

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Pelotas
Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos



DISSERTAÇÃO

Fosfatação e ligação cruzada de amido de trigo e suas aplicações em filmes biocompósitos usando poli(óxido de etileno)

Graziella Pinheiro Bruni
Engenheira de Alimentos

Pelotas, 2016.

Graziella Pinheiro Bruni

Fosfatação e ligação cruzada de amido de trigo e suas aplicações em filmes biocompósitos usando poli(óxido de etileno)

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

Comitê de orientação: Prof^a. Dr.^a Elessandra da Rosa Zavareze(UFPel)

Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias (UFPel)

Dr.^a Martha Zavariz de Miranda (EmbrapaTrigo)

Dr.^a Shanise Lisie Mello el Halal (UFPel)

Pelotas, 2016.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

B896f Bruni, Graziella Pinheiro

Fosfatação e ligação cruzada de amido de trigo e suas aplicações em filmes biocompósitos usando poli (óxido de etileno) / Graziella Pinheiro Bruni ; Elessandra da Rosa Zavareze, Alvaro Renato Guerra Dias, orientadores ; Martha Zavariz de Miranda, Shanise Lisie Mello El Halal, coorientadoras. — Pelotas, 2016.

77 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2016.

1. Amido de trigo. 2. Fosfatação. 3. Ligação cruzada. 4. Poli (óxido de etileno). 5. Biocompósitos. I. Zavareze, Elessandra da Rosa, orient. II. Dias, Alvaro Renato Guerra, orient. III. Miranda, Martha Zavariz de, coorient. IV. Halal, Shanise Lisie Mello El, coorient. V. Título.

CDD : 633.11

Banca examinadora:

Prof^a. Dr.^a Vilásia Guimarães Martins – FURG

Prof. Dr. Nathan Levien Vanier – FAEM/UFPeI

Dr.^a Rosana Colussi – DCTA/UFPeI

**Aos meus pais Lúcia Helena e Domênico, por serem a
razão da minha vida e ao meu namorado Jean Paulo,
dedico.**

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela minha vida, por sempre me guiar, me proteger e por me mostrar o quanto sou abençoada. À Santa Catarina, padroeira dos estudantes, minha protetora, por sempre me proteger, escutar e atender as minhas preces.

Ao meu pai Domênico, por ser o meu melhor amigo e por sempre acreditar nos meus sonhos e me ajudar a torna-los realidade. Obrigada pelos conselhos, e por nunca ter deixado eu desistir! Tu és um pai maravilhoso e o meu exemplo, te amo.

À minha mãe Lúcia Helena, por ser uma pessoa alegre que transmite amor por onde passa. Obrigada pelas conversas, pelo carinho, amor incondicional e por nunca me abandonar. Tu és uma mãe maravilhos e o meu exemplo, te amo.

À minha irmã Mirian, por estar sempre ao meu lado, me guiando e sendo meu anjo da guarda! Te amo.

Ao meu irmão Raffaele, pela alegria, cumplicidade e por sempre ter uma palavra de amor. Te amo.

Ao meu amor Jean, por estar sempre ao meu lado, me apoiando, me cuidando e nunca deixando eu ficar triste. Sempre divertido e companheiro. Te amo.

À minha avó Tereza, por ser a melhor avó do mundo. Te amo.

À minha Tia/Dinda Graziela por me incentivar sempre. Te amo.

Ao meu Nano, meu anjinho de quatro patas que Deus enviou para deixar meus dias mais alegres, sempre companheiro e amigo incondicional Te amo. Também agradeço a minha cachorrinha Duquesa que ao longo dessa jornada me deixou, mas que me ensinou o que é o amor verdadeiro. Te amo.

À minha orientadora Elessandra, a quem eu admiro muito. Obrigada pela confiança, atenção, paciência e carinho que sempre teve comigo. És um exemplo de pessoa e profissional para mim. Obrigada por todos os ensinamentos.

À minha coorientadora Shanise, por sempre estar ao meu lado, me ajudando, me orientando e sempre dando conselhos valiosos. És uma amiga e tanto que tenho muita sorte em ter ao meu lado. Obrigada por ser essa pessoa de luz.

Ao meu coorientador Álvaro, por toda ajuda e confiança depositada em mim.

À minha coorientadora Martha (Embrapa), pelo apoio e orientação no projeto.

À minha amiga Cristiane por me apoiar, aconselhar e mesmo com a distância sempre procurou ser a melhor amiga que alguém poderia ter. Obrigada por tudo minha amigona! Te amo.

Às amigas da “Equipe Nano”, Francine e Laura, por inúmeros momentos de diversão, amizade e trabalho. Vocês são pessoas incríveis que fazem a diferença no meu dia a dia. Obrigada por tudo.

Às amigas que o DCTA me proporcionou, Mariana, Luciana, Rosane, Bárbara, Rosana e Vania, por serem pessoas divertidas, alegres e companheiras. Obrigada por tudo.

Ao professor e amigo Nathan, por todos os conselhos e amizade.

À todos os colegas do LabGrãos, por serem pessoas agradáveis, divertidas e sempre dispostos a ajudar. À todos os estagiários do LabGrãos, em especial Mirian Laner e Luciana Spanier pela ajuda, amizade, companheirismo e pela competência que sempre apresentaram. Muito obrigada.

Ao Laboratório de Tecnologia de Alimentos da Furg (LTA), em especial à Sabrine pela disponibilidade e preciosa ajuda. Ao Ceme-Sul, pela disponibilidade nas análises de Microscopia, em especial ao Rudimar, por ser excelente profissional. Aos professores Wladimir Flores e André Gundel da Unipampa, pelo auxílio nas análises de Difração de Raio-X e Morfologia de Força Atômica.

À todos os professores do Programa de Ciência e Tecnologia de Alimentos.

A FAPERGS, CAPES, CNPq, SCT-RS, e Pólo de Inovação Tecnológica em Alimentos da Região Sul.

Muito obrigada!

“A realização que você obtém é diretamente proporcional ao esforço investido”

RESUMO

BRUNI, Graziella Pinheiro. **Fosfatação e ligação cruzada de amido de trigo e suas aplicações em filmes biocompósitos usando poli (óxido de etileno)** 2016. 77p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

A associação entre polímeros naturais e sintéticos para formação de biocompósitos tem sido estudada. A mistura do amido com o poli (óxido de etileno) (PEO) para a formação de biocompósitos é interessante, pois o PEO é biodegradável, apresenta alta viscosidade e biocompatibilidade com matrizes orgânicas. Além disso, o PEO apresenta uma estrutura semicristalina que pode influenciar nas propriedades dos biocompositos. A interação do amido com PEO pode ser influenciada pela estrutura molecular do amido. Com isso, objetivou-se com o presente trabalho desenvolver filmes biocompósitos à base de amidos de trigo nativo, fosfatado ou inter cruzado com a adição do PEO. O amido de trigo foi modificado por fosfatação e por ligação cruzada. Os amidos foram avaliados quanto ao teor de fósforo, teor de amilose, poder de intumescimento, solubilidade em água, propriedades térmicas, propriedades de pasta, cristalinidade e morfologia. Os filmes foram elaborados com amido nativo, fosfatado ou de ligação cruzada, e com adição de PEO. Os filmes foram avaliados quanto à morfologia, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (PVA), propriedades mecânicas, parâmetros de cor (luminosidade e opacidade), cristalinidade, rugosidade e higroscopicidade. O amido fosfatado, em relação aos demais amidos, apresentou maior teor de fósforo, teor de amilose e maior poder de intumescimento e solubilidade em água. Os filmes, independentemente do tipo de amido, com a adição de PEO quando comparados aos filmes de amidos sem PEO, apresentaram morfologia descontínua, foram mais cristalinos e rugosos e menos hidrofílicos. Os filmes biocompósitos apresentaram características adequadas para aplicação em embalagens flexíveis.

Palavras-chave: Amido de trigo, fosfatação, ligação cruzada, poli (óxido de etileno), biocompósitos.

Abstract

BRUNI, Graziella Pinheiro. **Phosphated and cross-linked wheat starches and their application in biocomposites films using polyethylene oxide.** 2016. 77p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

The association between natural and synthetic polymers for the formation of biocomposites has been studied. The mixture of starch with poly (ethylene oxide) (PEO) for the formation of biocomposites is interesting, since the PEO is biodegradable, has high viscosity and biocompatibility with organic matrices. In addition, PEO has a semicrystalline structure that may influence the properties of the biocomposites. The interaction of the starch with PEO can be influenced by the molecular structure of the starch. The aim of this work was to develop biocomposite films based on native wheat starches, phosphated or crosslinked with the addition of PEO. The wheat starch was modified by phosphating and crosslinking. Starches were evaluated for phosphorus content, amylose content, swelling power, water solubility, thermal properties, past properties, crystallinity and morphology. The films were prepared with native, phosphate or crosslinked starch, and with addition of PEO. The films were evaluated for morphology, water solubility, water vapor permeability (WVP), mechanical properties, color parameters (luminosity and opacity), crystallinity, roughness and hygroscopicity. The phosphate starch, in relation to the other starches, presented higher phosphorus content, amylose content, swelling power and water solubility. The films, regardless of the type of starch, with the addition of PEO when compared to the starch films without PEO presented discontinuous morphology, were more crystalline and rough and less hydrophilic. The biocomposite films presented characteristics for possible use in flexible packages.

Keywords: Wheat starch, phosphating, cross-link, polyethylene oxide, biocomposites.

Lista de Figuras

Figura 1- Corte longitudinal do grão de trigo.....	17
Figura 2 - Estruturas químicas da amilose (a) e a da amilopectina (b).....	19
Figura 3- Reação do amido e tripolifosfato de sódio para a formação de amido fosfatado.....	22
Figura 4 - Representação das ligações cruzadas no grânulo de amido e na estrutura (A): efeito sobre o grânulo de amido; (B) localização das ligações sobre o amido gelificado.....	23
Figura 5 - Ligação cruzada do amido com reagente trimetafosfato de sódio.....	24
Figura 6 - Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.....	26
Figura 7 - Representação da molécula de poli (óxido de etileno).....	27
Figura 8 - Padrão de difração de raio-X dos amidos de trigo nativo (A), fosfatado (B), intercruzado (C) e do PEO (D).....	46
Figura 9- Microscopia eletrônica de varredura dos amidos de trigo nativo (A, B), fosfatados (C,D) e intercruzados (E,F).....	48
Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura das seções transversais dos filmes elaborados com amido nativo (A), amido nativo adicionado de PEO (B), amido fosfatado (C), amido fosfatado adicionado de PEO (D), amido intercruzado (E), amido intercruzado adicionado de PEO (F) e do filme de PEO (G).....	50
Figura 11 - Padrão de difração de raios-X dos filmes de amido nativo (A), amido nativo com PEO (B), amido fosfatado (C), amido fosfatado com PEO (D), amido intercruzado (E), amido intercruzado com PEO (F).....	56
Figura 12 - Microscopia de força atômica dos filmes de amido nativo (A), amido nativo com PEO (B), amido fosfatado (C), amido fosfatado com PEO (D), amido intercruzado (E), amido intercruzado com PEO (F) e filme de PEO (G)....	58
Figura 13 - Ângulo de contato dos filmes de amido nativo (A), nativo com PEO (B), amido fosfatado (C), amido fosfatado com PEO (D), amido intercruzado (E), amido intercruzado com PEO (F) e filme de PEO (G).....	59

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Teor de fósforo dos amidos nativo e modificados.....	40
Tabela 2 - Teor de amilose dos amidos nativo e modificado.....	42
Tabela 3 - Poder de inchamento e solubilidade em água dos amidos nativo e modificados.....	43
Tabela 4 - Propriedades térmicas dos amidos nativo e modificados.....	44
Tabela 5 - Propriedades de pasta dos amidos nativo e modificados.....	45
Tabela 6 - Solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água dos filmes.....	50
Tabela 7- Propriedades mecânicas dos filmes.....	53
Tabela 8 - Luminosidade e opacidade dos filmes.....	54
Tabela 9- Ângulo de contato dos filmes.....	60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Trigo	16
3.2 Amido.....	17
3.3 Amido de Trigo.....	19
3.4 Modificação do amido	20
3.5.1 Fosfatação	21
3.3.2 Ligação cruzada.....	23
3.4 Polímeros sintéticos biodegradáveis.....	25
3.5 Filmes biodegradáveis	27
3.6 Filmes biocompósitos.....	29
4. MATERIAL E MÉTODOS	30
4.1 Material	30
4.2 Métodos	30
4.2.1 Obtenção da farinha de trigo	30
4.2.1 Extração do amido.....	30
4.2.2 Preparo dos amidos fosfatados	31
4.2.3 Preparo dos amidos intercruzados	32
4.2.4 Caracterização dos amidos	32
4.2.5 Elaboração dos filmes biocompósitos.....	36
4.2.6 Caracterização dos filmes biocompósitos.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSÃO	39
5.1 Avaliação dos amidos	39
5.1.1 Grau de pureza do amido nativo.....	39
5.1.2 Teor de fósforo dos amidos	40
5.1.3 Teor de amilose dos amidos.....	41
5.1.4 Poder de inchamento e solubilidade dos amidos.....	42
5.1.5 Análise térmica dos amidos	43
5.1.6 Propriedades de pasta dos amidos.....	44

5.1.7 Difração de raio-X dos amidos.....	45
5.1.7 Morfologia dos amidos.....	46
5.2 Avaliação dos filmes	47
5.2.1 Morfologia	47
5.2.3 Solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água dos filmes.....	49
5.2.4 Espessura e propriedades mecânicas dos filmes	51
5.2.5 Luminosidade e opacidade dos filmes	53
5.2.6 Difração de raio-X dos filmes	54
5.2.7 Microscopia de força atômica dos filmes	55
5.2.8 Ângulo de contato dos filmes	57
6. CONCLUSÃO	60
REFERÊNCIAS.....	61

1. INTRODUÇÃO

O amido de trigo pode ser utilizado na produção de filmes biodegradáveis, pois apresenta baixo custo, é renovável e também biodegradável. No entanto, a aplicação de filmes de amido é limitada devido à deficiência de suas propriedades mecânicas e barreira à água. Uma forma de alterar as propriedades dos filmes seria a utilização de amidos modificados, incluindo os obtidos por processos de fosfatação e de ligação cruzada.

A fosfatação é uma modificação química que consiste na introdução de grupos fosfatos, carregados negativamente no amido, causando repulsão entre as cadeias de amido e, conseqüentemente, o aumento da sua capacidade de hidratação. Com isso, a fosfatação diminui a temperatura de gelatinização e a tendência à retrogradação do amido (KARIM et al., 2007). Por outro lado, a fosfatação aumenta o poder de intumescimento, a solubilização dos grânulos, a claridade da pasta e a viscosidade do gel dos amidos (PASSAUER; BENDER; FISCHER, 2010, ZHOU et al., 2002). Após a fosfatação, as propriedades apresentadas por esses amidos podem conferir vantagens na elaboração de filmes biodegradáveis, assim como melhorar as propriedades dos filmes.

A ligação cruzada é uma modificação química realizada com reagentes capazes de formar ligações intra e intermoleculares entre os grupos hidroxila nas moléculas de amido (SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007). O amido de ligação cruzada proporciona aos filmes maior resistência à tração e maior estabilidade térmica (DEETAE et al., 2008). No entanto, a estrutura e o peso molecular do amido podem afetar as interações intermoleculares (entre moléculas adjacentes) e, conseqüentemente, alterar as propriedades dos filmes.

A associação entre polímeros naturais e sintéticos para formação de biocompositos tem sido estudada. Alguns estudos mostraram que filmes biocompositos elaborados a partir de amido e polímeros sintéticos como o poli (alcool vinílico) (PRIYA et al., 2014), o policloreto de vinila (ALI et al., 2014) ou poliácido láctico (JUN, 2000), formaram biocompositos com melhores propriedades mecânicas e de barreira à água. A mistura do amido com o polióxido de etileno (PEO) para a formação de biocompositos também seria interessante, pois o PEO é biodegradável, além disso, apresenta alta viscosidade e biocompatibilidade com

matrizes orgânicas (WEIPING et al., 2005, YOUG; YOSHIO, 2004). O PEO, ainda, apresenta uma estrutura semicristalina que pode influenciar nas propriedades dos biocompositos. A interação do amido com PEO por sua vez, pode ser influenciada pela estrutura molecular do amido (PEREIRA et al, 2011).

Neste contexto, objetiva-se com o presente trabalho o desenvolvimento de filmes biocompósitos à base de amido de trigo fosfatado ou inter cruzado, com a adição de poli (óxido de etileno), que apresentem melhores propriedades mecânicas e de barreira, quando comparados às embalagens de amido nativo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver filmes biocompósitos à base de amido de trigo nativo, fosfatado ou inter cruzado com a adição de poli (óxido de etileno).

2.2 Objetivos específicos

- Modificar o amido de trigo por fosfatação e ligação;
- Avaliar a influência da fosfatação nas características morfológicas, térmicas e de pasta do amido de trigo;
- Avaliar a influência da ligação cruzada nas características morfológicas, térmicas e de pasta do amido de trigo;
- Caracterizar filmes elaborados com os amidos nativo e modificados;
- Elaborar e caracterizar filmes biocompósitos elaborados com os amidos nativo e modificados, com adição de PEO.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Trigo

O trigo (*Triticum aestivum*) é uma gramínea originária do “Crescente Fértil”, uma zona geográfica que compreende desde a porção africana (Norte do rio Nilo) até a porção asiática (atuais Iraque e Kwait) do Médio Oriente. É o terceiro cereal mais produzido no mundo, depois do arroz e do milho, sendo que a projeção da produção mundial de trigo na safra de 2016/2017 é de 738,51 milhões de toneladas de trigo, segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) (ABITRIGO, 2016).

No Brasil, a produção anual oscila próximo a 6 milhões de toneladas, com o cultivo do trigo nas regiões Sul (RS, SC e PR), Sudeste (MG e SP) e Centro-Oeste (MS, GO e DF). O consumo se mantém inalterado nos últimos anos, com a demanda brasileira em 10 milhões de toneladas. Historicamente, a cultura do trigo foi estabelecida no Sul do país, onde está 90% da produção, contudo, com a evolução das pesquisas de melhoramento genético, o trigo começa a avançar no Brasil Central (EMBRAPA, 2016)

O grão do trigo tem cor e tamanho variados, mas, geralmente, apresenta formato ovalado com extremidades arredondadas, sendo composto basicamente por três partes: o gérmen (que contém o embrião e nutrientes para o mesmo), o pericarpo (que protege o grão do ataque de insetos e micro-organismos) e o endosperma (estoque de alimento para o embrião) (EMBRAPA), conforme apresentado na Figura 1.

