



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ALAÍDES MARIA BORBA PINTO

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES E REVESTIMENTOS BIODEGRADÁVEIS À
BASE DE AMIDO, GOMA DE CAJUEIRO E MONTMORILONITA**

**FORTALEZA – CE
2012**



ALAÍDES MARIA BORBA PINTO

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES E REVESTIMENTOS BIODEGRADÁVEIS À
BASE DE AMIDO E GOMA DE CAJUEIRO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Henriette Monteiro C. de Azeredo

**FORTALEZA – CE
2012**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- P726D Pinto, Alaídes Maria Borba.
Desenvolvimento de filmes e revestimentos biodegradáveis à base de amido, goma de cajueiro e montmorilonita / Alaídes Maria Borba Pinto – 2012.
85 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química (DEQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2012.
Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.
Orientação: Profa. Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo.
1. Embalagens para alimentos. 2. Amido. 3. Goma de cajueiro. I. Título.

DESENVOLVIMENTO DE FILMES E REVESTIMENTOS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO, GOMA DE CAJUEIRO E MONTMORILONITA

Dissertação submetida à apreciação da banca examinadora do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

A citação de qualquer trecho desta dissertação é permitida desde que seja feito em conformidade com as normas da ética científica.

Aprovada em ____/____/____

Alaídes Maria Borba Pinto

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azevedo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof.^a Dr.^a Morsyleide de Freitas Rosa
Embrapa Agroindústria Tropical

Dr. Carlos Alberto Cáceres Coaquira
Embrapa Agroindústria Tropical

Dedico este trabalho à minha família por todo apoio, carinho e amor recebido e em especial a meu marido Victor e aos meus filhos Maurício e Luna.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida e por estar presente em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais e meus irmãos que mesmo distantes se fizeram presentes e me deram apoio e amor.

Ao Victor, meu marido que mesmo sobrecarregado com seu trabalho, teve paciência para me ajudar com os afazeres domésticos, com o dia-a-dia das crianças e ainda assim, soube me suprir de amor e companheirismo.

Aos meus filhos Maurício e Luna que apesar da pouca idade, foram tão compreensíveis, amorosos e fonte de alegria.

Ao Sr. Eduardo (em memória), mais que um sogro, um grande pai, que não pode estar presente na conclusão desta etapa, mas que foi um grande incentivador. Sinto saudades das conversas e da companhia. E à D. Ditosa, minha sogra (e também mãe) pelo carinho e ajuda. Sou eternamente grata.

À minha orientadora Ette por ter confiado no meu trabalho, pela paciência, pelos ensinamentos e a imensa ajuda.

À Morsyleide, pela participação na banca examinadora desta dissertação, pelas sugestões que ajudaram na construção deste trabalho e pela voz suave e tranquilizante.

Ao Carlos, membro da banca examinadora, por toda ajuda na parte experimental e na grande contribuição na compreensão dos resultados. Obrigada também pela confiança e amizade.

À amiga Darlane, que me convenceu a fazer mestrado na Engenharia química, pela companhia, pela ajuda e por todos os momentos felizes e tristes que compartilhamos.

À companheira e amiga de mestrado, Talita, pela cumplicidade, pela ajuda especial e a grande amizade.

À amiga de mestrado Ana Cristina, por todas as risadas, pelos lanches gostosos e pela amizade. Agradeço também aos companheiros e amigos de caminhada: Ana Alice, Carol, Diego, Eurânio, Flávio, Adriano, Caio e Leandro.

Aos colegas e parceiros do laboratório de Embalagens: Hállison, Vitória, Delane, Larissa, Rhyan, Wanderson, Luana e Rubênia por exercitarem o significado de coletividade e também pela agradável companhia e grande ajuda. À Camila, que mesmo sem vínculo ao laboratório, contribuiu muito para a parte experimental desse trabalho.

As pesquisadoras Roselayne e Socorro, pessoas maravilhosas que fazem parte do laboratório de Embalagens.

À amiga Gabi, que agora integra o laboratório de Embalagens, pela grande amizade desde a graduação.

Aos funcionários da Embrapa: Lílian, Ana Cassales, Márcia, Ádina, Ídila, Natália e Hilton que sempre estiveram à disposição para ajudar nas análises.

Ao João Paulo, da Embrapa Algodão, que foi tão gentil e prestativo, levando minhas amostras para analisar tão longe. Ao Diego (UFC) e Hugo (UFRN) pela contribuição em algumas análises. Ao Breno (UFRN) pela ajuda nos testes mecânicos.

A todos os colegas da pós-graduação, em especial, à Cristiane, Cleiton e Diogo pela ajuda e grande risadas.

Ao professor José Maria por abrir a porta do seu laboratório e confiar no meu trabalho. À pesquisadora Janice pelos ensinamentos.

Aos funcionários e professores do Espaço Harmônico que fizeram um excelente trabalho na minha ausência.

Às amigas: Paulinha, Leneide, Marina, Flor e Malu pela ajuda com os cuidados da minha filha, Luna durante esse período. Agradeço também a todos os meus amigos que não fazem parte da vida acadêmica e cujos nomes não apareceram, mas sabem que fazem parte da minha vida e que são muito especiais.

À Universidade Federal do Ceará e Departamento de Engenharia Química por possibilitar a realização desse trabalho e obtenção do título de mestre.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química pelos conhecimentos adquiridos no curso de mestrado.

À EMBRAPA - Agroindústria Tropical por toda a estrutura para o desenvolvimento da parte experimental.

À CAPES pela bolsa de pesquisa fomentada.

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi desenvolver filmes biodegradáveis à base de amido e goma de cajueiro, acrescidos ou não de montmorilonita. Em uma primeira etapa, foi feito um delineamento experimental composto central a partir de misturas entre amido e goma de cajueiro (1:1, m:m) adicionadas de diferentes concentrações da argila montmorilonita (0 a 15% - MMT) e tempos de ultrassom (0 a 5 min), onde foi realizado um estudo das variações de desempenho de filmes produzidos por deposição (*casting*), em função das variáveis. Os filmes foram avaliados em termos de propriedades óticas, mecânicas, de barreira e térmicas e analisados por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ângulo de contato. Em uma segunda etapa do trabalho, as formulações dos filmes amido e goma de cajueiro (AGC) e os de amido, goma de cajueiro e montmorilonita AGC-MMT foram testadas como revestimentos para amêndoas de castanhas de caju. As amêndoas revestidas com AGC e AGC-MMT, assim como um controle (amêndoas sem revestimento), foram acondicionadas em sacos plásticos de polietileno de baixa densidade, estocadas em temperatura e umidade ambiente e tiveram sua estabilidade avaliada. Os testes de estabilidade realizados foram baseados em medidas de absorção de umidade, atividade de água e do grau de oxidação das amêndoas (determinado por índice de peróxido e índice de acidez). O incremento de MMT interferiu nas propriedades óticas dos filmes, aumentando sua opacidade. A permeabilidade ao vapor de água dos filmes produzidos foi significativamente ($p < 0,05$) reduzida pela MMT. A resistência à tração e o módulo elástico apresentaram valores máximos em uma faixa intermediária de concentração de MMT. O tempo de ultrassom favoreceu a dispersão da argila em concentrações baixas de MMT, porém em concentrações maiores favorece a formação de aglomerados, o que também é visualizado nas micrografias obtidas por MEV. Com o aumento do tempo de ultrassom, a resistência à tração e o módulo tenderam a aumentar. As curvas de DSC do amido, goma de cajueiro e do filme produzido sem MMT apresentaram picos endotérmicos similares em torno de 110°C, que podem estar relacionados à superposição de eventos como vaporização da água e fusão da fase cristalina dos componentes. A medida do ângulo de contato comprovou que os filmes produzidos são altamente hidrofílicos. Os testes de estabilidade realizados mostram que os revestimentos AGC e AGC-MMT conferem menor acidez e índice de peróxidos quando comparados a um controle podendo ser uma alternativa para aumento da vida de prateleira das amêndoas de castanhas de caju, servindo como embalagem primária.

