.

FAKHOURI, F. M.; FONTES, L. C. B.; GONÇALVES, P. V. M.; MILANEZ, C. R.; STEEL, C. J.; COLLARES-QUEIROZ, F. P. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n. 2, p. 369 - 375, 2007.

FANG Y-Y, WANG L-J, LI D, LI B-2, BHANDARI B, CHEN XD, MAO Z-H. Preparation of crosslinked starch microcapsules and drug loading and releasing properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 379 – 384, 2008.

FAO - **Food and Agriculture Organization Of The United Nations**. FAOSTAT. (2014). Production. Disponível em: <www.faostat.fao.org>. Acesso em: 28 jul.2015.

FARIA, S.; PETKOWICZ, C. L. O.; MORAIS, S. A. L. M.; TERRONES, G. H.; RESENDE, M. M.; FRANÇA, F. P.; CARDOSO, V. L. Characterization of xanthan gum produced from sugar cane broth. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 469 - 476, 2011.

FDA - Food And Drug Administration. (2007). **Food starch modified: code of federal regulation**. Washington, 3.

FENIMAN, C. M. **Caracterização de raízes de mandioca (Manihot esculenta Crantz) do cultivar IAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita. 2004. 82f.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade Estadual de São Paulo, Piracicaba, 2004.

FONSECA, L. M.; GONÇALVES, J. R.; HALAL, S. L. M.; PINTO, V. Z.; DIAS, A. R. G.; JACQUES, A. C.; ZAVAREZE, E. R. Oxidation of potato starch with different sodium hypochlorite concentrations and its effect on biodegradable films. **LWT- Food Science and Technology**, v. 60, p. 714 - 720, 2015.

FREITAS, I. R.; CORTEZ-VEJA, W. R.; PIZATO, S.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; BORGES, C. D. Xanthan gum as a carrier of preservative agents and calcium chloride applied on fresh-cut apple. **Journal Food Safety**, v. 33, n. 3, p. 229 - 238, 2013.

GALINDO, E. Aspects of the process for xanthan production. **Institution of Chemical Engineers**, v. 72. Part. C, p. 227 - 237, 1994.

GAO, F.; LI, D.; BI, C.; MAO, Z.; ADHIKARI, B. Preparation and characterization of starch crosslinked with sodium trimetaphosphate and hydrolyzed by enzymes. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 310 – 318, 2014.

GARCIA, L. C.; PEREIRA, L. M.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; HUBINGER M. D. Effect of antimicrobial starch edible coating on shelf-life of fresh strawberries. **Packaging Technology and Science**, Hoboken, v. 25, n. 7, p. 413-425, 2012.

GARCÍA, N. L.; RIBBA, L.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M., I.; GOYANES, S. Physico-Mechanical Properties of Biodegradable Starch Nanocomposites. **Macromolecular Materials Engineering**. 294. 169–177. 2009.

GARCÍA-OCHOA, F.; SANTOS, V. E.; CASAS, J. A.; GÓMEZ, E. Xanthan gum: production, recovery and properties. **Biotechnology Advances**, v. 18 n. 7, p. 549 - 579, 2000.

GONTARD, N. **Films et enrobages comestibles: étude et amelioration des propriétés filmogènes du gluten**. 1991. 174f. Tese (Doutorado em Biochimie, Biologie Cellulaire et Moléculaire) – Université Montpellier II, Montpellier, 1991.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, p. 39-50, 1994.

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.53, n.1, p. 206-211, 1992.

GROMMERS, H. E.; VAN DER KROGT, D. A. Potato starch: production, modifications and uses. Starch: **Chemistry and Technology**, Elsevier Inc, p. 511, 2009.

HANNAH, L. C.; JAMES, M. The complexities of starch biosynthesis in cereal endosperms. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 19, n. 2, p. 160 – 165, 2008.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, C. M. Utilização de biofilmes na conservação pós-colheita de morango (*Fragaria Ananassa Duch*) cv IAC Campinas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 2, p. 231 - 233, 1999.

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.

HORN, M. M. **Blendas e filmes de quitosana/amido de milho: estudo d influência da adição de polióis, oxidação do amido e razão amilose/amilopectina nas suas propriedades**. 2012. 147f. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

HUNTERLAB. (1997). **The color management company**. Universal software, version 3.2. Reston.

JAIN, A. K.; KHAR, R. K.; AHMED, F. J.; DIWAN, P. V. Effective insulin delivery using starch nanoparticles as a potential trans-nasal mucoadhesive carrier. **European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics**, v. 69 n. 2, p.426 – 435, 2008.