No grão de trigo, o amido representa de 64 a 74% do endosperma, sendo o maior constituinte do grão. No gérmen estão presentes principalmente açúcares e uma fração considerável de lipídios. A maior parte dos açúcares está concentrada no embrião, embora pentoses e celulosas estejam concentradas no pericarpo e na camada de aleurona (GOESAERT et al., 2005, TORBICA et al., 2007).

O conteúdo de proteína dos grãos de trigo pode variar de 8 a 16%, sendo o glúten a principal proteína (HOSENEY, 1991). Segundo Goesaert et al. (2005) as proteínas do trigo são classificadas em dois grupos: as proteínas que não fazem

parte do glúten, que correspondem a cerca de 20% do total de proteínas e as proteínas formadoras de glúten, que correspondem cerca de 80% do total das proteínas do trigo. Estas últimas fazem parte de dois grupos distintos: as gliadinas e as gluteninas. Outros componentes, como os lipídios, variam de 0,88 a 3,33%, concentrados em maior parte no gérmen, assim como o conteúdo de cinzas, em torno de 1,5%, que não se distribui uniformemente no grão estando concentrado na periferia da cariopse e no gérmen.

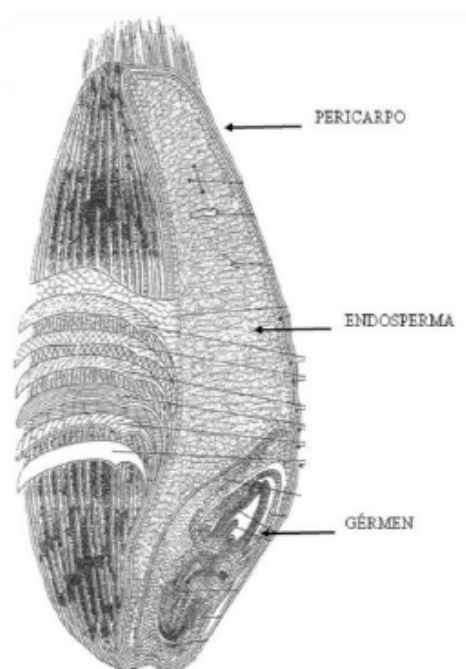


Figura 1- Corte longitudinal do grão de trigo.

Fonte: HOSENEY, 1991.

3.2 Amido

O amido é constituído por dois diferentes polissacarídeos, amilose e amilopectina, estes constituintes podem apresentar diferentes proporções em função da origem botânica, do estágio fisiológico da planta e do grau de maturação da semente (HOSENEY, 1991).

A amilose é uma macromolécula constituída de ligações α -(1-4) D- glicose, com pequeno número de ramificações e apresenta conformação helicoidal (Figura 2a). A amilopectina é uma macromolécula constituída por unidades de D-glicose

unidas em α -(1,4), ocorrendo também ligações α -(1,6) que conferem ramificações à cadeia. A porcentagem relativa de amilose e amilopectina, na maioria dos tipos comuns de amidos de endosperma de cereais varia entre 72 e 82% de amilopectina, e 18 e 28% de amilose (LIU et al., 2009).

O amido pode ser extraído de vários tecidos vegetais, sendo obtido sob a forma de grânulos com tamanhos de partícula típicos entre 1-100 μm (SUGIH et al., 2009), com formatos e tamanhos variando conforme a fonte de amido (BUCKOW et al., 2009). Os grânulos de amido estão presentes nos cloroplastos de folhas verdes e nos amiloplastos dos órgãos de armazenagem, tais como sementes e tubérculos (ELLIS et al., 1998). O amido é insolúvel em água fria, mas é muito higroscópico e se liga reversivelmente à água. Quando os grânulos de amido são aquecidos em água, eles incham irreversivelmente em um fenômeno denominado gelatinização, em que ocorre perda da organização estrutural (perda da birrefringência), com fusão dos cristais (WHISTLER; DANIEL, 2005). A gelatinização tem início no hilum e se expande rapidamente para a periferia, ocorrendo inicialmente nas regiões amorfas devido à fragilidade das ligações de hidrogênio nessas áreas, ao contrário do que ocorre nas regiões cristalinas (SINGH et al., 2003). À medida que os grânulos continuam se expandindo, ocorre a lixiviação da amilose da fase intergranular para a fase aquosa, resultando no aumento substancial das propriedades reológicas do sistema. O conjunto de mudanças que envolvem a ruptura da estrutura granular, o inchamento, a hidratação e a solubilização das moléculas de amido é definido como o fim da gelatinização. Ao ocorrer o resfriamento da pasta, alguns polímeros de amilose e amilopectina solubilizados começam a se reassociar, formando um gel. Essa reassociação entre as moléculas, principalmente da amilose, é denominada retrogradação (THARANATHAN, 2002).

Fisicamente, a maioria dos amidos nativos tem uma cristalinidade de 20-40%, sendo classificados como semicristalinos. Os principais componentes cristalinos do grânulo de amido são as cadeias curtas-ramificadas da amilopectina. As regiões cristalinas estão presentes sob a forma de duplas hélices com comprimento de aproximadamente 5 nm (CEREDA, 2001, WHISTLER; DANIEL, 2005).

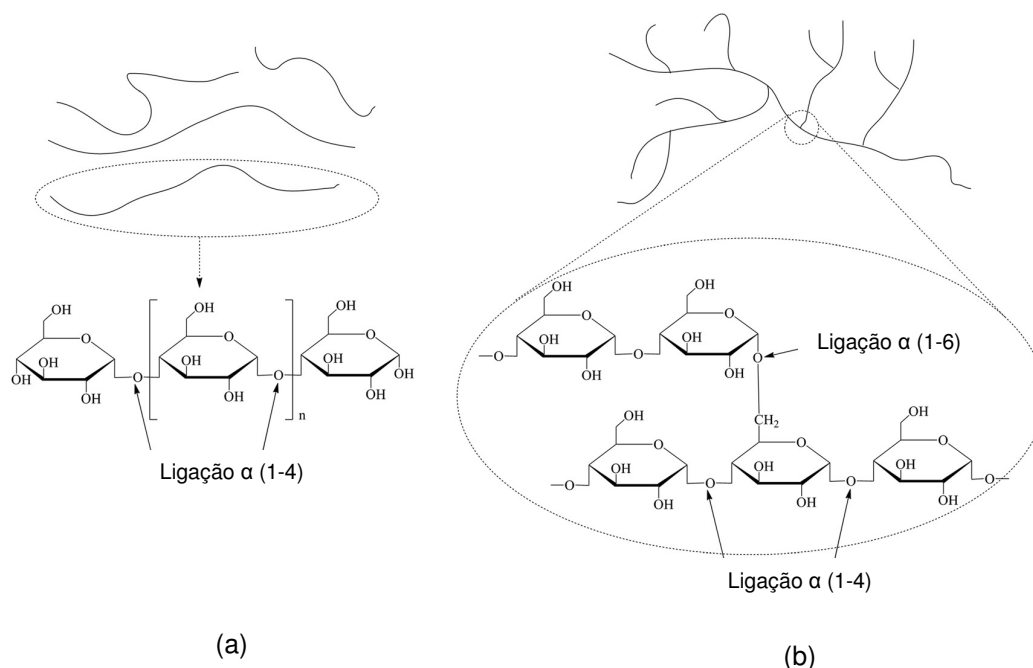


Figura 2 - Estruturas químicas da amilose (a) e a da amilopectina (b).

Fonte: Adaptado de WHISTLER; DANIEL (2005).

O amido é um polímero versátil e útil, não só porque é de baixo custo e por ser obtido a partir de recursos naturais, mas também porque as suas propriedades físico-químicas podem ser alteradas através de modificação química, física ou enzimática. Na área alimentícia, o amido é aplicado diretamente como agente espessante, em molhos, sobremesas, cremes, e pode, depois da hidrólise enzimática, ser usado como adoçante em bebidas e produtos de confeitaria. O amido também é importante para fins não alimentares, como na indústria papelreira, no dimensionamento de papel e cartão, na produção de adesivos, na indústria de embalagens e têxteis. Além disso, polióis, ciclodextrinas, frutose, antibióticos e compostos relacionados são obtidos a partir de amido, através de vários processos de fermentação (JOBILING, 2004).

3.3 Amido de Trigo

O amido de trigo é composto por dois tipos distintos de grânulos, que são encontrados no endosperma: grânulos grandes, denominados do tipo A ($> 10 \mu\text{m}$) e grânulos pequenos, denominados do tipo B ($< 10 \mu\text{m}$), os quais são diferenciados por

suas características morfológicas e químicas (KIM; HUBER, 2008). A morfologia dos grânulos de trigo do tipo A, apresentam forma de disco ou lenticular, enquanto que os grânulos de trigo do tipo B apresentam morfologia esférica ou poligonal. As principais diferenças encontradas na composição química dos grânulos é no teor de amilose, na ocorrência de complexo lipídio-amilose e no teor de fósforo (WILSON et al., 2006).

Na literatura, também são reportadas diferenças nas estruturas moleculares, na cristalinidade relativa e nas microestruturas, como os poros superficiais, canais e cavidades (BERTOLINI et al., 2003, GEERA et al., 2006). Estas diferenças levam a variações nas propriedades de intumescimento, de gelatinização e de pasta. Shinde et al. (2003) e Soh et al. (2006) observaram redução nas viscosidades de pico e final das pastas de amido à medida que a proporção de grânulos do tipo-B aumentava.

As diferenças nos grânulos do amido de trigo são atribuídas à variação do tempo durante a biossíntese dos grânulos, que resulta em diferenças da organização molecular das frações de amilose e amilopectina. A síntese dos grânulos do tipo A começa quatro dias após a antese, com crescimento de grânulos e desenvolvimento contínuo ao longo dos próximos 20 dias, enquanto que o início da síntese dos grânulos do tipo B ocorre 10 dias após a antese, com crescimento significativo dos grânulos 20 dias após a antese (BECHTEL et al., 1990, SHINDE; NELSON; HUBER, 2003).

3.4 Modificação do amido

O amido, na sua forma nativa, nem sempre apresenta propriedades adequadas a determinados tipos de processamento, como baixa resistência à umidade, baixas propriedades mecânicas e pouca estabilidade dimensional para seus produtos finais. A modificação do amido é uma alternativa para atingir uma determinada funcionalidade ou mesmo, para ampliar as possibilidades de aplicação. A modificação de espécies nativas de amidos altera de forma intensa suas propriedades de pasta, seu comportamento de gelatinização e na retrogradação (MOAD, 2011).

Como consequência das limitações dos amidos nativos, estes são muitas vezes modificados quimicamente ou fisicamente, a fim de mudar e melhorar suas propriedades e permitir sua utilização em produtos à base de amido. A modificação altera a estrutura do amido e afeta a ligação de hidrogênio de maneira controlável para melhorar e aumentar a sua aplicação. Muitas modificações podem ser executadas ao nível molecular, sem alterar significativamente a aparência superficial do grânulo (MURPHY, 2000).

As modificações do amido incluem processos físicos e químicos (YADAV et al., 2013). Os métodos físicos envolvem o uso de calor e de umidade, enquanto as modificações químicas consistem na introdução de grupos funcionais na molécula de amido podendo ser por derivatização (por exemplo, eterificação, esterificação e ligações cruzadas) ou envolvem reações de degradação (por exemplo, de hidrólise e de oxidação) (SINGH et al., 2007). A modificação química envolve a introdução de grupos funcionais na molécula de amido, sem afetar a distribuição ou o tamanho dos grânulos. As modificações químicas provocam mudanças significativas nas propriedades do amido, como na sua capacidade de gelatinização, retrogradação e nas propriedades de pasta (LÓPEZ et al., 2010).

3.5.1 Fosfatação

A fosfatação é uma das técnicas mais antigas utilizadas na modificação química do amido, surgida no início do século 20 (PASCHALL, 1964). Com o desenvolvimento de técnicas analíticas, estudos sobre amido fosfatado vêm sendo realizados. O amido é fosfatado naturalmente em alguns dos seus resíduos de glicose nas posições C3 e C6, tornando-se necessária para desencadear o catabolismo do polissacarídeo pelas enzimas degradativas (FETTKE et al., 2009).

A fosfatação é uma modificação química utilizada para a modificação do amido em que a repulsão entre cadeias de amido adjacentes, causada pela introdução de grupos fosfatos carregados negativamente, reduz as associações entre cadeias, facilitando a hidratação do amido. Os grupamentos fosfatos estão ligados covalentemente às moléculas de amilose e amilopectina e sua presença é um importante fator na variação das propriedades funcionais dos amidos, incluindo a gelatinização e a retrogradação (BATISTA; SILVA; LIBERATO, 2010). Um dos

reagentes mais utilizados na fosfatação é o tripolifosfato de sódio (TPS), que se caracteriza por ser um sal relativamente de baixo custo, apresenta facilidade de execução do processo e pela produção de pastas com boa claridade (BATISTA; SILVA; LIBERATO, 2010). A Figura 3 representa o mecanismo da fosfatação do amido com o reagente tripolifosfato de sódio.

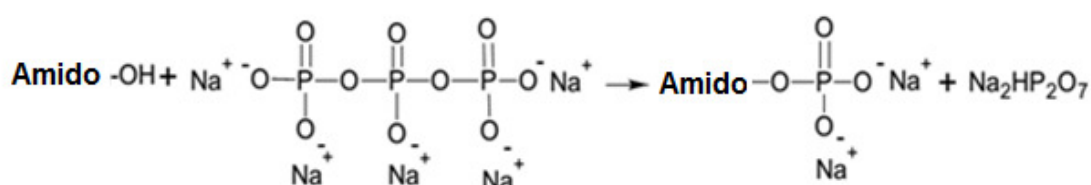


Figura 3- Reação do amido e tripolifosfato de sódio para a formação de amido fosfatado.

Em geral, as propriedades químicas e funcionais alcançadas com a modificação do amido dependem da fonte do amido, das condições da reação (concentração de reagente, tempo de reação, pH e presença de catalisador), do tipo de substituição e da distribuição do substituinte na molécula de amido (HIRSCH; KOKINI, 2002). Com a modificação por fosfatação, a capacidade coloidal do amido é afetada, provocando aumento do poder de intumescimento e da solubilização dos grânulos, redução da temperatura de gelatinização e aumento da claridade de pasta e da viscosidade do gel.

A Food and Drug Administration (FDA, 2007) permite, em alimentos, o uso de amidos modificados com tripolifosfato de sódio (desde que o fósforo residual não exceda 0,4%), trimetafosfato de sódio (fósforo residual máximo de 0,04%), no entanto, nem sempre o amido fosfatado é utilizado para aplicação em alimentos. Durante a modificação por fosfatação, os sais de fósforo adicionados não se ligam em sua totalidade ao amido. Portanto, para remover os sais de fósforo adicionados que por ventura não tenham se ligado ao amido, após a modificação por fosfatação, o amido deve ser submetido ao processo de diálise, que remove os sais de fósforo livres que não alteram as características reológicas do amido (LIMBERGER, 2006).

Algumas pesquisas relataram a utilização do amido fosfatado em hidrogéis (PASSAUER; LIEBNER; FISCHER, 2007, 2009), os quais apresentaram alta absorção de água. Também foram encontrados trabalhos que os autores utilizaram amido fosfatado em filmes biodegradáveis (GUTIÉRREZ; MORALES; PÉREZ, 2015,

GUTIÉRREZ et al., 2015). Esses filmes apresentaram estabilidade em meio ácido e alcalino, devido a forte interação entre o amido e os grupos fosfatos.

3.3.2 Ligação cruzada

Os amidos de ligações cruzadas são também chamados de reticulares ou inter cruzado (do inglês: *cross-linked*). Na indústria do amido, a ligação cruzada é uma das modificações químicas mais utilizadas, pois o objetivo dessa modificação é substituir a fraca ligação de hidrogênio entre cadeias de amido por ligações covalentes, mais fortes e permanentes. O amido modificado por ligação cruzada torna-se mais resistente a gelatinização com o aumento do número de ligações cruzadas. Além disso, a ligação cruzada reduz a solubilidade em água, a tendência a retrogradação do amido, e aumenta a resistência ao cisalhamento do mesmo. Na Figura 4 está apresentado um esquema do efeito das ligações cruzadas no grânulo de amido (A) e da localização das ligações sobre o amido geleificado (B) (CHATAKANONDA et al., 2000).

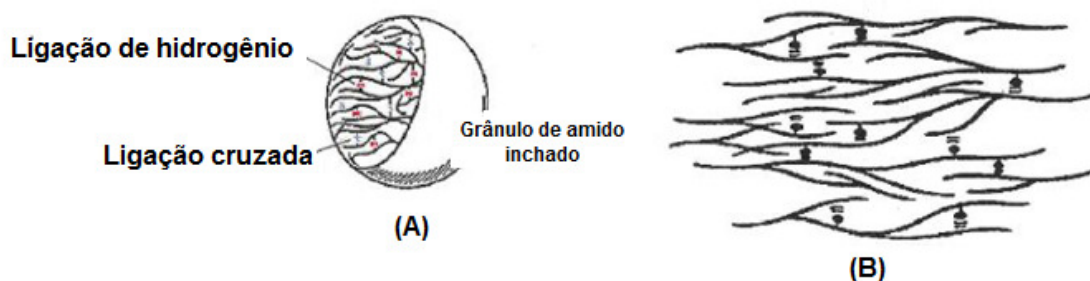


Figura 4 - Representação das ligações cruzadas no grânulo de amido e na estrutura (A): efeito sobre o grânulo de amido; (B) localização das ligações sobre o amido geleificado.

Diversos reagentes podem ser utilizados para modificar o amido por ligação cruzada, como o oxiclureto de fósforo, a epiclorigrina, o tripolifosfato de sódio e o trimetafosfato de sódio. O trimetafosfato de sódio é um agente de reticulação que proporciona lenta reticulação do amido, produzindo fosfato de amido dissubstituído, como resultado da reação (Figura 5). A presença de sulfato de sódio acelera a taxa de reação (SINGH et al. 2012).

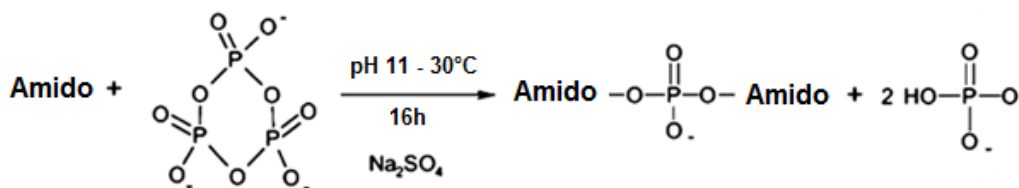


Figura 5 - Ligação cruzada do amido com reagente trimetafosfato de sódio.

O reagente utilizado na reação de ligação cruzada do amido interfere em diversas propriedades do amido. No estudo de Carmona-Garcia et al. (2009) os autores discutiram a influência do tipo de reagente na reação de ligação cruzada sobre as propriedades morfológicas, físico-químicas e as características funcionais do amido. Como resultado, os autores relataram que os reagentes epicloridrina e trimetafosfato de sódio realizam ligações cruzadas no interior dos grânulos, enquanto que o reagente cloreto de fosforila (POCl_3) realiza ligação cruzada apenas na superfície do grânulo.