Palavras chave: filmes biodegradáveis, embalagens para alimentos, amido, goma de cajueiro, MMT

ABSTRACT

The purpose of this study was to develop biodegradable films based on starch and cashew gum, added or not with montmorillonite. At a first stage, a central composite experimental design was carried out from mixtures of starch and cashew gum (1:1, m: m) added with different concentrations of montmorillonite (0-15% - MMT) and submitted to variable ultrasound times (0-5 min), In a study of variations in the performance of films produced by casting. The films were evaluated in terms of optical properties, mechanical, barrier and thermal. As well as scanning electron microscopy (SEM) and contact angle. In a second stage of the work, the formulations of the films based on starch and cashew tree gum (SCG) and starch cashew tree gum and montmorillonite (SCG-MMT) were tested as coatings for cashew kernels. The kernels coated with SCG and SCG-MMT, as a control (uncoated kernels) were placed in plastic bags of low density polyethylene, stored at room temperature and relative humidity and their stability were evaluated. Stability tests were based on measurements of moisture absorption, water activity and the degree of oxidation of almonds (determined by peroxide value and acid value). The increase of MMT concentration interfered with the optical properties of the films, increasing its opacity. The water vapor permeability of films was significantly ($p < 0.05$) reduced by the MMT. The tensile strength and elastic modulus showed a peak in an intermediate range of concentration of MMT. The time of ultrasound favors the dispersion of clay in low concentrations of MMT, but at higher concentrations it led to formation of agglomerates, which also appeared in SEM micrographs. With the increase of ultrasound times tensile strength and modulus tended to increase. DSC curves of starch, cashew gum and the film produced without MMT the endothermic peaks had similar MMT about 110 ° C, that may be related superposition events such as the vaporization of water and melting of the crystalline phase of the components. The contact angle measurement showed that the films are highly hydrophilic. Stability tests performed show that the coatings AG and AG-MMT give less acidity and peroxide value when compared to a control, may be an alternative of the use to increase the shelf life of almonds cashew nuts serving as primary packaging.

Keywords: biodegradable films, food packaging, starch, cashew gum, MMT

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura química da molécula de amilose	24
Figura 2	Estrutura química da molécula de amilopectina.....	25
Figura 3	Representação esquemática da estrutura da goma de cajueiro.....	27
Figura 4	Representação esquemática da estrutura da montmorilonita... ..	29
Figura 5	Morfologia do microcompósito ou nanocompósitos formados por polímero e argila.....	33
Figura 6	Cápsula de permeabilidade ao vapor de água.....	43
Figura 7	Máquina Universal de Ensaio – EMIC DL-3000.....	44
Figura 8	Calorímetro diferencial de varredura (DSC).....	46
Figura 9	Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	47
Figura 10	Sistema de medida de ângulo de contato.....	47
Figura 11	Aparato experimental do tipo Soxhlet.....	49
Figura 12	Fluxograma da metodologia	52
Figura 13	Superfície de resposta da opacidade dos filmes de amido, goma de cajueiro e MMT.....	55
Figura 14	Representação das cores no sistema CieLab L*, a* e b*.....	56
Figura 15	Superfície de resposta para permeabilidade a vapor de filmes de amido, goma de cajueiro e MMT.....	58
Figura 16	. Superfície de resposta da resistência à tração de filmes de amido, goma de cajueiro e MMT.....	60
Figura 17	Superfície de resposta do módulo elástico de filmes de amido, goma de cajueiro e MMT.....	60
Figura 18	Superfície de resposta para alongação de filmes de amido, goma de cajueiro e MMT.....	61
Figura 19	Curva de DSC para amostra de goma de cajueiro a 10°C/min.....	63
Figura 20	Curva de DSC para amostra de amido a 10°C/min.....	64
Figura 21	Curva de DSC para amostra de filmes de amido e goma de cajueiro a 10°C/min.....	65
Figura 22	Micrografias dos filmes de amido, goma de cajueiro e MMT.....	66
Figura 23	Ensaio de hidrofiliabilidade – tratamento 5.....	68
Figura 24	Ensaio de hidrofiliabilidade – tratamento 10.....	68

Figura 25	Amêndoas de castanhas de caju revestidas com solução filmogênica de amido e goma de cajueiro.....	69
Figura 26	Amêndoas revestidas e acondicionadas em sacos de polietileno.....	69
Figura 27	Representação gráfica da estabilidade das amêndoas	72
Figura 28	Molhabilidade da solução filmogênica AG em amêndoas de castanhas de caju.....	73
Figura 29	Gráfico de ângulo de contato dos filmes AG.....	73
Figura 30	Molhabilidade da solução filmogênica AG-MMT em amêndoas de castanhas de caju.....	73
Figura 31	Gráfico de ângulo de contato dos filmes AG-MMT.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição da goma <i>Anacardium occidentale</i> de diferentes origens....	26
Tabela 2	Planejamento experimental das formulações de filmes a base de amido, goma de cajueiro e MMT.....	40
Tabela 3	Variação da umidade nos diversos tratamentos.....	53
Tabela 4	Resultados de opacidade dos filmes poliméricos	54
Tabela 5	Tratamentos selecionados para análise de cor.....	56
Tabela 6	Resultados de colorimetria dos filmes de amido, goma de cajueiro e MMT.....	57
Tabela 7	Resultados dos ensaios mecânicos de filmes de amido, goma de cajueiro e MMT.....	59
Tabela 8	Coeficientes de regressão dos ensaios mecânicos.....	60
Tabela 9	Tratamentos escolhidos para análise de MEV.....	65
Tabela 10	Ângulos de contato dos filmes de amido, goma de cajueiro e MMT.....	67
Tabela 11	Resultados das análises de estabilidade realizadas nas amêndoas de castanha de caju.....	70

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ΔE	Diferença total de calor
ΔL	Variação de comprimento
ΔP	Diferença de pressão
ΔT	Variação de temperatura
®	Marca registrada
A	Área
AGC	Amido e goma de cajueiro
DSC	calorimetria exploratória diferencial
e	Espessura
f	fator da solução
F	Força
GC	Goma de cajueiro
L	Comprimento
Lum	Luminosidade
L_0	comprimento inicial
m	Massa
MET	Microscopia eletrônica de varredura
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMT	Montmorilonita
N	Normalidade
P	Peso da amostra
PVA	Permeabilidade a vapor de água
Q	Calor
R_D	Resistência térmica
rpm	Rotação por minuto
T	Temperatura
t	tempo
U	Umidade
XRD	Difração de raio-X
Y	módulo de elasticidade
ε	Elongação na ruptura
σ	Resistência à tração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	Objetivo geral.....	20
1.2	Objetivos específicos.....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1	Filmes e revestimentos para alimentos.....	21
2.2	Matérias-primas.....	23
2.2.1	Amido.....	23
2.2.2	Goma de cajueiro.....	25
2.2.3	Nanocompósitos.....	27
2.2.3.4	Montmorilonita.....	28
2.2.4	Plastificante.....	30
2.2.5	Surfactante.....	31
2.3	Filmes polímero-argila.....	32
2.4	Propriedades dos filmes.....	33
2.4.1	Propriedades óticas.....	33
2.4.2	Propriedades de barreira.....	34
2.4.3	Propriedades mecânicas.....	35
2.4.4	Propriedades térmicas.....	35
2.4.4.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	36
2.4.4.2	Análise termogravimétrica (TG).....	36
2.5	Amêndoas de castanhas de caju.....	37
2.6	Aplicações comerciais de filmes biodegradáveis.....	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1	Matéria-Prima.....	39
3.1.1	Purificação da goma de cajueiro.....	39
3.2	Elaboração de filmes.....	39
3.3	Análise dos filmes.....	40
3.3.1	Aspecto visual.....	40
3.3.2	Espessura dos filmes.....	41
3.3.3	Umidade.....	41
3.3.4	Opacidade.....	42

3.3.5	Colorimetria.....	42
3.3.6	Permeabilidade a vapor de água (PVA).....	42
3.3.7	Propriedades mecânicas.....	43
3.3.7.1	Resistência à tração.....	44
3.3.7.2	Elongação na ruptura.....	44
3.3.7.3	Módulo de elasticidade.....	45
3.3.8	Calorimetria exploratória diferencial.....	46
3.3.9	Microscopia eletrônica de varredura.....	46
3.3.10	Medidas do ângulo de contato.....	47
3.4	Revestimentos das amêndoas de castanhas de caju.....	48
3.4.1	Atividade de água.....	48
3.4.2	Umidade.....	48
3.4.3	Extração dos óleos de amêndoas de caju.....	49
3.4.4	Determinação dos índices de peróxidos	50
3.4.5	Determinação da acidez.....	50
3.5	Estudo da molhabilidade das dispersões filmogênicas em superfícies de amêndoas de castanhas de caju	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1	Aspectos visuais.....	53
4.2	Espessura.....	53
4.3	Umidade.....	53
4.4	Opacidade.....	54
4.5	Colorimetria.....	55
4.6	Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	57
4.7	Ensaio mecânicos.....	59
4.8	Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	62
4.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	65
4.10	Medidas do ângulo de contato.....	66
4.10.1	Estudo da hidrofobicidade.....	67
4.11	Efeito dos revestimentos sobre as amêndoas de castanhas de caju.....	69
4.12	Estudo da molhabilidade em amêndoas de castanhas de caju.....	72
5	CONCLUSÕES.....	75
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76

7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
	APÊNDICE A.....	84
	APÊNDICE B.....	85

1 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de filmes comestíveis e biodegradáveis, a partir de biopolímeros, tem sido o foco de várias linhas de pesquisa, motivadas pela necessidade de reduzir o volume de lixo gerado pelo descarte de embalagens de polímeros derivados de petróleo (THARANATHAN, 2003). Os filmes e revestimentos comestíveis dificilmente poderiam substituir totalmente as embalagens convencionais de alimentos, mas podem pelo menos substituí-las parcialmente, em algumas aplicações.