JANGCHUD, A.; CHINNAN, M. S. Peanut protein film as affected by drying temperature and ph of film forming solution. **Journal of Food Science**, n. 64, p. 153 – 157, 1999.

JANSSON, P. E., KENNE, L., LINDBERG, B. Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. **Carbohydrate Research**, v. 45, n. 1, p. 275 - 282, 1975.

JOBLING, S. Improving starch for food and industrial applications. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 7. n. 2, p. 210 - 218, 2004.

JEANES, A. Extracellular microbial polysaccharides – New hydrocolloids of interest to the food industry. **Food Technology**, v.28, n.5, p.34-38, 1974.

JUNIOR, E. B.; MONARIM, M. M. S.; CAMARGO, M.; MAHL, C. E. A.; SIMÕES, M. R.; SILVA, C. F. Efeito de diferentes biopolímeros no revestimento de mamão (Carica papaya L) minimamente processado. **Varia Scientia Agrárias**, v. 1, n.1, p. 131 – 142, 2010.

KHWALDIA, K.; ARAB-TEHRANY, E.; DESOBRY, S. Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials. **Food Science and Food Safety**, v.9, n.1, p. 82 - 91, 2010.

KIM, M.; LEE, S. J. Characteristics of crosslinked potato starch and starch filled linear low density polyethylene. **Carbohydrate Polymer**, v. 50, n. 4, p. 331 - 337, 2002.

KLAIC, P. M. A. **Parâmetros reológicos e resistência térmica de xantana de *Xanthomonas arboricola* pv *pruni*: potencialização por desacetilação, reticulação e troca iônica**. 2016. 163f. Tese (Doutora em Ciência e tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, universidade Federal de Pelotas, 2016

KOO, S.H; LEE, K.Y; LEE, H.G. Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 619-625, 2010.

KUNIAK, L.; MARCHESSAULT, R.H. Study of the crosslinking reaction between epichlorohydrin and starch. **Starch-Stärke**, v. 24, n.4, p. 110 - 116, 1972.

LAJOLO, F. M.; MENEZES, E.W. **Carboidratos en alimentos regionales Iberoamericanos**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006. 646p.

LECORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Influence of native starch's properties on starch nanocrystals thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 658 – 666, 2012.

LEE, K. Y.; LEE, S.; LEE, H. G. Effect of the degree of enzymatic hydrolysis on the physicochemical properties and in vitro digestibility of rice starch. **Food Science and Biotechnology**, v. 19, n. 5, p. 1333 – 1340, 2010.

LEITE, B. S. F. **Revestimento comestível à base de goma xantana combinada a ácido oléico ou a óleo essencial de hortelã-pimenta na conservação de morangos. 2012.** 19f. Trabalho de Conclusão de Curso de Pós-Graduação (Especialização em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2012.

LEONEL, M.; FREITAS, T. S.; MISCHAN, M.M. Physical characteristics of extruded cassava starch. **Scientia Agricola**, v. 66, p. 486 - 493, 2009.

LEYVA, M. B.; CHÁVEZ, P. T.; WONG, B. R.; JATOMEA, M. P.; BOJÓRQUEZ, F. B. **Starch/Stärke**, v. 60, p. 559, 2008.

LI, B.; WANG, L.; LI, D.; ADHIKARI, B.; MAO, Z. Preparation and characterization of crosslinked starch microspheres using a two-stage water-in-water emulsion method. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 912 – 196, 2012.

LI, B.; WANG, L.; LI, D.; CHIU, Y.L.; ZHANG, Z.; SHI, J.; CHEN, X.D.; MAO, Z. Physical properties and loading capacity of starch-based microparticles crosslinked with trisodium trimetaphosphate. **Journal of Food Engineering**, v. 92, p. 255 - 260, 2009.

LIMA, M., CARNEIRO, L. C., BIANCHINI, D., DIAS, A. R. G., ZAVAREZE, E. D. R., PRENTICE, C.; MOREIRA, A. D. S. Structural, Thermal, Physical, Mechanical, and Barrier Properties of Chitosan Films with the Addition of Xanthan Gum. **Journal of Food Science**, v. 82, n. 3, p. 698 - 705, 2017

LIMBERGER, V. M., SILVA, L. P., EMANUELLI, T., COMARELA, C. G.; PATIAS, L. D. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 84 - 88, 2008.

Lindblad, M. S.; Albertsson, A. C. Chemical Modification of Hemicelluloses and Gums. In: Dumitriu, S. (Editors). **Polysaccharides: structural diversity and functional versatility**. 2ed. Nova Yorque:, CRC Press, New York, 2004. p. 459 – 474.