Além da área alimentícia, os amidos modificados por ligação cruzada podem ser aplicados na indústria papeleira, têxtil e de adesivos. Diversos estudos utilizam amido de ligação cruzada para aplicação em filmes biodegradáveis, pois estes apresentam propriedades mecânicas melhores com relação aos amidos nativos (THARANATHAN, 2005, GROMMERS, 2009). Isto ocorre devido à reação entre os agentes de reticulação com os grupos OH presentes no amido, que fazem ligações de éter com os grupos hidroxila disponíveis, ajudando a aumentar as propriedades mecânicas (KIM; LEE, 2002, DAS et al., 2010). No entanto, a melhoria das propriedades dos filmes biodegradáveis elaborados com amido de ligação cruzada pode ser influenciada por alguns fatores, como o conteúdo de agente de ligação cruzada, a estrutura e o peso molecular do amido (WITTAYA, 2012).

Na literatura ainda se têm relatos de misturas de amido de ligação cruzada e polímeros sintéticos, os quais são utilizados com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas ou ainda alguma propriedade que o amido modificado não proporcionou para o filme (KHAN et al., 2006, MANOI; RIZVI, 2010, DAS et al., 2010).

3.4 Polímeros sintéticos biodegradáveis

Polímeros são materiais compostos por macromoléculas compostas pela repetição de uma unidade básica, chamada mero. Os meros estão dispostos um após o outro, analogicamente como as pérolas em um colar, ou seja, uma macromolécula que assume formato muito semelhante ao de um cordão (MICHAELI, 1995).

Cerca de 30% dos plásticos de fontes não-renováveis, como o petróleo, são utilizados como embalagens, sendo o polietileno tereftalato (PET), o policloreto de vinila (PVC), o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS) e a poliamida (PA) os mais utilizados. Isto porque tais materiais apresentam características úteis como maleabilidade, transparência, facilidade de impressão, boa selagem térmica, resistência à tração e barreira ao oxigênio. Porém, esses plásticos convencionais são resistentes à biodegradação gerando sérios problemas de poluição ambiental uma vez que, quando usados como embalagens sua vida útil é muito curta e, após o seu descarte, demoram 100 anos ou mais, para a decomposição total (SIRACUSA et al., 2008, SOUZA; DITCHFIELD; TADINI, 2010).

Um grande número de polímeros biodegradáveis vêm sendo sintetizados. A Figura 6 mostra um fluxograma classificando alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção. O processo que envolve a degradação desses polímeros é chamado de biodegradação, que corresponde a um processo natural pelo qual compostos orgânicos do meio ambiente são convertidos em compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares, como o do carbono, o do nitrogênio e o do enxofre. Esta pode ocorrer somente dentro da biosfera onde os microrganismos têm um papel principal no processo (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

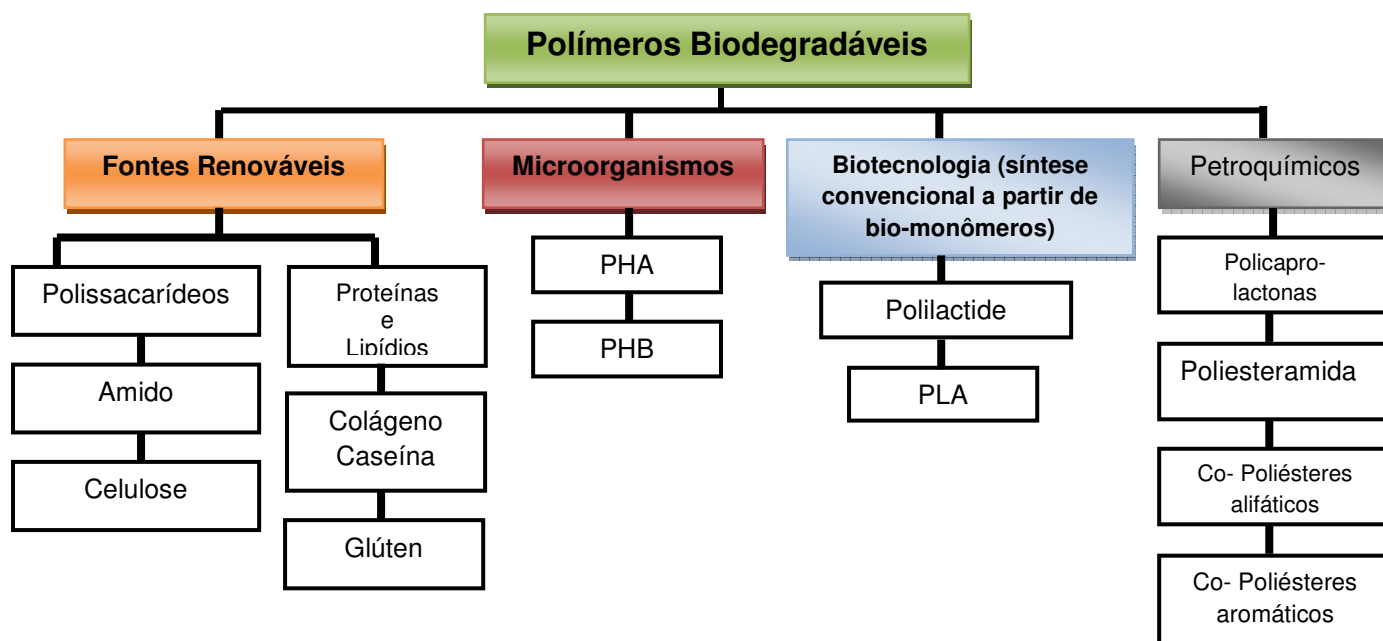


Figura 6 - Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.

PHA: Poli-hidroxialcanoato; PHB: Poli-hidroxibutirato; PLA: Poli (ácido-lático).

Fonte: Adaptado de Brito et al., 2011.

Uma classe dos polímeros biodegradáveis que vem sendo bastante utilizada em embalagens são os polímeros sintéticos biodegradáveis, que geralmente são de baixo peso molecular. O poli (óxido de etileno) (PEO) é um poliéter semicristalino que pode ser obtido através da polimerização aniônica do óxido de etileno, sendo iniciada por um alcóxido (RUFIER et al., 2008). O PEO e o poli(etileno glicol) (PEG) são constituídos por segmentos quimicamente iguais. A nomenclatura PEG é utilizada para oligômeros com massa molar menor ou igual a $20.000 \text{ g.mol}^{-1}$, acima desta faixa de massa molar convencionam-se chamá-lo de PEO. Em massas molares inferiores a 1.000 g.mol^{-1} , o polímero possui aspecto líquido, incolor e viscoso. Quando em altas massas molares, apresenta-se como sólido branco opaco (VRANDEČIĆ et al., 2010).

O PEO (Figura 7) pode ser sintetizado com variados grupos terminais, como hidroxilas, metilas e aminas (VRANDEČIĆ et al., 2010, FENG et al., 2009, LAI et al., 2008). Esses grupos interferem em certas propriedades, como por exemplo, miscibilidade com outros polímeros, taxa de cristalização isotérmica e no desenvolvimento de esferulitos.

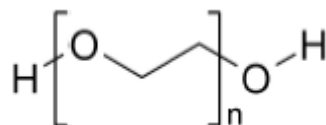


Figura 7 - Representação da molécula de poli (óxido de etileno)

Fonte: RUFIER et al. (2008)

Em linhas gerais, o PEO apresenta estabilidade química, é solúvel tanto em meio aquoso quanto em meio não-aquoso, é atóxico, é biocompatível, apresenta baixa imunogenicidade, antigenicidade e pode formar dendrímeros (SHIN et al., 2005). Por isso, o PEO é um material amplamente utilizado na área odontológica (TASDELEN et al., 2009), farmacêutica (liberação controlada de fármacos) (ZHOU et al., 2010), no ramo de tensoativos (MANSUR et al., 2001), implante cirúrgico, na produção de nanofibras (fibra polimérica com diâmetro inferior a 100 nanômetros), blendas (mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros), biocompósitos (material híbrido, que mescla componentes naturais e sintéticos) e filmes biodegradáveis. Alguns trabalhos utilizando PEO e amido na elaboração de blendas têm sido relatados (PEREIRA et al., 2009, PEREIRA et al., 2010, PEREIRA et al., 2011).

3.5 Filmes biodegradáveis

Os filmes são considerados embalagens flexíveis, definidas como material não rígido com espessura menor que 0,250 mm. Seu processo de produção consiste no preparo de solução filmogênica, obtida pela dispersão do material biológico em solvente, como, por exemplo, a água, com adição de agente plastificante (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008).

Filmes biodegradáveis são produzidos a partir de polímeros biodegradáveis, podendo ser comestíveis e atuarem como cobertura (revestimento) de alimentos (SOBRAL, 2001), podendo ser formados a partir de uma dispersão ou uma emulsão, que contém uma elevada percentagem de água. A partir desse método, muitos autores têm formulado filmes de diferentes fontes, como proteína de soro de leite

(OSÉS et al., 2009), caseinatos (FABRA et al.2009), gelatina (LIMPISOPHON et al., 2010), hidroxipropilmetilcelulose (JIMÉNEZ et al., 2010), quitosana (VÁSCONEZ et al., 2009) e amido (EL HALAL et al., 2015; COLUSSI et al., 2014, FONSECA et al. 2015; BIDUSKI et al., 2017)

O amido possui capacidade de formar filmes (CANO et al., 2014) podendo ser utilizado diretamente após a extração ou depois de passar por processos de modificação (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008). Após a gelatinização do amido, as moléculas de amilose, devido à sua linearidade, tendem a ficar orientadas paralelamente, aproximando-se de maneira que favoreça a formação de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de cadeias adjacentes. Com isso, há diminuição de volume e a afinidade do polímero pela água é reduzida, o que permite ao amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis (ABDORREZA; CHENG; KARIM, 2011). Os filmes de amido podem ser elaborados por diferentes técnicas como termomoldagem, extrusão, sopro, moldagem por injeção e de *casting* (GALDEANO, 2007; MOURA, 2012). Na técnica de *casting* a solução filmogênica é vertida (vazada) sobre um suporte apropriado onde inicia o processo de evaporação da mesma, à temperatura ambiente. A seguir, a solução filmogênica é levada a uma estufa para que a evaporação do solvente (geralmente água) seja finalizada. A finalização desse procedimento acarreta na formação do filme (DENA VI et al., 2009; GALDEANO, 2007).

O uso de filmes biodegradáveis depende, além de parâmetros como custo e disponibilidade, de suas propriedades funcionais, tais como: mecânicas (resistência e flexibilidade), ópticas (cor e opacidade), de barreira (permeabilidade ao vapor de água, ao O₂ e ao CO₂) e solubilidade em água. Essas propriedades dependem do polímero utilizado (conformação, peso molecular, distribuição de cargas, polaridade, entre outros), das condições de fabricação (pH, tratamento térmico da solução, tipo e teor de aditivos, plastificantes) e das condições ambientais (temperatura e umidade relativa), que são importantes devido à natureza higroscópica dos polímeros e dos plastificantes utilizados (SOBRAL, 2001).

Os filmes biodegradáveis de amido apresentam maior permeabilidade ao vapor d'água e fracas propriedades mecânicas quando comparados aos plásticos convencionais (CANO et al., 2014, FARIAS et al., 2012, ZAMUDIO-FLORES et al.,

2006). Sob este contexto, surgem as misturas poliméricas biodegradáveis, como os biocompósitos que são elaborados com o intuito de suprir as deficiências que os filmes biodegradáveis apresentam.

3.6 Filmes biocompósitos

As propriedades de um polímero podem ser alteradas com a introdução de um segundo polímero que pode melhorar as propriedades originais em alguns aspectos como, hidrofobicidade, diminuição da temperatura de fusão de e aumento da resistência a tração. O amido pode ser associado a diferentes polímeros naturais ou sintéticos, formando compósitos.

Os compósitos pertencem a uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não poliméricos, em que uma das fases, descontínua, que é responsável pela resistência ao esforço e a outra, contínua, é o meio de transferência desse esforço. São misturas imiscíveis, em que seus componentes retêm algumas de suas características e o produto adquire propriedades diferentes à dos componentes separadamente. Essa possível adesão interfacial entre as misturas depende de vários fatores, dentre eles os métodos empregados para a fabricação destes materiais (CBIP, 1996).

A matriz do compósito, geralmente é um material contínuo que envolve a fase dispersa. As propriedades de um compósito são decorrentes de fatores como a geometria da fase dispersa, distribuição, orientação e também a compatibilidade interfacial entre os constituintes da mistura. É necessário que haja uma afinidade entre os materiais que foram unidos, pois devem trabalhar juntos respondendo aos esforços físicos do meio. Por isso é muito importante conhecer as propriedades químicas e físicas dos diferentes materiais que foram unidos, como, por exemplo, as propriedades das interfaces destes materiais (NETO et al, 2007).

Os biocompósitos são materiais compósitos em que pelo menos um dos constituintes é derivado de recursos naturais (MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000). Os biocompósitos são atualmente utilizados nos setores automotivos, de construção e principalmente na indústria de embalagens. Os filmes de amido com a incorporação de compostos como fibras de celulose e argila tem sido estudados

(MÜLLER et al., 2009, LOMELÍ-RAMÍREZ et al., 2014) formando os filmes biocompósitos.

No entanto, outros tipos de filmes biocompósitos podem ser elaborados quando misturados com polímeros sintéticos. Jayasekara et al. (2003) elaboraram filmes de amido e poli (alcool vinílico) e relataram que os filmes apresentaram-se homogêneos e flexíveis. Kim (2003) avaliou filmes de amido e polietileno e relatou que os filmes apresentaram rápida biodegradabilidade, mas fracas propriedades mecânicas. Jagadish e Raj (2013) relataram que filmes de amido e PEO apresentaram características interessantes para a aplicação em embalagens de alimentos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

Grãos de trigo (*Triticum aestivum*) da cultivar BRS Parrudo foram fornecidos pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Trigo, Passo Fundo, Rio Grande do Sul, Brasil). Todos os reagentes químicos utilizados no trabalho foram de grau analítico.

4.2 Métodos

4.2.1 Obtenção da farinha de trigo

Para a obtenção da farinha, os grãos de trigo foram acondicionados (processo pelo qual consiste umidificar o grão) a uma umidade de 14% e mantido por um período de descanso de 24 h para posterior moagem (moinho Chopin, CD1, França).

4.2.1 Extração do amido

O amido de trigo foi extraído conforme o processo sugerido por Knight e Olson (1984). Uma mistura de farinha de trigo e água foi preparada em uma proporção de 2:1 (p:v). A massa formada foi lavada com água até completa remoção do amido, e então a mistura de amido e água foi filtrada em peneira de 200 mesh. O

filtrado foi centrifugado a 3500 rpm, durante 20 min. Após a centrifugação, a camada escura na parte superior do material precipitado foi removida e o restante do decantado foi ressuspenso em água destilada e centrifugado novamente. O processo foi repetido por três vezes. O amido foi seco em estufa com circulação de ar a 40 °C por 16 h até aproximadamente 12% de umidade, para análises posteriores.

4.2.2 Preparo dos amidos fosfatados

A fosfatação foi realizada conforme metodologia descrita por Paschall (1964). Uma solução de 167 mL de solução de água: tripolifosfato de sódio (TPF) na concentração de 7,54% (ajustado para pH 5,5) foi misturada com 100g (em base seca) de amido, agitado em agitador magnético (IKA, RW20, Germany) durante 20 min. Após, a mistura foi submetida a filtração com bomba a vácuo, sendo o sedimento seco em estufa de ar forçado por 48 h a 45 °C±2 °C. A amostra seca foi moída e transferida para uma estufa com circulação forçada de ar a 65 °C por 90 min. Em seguida, foi transferida para uma estufa estacionária a 155 °C por 40 min. Após o resfriamento, foram adicionados 300 mL de etanol 50%, sendo as amostras centrifugadas a 2200 rpm por 5 min. O sobrenadante foi descartado e o produto resultante transferido para bandejas de alumínio, para secagem com circulação forçada de ar a 45 °C por 24 h.

Após a fosfatação, as amostras foram dialisadas para remover os sais de fósforo não ligados ao amido. Uma suspensão a 10% (p/v) de amido fosfatado foi colocada em membrana de celulose para de diálise de 30 cm de comprimento e submersas em água destilada (trocada 2 vezes ao dia) sob refrigeração em um período de 3 dias. Após a diálise, o amido foi seco em estufa de ar forçado a 45 °C por 24 h. O grau de substituição foi determinado pela seguinte equação:

$$GS=162P/(3100-124P) \quad (1)$$

Onde GS corresponde ao grau de substituição e P ao teor de fósforo.

4.2.3 Preparo dos amidos inter cruzados

A ligação cruzada do amido foi realizada conforme metodologia sugerida por Woo e Seib (1997). Uma mistura (ajustada para pH 11 com solução de NaOH 0,5 N) de 100g de amido, 200 mL de água destilada, 2 g do reagente trimetafosfato de sódio e 2 g de sulfato de sódio foram submetidos a aquecimento sob agitação (IKA, RW20, Alemanha) a 35°C por 16 h. Após esse período, a mistura foi lavada com excesso de água destilada e filtrada para posterior secagem a 40°C em estufa com circulação de ar por 24 h.

Após a modificação, as amostras foram dialisadas para remover os sais de fósforo não ligados ao amido. Uma suspensão a 10% (p/v) de amido inter cruzado foi colocada em membrana de celulose para de diálise de 30 cm de comprimento e submersas em água destilada (trocada 2 vezes ao dia) sob refrigeração num período de 3 dias. Após a diálise, o amido foi seco em estufa de ar forçado a 45°C por 24 h. O grau de substituição foi determinado pela seguinte equação:

$$GS = 324P / (3100 - 96P) \quad (2)$$

Onde GS corresponde ao grau de substituição e P ao teor de fósforo.

4.2.4 Caracterização dos amidos

4.2.4.1 Grau de pureza do amido nativo

O grau de pureza do amido nativo foi determinado pelas avaliações de composição química. O conteúdo de umidade foi determinado pelo método n° 44-15A, da AACC (1995), utilizando estufa a 110 °C por uma hora. O teor de nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl n° 46-13, da AACC (1995), sendo o teor de proteína bruta obtido pela multiplicação pelo fator 6,25. O teor de cinza foi analisado pelo método n° 08-01, da AACC (1995), usando mufla a 600 °C até massa constante. O teor de lipídios foi determinado pelo método n° 30-20, da AACC (1995), em extrator Soxhlet utilizando éter de petróleo como solvente.