Entre os biopolímeros, o amido tem ocupado lugar de destaque, por sua alta disponibilidade, baixo preço e razoável desempenho. No Brasil, uma das fontes mais utilizadas para extração de amido é a mandioca. Os filmes de amido de mandioca não conferem cor e sabor aos alimentos, e constituem uma razoável barreira ao oxigênio. Por outro lado, são altamente hidrofílicos, absorvendo muito vapor de água em ambientes de alta umidade relativa (ALMASI; GHANBARZADEH; ENTEZAMI, 2010). Além disso, o uso de filmes comestíveis (em geral, não apenas os de amido) é limitado por suas propriedades mecânicas e de barreira, geralmente pobres se comparadas às de polímeros convencionais.

A obtenção de nanocompósitos a partir da dispersão uniforme de nanoargilas em uma matriz polimérica resulta em uma grande área de interface matriz-partículas, alterando a mobilidade molecular da matriz e favorecendo suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). As nanoargilas têm sido muito estudadas como materiais de reforço, graças à sua alta disponibilidade, baixo custo, bom desempenho e boa processabilidade.

No final da década de 1990, iniciaram-se as publicações sobre o uso de nanocompósitos polímeros-argilas para embalagens (RAY *et al.*, 2006). As argilas geralmente usadas em nanocompósitos consistem em placas bidimensionais, com baixíssima espessura (frequentemente 1 nm) e vários micrômetros de comprimento. Como as argilas constituem uma boa barreira a gases e umidade, sua presença em compósitos poliméricos aumenta a tortuosidade da trajetória de uma molécula permeante, o que resulta em excelentes propriedades de barreira dos compósitos (ADAME; BEALL, 2009).

A nanoargila mais estudada tem sido a montmorilonita (MMT), caracterizada por uma moderada carga negativa superficial, importante para definir o espaçamento das camadas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). MMT é um excelente material de reforço, graças à sua alta área de superfície e alta razão de aspecto (relação entre a maior e a menor dimensão), que

varia de 50 a 1000 (UYAMA *et al.*, 2003). Nanoargilas, como MMT, têm sido incorporadas a filmes comestíveis, inclusive de amido (CYRAS *et al.*, 2008), atuando como reforço mecânico e melhorando as propriedades de barreira, ao mesmo tempo mantendo a biodegradabilidade. Almasi *et al.* (2010) observaram que a adição de MMT a filmes à base de amido reduziu a absorção de umidade pelos filmes, além de aumentar sua resistência à tração.

A goma de cajueiro (GC) é um heteropolissacarídeo complexo exsudado de árvores de cajueiro (*Anacardium occidentale*), cujo monômero predominante é a galactose (72%). Essa goma tem sido sugerida como substituta da goma arábica para várias aplicações, pela semelhança estrutural de ambas (PAULA; GOMES; PAULA, 2002; OWUSU *et al.*, 2005), uma vez que a goma arábica, além de cara, é frequentemente sujeita a problemas de fornecimento, relacionados a problemas climáticos, econômicos e políticos na região produtora (McNAMEE; O'RIORDAN; O'SULIVAN, 1998). A goma de cajueiro, por outro lado, é abundante no Brasil (especialmente no Nordeste), e poderia ser um importante concorrente da goma arábica no mercado internacional, levando o Brasil não só a livrar-se da dependência de importação de goma arábica, mas também de contar com um produto altamente competitivo em sua pauta de exportações. Entre as aplicações da goma arábica, para as quais a goma de cajueiro poderia ser usada como substituta, está a capacidade de formação de filmes (DICKINSON; ELVERSON; MURRAY, 1989).

Sendo ainda inexpressiva a participação da goma de cajueiro na pauta comercial brasileira, o foco do agronegócio do caju continua na castanha. A castanha de caju compõe uma cadeia de negócios concentrada nos estados do Nordeste brasileiro, especialmente no estado do Ceará, principal exportador brasileiro do produto. Segundo Lima (2002), as amêndoas de castanhas de caju, assim como outros alimentos com alto teor de gordura e baixo teor de umidade, têm como principais causas de deterioração a chamada “rancidez” (causada pela oxidação de lipídios) e as alterações devidas à absorção de umidade (especialmente alterações de textura). A autora (LIMA, 2002) avaliou a vida de prateleira de amêndoas de castanha de caju acondicionadas em vários tipos de embalagem, e verificou que, quando acondicionadas em embalagens mais simples (de menor barreira, como potes de polipropileno e sacos de polietileno), a vida de prateleira das amêndoas foi de 100-150 dias. A aplicação de revestimentos comestíveis às castanhas poderia aumentar significativamente essa estabilidade, evitando a necessidade do acondicionamento em embalagens de alta barreira que geralmente são mais caras, e geralmente mais espessas.

Este trabalho visa à elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de misturas entre amido e goma de cajueiro, adicionados ou não de MMT e à aplicação dos filmes como revestimentos em amêndoas de castanhas de caju, visando aumentar a estabilidade das mesmas.

1.1- Objetivo geral:

- Desenvolver filmes biodegradáveis à base de amido, goma de cajueiro e montmorilonita.

1.2- Objetivos específicos:

- Otimizar a formulação básica de um filme de amido e goma de cajueiro (AGC) plastificado com glicerol.
- Estudar o efeito da adição de montmorilonita (MMT) sobre o desempenho de um filme de amido e goma de cajueiro, e determinar a melhor faixa de concentração da nanoargila requerida para produzir um filme nanocompósito amido, goma de cajueiro e montmorilonita (AGC-MMT) com boas propriedades mecânicas e de barreira.
- Estudar o efeito do tempo de ultrassom sobre o desempenho de filmes de amido e goma de cajueiro, acrescidos ou não da argila MMT.
- Avaliar o efeito de um filme AGC e de um filme nanocompósito AGC-MMT sobre a estabilidade de amêndoas de castanhas de caju.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Filmes e revestimentos para alimentos

O crescimento exponencial da população, principalmente urbana, juntamente com o desenvolvimento industrial e novos padrões de consumo tem ocasionado o aumento da geração de resíduos. No Brasil, a produção de plásticos derivados do petróleo é de 3,9 milhões de toneladas por ano, e apenas uma pequena parcela desse plástico é reciclada, uma vez que 8% dos municípios possuem coleta seletiva e, com isso, apenas 12% da população é atendida. Os plásticos correspondem a 19,5% da composição da coleta seletiva (CEMPRE, 2010). Esses dados geram grandes preocupações ambientais, devido ao acúmulo de lixo não degradável no ambiente.

A substituição dos plásticos convencionais por materiais biodegradáveis vem mobilizando cientistas e ambientalistas há algum tempo. Neste contexto, o interesse na utilização de produtos de fontes renováveis e a produção de materiais plásticos com caráter biodegradável têm se intensificado como política em diversos setores da sociedade. Assim, observa-se um crescente interesse a nível mundial em relação aos polímeros biodegradáveis provenientes de recursos naturais e renováveis, principalmente quando se considera o desenvolvimento de produtos que provoquem menor impacto ambiental (PELLISSARI *et al.*, 2011).

Polímeros biodegradáveis são polímeros degradáveis nos quais a degradação resulta primeiramente da ação de microrganismos de ocorrência natural (PANTANO FILHO, *et al.*, 2001). Os polímeros biodegradáveis sofrem mais facilmente a ação de microrganismos por conterem funções orgânicas em suas cadeias alifáticas: carbonilas, hidroxilas, ésteres, hidróxiácidos, mais susceptíveis à ação enzimática. Entretanto, é importante lembrar que esta ação depende de vários fatores, tais como tipo de microrganismos presentes, condições do meio e propriedades do polímero (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Quanto a sua origem, os polímeros biodegradáveis podem ser classificados, como não renováveis, oriundos do petróleo, como por exemplo, o poli (ϵ -caprolactona) (PCL) e os renováveis que são: a) os derivados de biomassa como o amido, celulose, quitosana, colágeno entre outros; b) os obtidos pela ação microbiana, como os polihidroxicanoatos (GABOARDI, 2007).

A biodegradação é um processo natural cuja degradação do material é resultante da ação de microrganismos da natureza, e convertidos em compostos mais simples, redistribuídos através de ciclos elementares como o do carbono, nitrogênio e enxofre (ROSA; PANTANO FILHO, 2003).