LIU YY, SHI YC. Phase and state transitions in granular starches studied by dynamic differential scanning calorimetry. **Starch/Stärke**, v. 58, p. 433–442, 2006

LIU, Z.; HAN, J. H. Film-forming Characteristics of Starches. **Journal of food science**, v. 70, n. 1, 2005.

LOPES, L.; ANDRADE C. T.; MILAS M.; RINAUDO, M. Role of conformation and acetylation of xanthan on xanthan-guar interaction. **Carbohydrate Polymers**, v. 17, p. 121 - 126, 1992.

LÓPEZ, O. V., GARCIA M. A.; ZARITZKY, N. E. Film forming capacity of chemically modified corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 573 - 581, 2008.

LUVIELMO, M. M.; SCAMPARINI, A. R. P. Goma xantana: produção, recuperação, propriedades e aplicação. **Estudos Tecnológicos**, v. 5, n. 1, p. 50 – 67, 2009.

MALI, S.; GROSSMANN, M. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized filmes from different starch sources. **Journal of food engineering**, v. 75, 453-460, 2006.

MATTA JR, M. D.; SARMENTO, S. B. S., SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; ZOCCHI, S. S. Propriedades de barreira e solubilidade de filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 67 - 72, 2011.

McCOMB, E. A.; McCREADY, R. M. Determination of acetyl in pectin and in acetylated carbohydrate polymers. *Analytical Chemistry*, v. 29, n. 5, p. 819 - 821, 1957.

MEDEIROS, B. G. S., PINHEIRO, A. C., TEIXEIRA, J. A., VICENTE, A. A.; CUNHA, M. G. C. Polysaccharide/protein nanomultilayer coatings: Construction, characterization and evaluation of their effect on “rocha” pear (*Pyrus communis* L.) Shelf-life. **Food and Bioprocess Technology**, v. 2, n. 5, p. 2435 - 2445, 2012.

MENZEL, C., OLSSON, E., PLIVELIC, T. S., ANDERSSON, R., JOHANSSON, C., KUKTAITE, R., Molecular structure of citric acid cross-linked starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, p. 270–276, 2013.

MORAES, A. R. F.; GOUVEIA, L. E. R.; SOARES, N. F. F.; SANTOS, M. M. S.; GONÇALVES, M. P. J. C. Development and evaluation of antimicrobial film on butter conservation, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 33 - 36, 2007.

MUHAMMAD, K.; HUSSIN, F.; GHAZALI, Y. C.; KENNEDY, J. F. Effect of pH on phosphorylation of sago starch, **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 1, p. 85 - 90, 2000.

MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of effects of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity n the barrier properties of cassava starch films through a solubility approach, **Carbohydrate Polymer**, v. 72, n. 1, p. 82 - 87, 2008.

MUSCAT, Delina; TOBIN, Mark J.; GUO, Qipeng; ADHIKARI, Benu. Understanding the distribution of natural wax in starch–wax films using synchrotron-based FTIR (S-FTIR). **Carbohydrate Polymers**. 102. 125-135. 2014.

NABESHIMA, E. H.; GROSSMANN, M. V. E. Functional properties of pregelatinized and cross-linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 4, p. 347 - 353, 2001.

ORENTAS, D. G.; SLONEKER, J. H.; JEANES, A. Pyruvic acid content and constituent sugars of exocellular polysaccharides from different species of the genus *Xanthomonas*. **Journal of Microbiology**, v. 9, n. 3, p. 427-430, 1962.

PARK, H. J. Edible coatings for fruits. In: JONGEN, W. W. F. (Editor). **Fruit and vegetable processing: improving quality**. Boca Raton: CRC Press, 2005. p. 331-345.

PENG, H.; XIONG, H.; WANG, S.; LI, J.; CHEN, L.; ZHAO, Q. Soluble starch-based biodegradable and microporous microspheres as potential adsorbent for stabilization and controlled release of coix seed oil. **Food Research and Technology**, v.232, p.693-702, 2011.

PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: a comprehensive review. **Starch-Stärke**, v. 62, n. 8, p. 389 – 420, 2010.

PINTO, E. P., FURLAN, L.; VENDRUSCOLO, C. T. Chemical Deacetylation Natural Xanthan (Jungbunzlauer®). **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 47 - 52, 2011.

PIZATO, S., CORTEZ-VEGA, W. R., DE SOUZA, J. T. A., PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; BORGES, C. D. Effects of different edible coatings in physical, chemical and microbiological characteristics of minimally processed peaches (*Prunus persica* (L.) Batsch). **Journal of Food Safety**, v. 33, n. 1, p. 30 - 39, p.2013.