4.2.4.2 Determinação do teor de fósforo

O teor de fósforo dos amidos foi determinado conforme metodologia sugerida por Smith e Caruso (1964). Inicialmente, para realizar a curva padrão foram pesados

0,439 g de potássio fosfato monobásico anidro que foi diluído em um litro de água destilada. Em seguida, alíquotas de 5, 10, 15, 20 e 25 mL da solução de fosfato contendo 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 mg de fósforo, respectivamente foram pipetadas em balão volumétrico de 100 mL, enquanto 25 mL de água destilada foi adicionada em outro balão, sendo este balão denominado de “branco”. Na sequência, adicionou-se 10 mL de ácido nítrico 29%, 10 mL de vanadato de amônio 0,25% e 10 mL de molibdato de amônio 5%, diluindo-se até completar o menisco. Após 10 minutos foi realizada a leitura em espectrofotômetro a 460 nm. A curva de calibração foi obtida através da plotagem da absorvância x teor de fósforo (mg/100mL).

Para a análise das amostras, foram pesados em cadinho 5 g de amostra em base seca, adicionando 2,5 mL de acetato de zinco 10% uniformemente sobre a amostra até a evaporação em chapa quente. Após as amostras foram levadas à mufla a 550°C por 2 horas. Após retirar da mufla, foram adicionados 0,75 mL de ácido nítrico 29%, novamente a amostra foi evaporada em chapa quente e levada à mufla por mais 30 minutos.

Em seguida, as partes laterais do cadinho foram lavadas com 2,5 mL de ácido nítrico 29% e 3,75 mL de água e aquecidas em banho-maria por 10 minutos. O conteúdo do cadinho foi filtrado em papel Whatman diretamente em balão volumétrico de 250 mL e transferido com o auxílio de quatro porções de 2,5 mL de água destilada, completando-se em seguida o volume do balão.

Para a leitura, foi preparado um balão contendo 25 mL da amostra anteriormente filtrada, 10 mL de ácido nítrico 29%, 10 mL de vanadato de amônio 0,25% e 10 mL de molibdato de amônio 5%, completando-se o volume para 100 mL. Após 10 min foi realizada leitura em espectrofotômetro a 460 nm.

4.2.4.3 Teor de amilose

O teor de amilose foi determinado por método colorimétrico com iodo, conforme metodologia descrita por McGrance, Cornell, e Rix (1998). Aproximadamente 20 mg de amido desengordurado (b.s) juntamente com de 8 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) à 90% foi agitado durante 20 min e posteriormente condicionado em banho à 85°C durante 2 h. Após arrefecimento, o conteúdo foi transferido para balão volumétrico de 25 mL, homogeneizado e o volume ajustado. Uma alíquota de 1 mL da solução

foi adicionada de 5 mL de solução de I_2/KI ($0,0025 \text{ mol. L}^{-1}$ de I_2 e $0,0065 \text{ mol.L}^{-1}$ de KI) e o volume completado para 50 mL. A solução resultante foi homogeneizada e mantida em repouso por 15 min previamente a leitura da absorbância em 600 nm. Para a realização da curva padrão de amilose, foi utilizado 20 mg de amilose de batata pura (Sigma) sendo retirados alíquotas de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mL para determinação da absorbância em espectrofotômetro e construção da curva padrão.

4.2.4.4 Poder de inchamento e solubilidade dos amidos

O poder de intumescimento e solubilidade dos amidos a 90°C foram determinados segundo metodologia de Leach, McCowene Schoch (1959). A determinação envolveu a suspensão de 1 g de amido em 50 mL de água (50°C) em tubos de centrifuga. Após 30 min de aquecimento em banho de água (90°C), os tubos foram resfriados à temperatura ambiente e centrifugados a 1000 g por 20 min. O sobrenadante foi coletado e seco em estufa (105°C) até massa constante para a quantificação da fração solúvel. Os tubos, previamente tarados, contendo os grânulos de amido intumescidos, foram pesados para determinar o poder de inchamento. A solubilidade foi calculada pela razão da massa solúvel e a massa inicial de amido, expressa em porcentagem, enquanto o poder de inchamento foi obtido pela relação da massa final intumescida pela massa inicial de amido, sendo descontada a quantidade de amido solúvel.

4.2.4.5 Análise térmica

As características de gelatinização dos amidos foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura, DSC (TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japan). Amostras de amido (aproximadamente 2,5 mg, base seca) foram pesadas diretamente em cadinho de alumínio e foi adicionada água destilada para se obter proporção de amido em água de 1:3 (p/p). O cadinho foi hermeticamente selado e deixado a equilibrar durante 24 horas antes da análise. Os cadinhos com amostras foram então aquecidos de 30 a 120°C , a uma taxa de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. Um cadinho vazio foi utilizado como controle. A temperatura no início da gelatinização (T_0),

temperatura de pico (Tp), a temperatura no final de gelatinização (Tc) e entalpia (ΔH) de gelatinização foram determinadas.

4.2.4.6 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta dos amidos foram avaliadas em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA) (Rapid Visco Analyser, modelo RVA-4, Newport Scientific, Austrália), utilizando o perfil *Standard Analysis 1*. Uma amostra de 3,0 g de amido, corrigida para 14% de umidade adicionada de 25 mL de água destilada foi utilizada para esta avaliação. As amostras foram aquecidas a 50 °C em 1 min e, posteriormente, a 95 °C em 3,5 min, sendo mantidas a 95 °C durante 2,5 min. A seguir, foram resfriadas para 50 °C em 3,8 min e mantidas a 50 °C por 2 min. A velocidade de rotação foi mantida a 960 rpm durante 10 s e então mantida a 160 rpm durante o restante do processo. Foram avaliadas a temperatura de início de formação de pasta, a viscosidade máxima, a quebra da viscosidade, a viscosidade final e a tendência à retrogradação.

4.2.4.7 Difração de raio-X

Os difratogramas dos amidos de trigo nativo, fosfatado e inter cruzado foram obtidos com difratômetro de raios-X (XRD-6000, Shimadzu, Brasil). A região de difração de varredura variou de 5° a 40°, com uma tensão de 30 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de 1°.min⁻¹. A cristalinidade relativa (CR) dos grânulos de amido foi calculada conforme descrito por Rabek (1980) através da equação: $RC (\%) = (Ac / (Ac + Aa)) * 100$; onde Ac é a área cristalina; Aa é a área amorfa dos difratogramas de raio-X.

4.2.4.8 Morfologia

A morfologia dos grânulos de amido foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (JEOL, JSM-6610LV, New Jersey, USA). As amostras de amido foram inicialmente suspensas em acetona para obter uma suspensão a 1% (p/v) e

mantidas num banho ultrassom durante 15 minutos, para individualização dos grânulos de amido. Uma pequena quantidade de cada amostra foi espalhada diretamente sobre a superfície do *stub* (porta-amostra de alumínio). Todas as amostras foram posteriormente revestidas com fina camada de ouro e examinadas ao microscópio eletrônico de varredura a uma tensão de aceleração de 10 kV e ampliação de 1000 e 2500x.

4.2.5 Elaboração dos filmes biocompósitos

Os filmes foram elaborados pelo método de *casting*. Foram realizados testes preliminares para definir as concentrações de PEO adicionados nos filmes. Para preparação da solução filmogênica, foram utilizados 3 g de amido, 100 mL de água destilada, 0,30 g de glicerol / g de amido seco e 0 g ou 10 g de PEO por 100 g de amido seco. O filme controle de PEO também foi preparado usando 3% de PEO em 100 g de água destilada. O PEO foi suspenso em água com agitação subsequente, em um homogeneizador Ultra Turrax (IKA, T18B, Werke, Alemanha) a 11000 rpm durante 5 min, na qual foram adicionados amido e glicerol. As soluções foram aquecidas a 90 °C por 30 min. Em placas de acrílico de 9 cm de diâmetro foram espalhados 20 g de cada solução filmogênica e secas em estufa com circulação de ar a 35 °C por 16 h.

Antes das avaliações, os filmes foram condicionados por 7 dias a 25 °C \pm 3 °C com umidade relativa de 55% \pm 3 (solução saturada de nitrato de magnésio).

4.2.6 Caracterização dos filmes biocompósitos

4.2.6.1 Morfologia

A morfologia da superfície e da secção transversal dos filmes foram visualizados em microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM-6610LV, New Jersey, USA) com tensão de aceleração de 10 kV. As amostras foram fraturadas com nitrogênio líquido antes da visualização. As amostras foram colocadas em um *stub* e revestidas com fina camada de ouro e examinadas na magnificação de 300x.

4.2.6.2 Solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água

A solubilidade em água dos filmes foi determinada de acordo o método proposto por Gontard et al. (1994), com adaptações. As amostras foram cortadas na forma de disco com 2,5 cm de diâmetro, secas em estufa a 105 °C por 24 h. Em seguida, foram imersas em 50 mL de água destilada em tubos Falcon e mantidas sob agitação (200 rpm) por 24 h a 25 °C. Após este período, as amostras foram submetidas à secagem em estufa a 105 °C por 24 h para determinar a massa seca final do material não solubilizado. A solubilidade foi avaliada em triplicata e expressa em massa de amostra solubilizada por massa de filme.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes biocompósitos foi determinada pelo método E-96-95 da ASTM (ASTM, 1995) a 25 °C. As amostras de filmes foram seladas com parafina em células de permeação de alumínio, contendo cloreto de cálcio (0% de umidade relativa). As células de permeação foram acondicionadas em dessecadores contendo solução salina saturada com 75% de umidade relativa (cloreto de sódio). O ganho de massa do sistema foi medido no tempo de 2 dias e a permeabilidade ao vapor de água foi calculada através da Equação 3.

$$PVA = \frac{\Delta W}{t} \times \frac{X}{A \Delta P} \quad (3)$$

Onde: PVA= Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/kPa.dia.m²);

ΔW = Ganho de massa (g);

X= espessura do filme (mm);

t= tempo (dias);

A= Área exposta (0,005024 m²);

ΔP = Diferença de pressão parcial (3,166 kPa).

4.2.6.3 Espessura e propriedades mecânicas

A espessura dos filmes biocompósitos foi determinada utilizando um micrômetro até 0,001 mm em 8 posições aleatórias do filme.

A resistência à tração e a percentagem de alongamento na ruptura dos filmes foram avaliadas por um teste de tração utilizando um Analisador de Textura (TA.XT plus, Stable Micro Systems) baseado no método ASTM D-882-91 ASTM (1995). Oito amostras de filme 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 $0,8\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. 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)

4.2.6.4 Luminosidade e opacidade

A cor e a opacidade dos filmes foram determinadas em colorímetro (MINOLTA, CR 400, Japão), acoplado a processador DP-100, com iluminante D65 e ângulo de 10° . Foi utilizado sistema de avaliação CIEL*a*b (Comissão Internacional de Iluminação), com parâmetros de cor: L^* , a^* , e b^* , onde L^* corresponde à luminosidade (0=preto e 100 = branco); a^* e b^* são coordenadas de cromaticidade: a^* corresponde à variação de cor de verde (-60) a vermelho (+60); b^* corresponde à variação de cor de azul (-60) a amarelo (+60).

A opacidade dos filmes foi calculada como a relação entre a opacidade do filme sobreposto ao padrão preto (P_{preto}) e ao padrão branco (P_{branco}).

4.2.6.5 Difração de raio-X

As amostras de filmes foram cortadas em pedaços circulares e colocadas em porta-amostras. A seguir foram avaliadas em difratômetro de raios-X, com um gama de varredura 5 a 40° (2θ), com tensão de 30 kV e 30 mA de corrente, conforme sugerido por Halal et al. (2016).

4.2.6.6 Microscopia de força atômica

A topografia da superfície dos filmes foi obtida com a utilização de um Microscópio de Força Atômica (Agilent Technologies 5500 Equipment, Chandler, AZ, EUA). O modo utilizado foi o de “não contato”, com uma ponta comercial de silício PPP-NCL, com curvatura na ordem de nanômetros e frequência de ressonância de 154 kHz. O software Pico Image Basic foi usado para analisar as imagens de topografia e o parâmetro quantitativo de rugosidade (R_q), este calculado com os dados das micrografias topográficas.

4.2.6.7 Ângulo de contato com a água

O ângulo de contato dos filmes foi determinado utilizando o goniometro (Labometric, LB-DX) em temperatura ambiente. As amostras foram aderidas em uma lâmina de vidro com fita dupla face. Uma gota de 3 μL de água foi lançada sobre a superfície da amostra com uma micropipeta e a imagem foi capturada por uma câmera digital. Os valores do ângulo de contato foram calculados através do software ImageJ usando o *plugin* análise gota, as medidas representam a média das repetições de cinco ângulos.

4.2.7 Análise estatística

As determinações analíticas foram realizadas em triplicata, exceto para as propriedades térmicas. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey ou pelo teste-t, com nível de 5% de significância.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação dos amidos

5.1.1 Grau de pureza do amido nativo

Com o método de extração utilizado para obtenção de amido de trigo, obteve-se um amido com grau de pureza 89,5% de amido, 0,48% de proteína, 0,50 de

lipídeos e 0,18% de cinzas, resultados expressados em base seca. O amido nativo de trigo apresentou baixos teores de proteína, lipídeos e cinzas, indicando uma boa eficiência no método de extração de amido. As proteínas são um dos maiores componentes presentes na farinha de trigo depois dos carboidratos, portanto são utilizadas como parâmetro de determinação da eficiência do método de extração de amido, ou seja, quanto menor o teor de proteínas presente no amido isolado, melhor a pureza do produto (ZAVAREZE et al., 2009).

5.1.2 Teor de fósforo dos amidos

O amido nativo apresentou teor de fósforo que pode ser oriundo dos fosfolípidios (STAHL et al., 2007). O amido fosfatado apresentou maior teor de fósforo, quando comparado aos demais amidos (Tabela 1), o que indica que ocorreu a introdução dos grupos fosfatos na cadeia de amido com a fosfatação.

Tabela 1 - Teor de fósforo dos amidos nativo e modificados.

Parâmetro	Amido		
	Nativo	Fosfatado	Intercruzado
Teor de Fósforo (%)	0,06±0,02 ^c	0,57±0,01 ^a	0,09±0,01 ^b
Grau de substituição		0,030±0,01 ^a	0,010±0,02 ^b

*Os resultados são as médias de três determinações. Valores com letras diferentes na mesma linha para cada modificação são diferentes significativamente ($p < 0.05$).

Os amidos modificados apresentaram teor de fósforo superior (Tabela 1) ao estabelecido pela legislação para o uso alimentício que devem seguir a recomendação do Codex Alimentarius que preconiza teor de fósforo residual de no máximo 0,5% e de 0,04% para amido fosfatado e para amido modificado por ligação cruzada, respectivamente. Portanto, o mesmo não poderia ser aplicado para fins alimentícios, podendo ser aplicado na indústria de papel para selagem de poros, na indústria têxtil para engomagem de fios, dentre outras tecnologias.

O amido modificado por ligação cruzada apresentou teor de fósforo superior ao encontrado por Deetae et al. (2008), que avaliaram amido de arroz modificado por ligação cruzada obtido a partir de 1% de trimetafosfato de sódio a 120 °C, com tempo de reação variando de 0 a 120 min. Esses autores relataram que o teor de

fósforo dos amidos variaram de 0,007 a 0,030% sendo o maior valor de fósforo para o maior tempo de reação.

Segundo Liu et al. (1999), a diferença no teor de fósforo pode ser explicada pelas diferenças no teor de amilose e pela distribuição dos grupos fosfato entre amilose e amilopectina. Além disso, as condições de reação e a fonte de amido também influenciam na introdução dos grupos fosfatos na molécula de amido. O amido contém dois tipos de grupos hidroxila primários (6-OH) e secundários (2-OH e 3-OH). Essas hidroxilas são capazes de reagir com reagentes multifuncionais resultando em amidos reticulados. O maior teor de fósforo sugere uma maior reticulação entre as cadeias poliméricas e o aumento da reticulação torna a estrutura mais rígida.

5.1.3 Teor de amilose dos amidos

O teor de amilose dos amidos nativo, fosfatado e inter cruzado estão apresentados na Tabela 2.

As modificações realizadas causaram alterações no teor de amilose dos amidos, onde o amido fosfatado apresentou maior teor de amilose enquanto o amido inter cruzado apresentou menor teor de amilose, quando comparados ao amido nativo (Tabela 2).

A capacidade de amilose para produzir filmes é conhecida ao longo do tempo e isto é atribuído à capacidade das suas cadeias lineares para interagir por ligações de hidrogênio a uma extensão maior do que as cadeias de amilopectina ramificada. Filmes de amilopectina, por outro lado, são bastantes frágeis devido ao maior grau de emaranhamento provocado pela ramificação extensa e o comprimento médio de cadeia curta (RINDLAV-WESTLING et al., 1998).

Tabela 2 - Teor de amilose dos amidos nativo e modificados.

Parâmetro	Amido		
	Nativo	Fosfatado	Intercruzado
Teor de amilose	24,75±0,85 ^b	27,65±0,31 ^a	13,02 ± 0,61 ^c

*Os resultados são as médias de três determinações. Valores com letras diferentes na mesma linha para cada modificação são diferentes significativamente (p<0,05).

5.1.4 Poder de inchamento e solubilidade dos amidos

O poder de inchamento e a solubilidade em água dos amidos nativo, fosfatado e intercruzado estão apresentados na Tabela 3.

A fosfatação aumentou o poder de inchamento e a solubilidade em água do amido (Tabela 3). Sthal et al. (2000) relataram aumento no poder de inchamento de amidos de milho e pinhão fosfatados com tripolifosfato de sódio. Esses autores atribuíram esse comportamento à presença de grupos fosfatos carregados negativamente no amido, que reduzem as forças de ligação intermoleculares favorecendo a absorção de água.

A modificação por ligação cruzada, por sua vez, reduziu o poder de inchamento do amido de trigo. De acordo com Nabeshima e El-Dash (2005), a ligação cruzada confere aos grânulos estrutura macromolecular mais rígida no seu interior, reforçando as ligações de hidrogênio, retardando a velocidade de absorção de água no grânulo e reduzindo a sensibilidade do grânulo intumescido à ruptura.

O aumento da solubilidade dos amidos fosfatados pode ser atribuído à introdução de grupos fosfatos na cadeia do amido, que reduzem as forças das ligações na estrutura do amido (SITOHY et al., 2000).

Tabela 3 - Poder de inchamento e solubilidade em água dos amidos nativo e modificados.

Parâmetro	Amido*		
	Nativo	Fosfatado	Intercruzado
Poder de intumescimento (g/g)	12,12±0,46 ^b	14,34±0,36 ^a	6,66±0,04 ^c
Solubilidade em água (%)	6,39±1,16 ^b	10,10±0,85 ^a	2,±0,04 ^c

*Os resultados são as médias de três determinações. Valores com letras diferentes na mesma linha para cada modificação são diferentes significativamente ($p < 0.05$).