Filmes e revestimentos biodegradáveis consistem numa categoria única, e diferem dos restantes materiais biodegradáveis utilizados por serem comestíveis. Os filmes e os revestimentos diferem entre si devido à forma como são formados e aplicados nos alimentos. Os revestimentos comestíveis são formados e aplicados diretamente na superfície dos alimentos, por exemplo, por aspersão ou imersão. Os filmes comestíveis são pré-formados (por exemplo, por casting ou extrusão) e posteriormente aplicados sobre a superfície do alimento. Podem ainda ser combinados a outros materiais para embalagem de alimentos, como por exemplo, aos polímeros convencionais para incorporar biodegradabilidade. (CUQ *et al.*, 1995).

A função a ser desempenhada pelo filme depende do produto alimentício e principalmente do tipo de deterioração a que este produto está submetido (KESTER; FENNEMA, 1986). As principais funções dos filmes comestíveis são: inibir a migração de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, aromas, lipídios e outros solutos; carrear aditivos alimentares, como agentes antimicrobianos; melhorar a integridade mecânica e as características de manuseio de alimentos (KESTER; FENNEMA, 1986; KROCHTA; DE MULDERJOHNSTON, 1997).

Os filmes biodegradáveis podem ser divididos em quatro categorias, com base no material a partir do qual são elaborados: polissacarídeos, proteínas, lipídios e misturas poliméricas. Polissacarídeos incluem amido, celulose, alginatos e pectinas, entre vários outros. Proteínas incluem gelatina, zeína e glúten, entre outras. Lipídios incluem ceras, acilgliceróis e ácidos graxos. As misturas poliméricas contêm mais de um componente, na forma de blenda/emulsão e/ou com formação de camadas. Cada grupo destes materiais utilizados na formulação dos filmes apresenta propriedades diferenciadas (BERTAN, 2003; PETERSSON; STADING, 2005). Desta forma, muitos trabalhos atualmente utilizam a combinação de vários componentes para promoção de filmes com melhores propriedades. As propriedades funcionais dos filmes comestíveis irão depender das características dos materiais que são empregados na sua constituição (KRISTO; BILIADERIS; ZAMPRAKA, 2007).

A técnica “casting” é útil em formar filmes não fixos em um objeto e é a técnica mais utilizada para analisar as propriedades filmogênicas dos biomateriais. Consiste na

aplicação da solução em suportes adequados, seguida de secagem em condições controladas (MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 2000).

As propriedades de barreira, mecânicas e térmicas dos filmes e revestimentos biodegradáveis dependem diretamente das propriedades dos materiais utilizados na formulação dos filmes, assim, o conhecimento prévio das matérias-primas é importante para compreensão das propriedades de misturas poliméricas.

2.2 – Matérias-primas

2.2.1 – Amido

O amido é o polissacarídeo de reserva mais importante em plantas superiores e o mais abundante na natureza, só perdendo para a celulose. É originado nas células de plantas como raízes tuberosas, folhas, rizomas, sementes, frutas. Apresenta-se na forma de grânulos com formato e tamanho dependentes de sua fonte botânica, as formas dos grânulos variam de 0,5 a 175 μm (SINGH *et al.*, 2004).

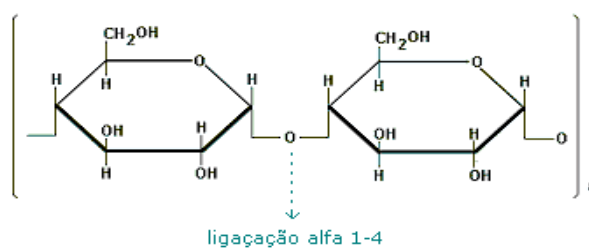
Devido às suas propriedades físico-químicas e funcionais exclusivas, o amido tem grande importância nos mais diversos setores industriais. É uma matéria-prima utilizada tecnologicamente na indústria alimentícia, cosmética, farmacêutica e recentemente no desenvolvimento de biomateriais. Pode ser utilizado na forma natural ou por intermédio de processamentos adicionais, dando origem a produtos como amidos modificados, xaropes de glicose, maltose ou frutose e maltodextrinas, entre outros. Na área de biomateriais é empregado, por exemplo, na obtenção de filmes de extrusão de diversas aplicações (MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 1999; ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008).

Estruturalmente o amido é constituído basicamente por duas moléculas quimicamente distinguíveis, a amilose e a amilopectina, que diferem no tamanho molecular e grau de ramificação (MUZUKAMI; TAKEDA; HIZUKURI, 1999). As proporções em que estas estruturas aparecem diferem em relação às fontes botânicas, variedades de uma mesma espécie e o grau de maturação da mesma planta (ELIASSON, 2004).

A amilose é um polímero cuja massa molar varia de 10^5 a 10^6 g/mol, unidas por ligações α (1-4), apresentando algumas ramificações na posição α (1-6) (TAKEDA; SHITAOZONO; HIZUKURI, 1990). A amilose não é solúvel em água, mas pode formar micelas hidratadas por sua capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio com as

moléculas mais próximas e formar uma estrutura helicoidal, em espiral ou dupla hélice. Os grupos hidroxil-glicosídios localizam-se na parte externa da superfície do espiral, enquanto a superfície interna é formada por oxigênios glicosídicos e grupo metileno resultando numa cavidade hidrofóbica. Esta natureza hidrofóbica da amilose lhe permite a complexação com outras moléculas não polares, como álcoois de cadeia longa, monoglicerídeos, tensoativos e ácidos graxos (THOMAS; ATWELL, 1999; HERNANDEZ-URIBE, 2003)

Figura 1 – Estrutura química da molécula de amilose



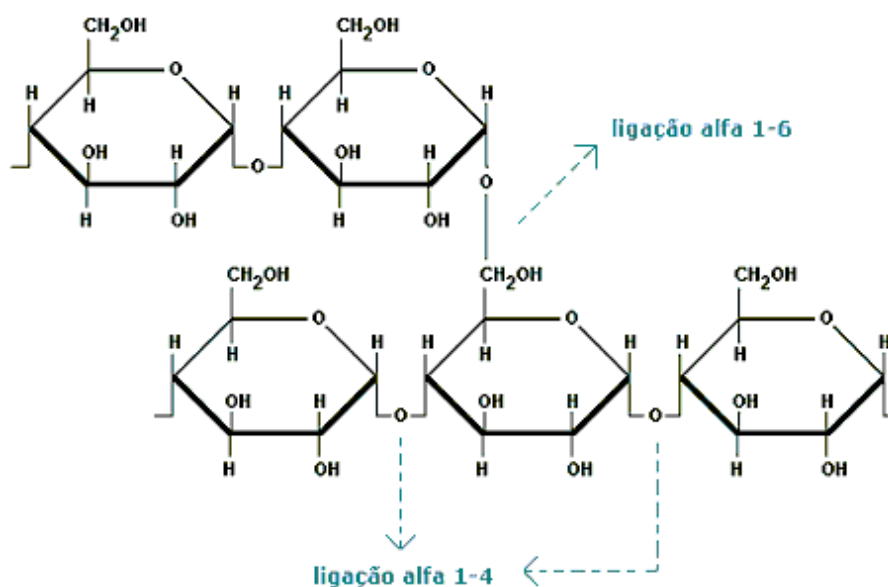
Fonte: BOBBIO; BOBBIO, 1985

A amilopectina é um polímero altamente ramificado formado por unidades de glicose, unidas por ligações α (1-4) de 94 a 96% e α (1-6) de 4 a 6%. As ramificações se encontram localizadas aproximadamente a cada 15-25 unidades de glicose. A massa molar é entre 10^7 a 10^9 g/mol, ressaltando que este valor varia de acordo com a fonte botânica, com as condições de separação da amilose e amilopectina, bem como quanto ao método empregado para a determinação da massa molar (GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997). A amilopectina representa cerca de 70 a 85% do grânulo de amido, as cadeias externas da amilopectina se organizam na forma de dupla-hélice e algumas formam estruturas cristalinas. A dupla hélice não possui uma cavidade central, como acontece na conformação da amilose, devido à presença das ramificações no interior. Por causa disso, perde a habilidade de formar complexos com outras moléculas (BULÉON; COLONNA; PLANCHOT, 1998; SRICHUWONG, 2005). Em presença de iodo, reage formando um complexo de coloração avermelhada em função do pequeno tamanho das cadeias helicoidais em α (1-4).

A amilopectina é, estrutural e funcionalmente, a mais importante das duas frações, pois tem o poder de formar o grânulo, mesmo sem a participação da amilose, como ocorre em mutantes que são desprovidos da cadeia linear. Quanto à amilose, acredita-se que a sua localização dentro do grânulo esteja entre as cadeias de amilopectina e aleatoriamente

entremeada entre as regiões amorfas e cristalinas (OATES, 1997; TESTER; KARKALAS, 2004).