PONGSAWATMANIT, R.; SRIJUNTHONGSIRI, S. Influence of xanthan gum on rheological properties and freeze-thawstability of tapioca starch. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 137 - 143, 2008.

RAMASAMY, T.; KANDHASAMI, U. D. S.; RUTTALA, H.; SHANMUGAM, s. Formulation and evaluation of xanthan gum based aceclofenac tablets for colon targeted drug delivery. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 47, n. 2, 301 – 311, 2011.

RIBEIRO, E. P.; SARAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgar Blücher 2004. 184p.

RICKARD, J. E., ASAOKA, M.; BLASHARD, J. M. V. The physicochemical properties of cassava starch. **Tropical Science**, v. 31, p. 189 - 207, 1991.

ROCKS, J. K. Xanthan gum. **Food Technology**, v. 25, n. 5, p. 476 - 483, 1971.

ROSENTHAL, F. R. T.; ESPINDOLA, A. M. C. Notas sobre amidos de ligação cruzada. **Instituto Nacional de Tecnologia**, v. 30. p. 11 - 16, 1982.

RUTEMBERG, M.W.; SOLAREK, D. Starch derivatives: production and uses. In: WHISTLER, R. L.; et al. (Editors). **Starch Chemistry and Technology**. p. 312 – 388, 1984.

SANDHU, K. S., KAUR, M., SINGH, N.; LIM, S. T. A. Comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 6, p. 1000 – 1010, 2008.

SANTOS, C. M. dos; **Atividade antioxidante dos frutos de quatro cultivares de pessegueiro de Região Subtropical**. 2011. 66f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras, 2011.

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

SHALVIRI, A.; LIU, Q.; ABDEKHODAIE, M. J.; WUA, X. Y. Novel modified starch-xanthan gum hydrogels for controlled drug delivery: Synthesis and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n.4, p. 898 – 907, 2010.

SILVA, E. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão, Porto Alegre, 2011**. Trabalho de conclusão de curso. Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio grande do Sul

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. (2007). **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro, RJ. LTC.

SINGH, H.; LIN, J.; HUANG, W.; CHANG, Y. Influence of amylopectin structure on rheological and retrogradation properties of waxy rice starches. **Journal of Cereal Science**, v. 56, n.2, p. 367 – 373, 2012.

SINGH, J.; KAUR, L.; MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physic-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications – a review. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 1, p.1 - 22, 2007.

SLONEKER, J. H.; JEANES, A. Exocellular bacterial polysaccharide from *Xanthomonas campestris* NRRL B - 1459. Canadian **Journal of Chemistry**, v. 40, n. 11, p. 2066 - 2071, 1962.

SMITH, A. M.; The biosynthesis of starch granules. **Biomacromolecules**, v. 2, n. 2, p. 335 – 341, 2001.

SMITH, I. H., SYMES, K. C., LAWSON, C. J., MORRIS, E. R. Influence of the pyruvate content of xanthan on macromolecular association in solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 3, n. 2, p.129 – 134, 1981.

SMITH, I. H.; PACE, G. W. Recovery of microbial polysaccharides. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 119 – 129, 1982.

SOARES, G. A.; CASTRO, A. D.; CURY, B. S. F; EVANGELISTA, R. C. Blends of cross-linked high amylose starch/pectin loaded with diclofenac. **Carbohydrate Polymers**, v.91, n.1, p.135 - 142, 2013.

SOARES, N. F. F.; GERALDINE, R. M. Embalagens. In: MORETTI, C. L. **Manual de processamento mínimo de frutas e hortaliças**. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2007. p. 155 - 171.

SWINKELS, J. J. M. **Industrial starch chemistry: Properties, modifications and applications of starches**. Veendam: AVEBE, p.48, 1996.

TAKO, M.; NAKAMURA, S. **Synergistic interaction between xanthan and guar gum**. **Carbohydrate Research**, v. 138, n. 2, p. 207 - 213, 1985.

TESTER. R.F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-compositon, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v.39, n. 2, p. 151 - 165, 2004.

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

TURHAN, K. N. Is edible coating an alternative to MAP for fresh and minimally processed fruits **Acta Horticulturae**, v. 876, n. 1, p. 299 - 305, 2010.

VAMADEVAN, V.; BERTOFT, E.; SEETHARAMAN, K. On the importance of organization of glucan chains on thermal properties of starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1653 – 1659, 2013.