A modificação por ligação cruzada diminuiu a solubilidade do amido em água (Tabela 3). A introdução de ligações cruzadas na molécula de amido torna a estrutura granular mais compactada/fortalecida, o que dificulta a entrada de água no grânulo e, conseqüentemente, reduz a solubilidade do amido. Em outros estudos,

também foi observada a redução da solubilidade do amido após sua modificação por ligação cruzada (KOO et al., 2010, KAUR et al., 2006).

5.1.5 Análise térmica dos amidos

As temperaturas de gelatinização dos amidos nativo, fosfatado e intercruzado estão apresentadas na Tabela 4.

Os amidos nativo e fosfatado apresentaram temperaturas inicial, de pico e final de gelatinização semelhantes (Tabela 4). A temperatura de gelatinização é característica do tipo de amido e depende também da transição vítrea da fração amorfa do amido (ROSA et al., 2007). O amido fosfatado apresentou menor entalpia de gelatinização comparado ao amido nativo. No entanto, o amido modificado por ligação cruzada necessitou de maior energia para a sua gelatinização (Tabela 4). A entalpia de gelatinização reflete a perda da ordem das duplas hélices, mostrando que os amidos nativo e modificados por fosfatação e por ligação cruzada apresentam diferenças na organização das duplas hélices (ZHANG et al., 2016).

Tabela 4 - Propriedades térmicas dos amidos nativo e modificados.

Parâmetros	Amido		
	Nativo	Fosfatado	Intercruzado
To (°C)	53,05	53,17	54,52
Tp (°C)	56,85	56,48	57,42
Tf (°C)	61,34	60,38	61,93
Entalpia (J/g)	5,81	3,73	6,14

To = Temperatura de início, Tp= temperatura de pico, Tf= temperatura final, ΔH = entalpia de gelatinização.

A introdução de ligações cruzadas no amido reforça as ligações de hidrogênio das moléculas de amido. Desta forma, o amido intercruzado apresentam maior resistência às altas temperaturas, e, portanto, a gelatinização deve ser realizada a uma temperatura mais elevada e maior energia é necessária para o rompimento granular do amido.

5.1.6 Propriedades de pasta dos amidos

As propriedades de pasta dos amidos nativos, fosfatado e inter cruzado estão apresentadas na Tabela 5. Os amidos fosfatado e inter cruzado apresentaram diminuição no pico de viscosidade, quebra viscosidade final e retrogradação quando comparados ao amido nativo (Tabela 5).

Em geral, as modificações químicas alteram o comportamento de pasta e retrogradação do amido. O amido modificado por ligação cruzada apresentou menor retrogradação do que os amidos nativo e fosfatado. A retrogradação é um parâmetro importante para a aplicação da pasta de amido. Durante o resfriamento, algumas moléculas de amilose solubilizadas são re-associadas, formando um gel. Esta associação entre as moléculas é chamada retrogradação (ZHANG et al., 2016). O menor teor de amilose do amido inter cruzado em relação aos demais amidos pode ter influenciado na menor retrogradação.

Tabela 5 - Propriedades de pasta dos amidos nativo e modificados.

Parâmetros	Amido*		
	Nativo	Fosfatado	Intercruzado
Temperatura de pasta (°C)	79,47±0,42 ^c	55,63±0,11 ^b	88,05±0,0 ^a
Viscosidade de pico (RVU)	235,37±1,62 ^a	184,5±0,17 ^b	11,41±0,44 ^c
Quebra (RVU)	54,79±1,96 ^a	28,86±0,33 ^b	3,08±0,14 ^c
Viscosidade final (RVU)	271,87±2,29 ^a	218,25±0,67 ^b	12,37±0,04 ^c
Retrogradação (RVU)	89,54±0,46 ^a	62,08±0,88 ^b	4,41±0,36 ^c

RVU: Rapid Visco Unit.

*Os resultados são as médias de três determinações. Valores com letras diferentes na mesma linha para cada modificação são diferentes significativamente ($p < 0,05$).

A ligação cruzada aumentou a temperatura de pasta do amido de trigo, enquanto que a fosfatação diminuiu. A diminuição na temperatura de pasta do amido fosfatado é atribuída à incorporação de grupos funcionais na estrutura do amido, que diminui as forças atrativas na região amorfa enfraquecendo as ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares do grânulo e conseqüentemente

formando pastas com temperaturas mais baixas. O aumento da temperatura de pasta dos amidos após a introdução de ligações cruzadas foi devido à redução da mobilidade das cadeias amorfas no grânulo do amido, resultantes das ligações intermoleculares formadas, que reforçam a integridade dos grânulos de amido e retardam a ruptura de ligações de hidrogênio durante o processo de gelatinização, conduzindo a uma viscosidade mais baixa (MORIKAWA; NISHINARI, 2000, POLNAYA et al., 2013, CHOI; KERR, 2004, RATNAYAKE; JACKSON, 2008).

5.1.7 Difração de raio-X dos amidos

Os padrões de difração de raios-X e a cristalinidade relativa (CR) dos amidos nativo, fosfatado, intercruzado e do PEO estão apresentados na Figura 8.

Os padrões de difração de raios-X do amido nativo apresentaram picos a 15° , 17° , 18° e 23° (2θ) (Figura 8) característicos de amido de cereal do tipo A. Os amidos após as modificações químicas não apresentaram mudanças no padrão de difração de raios-X (Figura 8). A fosfatação e a ligação cruzada diminuíram a cristalinidade dos amidos, quando comparados ao amido nativo (Figura 8). A menor cristalinidade dos amidos modificados por fosfatação e por ligação cruzada indica que as modificações alteraram a estrutura física do amido, principalmente na região cristalina dos grânulos.

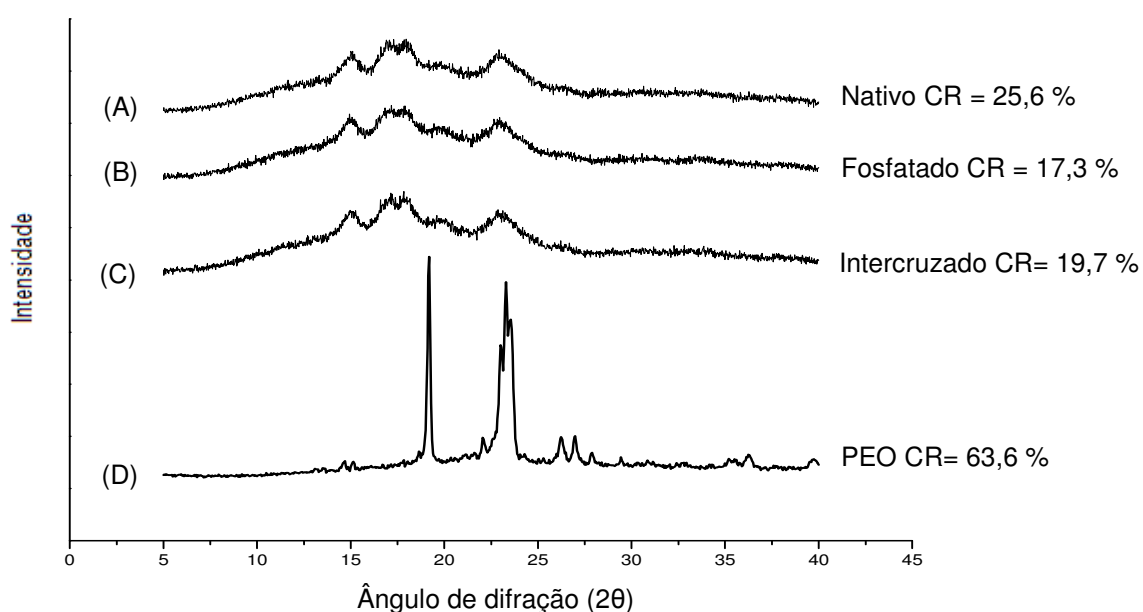


Figura 8 - Padrão de difração de raio-X dos amidos de trigo nativo (A), fosfatado (B), intercruzado (C) e do PEO (D).

Błaszczak et al. (2012), que estudaram a fosfatação do amido de milho ceroso, relataram que o amido fosfatado apresentou redução na cristalinidade em comparação com o amido de milho ceroso nativo. Os autores sugerem que a fosfatação leva à formação de fosfatos de amido monossustituído principalmente nas regiões amorfas da estrutura do amido de milho ceroso.

Kittipongpatana e Kittipongpatana (2011) relataram que a reticulação utilizando trimetafosfato de sódio não alterou o padrão do raios-X de amido do inhame pé de elefante devido à reticulação com fosfatos predominantes na região amorfa do grânulo de amido.

O PEO puro apresentou picos de 16° a 30° . Segundo Pereira et al. (2011) estes picos quando bem definidos são característicos das estruturas cristalinas do PEO. A cristalinidade do PEO foi de 63,6% e de acordo com Straka et al. (1995) em função da sua característica semicristalina, o PEO tem sido extensivamente usado em blendas poliméricas e filmes com propriedades e aplicações específicas.

5.1.7 Morfologia dos amidos

Os grânulos de amido de trigo nativo (Figuras 9A e 9B), fosfatado (Figuras 9C e 9D) e intercruzado (Figuras 9E e 9F) apresentaram formatos esféricos e tamanhos variados. O endosperma de trigo contém dois tipos de grânulos de amido: o tipo A que são grânulos grandes, e o tipo B, que são grânulos pequenos. Os grânulos do tipo A caracterizam-se pela forma lenticular, com diâmetros que variam de 10 a 35 μm . Por outro lado, os grânulos de amido de tipo B caracterizam-se pelo formato esférico ou pela forma poligonal, que varia de 1 a 10 μm de diâmetro (SINGH et al., 2003).

Os grânulos de amido fosfatado (Figura 9D) e intercruzado (Figura 9F) apresentaram pequenas deformações na sua superfície. Singh, Kaur e McCarthy (2007) relataram que o uso de trimetafosfato de sódio pode causar ligeira fragmentação nos grânulo de amido modificado por ligação cruzada. Além disso, os pequenos danos causados na superfície desses grânulos indicam diferentes graus de modificação físico-química e, conseqüentemente, diferentes propriedades funcionais.

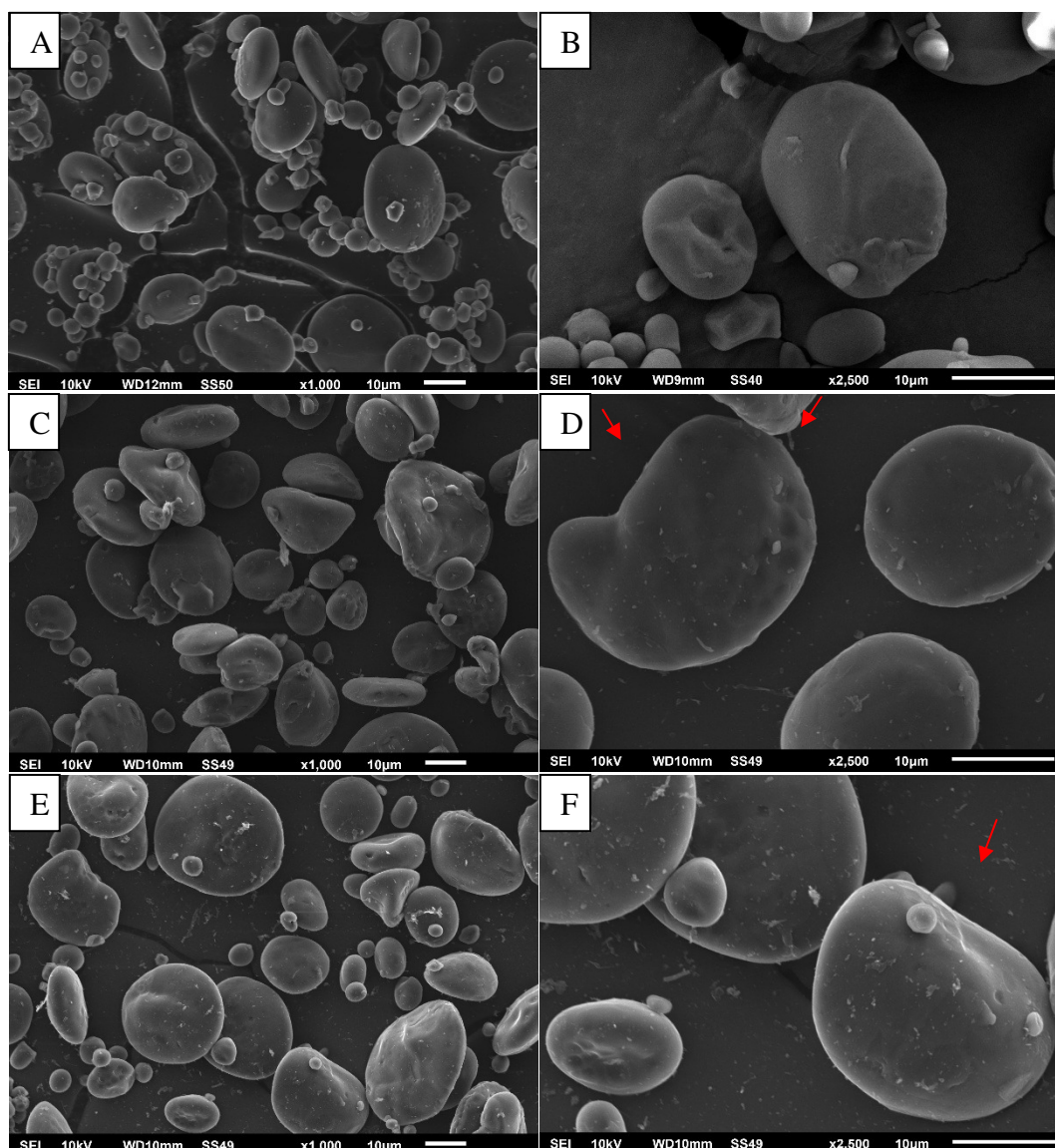


Figura 9- Microscopia eletrônica de varredura dos amidos de trigo nativo (A, B), fosfatados (C,D) e inter cruzados (E,F).

5.2 Avaliação dos filmes

5.2.1 Morfologia

As micrografias da seção transversal dos filmes de amidos nativo e modificados com e sem a adição do PEO estão apresentadas na Figura 10.

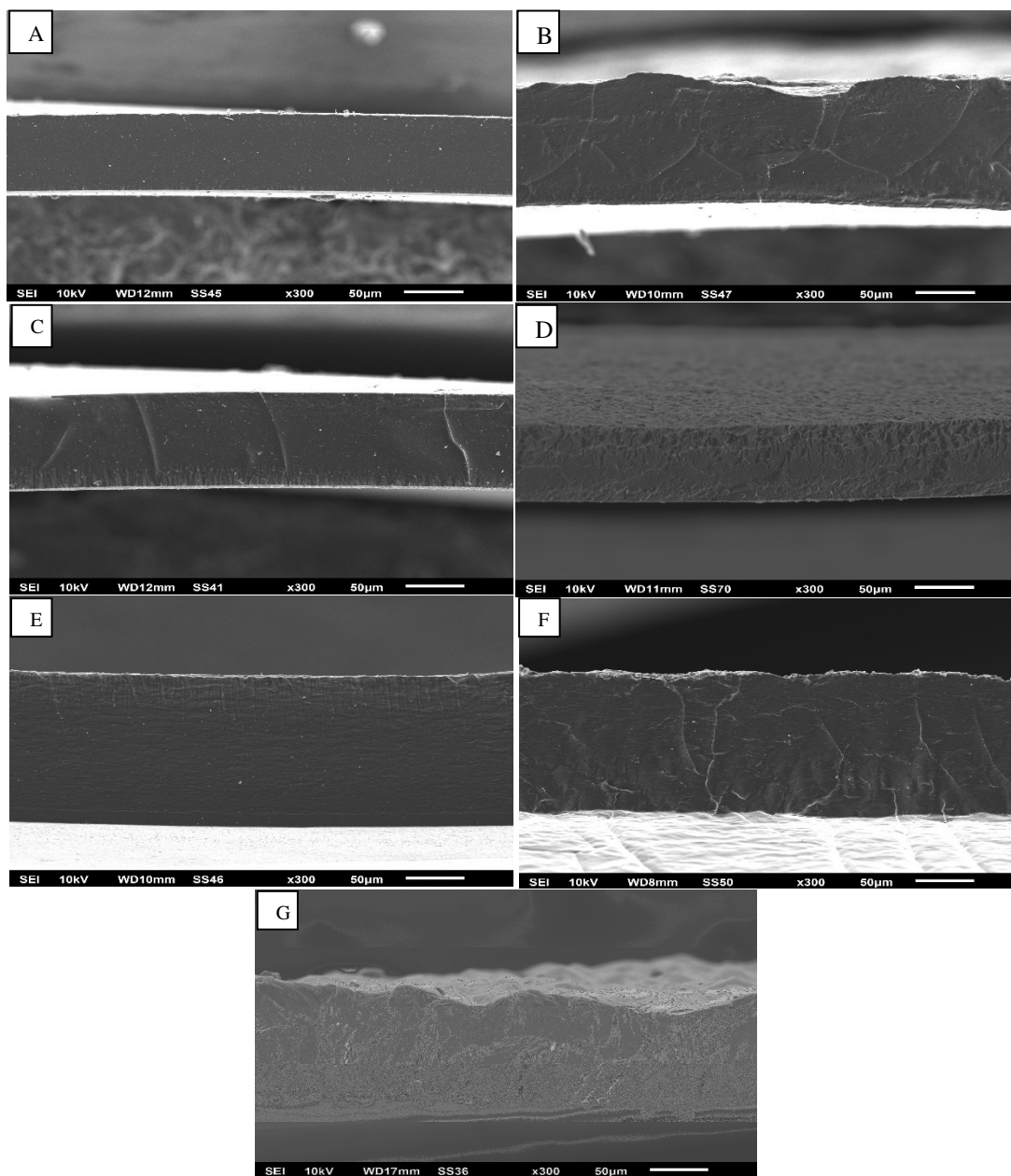


Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura das seções transversais dos filmes elaborados com amido nativo (A), amido nativo adicionado de PEO (B), amido fosfatado (C), amido fosfatado adicionado de PEO (D), amido inter cruzado (E), amido inter cruzado adicionado de PEO (F) e do filme de PEO (G).

O filme de amido fosfatado sem a adição de PEO apresentou rachaduras na seção transversal (Figura 10C). No entanto, os filmes de amido modificado por ligação cruzada apresentaram homogeneidade em sua seção transversal (Figura 10E).

A adição de PEO aos filmes, independentemente do tipo de amido, atribuiu descontinuidade a sua estrutura (Figura 10). O filme de PEO apresentou seção transversal (Figura 10 G) descontínua em relação aos demais filmes de amido sem a adição de PEO. Pereira et al. (2009), que estudaram blendas de PEO e amido de mandioca, atribuíram a desuniformidade das blendas à uma estrutura denominada esfirulito, que é característica do PEO. A descontinuidade pode afetar as propriedades dos filmes.