Figura 2 – Estrutura química da molécula de amilopectina



Fonte: BOBBIO; BOBBIO, 1985

Existe um interesse muito grande na utilização de filmes compostos essencialmente por amido (VILPOUX; AVEROUS, 2003; MALI, *et al*, 2004; 2005; FAMÁ *et al*, 2005). Um dos processos para obtenção de filmes a partir do amido é baseado na técnica denominada de “casting” ou deposição, na qual são feitas dispersão, solubilização e gelatinização do amido em um solvente, geralmente água, com formação de uma solução filmogênica. Os filmes se formam depois que a solução é aplicada sobre um suporte e é seca para evaporação do solvente. Após a gelatinização térmica dos grânulos com excesso de água, amilose e amilopectina se dispersam na solução aquosa e, durante a secagem, se reorganizam, formando uma matriz contínua que dá origem aos filmes (MALI, 2004).

2.2.2 – Goma de cajueiro

O termo goma é utilizado, de maneira geral, para definir moléculas hidrofílicas ou hidrofóbicas de alta massa molar que possuem propriedades coloidais. As gomas de exsudados vegetais são aquelas substâncias de origem vegetal extraídas de frutos, galhos ou troncos de árvores. Elas são produzidas espontaneamente como parte do metabolismo normal

da planta ou, mais frequentemente, em resposta às injúrias mecânicas ou invasão microbiana (MARQUES; XAVIER FILHO, 1991)

Apesar da riqueza da flora brasileira, pouco se conhece e se investe nas gomas produzidas por ela e, desta maneira, o Brasil destina um grande aporte financeiro para importação de gomas, principalmente goma arábica. O cajueiro produz uma goma que muito se assemelha a goma arábica, tanto na estrutura química básica quanto em suas propriedades físico-químicas, sendo por isso, exemplo de goma brasileira para substituição da goma arábica no mercado interno (BARBOSA, 2003).

A goma de cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) é um heteropolissacarídeo constituído de unidades de galactose, arabinose, glicose, ácido urônico, manose e xilose. Seus teores de proteínas e lipídios são muito baixos, cerca de 0,500 e 0,006% respectivamente. (AZZEZ, 2005). Estudo realizado por Rodrigues *et al.*, (1993) mostraram que os percentuais desses monossacarídeos variam de acordo com a região geográfica, como apresentado na tabela 01.

Tabela 1: Composição da goma *Anacardium occidentale* de diferentes origens:

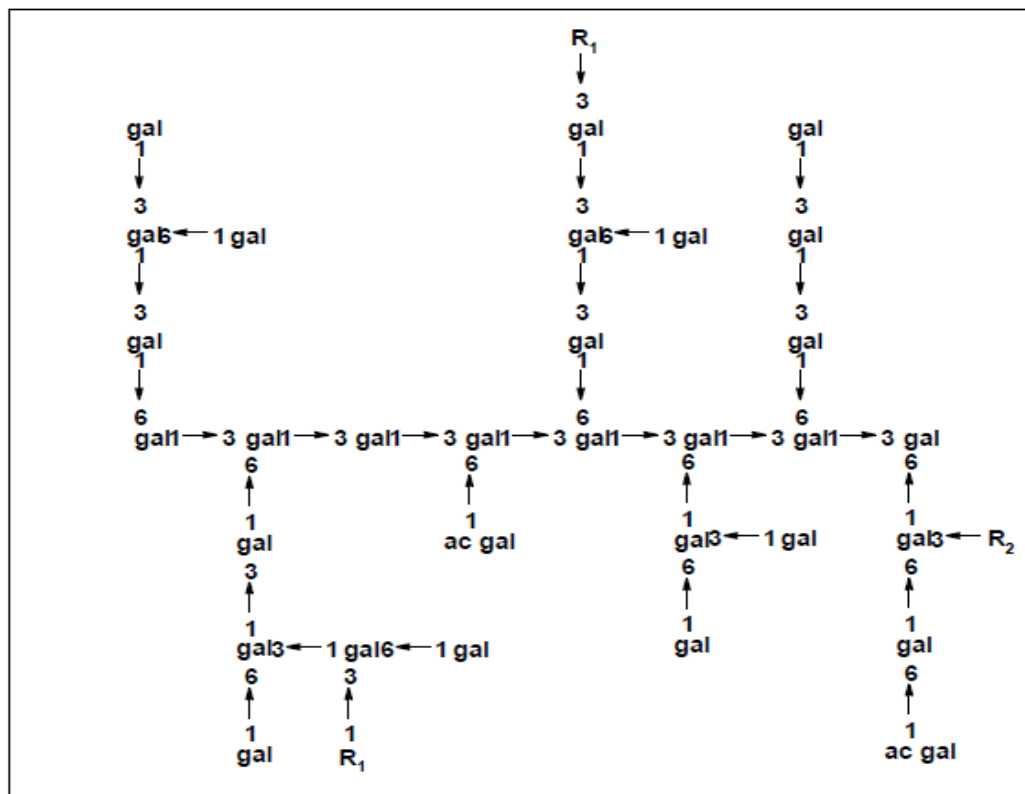
Composição (%)	Índia	Nova Guiné	Brasil
Galactose	61	63	73
Arabinose	14	15	05
Glicose	08	09	11
Ramnose	07	07	04
Manose	02	01	01
Xilose	02	-	-
Ácido glucurônico	06	05	06

Fonte: Rodrigues *et al.*, 1993.

A estrutura química da goma de cajueiro é bastante similar à da goma arábica, formada basicamente por unidades de galactose unidas por ligações β (1-3) e cadeias ramificadas unidas por ligações β (1-6). (PAULA *et al.*, 2002). Ramnose, ácido glucurônico e arabinose estão presentes como grupos terminais, mas a glicose pode formar cadeias laterais

(PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998). A figura 3 apresenta uma representação esquemática da estrutura da goma de cajueiro.

Figura 3 – Representação esquemática da estrutura da goma de cajueiro



Fonte: Rodrigues *et al.*, 1993.

A caracterização de polissacarídeos em solução é de fundamental importância para o entendimento de suas propriedades e possíveis aplicações. A goma de cajueiro possui viscosidade intrínseca de 8,8 mL/g em NaCl 1M. Solução 2% de goma possui baixa energia de ativação de fluxo quando comparada a sistemas com pouca interação inter e intramolecular (PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998). Soluções diluídas de goma de cajueiro em NaCl apresentam comportamento de fluido newtoniano até concentrações de 20% (m/v) (SILVA, 2002).

2.2.3 – Nanocompósitos

Nanocompósitos são materiais híbridos, onde pelo menos um de seus componentes tem dimensões nanométricas (1 - 100 nm). Dependendo da geometria e natureza

dos materiais, pode resultar em novas e/ou melhores propriedades funcionais (barreira a gases, estabilidade térmica, propriedades mecânicas, transparência e etc.). A principal razão para as diferenças no comportamento entre materiais compósitos e nanocompósitos está relacionada com a elevada área superficial destes últimos, resultando em intensa interação entre a matriz e as nanopartículas (CHIVRAC *et al.*, 2008). Por esse motivo, os nanocompósitos podem apresentar propriedades semelhantes aos compósitos tradicionais utilizando menores concentrações de carga, o que reduz o custo do material e podem diminuir a densidade, e aumentar a tenacidade do material (RAMOS FILHO *et al.*, 2005).

Muitos tipos de nanopartículas podem ser utilizados em nanocompósitos, dependendo da aplicação. Dentre as mais frequentemente utilizadas encontram-se as nanoargilas, em particular a montmorilonita (AYRES; ORÉFICE, 2007, KAMPEERAPAPPUN *et al.*, 2007).

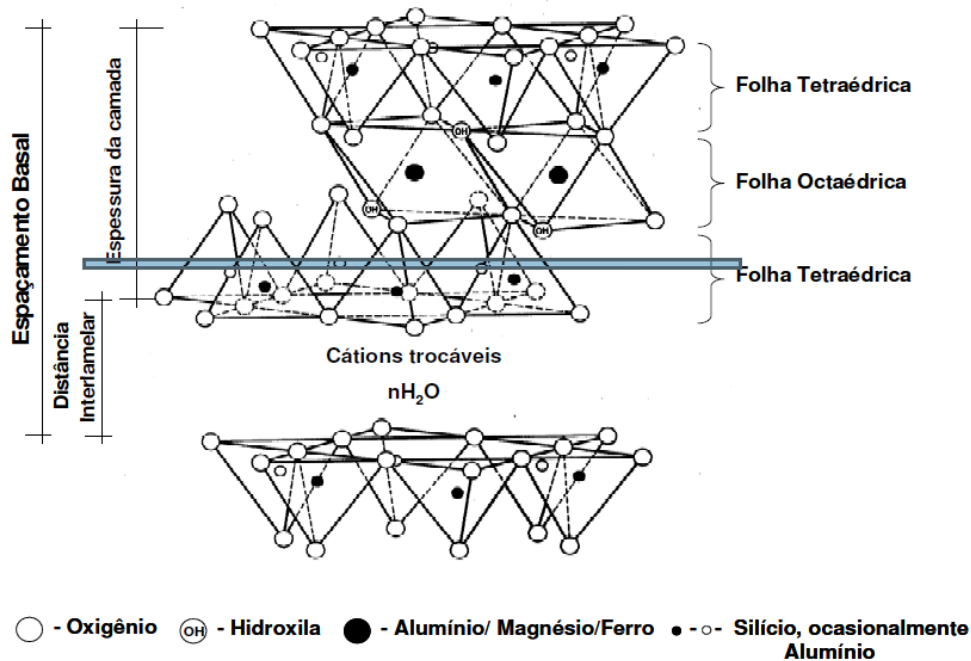
2.2.3.4 - Montmorilonita (MMT)

Os argilominerais são os constituintes predominantes da fração argilosa do solo. Os mais frequentes são minerais dos grupos da caulinita, da montmorilonita e das ilitas. Além destes, encontram-se também em razoável proporção, em certos solos, minerais de outros grupos: cloritas, vermiculitas e minerais de camada mista (SILVA, 2007).