VARGAS, M.; PASTOR, C.; CHIRALT, A.; MCCLEMENTS, D. J.; MARTÍNEZ, C. G. Recent advances in edible coatings for fresh and minimally processed fruits. Critical Reviews in **Food Science and Nutrition**, v. 48, n. 6, p. 496 - 511, 2008.

VASCONCELOS, Y. **Embalagem comestível: Revestimento orgânico proteg e frutas, legumes e carnes**. Pesquisa FAPESP, v. 188, n. 1, p. 76 - 77, 2011.

VEGA, W. R. C.; PIOTROWICZ, I. B. B.; PRENTICE, C.; BORGES, C. D.. Conservation of papaya minimally processed with the use of edible coating based on xanthan gum. Semina: **Ciências Agrárias**, v. 34, n. 4, p. 1753 – 1764, 2013.

VENDRUSCOLO, C. T.; MOREIRA, A. S.; SOUZA, A. S.; ZAMBIAZI, R.; SCAMPARINI, A. R. P. Heteropolysaccharide produced by *Xanthomonas campestris* pv *pruni* C24. In: Nishinari, K. **Hydrocolloids**, v. 1, p. 187 – 191, 2000.

VICENTINO, S. L.; FLORIANO, P. A.; DRAGUNSKI, D. C. filmes de amido de mandioca modificados para recobrimentos e conservação de uvas. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1309 -1314, 2011.

VIEBKE, C. **Order–disorder conformational transition of xanthan gum**. In: Dumitriu, S. **Polysaccharides: structural diversity and functional versatility**. 2ed. Nova Yorque: CRC Press, New York, 2004. p. 459 – 474.

VILA, M. T. R.; LIMA, L. C. O.; VILAS BOAS, E. V. B.; HOJO, E. T. D.; RODRIGUES, S. L. J.; PAULA, N. R. F. de. Caracterização química e bioquímica de goiabas

armazenadas sob refrigeração e atmosfera modificada. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 5, p. 1435 – 1442, 2007.

VILLADIEGO, A. M. D.; SOARES, N. F. F.; ANDRADE, N. J.; PUSCHMANN, R.; MINIM, V. P. R.; CRUZ, R. Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios. **Revista Ceres**, v. 52, n. 300 p. 221 - 244, 2005.

WANG, S.; COPELAND, L. Effect of acid hydrolysis on starch structure and functionality: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 55, n. 8. p. 1081 – 1097, 2015.

WEBER, F. H., CLERICI, M. T. P. S., COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Interaction of guar and xanthan gums with starch in the gels obtained from normal, waxy and high-amylose corn starches. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 28 - 34, 2009.

WITTAYA, THAWIEN. **Rice starch-based biodegradable films: properties enhancement**. Intech Open Access Publisher, 2012.

WOO, K.; SEIB, P. A. Cross-linking of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimetaphosphate. **Carbohydrate Polimers**, v.33, n. 4, p.263 -271, 1997.

WURZBURG, O. B. (1986). In: **Modified Starches: Properties and Uses**. Wurzburg, O. B., CRC Press: Boca Raton, (p. 97-103).

ZAMUDIO-FLORES, P. B., TORRES, A. V., SALGADO-DELGADO, L.; BELLO-PÉRES, L. A. Influence of the oxidation and acetylation of banana starch on the mechanical and water barrier properties of modifies starch and modified starch/chitosan blend films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 991 – 998, 2010.

ZAVAREZE, E. D. R., PINTO, V. Z., KLEIN, B., HALAL, S. L. M., ELIAS, M. C., PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; DIAS, A. R. G. Development of oxidised and heat-moisture treated potato starch film. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 344 – 350, 2012.

ZAVAREZE, E. D. R.; DIAS, A. R. G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 317 – 328, 2011.

ZHANG, Y.; HAN, J. H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 6, 2006.

ZHANG, Y.-R., WANG, X.-L., ZHAO, G.-M.; WANG, Y.-Z. Influence of oxidized starch on the properties of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n.1, p. 358 – 64, 2013.

ZHONG, Y.; SONG, X.; LI, Y. Antimicrobial, psysical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types. **Carbohydrate Polimers**, v.84, n. 1, p. 335 - 342, 2011.

ZHONG, Z.; SUN, X. S. Thermal characterization and phase behavior of cornstarch studied by differential scanning calorimetry. **Journal of Food Engineering**, v. 69, n. 4, p. 453–459, 2005.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p.456-480, 2015.

ZÓIA, D. Dossiê gomas: as gomas exudadas de plantas. **Food Ingredients Brasil**, v. 1, n. 17, p. 28 - 46, 2011.