5.2.3 Solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água dos filmes

A solubilidade em água e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes estão apresentadas na Tabela 6. Os filmes biocompósitos se apresentaram íntegros depois de imersos em água por 24 h sob agitação, com exceção do filme de PEO, que apresentou 100% de solubilidade.

Tabela 6 - Solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

Propriedade	PEO (%)	Filmes			PEO ^a
		Amido nativo	Amido fosfatado	Amido inter cruzado	
Solubilidade (%)	0	33,2±2,1 ^{b*}	34,9 ± 0,9 ^{b*}	51,6±1,5 ^{ans}	100,0±0,0
	10	52,2±5,6 ^a	48,1±1,9 ^a	51,4±1,8 ^a	
PVA (g.mm/kPa.dia.m ²)	0	2,4±0,1 ^{bns}	3,2±0,5 ^{bns}	5,4±0,4 ^{a*}	6,0±0,3
	10	2,6±0,1 ^b	2,6±0,1 ^b	4,2±0,1 ^a	

^a filme preparado com 3g de PEO. **Valores com letras diferentes na mesma linha (para cada parâmetro) representa diferença significativa pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Comparação entre os filmes com 0 e 10% de PEO: * significativo e ^{ns} significativo, respectivamente pelo teste t ($p \leq 0,05$), sendo * ou ^{ns} assinalados na linha de 0% . PVA: Permeabilidade ao vapor de água

Comparando os filmes sem a adição de PEO, foi observado que o filme de amido inter cruzado apresentou maior solubilidade e PVA aos demais filmes de amido (Tabela 6). O amido inter cruzado apresentou elevado teor de fósforo, o que pode ter atribuído alto grau de reticulação entre as moléculas. Com isso, as hidroxilas da amilose e da amilopectina estavam menos disponíveis para interagir

com as hidroxilas do glicerol e conseqüentemente ocorreu pouca interação entre essas moléculas (amido e glicerol). Essa baixa interação pode resultar num filme com propriedades deficientes. Além disso, as hidroxilas do glicerol, que não estavam comprometidas com o amido, estavam disponíveis para a formação de ligação de hidrogênio com a água. Isso conseqüentemente aumentou a solubilidade e a PVA dos filmes.

Os filmes biocompósitos de amidos nativo e fosfatado adicionados de PEO apresentaram aumento significativo na solubilidade em água (Tabela 6). A solubilidade de um biocompósito em um solvente é determinada pelo equilíbrio do polímero-polímero e interações polímero-solvente. Os grupos químicos presentes nos constituintes que formam o biocompósito contribuem para a solubilidade em água dos mesmos (RAMARAJ, 2007). Portanto, o aumento na solubilidade em água dos filmes biocompósitos pode ser atribuído a presença do PEO, o qual apresenta alta hidrofilicidade (ROCKWELL et al., 2014).

Diversos autores reportaram que filmes biocompósitos com maior solubilidade em água apresentam características interessantes para aplicação em embalagens comestíveis, encapsulação de alimentos ou aditivos, bem como na cobertura de sementes agrícolas, que necessitam de rápida germinação no campo, ou como carreadores de aditivos necessários ao crescimento das mesmas (BERTUZZI et al., 2007, AYRANCI; TUNG, 2003).

A PVA é um parâmetro imprescindível para avaliar possíveis aplicações dos filmes. O filme biocompósito de amido intercruzado e incorporado de PEO apresentou diminuição na PVA quando comparado ao filme de amido intercruzado (Tabela 6). Esse resultado pode estar relacionado às características do amido modificado por ligação cruzada e do PEO que apresentam alta cristalinidade (Figura 8), proporcionando elevada capacidade de retenção e absorção de água e baixa capacidade de dessorção, conforme reportado por Phisalaphong e Jatupaiboon (2008), que elaboraram filmes biocompósitos de celulose e quitosana. Outro aspecto que colabora para a diminuição da PVA do filme com PEO é a ligação cruzada, que altera a estrutura das cadeias de amido reduzindo a retenção de água.

Os filmes de amidos nativo e fosfatado com e sem PEO apresentaram valores baixos de PVA, porém a adição de PEO não afetou a PVA dos filmes. De acordo

com Su e Shen (2008), o PEO tem habilidade de reter água em sua estrutura. Portanto, o PEO pode contribuir para a retenção de água absorvida pelos filmes biocompósitos, devido as cadeias de amidos nativo e fosfatado não estarem reforçadas, comparadas às do amido inter cruzado.

5.2.4 Espessura e propriedades mecânicas dos filmes

Os filmes de amidos fosfatado e inter cruzado apresentaram aumento na espessura com a adição do PEO. Esse aumento pode ser atribuído à presença de outro polímero na matriz, que aumentou a quantidade de sólidos nos filmes depois de secos, contribuindo para o aumento da espessura (Tabela 7).

O filme de amido fosfatado apresentou maior resistência à tração quando comparado aos demais filmes. No entanto, a adição de PEO na matriz dos filmes biocompósito não promoveu aumento da resistência à tração. A maior resistência à tração do filme, pode ser atribuída ao maior teor de amilose que o amido modificado por fosfatação apresentou (Tabela 1). Segundo Han et al. (2006), amidos com maior teor de amilose atribuem maior resistência à tração aos filmes.

A adição de PEO aumentou a resistência à tração do filme de amido de ligação cruzada. O aumento na resistência à tração pode ser atribuído às moléculas de amido e de PEO, que apresentam grande número de grupos hidroxila nas suas estruturas, e permanecem associadas umas com as outras por ligações de hidrogênio inter e intramolecular dos filmes biocompósitos.

Conforme relatado por Das et al (2010), que elaboraram filmes biocompósitos de amido de ligação cruzada e poli(álcool vinílico), os agentes de reticulação utilizados na modificação de ligação cruzada reagem com os grupos OH presentes no amido e no poli(álcool vinílico), formando ligações éter com os grupos hidroxila disponíveis, contribuindo para aumento da resistência à tração dos filmes biocompósitos, bem como para reduzir o seu comportamento de absorção de água.

O aumento da espessura também pode aumentar a resistência à tração de filmes (JANSSON; THUVANDER, 2004). Portanto o aumento da espessura dos filmes de amido inter cruzado com PEO colaborou para o aumento da resistência a tração (Tabela 7).

Tabela 7- Propriedades mecânicas dos filmes.

Parâmetros	PEO (%)	Filmes			
		Amido nativo	Amido fosfatado	Amido inter cruzado	PEO
Espessura (mm)	0	0,131±0,01 ^{a*}	0,105±0,02 ^{b*}	0,131±0,010 ^{a*}	0,124±0,010
	10	0,120±0,01 ^b	0,116±0,02 ^b	0,170±0,02 ^a	
Resistência a tração (MPa)	0	1,2 ±0,2 ^{b*}	6,5±0,2 ^{a ns}	1,2±0,1 ^{b*}	2,8±0,1
	10	1,6±0,1 ^c	6,5±0,2 ^a	2,9±0,3 ^b	
Elongação (%)	0	53,7±1,3 ^{b*}	74,8 ±4,5 ^{a ns}	43,8 ±2,9 ^{c*}	165,1±4,2
	10	113,4±0,8 ^b	77,1±2,8 ^c	146,0±0,7 ^a	

^a filme preparado com 3g. **Valores com letras diferentes na mesma linha (para cada parâmetro) representa diferença significativa pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Comparação entre os filmes com 0 e 10% de PEO: * significativo e ^{ns} significativo, respectivamente pelo teste t ($p \leq 0,05$), sendo * ou ^{ns} assinalados na linha de 0% .

O filme elaborado somente com PEO apresentou maior alongação quando comparado aos outros filmes (Tabela 7). Logo, a adição de PEO à matriz dos filmes biocompósitos aumentou os valores de alongação (Tabela 7).

Mao et al. (2000), que estudaram filmes biocompósitos de amido de milho e poli (álcool vinílico), relataram que a adição de poli (álcool vinílico) provocou aumento na resistência à tração e alongação dos filmes. A adição do polímero sintético ao amido impediu o desenvolvimento de fissuras superficiais nos filmes, indicando boa compatibilidade entre os dois polímeros. Tanto o amido quanto o álcool (poli vinílico) são substâncias polares, que possuem grupos hidroxila (-OH) altamente polares na sua estrutura química, que tendem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares que melhoram a integridade da mistura.

Pereira et al. (2011), que estudaram blendas de amido e PEO , relataram que a interação entre esses polímeros depende da proporção utilizada, e principalmente do tipo de amido utilizado. Quando a quantidade de amido na mistura é pequena existem, preferencialmente, interações intra-cadeias. Quando a quantidade de amido

é maior, ocorre interações inter-cadeias, provavelmente devido às ligações de H⁺ entre os grupos hidroxila do amido e átomos de oxigênio do PEO. Portanto, o PEO apresentou boa interação entre os amidos estudados, formando filmes biocompósitos com propriedades mecânicas melhores, comparados aos filmes sem adição de PEO, dependendo da aplicação.

5.2.5 Luminosidade e opacidade dos filmes

Os parâmetros de luminosidade e de opacidade são importantes de serem avaliados, pois estes podem afetar sua aceitação tanto em aplicações comestíveis como não comestíveis (embalagens).

Tabela 8 - Luminosidade e opacidade dos filmes.

Parâmetros	PEO (%)	Filmes			PEO
		Amido nativo	Amido fosfatado	Amido inter cruzado	
L*	0	96,4±0,8 ^{ans}	95,9 ±0,3 ^{ans}	96,4±0,2 ^{ans}	90,2±0,1
	10	95,4±0,4 ^{ab}	95,6 ±0,2 ^{ab}	94,3±0,4 ^b	
Opacidade (%)	0	11,7±0,5 ^{a*}	12,3±0,5 ^{a*}	11,4±0,6 ^{a*}	29,2±1,4
	10	19,5±0,2 ^b	18,1±0,3 ^b	27,9±0,9 ^a	

^a filme preparado com 3g. **Valores com letras diferentes na mesma linha (para cada parâmetro) representa diferença significativa pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Comparação entre os filmes com 0 e 10% de PEO: * significativo e ^{ns} significativo, respectivamente pelo teste t ($p \leq 0,05$), sendo * ou ^{ns} assinalados na linha de 0%.

A incorporação do PEO na matriz dos filmes biocompósitos não influenciou na luminosidade dos mesmos, apesar do filme de PEO apresentar menor luminosidade quando comparado aos demais filmes (Tabela 8).

A opacidade foi significativamente influenciada pela adição do PEO, visto que todos os filmes tornaram-se mais opacos após sua adição. Portanto, os filmes incorporados de PEO são interessantes para embalagens de alimentos que tem como função a proteção contra luz.

5.2.6 Difração de raio-X dos filmes

O difratograma de raios-X e a cristalinidade relativa dos filmes de amidos nativo e modificados, com e sem PEO, estão apresentados na Figura 11.

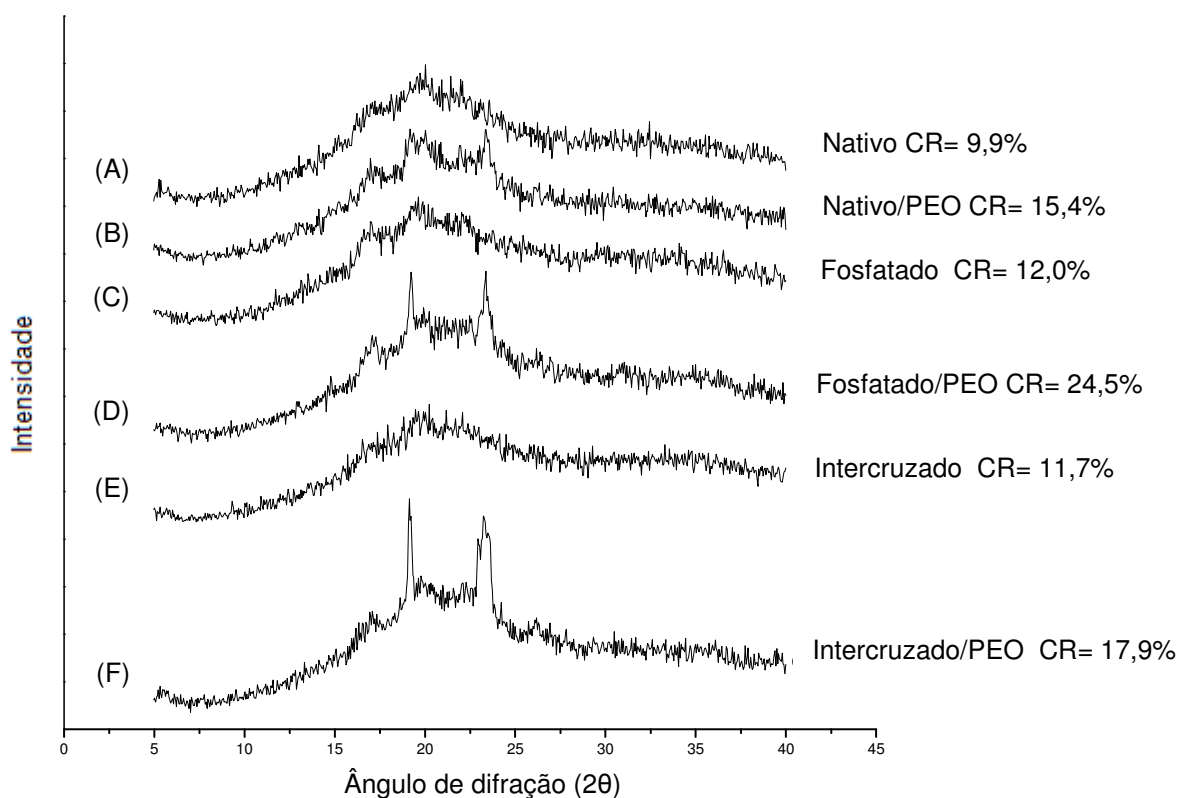


Figura 11 - Padrão de difração de raios-X dos filmes de amido nativo (A), amido nativo com PEO (B), amido fosfatado (C), amido fosfatado com PEO (D), amido inter cruzado (E), amido inter cruzado com PEO (F). IC: Índice de Cristalinidade

Os picos a 19.2° e 23.3° mostraram-se mais intensos nos filmes biocompósitos com PEO (Figura 11B, 11D e 11F) quando comparados aos filmes sem adição de PEO (Figura 11A, 11C e 11E). De acordo com Pereira et al. (2011), que elaboraram blendas de PEO e amido, o pico em torno de 19° está relacionado com o plano cristalográfico (120), enquanto o pico em torno de 23° pode corresponder aos planos: (032), (132), (112), (212), (004), e (124). Além disso, o PEO puro apresenta picos de 16° a 30° (Figura 1). Segundo esses autores, estes picos, quando bem definidos, são característicos das estruturas cristalinas do PEO.

Os filmes apresentaram maior cristalinidade com adição de PEO e isso pode ser atribuído a alta cristalinidade do PEO (Figura 1), que neste caso, influenciou a

cristalinidade relativa dos biocompósitos. Colín-Orozco et al. (2013), que elaboraram nanofibras de proteína e PEO, relataram que a cristalinidade relativa das nanofibras aumentaram com o aumento da concentração de PEO.

Além disso, alta cristalinidade do PEO contribuiu para a diminuição dos valores de PVA e também para o aumento da resistência à tração dos filmes biocompósitos de amido inter cruzado (Tabela 7).

5.2.7 Microscopia de força atômica dos filmes

A topografia em 3D dos filmes de amidos nativo e modificados, com e sem PEO, obtida por microscopia de força atômica, está apresentada na Figura 12.

As imagens indicam estruturas com irregularidades, podendo ser observadas regiões mais escuras e outras mais claras. Os valores de rugosidade variaram para todos os filmes, sendo que os filmes com PEO apresentaram maiores valores de rugosidade (Figura 12). Além disso, como podem ser observados na Figura 12, os filmes com PEO apresentaram superfície mais rugosas, confirmando que o PEO favorece a formação de biocompósitos mais rugosos.

Kaczmarek et al. (2007), que elaboraram compósitos de PEO e pectina, relataram que o filme de PEO apresentou alta rugosidade (54,3 nm) devido a presença de esferulitos de tamanhos diferentes, formando filmes com “colinas suaves” na superfície do polímero.

A superfície de um material apresenta diversas irregularidades e sua rugosidade refere-se às variações na altura em relação a um plano de referência. Segundo Bhushan (2001), as superfícies dos materiais apresentam irregularidades, até mesmo aquelas mais lisas.

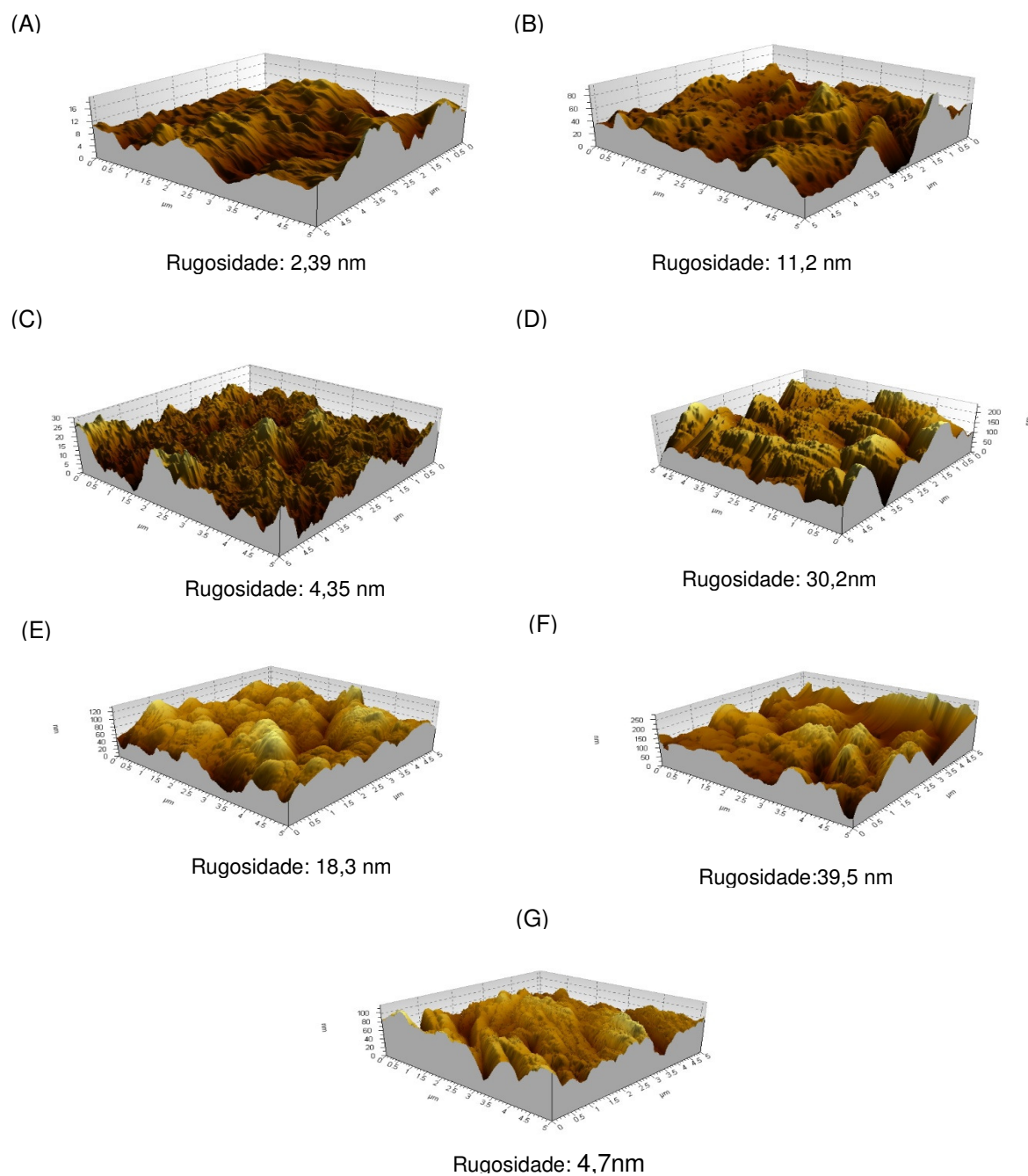


Figura 12 - Microscopia de força atômica dos filmes de amido nativo (A), amido nativo com PEO (B), amido fosfatado (C), amido fosfatado com PEO (D), amido inter cruzado (E), amido inter cruzado com PEO (F) e filme de PEO (G).