A montmorilonita possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a tamanhos bastante pequenos como 0,1 μm em espessura. Essa argila pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos. Conforme mostrado na Figura 4, é composta por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, com formato de placas ou lâminas, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (PAIVA *et al.*, 2006; SANTOS, 1989).

Na estrutura da montmorilonita podem ocorrer substituições nas camadas tetraédricas de Si^{4+} por Al^{3+} e na camada octaédrica pode ser substituído Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{3+} . Essas substituições são conhecidas como isomórficas, pois não causam distorção na estrutura das lamelas, por serem todos esses átomos de tamanhos similares. Essas substituições isomórficas nas camadas tetraédricas e/ou na octaédrica geram um desequilíbrio de cargas negativas nas camadas, que são neutralizadas com cátions trocáveis, principalmente, por Ca^{2+} , Na^{1+} , Mg^{2+} (COELHO *et al.*, 2007).

Figura 4 – Representação esquemática da estrutura da montmorilonita



Fonte: Coelho *et al.*, 2007

As placas desse argilomineral apresentam perfil irregular, são muito finas, possuem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de laminação quando colocadas em contato com água (SILVA; FERREIRA, 2008).

Quando as lamelas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar varia com a natureza do cátion adsorvido e com a quantidade de água disponível (SILVA; FERREIRA, 2008).

Argilas são materiais muito versáteis, abundantes na natureza, que apresentam granulometria extremamente fina, sendo atóxicas e de baixo custo. Atualmente, milhões de toneladas de argila encontram aplicações, não apenas em cerâmica e em materiais de construção, lamas, moldes para fundição, produtos farmacêuticos, mas também como adsorventes, catalisadores, suporte de catalisadores, trocadores de íons, entre outras, dependendo de suas propriedades específicas (VACCARI, 1999; ALBANEZ, 2008).

Quanto maior for a ionização da argila, maior será a carga negativa livre das partículas em suspensão e, conseqüentemente, maior será a repulsão entre elas. Essa repulsão evita a aproximação e aglomeração das partículas. Além das forças repulsivas, as partículas também estão sujeitas a forças atrativas (de Van der Waals, ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas), que são mais intensas quando as partículas estão muito próximas umas das outras. (NEUMANN *et al.*, 2000).

As principais razões da popularização deste argilomineral para a preparação de nanocompósitos estão associadas à sua origem natural, elevada razão de aspecto (maior/menor dimensão) e boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila) (WEISS *et al.*, 2006; GARCIA, 2003).

2.2.4 – Plastificante

Plastificantes são aditivos muito empregados em alguns tipos de materiais poliméricos para melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade. Em termos práticos a plastificação de um polímero consiste em adicionar plastificantes para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas. Isto ocorre em função da redução das forças intermoleculares das cadeias poliméricas, ou seja, o plastificante atua como um agente de lubrificação, permitindo que as cadeias do polímero deslizem uma sobre as outras livremente (RABELO, 2003).

Os plastificantes geralmente são líquidos, com massa molar menor que a do polímero. Quando adicionados à matriz polimérica, formam um material aparentemente homogêneo, mais macio, flexível e fácil de processar do que o respectivo polímero puro. O material plastificado apresenta menor temperatura de transição vítrea (T_g), definida como a temperatura de transição da fase amorfa rígida (vítrea) para a fase amorfa com características de líquido, e um maior volume livre do que o polímero sem o plastificante. A temperatura de fusão (T_m) também é reduzida, e as propriedades mecânicas e físicas do material são alteradas. Entretanto, a natureza química das macromoléculas não sofre nenhum tipo de modificação (MILES; BRISTON, 1975).

Além de miscível no polímero, o plastificante deve ser compatível e permanecer no sistema. Também, deve-se ter cuidado de escolher um plastificante com massa molecular alta o suficiente para que não seja vaporizado, durante o processamento, e nem cause uma difusão acentuada (SMITS *et al.*, 2003).

A incorporação de um agente plastificante é necessária para superar a fragilidade de filmes à base de amido, por reduzir as forças intermoleculares, aumentar a mobilidade das cadeias do polímero e diminuir a temperatura de transição vítrea (ALMASI; GHANBARZADEH; ENTEZAMI, 2010).

No amido, é comum acontecer um fenômeno conhecido como retrogradação. Após a gelatinização, as moléculas de amido começam a se reassociar, favorecendo uma estrutura mais ordenada, e o amido volta a ser insolúvel em água fria. Considera-se que a retrogradação ocorre porque as moléculas ou grupo de moléculas de amido dissolvido têm a tendência de se unirem uma às outras por ligações de hidrogênio, formando agregados de maior tamanho, na tentativa de cristalização de moléculas grandes e pesadas que, por esta razão, precipitam. É quimicamente aceito que os plastificantes diminuem o número de ligações cruzadas entre as cadeias de amido, retardando a taxa de retrogradação (SMITS *et al.*, 2003).

Tang; Alavi; Herald (2008) produziram nanocompósitos de amido e argila pelo processo de extrusão, usando glicerol como plastificante. Seus resultados indicaram que as interações da matriz de amido com a superfície de argila foram cruciais para a formação da nanoestrutura. Pelo fato de os plastificantes exercerem um papel indispensável no processo de formação de amido termoplástico, devido às interações entre amido e plastificantes, supôs-se que os plastificantes também possam participar de interações entre amido e argila, e daí poder afetar fortemente a formação da nanoestrutura e, conseqüentemente, influenciar as propriedades mecânicas de filmes nanocompósitos de amido-argila (Tang *et al.*, 2008).

Parra *et al.* (2004) produziram filmes comestíveis de amido de mandioca e estudaram os efeitos dos plastificantes glicerol e polietilenoglicol nas suas propriedades mecânicas e de permeabilidade a vapor d'água. Tais filmes apresentaram boa flexibilidade e baixa permeabilidade à água, indicando potencial aplicação dos plastificantes nos filmes.

2.2.5 – Surfactante

Os surfactantes são definidos como moléculas anfipáticas, ou seja, constituídos de uma porção hidrofílica e outra hidrofóbica, que em função da presença destes grupos, tendem a se distribuir nas interfaces entre fases fluidas com diferentes graus de polaridade: óleo/água ou água/óleo. São também chamados de tensoativos, por reduzirem a tensão superficial e interfacial de líquidos. Possuem a capacidade de formar microemulsões com os

hidrocarbonetos, proporcionando uma grande diversidade de aplicações industriais (PALEJWALA; DESAI, 1989).

Os surfactantes geralmente são utilizados em produtos comerciais com a finalidade de melhorar a dispersão ou a solubilização de materiais hidrofóbicos em água (MULLIGAN; GIBBS, 1993).

Os surfactantes que têm sido utilizados na produção de filmes incluem ésteres de sacarose, diacetil éster tartárico de monoglicerídeos, éster acético de monoglicerídeos, lecitina de soja, monoestearato de sorbitano (Span 60), monooleato de polioxietileno sorbitano (Tween 80), monolaurato de polioxietileno sorbitano (Tween 20), monooleato de sorbitano (Span 80) (RODRÍGUEZ *et al.*, 2006).

2.3 – Filmes polímero-argila

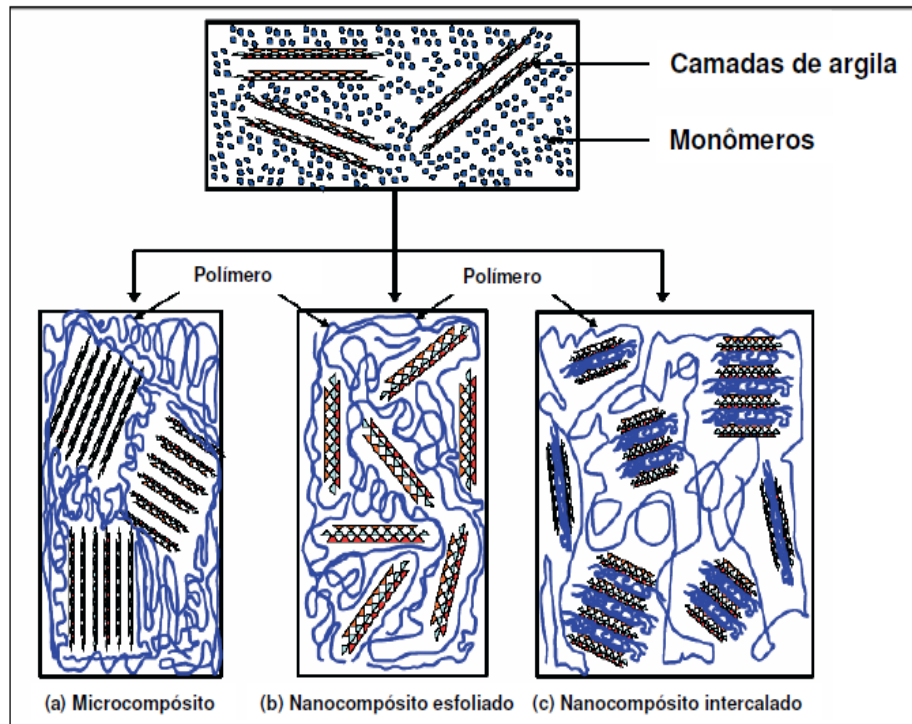
A preparação de nanocompósitos com matriz polimérica permite em muitos casos encontrar um compromisso entre baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga e um elevado nível de desempenho, sem comprometer a processabilidade (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). O bom desempenho destes materiais é o resultado da sinergia entre os componentes que apresentam uma estrutura física que pode favorecer as propriedades, tais como: temperatura de degradação térmica elevada; elevada resistência mecânica; baixa inflamabilidade; alta resistência química e barreira contra a permeação de líquidos e gases, por exemplo, em embalagens (SANTOS, 2007).

O melhoramento das propriedades dos nanocompósitos tem sido investigado, e os maiores problemas encontrados estão na preparação desses compósitos, na separação das lamelas de argila, pois elas são inicialmente aglomeradas (CYRAS *et al.*, 2008). A eficiência de argilas na modificação das propriedades do polímero é determinada principalmente pelo grau de dispersão das mesmas na matriz polimérica (AYRES; ORÉFICE, 2007). Sendo assim, os compósitos de argila/polímeros são divididos em três categorias, que são fortemente dependentes das condições do processo, como ilustrado na Figura 5: microcompósito (a), nanocompósito esfoliado (b) e nanocompósito intercalado (c) (BOURBIGOT *et al.*, 2004; CHIVRAC *et al.*, 2008).

Na estrutura de microcompósitos, o polímero não penetra nas lamelas da argila, não ocorrendo a delaminação das camadas. Na estrutura esfoliada ocorre a dispersão da argila no polímero, o que acarreta um aumento da área superficial da argila e a interação da mesma

com o polímero. A morfologia intercalada ocorre quando há um distanciamento entre as camadas, porém a estrutura lamelar da argila é mantida (BOURBIGOT *et al.*, 2004).

Figura 5 - Morfologia do microcompósito ou nanocompósitos formados pelo polímero e argila



Fonte: BOURBIGOT *et al.*, 2004

Estas estruturas podem ser caracterizadas por duas técnicas analíticas complementares: difração de raios-X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os difratogramas permitem determinar se ocorreu ou não intercalação das cadeias poliméricas através da determinação da distância interplanar. De acordo com a lei de Bragg, a intercalação deverá provocar uma mudança do pico de difração para um menor ângulo. No entanto, se o espaçamento entre as camadas se torna muito grande, esses picos desaparecem nos difratogramas, o que implica completa esfoliação das lamelas na matriz polimérica. Neste caso, a técnica de MET é utilizada para identificar as camadas de argila esfoliadas (RAY *et al.*, 2006).

2.4 - Propriedades dos filmes

2.4.1 – Propriedades óticas

Dentre as propriedades óticas de filmes para aplicação em embalagens, destacam-se a cor e a opacidade. A cor pode ser considerada um importante parâmetro na caracterização dos filmes, pois está relacionada com a matéria-prima utilizada na elaboração dos mesmos (VICENTINI, 2003). Para uma boa apresentação visual do produto, é desejável que as embalagens apresentem elevado brilho e alta transparência. Por outro lado, muitas vezes a proteção contra a incidência de luz se faz necessária (transparência baixa ou nula), como no acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz (OLIVEIRA *et al.*, 1996).

A transparência ou a opacidade do polímero é consequência da estrutura química relacionada à massa molecular do material (DAVACO, 2006). O grau de transparência do filme dependerá da estrutura do polímero utilizado (se mais amorfo será mais transparente e, se mais cristalino será mais opaco) e de sua espessura (CRIPPA, 2006).

De acordo com Santos (2004), a cor de um filme pode ser avaliada tanto por transmitância como por absorvância, dependendo do tipo de material.

2.4.2 - Propriedades de barreira

Os filmes devem proteger o produto de danos físicos e da ação de gases, luzes, vapor de água e odores. Os filmes devem também constituir uma barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002). Dentre as propriedades de barreira, a mais discutida na bibliografia é a permeabilidade ao vapor de água. Em filmes hidrofílicos, essa propriedade é influenciada pelas características intrínsecas do material, pelo teor do plastificante e pelas condições ambientais de umidade relativa e temperatura às quais se encontram expostos (MULLER, 2008). Por outro lado, a característica hidrofóbica é responsável pela alta permeabilidade a gases, quando estes filmes são acondicionados a baixas umidades relativas (VICENTINI, 2003). O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água é imprescindível para se definir as possíveis aplicações dos filmes em embalagens. Um material muito permeável ao vapor de água poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados, por exemplo (SOBRAL; OCUNO, 2000).

2.4.3 – Propriedades mecânicas

Algumas propriedades mecânicas de filmes podem ser avaliadas por ensaios de tração, que são úteis para identificação e caracterização de filmes flexíveis, com aplicação no desenvolvimento, na especificação e na avaliação da qualidade desses materiais. O ensaio de tração de um filme envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo-de-prova, registrando ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

As propriedades mecânicas finais dos compósitos poliméricos dependem basicamente de parâmetros como natureza das cargas, distribuição e orientação das cargas na matriz polimérica e adesão interfacial carga-matriz. Melhores propriedades mecânicas são obtidas pela transferência de tensões entre matriz e carga. Para que haja eficiência nesta transferência é necessário que haja uma boa adesão na interface polímero-carga, uma vez que essa transferência ocorre na região de contato entre as fases (CHAWLA, 1987; SEVER *et al.*, 2012).

As propriedades mecânicas de tração são úteis para a identificação e caracterização de filmes, pois expressam a resistência do material ao alongamento e ao rompimento quando submetido à tração. Para manter a integridade e a propriedade de barreira, os filmes devem ser hábeis em resistir ao estresse normal encontrado durante sua aplicação. Normalmente, uma alta resistência é requerida, mas os valores de deformação devem ser ajustados de acordo com a aplicabilidade (HENRIQUE, 2002). Os filmes devem ser flexíveis o suficiente para se adaptar a eventuais deformações dos alimentos (VICENTINI, 2003).

2.4.4 – Propriedades térmicas

Conceitua-se análise térmica como um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Através das propriedades térmicas pode-se determinar a mobilidade de uma cadeia polimérica, a qual está diretamente ligada com as características físicas do material (fragilidade, resistência). Os polímeros quando submetidos a um tratamento térmico podem

apresentar mudanças estruturais caracterizadas pela ruptura de ligações químicas nas cadeias principais e laterais ou ainda podem sofrer uma completa degradação de sua cadeia (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

2.4.4.1 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica pela qual se mede a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência, termicamente inerte em uma dada faixa de temperatura, ou o fluxo de calor entre amostra e referência de modo a se manter as substâncias em condições isotérmicas, uma em relação à outra, enquanto ambas são submetidas a uma variação controlada de temperatura (LUCAS, 2001). Os termopares são conectados em série e medem o fluxo de calor diferencial usando o equivalente térmico da lei de Ohm mostrada na equação 1:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D} \quad (1)$$

Onde:

dQ = o fluxo de calor

dt = o intervalo de tempo considerado

ΔT = diferença de temperatura entre a referência e amostra

R_D = resistência térmica do disco

Em amostras de polímeros, a técnica DSC pode ser empregada na medição de temperaturas de transição vítrea, fusão e cristalização; na determinação da cristalinidade, da presença de moléculas de água ligadas, da influência de aditivos sobre as propriedades dos materiais resultantes, na medição de calor específico, no estudo de reações de polimerização e de cura e, ainda, na avaliação da degradação térmica e oxidativa (LUCAS, 2001).

2.4.4.2 – Análise termogravimétrica (TG)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da

temperatura. Em outras palavras, pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material como uma função da temperatura e/ou tempo (MOTHÉ, 2009). A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. (LUCAS, 2001).