5.2.8 Ângulo de contato dos filmes

O ângulo de contato dos filmes de amidos nativo e modificados, com e sem PEO, está apresentado na Figura 13.

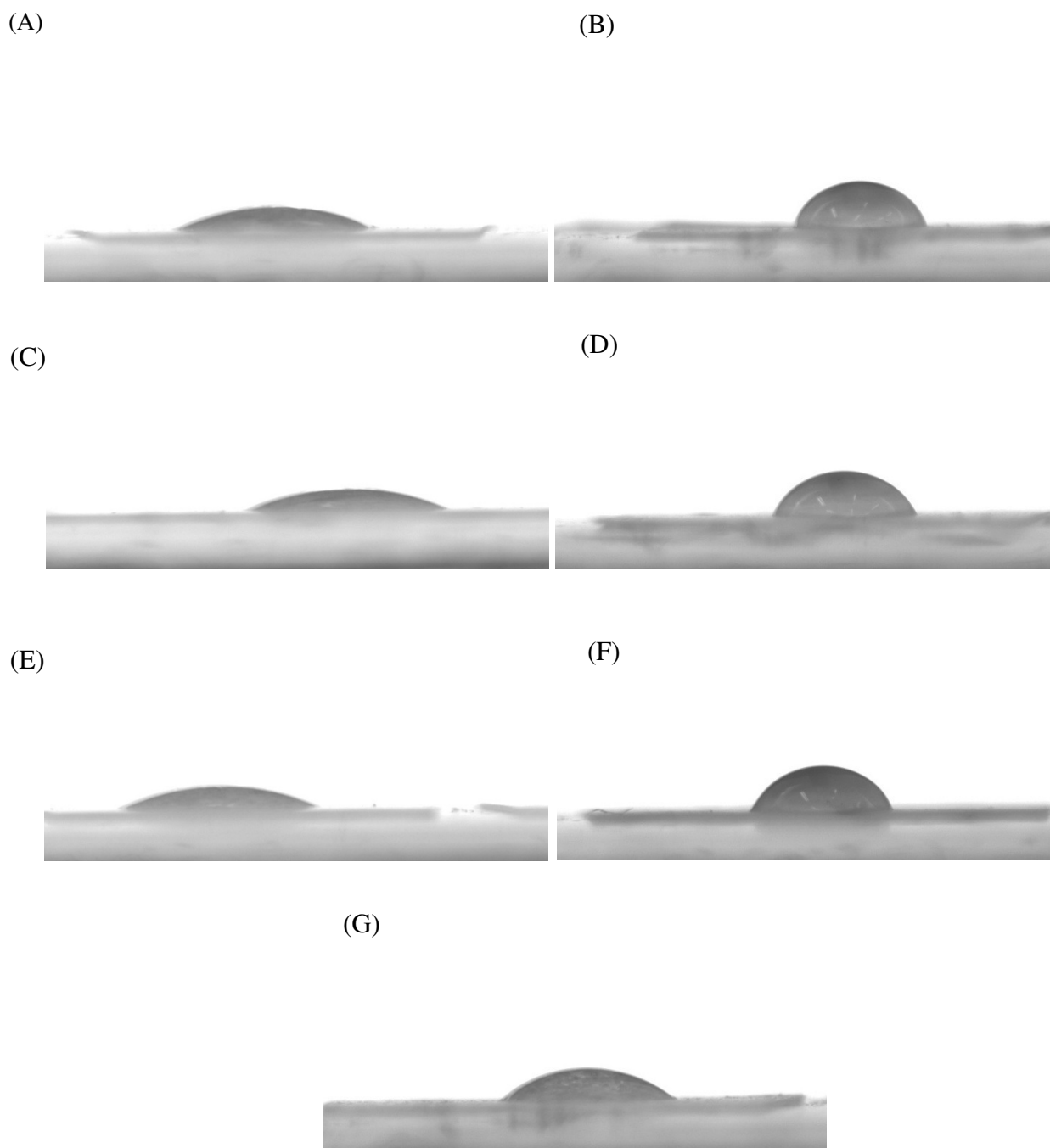


Figura 13 - Ângulo de contato dos filmes de amido nativo (A), nativo com PEO (B), amido fosfatado (C), amido fosfatado com PEO (D), amido inter cruzado (E), amido inter cruzado com PEO (F) e filme de PEO (G).

A técnica de determinação do ângulo de contato ou ângulo de molhabilidade representa o valor em graus que uma determinada substância líquida forma com a superfície. O termo molhabilidade é definido como a manifestação macroscópica da interação molecular entre sólidos e líquidos em contato direto na interface entre eles, ou seja, é o reconhecimento existente entre as forças coesivas do líquido e as forças adesivas entre o sólido e o líquido. As forças coesivas do líquido tendem a formar uma gota esférica, já as forças adesivas entre o sólido e o líquido tendem a espalhar o líquido sobre o sólido, assim o ângulo de contato é determinado pela competição entre estas duas forças. Para ângulos inferiores a 90° o líquido é considerado molhante e para ângulos acima de 90° , não molhante. Neste caso, tem-se o conceito de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade. A água possui caráter polar e quando ela apresenta com outra superfície um ângulo de contato menor que 90° , esta superfície é considerada hidrofílica, porém, se este ângulo de contato for maior que 90° , o material é considerado hidrofóbico. O teste para ângulo de contato em água é muito importante em filmes de amido pois auxilia na sua aplicabilidade, seja como cobertura ou como embalagem para alimentos. (Bialopiotrowicz, 2003).

Todos os filmes apresentaram ângulos de contato menor que 90° , portanto ambos apresentaram superfícies hidrofílicas (Tabela 9 e Figura 13). No entanto, os filmes sem PEO (Figuras 13A, 13C e 13E e Tabela 9) apresentaram menor ângulo de contato quando comparados aos filmes incorporados de PEO (Figuras 13B, 13D e 13F). A partir das imagens do ângulo de contato dos filmes é possível sugerir que a superfície dos filmes com PEO são menos hidrofílicas, uma vez que um alto ângulo de contato indica menor hidrofiliabilidade da superfície. Apesar de ambos os filmes possuírem grupos hidrofílicos, os filmes biocompósitos com PEO apresentaram-se mais rugosos e isso possivelmente propiciou a formação de superfícies hidrofóbicas.

Jayasekara et al. (2004), que elaboraram blendas de amido e poli (álcool vinílico), sugerem que em geral, blendas de amido e polímeros sintéticos apresentam propriedades hidrofóbicas devido à presença de impurezas que estão concentradas nas superfícies ou na estrutura helicoidal tridimensional da matriz polimérica. Além disso, os autores sugeriram que a rugosidade é outro fator que pode ser correlacionado com o aumento do ângulo de contato, visto que quanto

mais rugosa é a superfície dos filmes, maior é o ângulo de contato (Figuras 10,12 e 13).

A fosfatação e a ligação cruzada dos amidos foram realizadas com o objetivo de tornar os filmes biocompósitos menos hidrofílicos. No entanto, a incorporação do PEO também contribuiu para a diminuição da hidrofilicidade dos filmes biocompósitos, pois o PEO apresenta natureza menos hidrofílica que os amidos, conforme pode ser observado através do ângulo de contato do filme de PEO (Figura 13 e Tabela 9).

Tabela 9- Ângulo de contato dos filmes.

Parâmetro	PEO (%)	Filme			PEO ^a
		Amido nativo	Amido fosfatado	Amido inter cruzado	
Ângulo de contato (°)	0	23,8 ± 0,6 ^{c*}	25,35 ± 0,6 ^{b*}	27,7 ± 0,2 ^{a*}	40,7 ±
	10	69,3 ± 0,1 ^a	57,7 ± 0,1 ^c	66,4 ± 0,3 ^b	0,7

^a filme preparado com 3g. **Valores com letras diferentes na mesma linha (para cada parâmetro) representa diferença significativa pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Comparação entre os filmes com 0 e 10% de PEO: * significativo e ^{ns} significativo, respectivamente pelo teste t ($p \leq 0,05$), sendo * ou ^{ns} assinalados na linha de 0% .

6. CONCLUSÃO

A fosfatação e a ligação cruzada promoveram características diferentes para o amido de trigo. O amido fosfatado apresentou teor mais elevado de fósforo, de amilose, maior poder de intumescimento e maior solubilidade em água quando comparados com os demais amidos. O amido intercruzado, mostrou-se resistente à altas temperaturas. Além disso, o amido fosfatado e o amido intercruzado mostraram diminuição da viscosidade de pico, da quebra, da viscosidade final, da retrogradação e da cristalinidade relativa em comparação com o amido nativo.

Os filmes adicionados de PEO apresentaram-se descontínuos, mais cristalinos, mais rugosos e menos hidrofílicos quando comparados aos filmes sem PEO. Além disso, os filmes de amido nativo e fosfatado adicionado de PEO, em relação aos filmes sem PEO, apresentaram solubilidade mais elevada. No entanto, a adição de PEO não influenciou na solubilidade em água dos filmes de amido intercruzado. A adição de PEO em filmes de amidos nativo e intercruzados aumentou a resistência à tração e a alongação dos mesmos. Por outro lado, o PEO não influenciou nas propriedades mecânicas dos filmes de amido fosfatado.

Os filmes apresentaram propriedades interessantes para diferentes aplicações industriais, especialmente para uso em embalagem flexível. No entanto, estudos futuros são necessários para avaliar futuras aplicações.

REFERÊNCIAS

AACC- AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. Approved methods of the american association of cereal chemists. 9^a ed. St. Paul, v. 1 e 2, 1995.

ABDORREZA, M.N.; CHENG, L.H.; KARIM, A. A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. **FoodHydrocolloids**, v. 25, p. 56–60, 2011.

ABITRIGO. Disponível em <http://www.abitrigo.com.br/estatisticas.php>. Acesso em 22/08/2016.

ALI, M. I.; AHMED, S.; JAVED, I.; ALI, N.; ATIQ, N.; HAMEED, A.; ROBSON, G. Biodegradation of starch blended polyvinyl chloride films by isolated *Phanerochaetechrysosporium* PV1. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v.11,p. 339-348, 2014.

AO, Z.; JANE, J. L. Characterization and modeling of the A- and B-granule starches of wheat, triticale, and barley. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 46-55, 2007.

ASTM. Standard test methods of water vapor trans- mission of materials. In: Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, E 96-95, 1995.

ASTM. Tensile properties of thin plastic sheeting. In: Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, D 882, 1995.

AYRANCI, E.; TUNC, S. A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative reactions in fresh foods. **Food Chemistry**,v.80, p.423-431, 2003.

BATISTA, W.P.; SILVA, C.E.M.; LIBERATO, M.C. Propriedades químicas e de pasta dos amidos de trigo e milho fosforilados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, p. 88-92, 2010.

BE MILLER, J. N.; WHISTLER, R. L.Carbohydrates.In: Fennema, O. R. (Ed.). **Food Chemistry**. New York: Marcel Dekker, 4, 157-224, 1996.

BECHTEL, D. B.; ZAYAS, I.; KALEIKAU, L.; POMERANZ, Y. Size-distribution of wheat starch granules during endosperm development. **Cereal Chemistry**, v.67, p. 59–63, 1990.

BELLO-PÉREZ, L. A.; AGAMA-ACEVEDO, E.; ZAMUDIO-FLORES, P. B.; MENDEZ-MONTEALVO, G.; RODRIGUEZ-AMBRIZ, S. L. Effect of low and high acetylation degree in the morphological, physicochemical and structural characteristics of barley starch. **LWT – Food Science and Technology**, v.43, p.1434-1440, 2010.

BERTOLINI, A. C., SOUZA, E., NELSON, J. E., & HUBER, K. C. Composition and reactivity of A- and B-type starch granules of normal, partial waxy, and waxy wheat. **Cereal Chemistry**, v.80, p. 544–549, 2003.

BERTUZZI, M. A.; VIDAURRE, E. C.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Water vapor permeability of edible starch based films. **Journal of Food Engineering**, v.80, p.972-978, 2007.

BHUSHAN, Bharat. **Modern tribology handbook, two volume set**. CRC press, 2000.

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.

BŁASZCZAK, W.; BIDZIŃSKA, E.; DYREK, K.; FORMAL, J.; MICHALEC, M.; WENDA, E. Effect of phosphorylation and pretreatment with high hydrostatic pressure on radical processes in maize starches with different amylose contents. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, 86-96, 2011.

BUCKOW, R.; JANKOWIAK, L.; KNORR D.; VERSTEEG, C. Pressure-Temperature Phase Diagrams of Maize Starches with Different Amylose Contents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.57, p. 11510-11516, 2009.

CARMONA-GARCIA, R.; SANCHEZ-RIVERA, M. M.; MÉNDEZ-MONTEALVO, G.; GARZA-MONTOYA, B.; BELLO-PÉREZ, L. A. Effect of the cross-linked reagent type

on some morphological, physicochemical and functional characteristics of banana starch (*Musa paradisiaca*). **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p.117-122, 2009.

CBIP – Curso Básico Intensivo de Plásticos. Apostila da indústria de produção e transformação de plásticos no Brasil, aditivos utilizados em polímeros e processamento de polímeros. *Jornal de Plásticos*.

CBIP – Curso Básico Intensivo de Plásticos. Apostila da indústria de produção e transformação de plásticos no Brasil, aditivos utilizados em polímeros e processamento de polímeros. *Jornal de Plásticos online*. Disponível em , <<http://www.jorplast.com.br/>> Acesso em: 22 ago. 2016.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais de amido**. (Série: Culturas de tuberosas amiláceas latino-americanas), São Paulo, Fundação Cargill, v. 1. Cap. 8, p.221, 2001.

CHOI, S.-G.; KERR, W. L. Swelling characteristics of native and chemically modified wheat starches as a function of heating temperature and time. **Starch/Starke**, v.56, p.181–189, 2004.

COLÍN-OROZCO, J.; ZAPATA-TORRES, M.; PEDROZA-ISLAS, R.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G. Crecimiento y caracterización de nanofibrasobtenidas a partir de proteína aislada de suero lácteo y oxido de polietileno por la técnica de electrohilado. **Superficies y vacío**, v.26, p.31-35, 2013.

COLUSSI, R.; PINTO, V. Z., EL HALAL, S. L. M.; VANIER, N. L.; VILLANOVA, F. A., SILVA, R. M.; ZAVAREZE, E.R.; DIAS, A.R.G. Structural, morphological, and physicochemical properties of acetylated high-, medium-, and low-amylose rice starches. **Carbohydrate polymers**, 103, 405-413, 2014.

DAS, K.; RAY, D.; BANDYOPADHYAY, N. R.; GUPTA, A.; SENGUPTA, S.; SAHOO, S.; MISRA, M. Preparation and characterization of cross-linked starch/poly (vinyl alcohol) green films with low moisture absorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**,v.49, p. 2176-2185, 2010.

DAS, K.; RAY, D.; BANDYOPAHYAY, N. R.; GUPTA, A.; SENGUPTA, S.; SAHOO, S.; MOHANTY, A.; MISRA M. (2010). Preparation and Characterization of Cross-Linked Starch / Poly (vinylalcohol) Green Films with Low Moisture Absorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.49, p. 2176-2185, 2010.

DEETAE, P.; SHOBSNGOB, S.; VARANYANOND, W.; CHINACHOTI, P.; NAIVIKUL, O.; VARAVINIT, S. Preparation, pasting properties and freeze–thaw stability of dual modified crosslink-phosphorylated rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v.73, p.351-358, 2008.

DENAVI, G., TAPIA-BLÁCIDO, D. R., AÑÓN, M. C., SOBRAL, P. J. A., MAURI, A. N., & MENEGALLI, F. C. Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. **Journal of Food Engineering**, v.90, p.341-349, 2009.

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 oxidised barley starches. **Food chemistry**, v.168, p.247-256, 2015.

ELLIS, R.P.; COCHRANE, M.P.; DALE, M.F.B.; DUFFUS, C.M.; LYNN, A.; MORRISON, I.M.; PRENTICE, R.D.M.; SWANSTON, J.S.; TILLER, S.A. Starch production and industrial use. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 77, p. 289-311, 1998.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em <www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000g1rlwnqt02wx5ok05vadr1qrnof0m.html> . Acesso em: 22 ago. 2016.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em <<https://www.embrapa.br/trigo/cultivos>>. Acesso em: 29 nov. 2016.

FABRA, M. J.; JIMÉNEZ, A.; ATARÉS, L.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Effect of fatty acids and beeswax addition on properties of sodium caseinate dispersions and films. **Biomacromolecules**, v.10, p.1500–1507, 2009.

FDA - Food and Drug Administration. Disponível:

<<http://www.fda.gov/InternationalPrograms/Agreements/ConfidentialityCommitments/ucm228083.htm>> Acesso em: 28 set. 2016.

FENG, X.; TATON, D.; CHAIKOF, E. L.; GNANOU, Y. Fast access to dendrimer-like poly (ethylene oxide) s through anionic ring-opening polymerization of ethylene oxide and use of nonprotectedglycidol as branching agent. **Macromolecules**, v.42, p. 7292-7298, 2009.

FETTKE, J.; J., Hejazi, M.; Smirnova, J.; Höchel, E.; Stage, M.; Steup, M et al. Eukaryotic starch degradation: Integration of plastidial and cytosolic pathways. **Journal of Experimental Botany**, v. 60, p. 2907–2922, 2009.

FONSECA, L. M.; GONÇALVES, J. R.; EL 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.

FRANCO, C. M.; WONG, K. S.; YOO, S. H.; JANE, J. L. Structural and functional characteristics of selected soft wheat starches. **Cereal Chemistry**, v.79, p.243-248, 2002.

GALDEANO, M. C. Filmes e laminados biodegradáveis de amido de aveia com diferentes plastificantes produzidos por casting e extrusão. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

GEERA, B. P.; NELSON, J. E.; SOUZA, E.; HUBER, K. C. Composition and properties of A- and B-type starch granules of wild-type, partial waxy, and waxy soft wheat. **Cereal Chemistry**, v. 83, p. 551-557, 2006.

GOESAERT, H.; BRIJS, K.; VERAVERBEKE, W. S.; COURTIN, C.M.; GEBRUERS, K.; DELCOUR, J.A. Wheat flour constituents: how they impact bread quality, and how to impact their functionality. **Trends in Food Science & Technology**, v. 16, p. 12–30, 2005.

GUTIÉRREZ, T. J.; MORALES, N. J.; TAPIA, M. S.; PÉREZ, E.; FAMÁ, L. Corn starch 80: 20 “waxy”: regular, “native” and phosphated, as bio-matrixes for edible films. **Procedia Materials Science**, v.8, p. 304-310, 2015.

HALAL, E. MELLO, S. L.; COLUSSI, R.; BIDUSKI, B.; EVANGELHO, J. A. D.; BRUNI, G. P.; DIAS, M.A.; ZAVAREZE, E. D. R. Morphological, mechanical, barrier and properties of films based on acetylated starch and cellulose from barley. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, DOI: 10.1002/jsfa.7773. (2016).

HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; DEON, V. G.; PINTO, V. Z.; VILLANOVA, F. A.; CARREÑO, N. L. V.; DIAS, A.R.G.; ZAVAREZE, E. R. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. *Carbohydrate Polymers*, 133, 644-653,2015.

HAN, C. D., CHUNG, H. S., KIM, J. K. Rheology and phase behaviour of blends of poly (ethylene oxide) with poly (vinyl acetate) and with poly (vinyl acetate-ran-ethylene). **Polymer**, v.33, p. 546-553, 1992.

HAN, J.H.; SEO, G.H.; PARK, I.M.; KIM, G.N.; LEE, D.S. Physical and mechanical properties of pea starch edible films containing beeswax emulsions. **Journal of Food Science**, v. 71, p.290–296, 2006.

HIRSCH, J. B.; KOKINI, J. L. Understanding the mechanism of cross-linking agents (POCl₃, STMP and EPI) through swelling behaviour and pasting properties of cross-linked waxy maize starches. **Cereal Chemistry**, v. 79, p. 102-107, 2002.

HOSENEY, C. R. **Princípios de Ciência y Tecnología de los Cereales**. Zaragoza: ACRI Bia, 1991.

HUCL, P.; CHIBBAR, R. N. Variation for starch concentration in spring wheat and its repeatability relative to protein concentration. **Cereal Chemistry**, v.73, p. 756-758,1996.

JAGADISH, R. S.; RAJ, Baldev. Properties and sorption studies of polyethylene oxide–starch blended films. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 1572-1580, 2011.

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.

JAYASEKARA, R.; HARDING, I.; BOWATER, I.; CHRISTIE, G. B. Y.; LONERGAN, G. T. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. **Polymer Testing**, v.23, p. 17-27, 2004.

JIMÉNEZ, A., FABRA, M. J., TALENS, P., CHIRALT, A. Effect of lipid self-association on the microstructure and physical properties of hydroxypropyl-methylcellulose edible films containing fatty acids. **Carbohydrates Polymers**, v.82, p.585–593, 2010.

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

JUN, C. L. Reactive blending of biodegradable polymers: PLA and starch. **Journal of Polymers and the Environment**, v.8, p.33-37,2000.

JUN, C. L. Reactive blending of biodegradable polymers: PLA and starch. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 8, p. 33-37, 2000.

KACZMAREK, H.; BAJER, K.; GAŁKA, P.; KOTNOWSKA, B. Photodegradation studies of novel biodegradable blends based on poly (ethylene oxide) and pectin. **Polymer Degradation and Stability**, v.92, p.2058-2069, 2007.

KARIM, A. A., TOON, L. C., LEE, V. P. L., ONG, W. Y., FAZILAH, A., & NODA, T. Effects of phosphorus contents on the gelatinization and retrogradation of potato starch. **Journal of Food Science**, v.72, p.132-138, 2007.

KAUR, L.; SINGH, J.; SINGH, N. Effects of cross-linking on some properties of potato starches. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.86, p. 1945-1954, 2006.

KHAN, M. A.; BHATTACHARIA, S. K.; KADER, M. A.; BAHARI, K. Preparation and characterization of ultra violet (UV) radiation cured bio-degradable films of sago starch/PVA blend. **Carbohydrate Polymers**, v.63, p. 500–506, 2006.

KIM, M. Evaluation of degradability of hydroxypropylated potato starch/polyethylene blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 173-181, 2003.

KIM, M.; LEE, S. J. Characteristics of cross linked potato starch and starch-filled linear low-density polyethylene films. **Carbohydrate Polymers**, v.50, p. 331–337, 2002.

KITTIPONGPATANA, O. S.; KITTIPONGPATANA, N. Preparation and physicochemical properties of modified jackfruit starches. **LWT-Food Science and Technology**, v. 44, p. 1766-1773, 2011.

KNIGHT, J. W. & OLSON, R. M. Wheat starch: Production, modification and uses, Chapter 15 in *Starch: Chemistry and Technology*.1984.

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.

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

LAI, W. C., LIAU, W. B., & YANG, L. Y. The effect of ionic interaction on the miscibility and crystallization behaviors of poly (ethylene glycol)/poly (L-lactic acid) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v.110, 3616-3623, 2008.

LEACH, H. W.; MCCOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v.36, p. 534-544, 1959.

LI, B. Z.; WANG, L. J.; LI, D.; CHIU, Y. L.; ZHANG, Z. J.; SHI, J.; MAO, Z. H. Physical properties and loading capacity of starch-based microparticlescrosslinked with trisodiumtrimetaphosphate. **Journal of Food Engineering**, v.92,p.255-260, 2009.

LIMPISOPHON, K.; TANAKA, M.; OSAKO, K. Characterization of gelatin-fatty acid emulsion films based on blue shark (*Prionace glauca*) skin gelatin. **Food Chemistry**, v.122, p.1095–1101, 2010.

LIU, H.; RAMSDEN, L.; CORKE, H. Physical properties and enzymatic digestibility of phosphorylated ae, wx, and normal maize starch prepared at different pH levels 1.

Cereal Chemistry, v.76, p.938-943, 1999.

LIU, Q.; GU, Z.; DONNER, E.; TETLOW, I.; EMES, M. Investigation of digestibility in vitro and physical properties of A- and B-type starch from soft and hard wheat flour.

Cereal Chemistry, v.84, p.15-21, 2007.

LOMELÍ-RAMÍREZ, M.G., KESTUR, S.G., MANRÍQUEZ-GONZÁLEZ, R., IWAKIRI, S., MUNIZ, G.B., FLORESSAHAGUN, T.S. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: Part II—Structure and properties, **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 576-583, 2014.

MANOI, K.; RIZVI, S. S. H. Physicochemical characteristics of phosphorylated crosslinked starch produced by reactive supercritical fluid extrusion.

Carbohydrate Polymers, v.81, p.687–694. 2010.

MANSUR, C. R., LUCAS, E. F., PACHECO, C. R., & GONZÁLEZ, G. (2001). Interação Tensoativo/Hidrótropo em sistemas aquosos, utilizando ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C . **Química Nova**, v.24, p. 47-54, 2001.

MAO, L. J.; IMAM, S.; GORDON, S.; CINELLI, P.; CHIELLINI, E. Extruded cornstarch–glycerol–polyvinyl alcohol blends: Mechanical properties, morphology and biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 8, p. 205–211, 2000.

MCGRANCE, S. J. CORNELL, H.J., RIX, C.J. A simple and rapid colourimetric method for determination of amylose in starch products. **Starch/Stärke**, v. 50, p. 158-163, 1998.

MICHAELI, W. et al.; Introdução e Lição. In: Tecnologia dos Plásticos. 1.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. p. 1-13.

MOAD G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. **Progress in Polymer Science**, v.36, p. 218–237, 2011.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. **Macromolecular materials and Engineering**, v. 276, p.1-24, 2000.

MORIKAWA, K.; NISHINARI, K. Rheological and DSC studies of gelatinization of chemically modified starch heated at various temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, 241-247, 2000.

MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. Organic chemistry. 6.ed London: Prentice-Hall International, 1992.

MOURA, C. M. DE. Estudo do processo de produção de quitosana e seu uso na obtenção de filmes biopoliméricos. Tese (Doutorado em Engenharia e ciência de Alimentos) - Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2012.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1328-1333, 2009.

MURPHY, P. Starch. In: Phillips GO, Williams PA, ed. England: Wood head Publishing, 2000. p. 41-65.

OSÉS, J.; FERNÁNDEZ-PAN, I.; MENDOZA, M.; MATÉ, J. I. Stability of the mechanical properties of edible films based on whey protein isolate during storage at different relative humidity. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p.125–131, 2009.

PASCHALL, E. F. Methods in carbohydrate chemistry. In: Whistler, R. L. 4. ed. New York, 1964, p. 294.

PASSAUER, L., BENDER, H.; FISCHER, S. Synthesis and characterisation of starch phosphates. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 809-814, 2010.

PEREIRA, A. G. B.; PAULINO, A. T.; NAKAMURA, C. V.; BRITTA, E. A.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C..Effect of starch type on miscibility in poly (ethylene oxide) (PEO)/starch blends and cytotoxicity assays. **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, p. 443-451, 2011.

PEREIRA, A. G. B.; PAULINO, A. T.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Polymer-polymer miscibility in PEO/cationic starch and PEO/hydrophobic starch blends. **Express Polymer Letters**, v.4, 2010.

PEREIRA, A. G.; GOUVEIA, R. F.; DE CARVALHO, G. M.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Polymer blends based on PEO and starch: Miscibility and spherulite growth rate evaluated through DSC and optical microscopy. **Materials Science and Engineering: C**, v.29, p. 499-504, 2009.

PHISALAPHONG, M.; JATUPAIBOON, N. Biosynthesis and characterization of bacteria cellulose–chitosan film. **Carbohydrate Polymers**, v.74, p.482-488, 2008.

POLNAYA, F. J.; MARSENO, D. W.; CAHYANTO, M. N. Effects of phosphorylation and cross-linking on the pasting properties and molecular structure of sago starch. **International Food Research Journal**, v.20, 2013.

PRIYA, B.; GUPTA, V. K.; PATHANIA, D.; SINGHA, A. S. Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable starch/PVA composite films reinforced with cellulosic fibre. **Carbohydrate Polymers**, v.109, p. 171-179, 2014.

RABEK, J.F. Experimental methods in polymer chemistry: applications of wide-angle X-ray diffraction (WAXD) to the study of the structure of polymers. Wiley Interscience, Chichester, 1980.

RAMARAJ, B. Crosslinked poly (vinyl alcohol) and starch composite films. II. Physicomechanical, thermal properties and swelling studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p.909-916, 2007.

RATNAYAKE, W. S.; JACKSON, D. S. Phase transition of crosslinked and hydroxypropylated corn (*Zea mays* L.) starches. **LWT- Food Science and Technology**, v.41, p.346–358, 2008.

RINDLAV-WESTLING, A., STADING, M., HERMANSSON, A. M., GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v.36, p.217-224, 1998.

ROCKWELL, P. L.; KIECHEL, M. A.; ATCHISON, J. S.; TOTH, L. J.; SCHAUER, C. L. Various-sourced pectin and polyethylene oxide electrospun fibers. **Carbohydrate Polymers**, v.107,p.110-118, 2014.

ROSICKA-KACZMAREK, J.; MAKOWSKI, B.; NEBESNY, E.; TKACZYK, M.; KOMISARCZYK, A.; NITA, Z. Composition and thermodynamic properties of starches from facultative wheat varieties. **Food Hydrocolloids**,v.54, p.66-76,2016.

RUFIER, C.; COLLET, A.; VIGUIER, M.; OBERDISSE, J.; MORA, S. Asymmetric end-capped poly (ethylene oxide). Synthesis and rheological behavior in aqueous solution. **Macromolecules**, v. 41, p. 5854-5862, 2008.

SHIN, D., SHIN, K., AAMER, K. A., TEW, G. N., RUSSELL, T. P., LEE, J. H., JHO, J. Y. (2005). A Morphological Study of a Semicrystalline Poly (L-lactic acid-b-ethylene oxide-b-L-lactic acid) Triblock Copolymer. **Macromolecules**,v.38, p.104-109.

SHINDE, S. V.; NELSON, J. E.; HUBER, K. C. Soft wheat starch pasting behaviour in relation to A- and B-type granule content and composition. **Cereal Chemistry**, v.80, p. 91–98, 2003.

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

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

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**,v.81, p.219-231, 2003.

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; DALLA ROSA, M. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, p. 634-643, 2008.

SITOHY, M. Z.; EL-SAADANY, S. S.; RAMADAN, M. F.; LABIB, S.

M. Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoesters.

Starch-Starke, v. 52, p.101-105, 2000.

SMITH, R. J.; CARUSO, J. Determination of phosphorus. In: **Methods in**

carbohydrate chemistry: starch. 4.ed. New York: Academic Press, 1964, p.42-46.

SOBRAL, P. J. A. Proteínas de origem animal na tecnologia de biofilmes.

Pirassununga: USP, 2000. Tese de Livre-Docência, Faculdade de Zootecnia e

Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, 2000.

SOUZA, A. C.; DITCHFIELD, C.; TADINI, C.C. Biodegradable films based on

biopolymers for food industries. **Innovation in Food Engineering: New techniques**

and products, v.xxxxx, p. 511-537, 2010.

STAHL, J. A.; LOBATO, L. P.; BOCHI, V. C.; KUBOTA, E. H.; GUTKOSKI, L. C.;

EMANUELLI, T. Physicochemical properties of Pinhao (*Araucaria angustifolia*, Bert,

O. Ktze) starch phosphates. **LWT-Food Science and Technology**, v. 40, p. 1206-

1214, 2007.

STRAKA, J., SCHMIDT, P., DYBAL, J., SCHNEIDER, B., SPĚVÁČEK, J. Blends of

poly (ethylene oxide)/poly (methyl methacrylate). An ir and nmr study. **Polymer**, v.36,

p.1147-1155, 1995.

SU, C. C.; SHEN, Y. H. Effects of poly (ethylene oxide) adsorption on the dispersion

of smectites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering**

Aspects, v. 312, p.1-6, 2008.

SUGIH, A.K.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L.P.B.M.; HEERES, H.J. Synthesis of poly-

(epsilon)-caprolactone grafted starch co-polymers by ring-opening polymerisation

using silylated starch precursors. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p.267-275, 2009.

TASDELEN, M. A.; MOSZNER, N.; YAGCI, Y. The use of poly (ethylene oxide) as

hydrogen donor in type II photoinitiated free radical polymerization. **Polymer**

bulletin, v.63, p. 173-183, 2009.

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

TORBICA, A.; ANTOV, M.; MASTILOVIĆ, J.; KNEŽEVIĆ, D. The influence of changes in gluten complex structure on technological quality of wheat (*Triticumaestivum L.*). **Food Research International**, v. 40, p.1038-1045, 2007.

VANDEPUTTE, G. E.; VERMEYLEN, R.; GEEROMS, J.; DELCOUR, J. A. Rice starches. I. Structural aspects provide insight into crystallinity characteristics and gelatinisationbehaviour of granular starch. **Journal of Cereal Science**, v. 38,p. 43-52, 2003.

VÁSCONEZ, M. B., FLORES, S. K., CAMPOS, C. A., ALVARADO, J., GERSCHENSON, L. N. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coatings. **Food Research International**, v.42, p.762–769, 2009.

VERMEYLEN, R.; GODERIS, B.; REYNAERS, H.; DELCOUR, J. A. Gelatinization related structural aspects of small and large wheat starch granules. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p.170-181, 2005.

VRANDEČIĆ, N. S.; ERCEG, M.; JAKIĆ, M.; KLARIĆ, I. Kinetic analysis of thermal degradation of poly (ethylene glycol) and poly (ethylene oxide) s of different molecular weight. **Thermochimicaacta**, v. 498, p. 71-80, 2010.

WHISTLER, R.L., DANIEL, J.R. Starch. In: **Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 5.ed. USA: John Wiley & Sons, 2005.

WILSON, J.D.; BECHTEL, D.B.; TODD, T.C.; SEIB, P.A. Measurement of wheat starch granule size distribution using image analysis and laser diffraction technology. **Cereal Chemistry**, v.83, p. 259–268, 2006.

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

WOGGUM, T.; SIRIVONGPAISAL, P.; WITTAYA, T. Characteristics and properties of hydroxypropylated rice starch based biodegradable films. **Food Hydrocolloid**, v.50, p. 54–64, 2015.

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

XIE, F., POLLET, E., HALLEY, P. J.; AVEROUS, L. (). Starch-based nano-biocomposites. **Progress in Polymer Science**, v.38, 1590-1628, 2013.

YADAV, B. S.; GULERIA, P.; YADAV, R. B. Hydrothermal modification of Indian water chestnut starch: Influence of heat-moisture treatment and annealing on the physicochemical, gelatinization and pasting characteristics. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, p. 211-217, 2013.

YOO, S. H.; JANE, J. L. Structural and physical characteristics of waxy and other wheat starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, p. 297-305, 2002.

ZAVAREZE, E. R.; HALAL, S.L.M.; PEREIRA, J.M.; RADUNZ, A.L.; ELIAS, M.C.; DIAS, A.R.G. Caracterização química e rendimento de extração de amido de arroz com diferentes teores de amilose. *Brazilian Journal of Food Technology. Technol. Preprint Series*, n. 05, 2009.

ZHANG, Y.; ZHU, K.; HE, S.; TAN, L.; KONG, X. Characterizations of high purity starches isolated from five different jackfruit cultivars. **Food Hydrocolloids**, v.52, p.785-794, 2016.

ZHOU, P.; LI, Z.; CHAU, Y. Synthesis, characterization, and in vivo evaluation of poly (ethylene oxide-co-glycidol)-platinate conjugate. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 41(3), 464-472, 2010.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice. **International Journal of Food Science & Technology**, v.37, p. 849-868, 2002.