2.5 – Amêndoas de castanhas de caju

O cajueiro, denominado *Anacardium occidentale* L. por Lineu, pertence ao gênero *Anacardium*, da família *Anacardiaceae*, é perene e apresenta crescimento contínuo, podendo atingir até 20m de altura. No Brasil, os maiores produtores estão localizados na região Nordeste: Ceará, Piauí, Rio Grande do Norte e Bahia. Sendo assim, a fruta é de grande importância econômica na região, uma vez que gera 35 mil empregos diretos no campo e 15 mil na indústria, além de 250 mil empregos indiretos nos dois segmentos. O caju é na verdade um pseudofruto, uma vez que a castanha é o verdadeiro fruto, uma drupa, cuja semente é comestível. O que chamamos vulgarmente de fruto é na verdade o pedúnculo que se desenvolveu de modo diferente, cujas cores variam do amarelo ao vermelho (OLIVEIRA, 2010).

Do caju tudo é aproveitável, o suco, o bagaço, castanha, a casca da árvore, folhas, flores e a madeira. Entretanto, é a amêndoa tostada da castanha do caju o foco de grande interesse no mercado mundial, sendo a que desperta maior interesse econômico para as indústrias. A amêndoa é responsável por cerca de 1/3 da castanha, a sua análise revela um teor de óleo de 55 a 60%, 15 a 20% de proteínas e em torno de 5% de açúcares (MEDINA; BLEINROTH; BERNHARDT, 1980).

A amêndoa de castanha de caju resulta do processamento da castanha do caju em casca, cujas etapas podem variar segundo o tamanho das unidades, mas que em seu contexto básico são as seguintes: secagem, limpeza, autoclavagem, corte, despeliculagem, classificação, torra, salga e embalagem (BRASIL, 2003). Após o processamento, a amêndoa é vendida tanto no mercado externo quanto para o mercado interno.

2.6 – Aplicações comerciais de filmes biodegradáveis:

A aplicação comercial de filmes de amido ou de outras macromoléculas biológicas em alimentos ainda é limitada e depende de alguns fatores como preço, processo de produção e propriedades destes materiais.

O custo deste tipo de embalagem é maior que o das embalagens tradicionais, como as de polietileno. No entanto, o consumidor em geral está mais consciente em relação à preservação do meio ambiente, aceitando muitas vezes preços mais elevados em favor desta preservação. Outros aspectos a serem considerados são as propriedades de barreira ao vapor de água inferiores que estes materiais apresentam em relação às dos materiais tradicionais, o que pode ser parcialmente contornado, por exemplo, compatibilizando-se o filme ao alimento a ser embalado (RIOUX *et al.*, 2002).

A função a ser desempenhada pela embalagem vai depender do produto alimentício e da deterioração a que este produto está submetido. Alguns filmes biodegradáveis já são comercializados na Europa para produtos alimentícios, como filmes de amido de milho usados como barreira contra gordura em produtos de confeitaria, embalagens de manteiga e margarina confeccionadas com amido de milho (90%) e com ácido polilático (10%), ou ainda, para fins não alimentícios, como sacos de lixo a base de amido de milho e trigo disponíveis nos mercados da Itália, Finlândia e Dinamarca (HAUGAARD, 2001).

Dentre os filmes de amido produzidos em escala industrial e já comercializados está o Mater-Bi®, filme de amido de milho, batata e trigo, produzido na Itália pela NOVAMONT, e que já é empregado comercialmente em sacos de lixo e outras aplicações (BASTIOLI, 2000). O Paragon®, filme empregado como embalagem de alimentos que necessitam do controle de trocas gasosas, é produzido pela AVEBE na Holanda, por sopro em multicamadas com amido de batata, ácido polilático e polihidroxi-alcanoato (VILPOUX; AVEROUS, 2003).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Matéria-Prima

O amido de mandioca (polvilho doce – Hikari), a montmorilonita K-10 Sigma-ALDRICK, o glicerol Dinâmica (P.A) e o polissorbato Dinâmica (P.A) utilizados no preparo dos filmes e dos revestimentos foram obtidos comercialmente.

A goma de cajueiro é proveniente de exsudado vegetal de *Anarcadium occidentale* L. e foi obtida no Campo Experimental da Embrapa Agroindústria Tropical, localizado na cidade de Pacajus (CE).

3.1.1- Purificação da goma de cajueiro

O exsudado do cajueiro, extraído de cajueiros do Centro Experimental de Pacajus (CE), da Embrapa Agroindústria Tropical, foi purificado segundo procedimento definido por Torquato *et al.* (2004), com adaptações.

O exsudado do cajueiro foi deixado por 24 horas em água destilada (1:3 m/v), dissolvido em dispersor de solo (SOLAB Científica, modelo SL -115), filtrado em peneira de uso doméstico, sem diâmetro de poro definido para a retirada das sujidades e, em seguida, filtrado em tecido de aço inox (mesh 325) com auxílio da bomba a vácuo (BUCHI). A solução filtrada foi precipitada em etanol comercial (96°GL) e mantida em repouso por aproximadamente 48h (1:3 v/v). O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi seco em estufa à temperatura de 50°C, sendo denominado de goma de cajueiro.

A goma foi triturada em moinho analítico (A11 Basic Mill Ika) e posteriormente passada em tamisador. Somente partículas menores que 0,250mm foram utilizadas para a produção de filmes e revestimentos.

3.2 – Elaboração de filmes

A elaboração de filmes foi realizada a partir de misturas entre amido e goma de cajueiro (1:1, m:m) adicionadas de diferentes concentrações de montmorilonita (0 a 15% - MMT) e tempos de ultrassom (0 a 5 min), segundo um delineamento composto central (tabela 2), onde glicerol foi utilizado como plastificante (30%, base seca) e polissorbato (1%,

base seca) como surfactante. Testes preliminares foram realizados com diferentes proporções dos componentes para definir a proporção a ser utilizada.

TABELA 2: Planejamento experimental da formulação de filmes a base de amido, goma de cajueiro e MMT

TRATAMENTO	MMT (%)	TEMPO DE ULTRASOM (min)
01	2,18	00:44
02	12,82	00:44
03	2,18	04:16
04	12,82	04:16
05	0,00	02:30
06	15,00	02:30
07	7,50	00:00
08	7,50	05:00
09	7,50	02:30
10	7,50	02:30
11	7,50	02:30

Após a pesagem do material, o amido foi gelatinizado a 90°C por 10 minutos, a goma de cajueiro e o MMT foram homogeneizados com parte da água em Ultra-Turrax T-25 (Ika) a 15.000 rpm por 10 minutos. Posteriormente, todos os componentes foram misturados e submetidos a ultra-turrax a 15.000 rpm por 15 minutos. Os tratamentos foram submetidos a ultrassom (Hielscher, modelo UP400S) com frequência e potência ultra-sônica de 24 kHz e 4000 W, respectivamente, segundo o tempo determinado pelo delineamento. As amostras foram degaseificadas em bomba a vácuo (V-700 Buchi). Os filmes foram puxados com barra de inox com espessura inicial de 0,8mm e formados por casting (deposição) sobre filmes de Mylar® nivelados em placas de vidro e deixados a secar (24h, 25°C, 50% UR).

3.3 – Análise dos filmes

3.3.1- Aspecto visual

Após a secagem dos filmes, foram realizadas análises visuais visando separar somente aqueles com boa homogeneidade. Os parâmetros considerados nessa verificação foram: coloração, espessura, presença de partículas visíveis, continuidade dos filmes, isto é, sem apresentar rupturas ou zonas quebradiças, a facilidade na sua retirada da superfície, filmes com boa manuseabilidade quando retirado do suporte. Os filmes e formulações que não

apresentaram essas características foram descartados, uma vez que poderiam comprometer os resultados.

3.3.2- Espessura dos filmes

As espessuras dos filmes foram determinadas utilizando-se um micrômetro digital (resolução 0,001mm), MITUTOYO. A espessura foi fixada como sendo a média aritmética de dez medidas aleatórias sobre a área do filme.

A espessura definida como a distância perpendicular entre duas superfícies principais do material é um importante parâmetro de medida, pois é a base para várias propriedades dos filmes, incluindo as mecânicas e as de permeabilidade ao vapor de água. O controle da espessura dos filmes é importante para manter sua uniformidade, permitindo a repetibilidade das propriedades analisadas e assim validar as comparações entre suas propriedades (XIE *et al.*, 2002).

3.3.3- Umidade

A umidade foi determinada seguindo a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (012 – IV, 2004), onde amostras foram pesadas em cadinho de porcelana, previamente tarados e a cada 3 horas, resfriados em dessecador contendo sílica-gel e pesados em balança analítica até atingir peso constante.

Cálculo:

$$U(\%) = \frac{100 \times N}{P} \quad (m/m) \quad (2)$$

Onde:

N = nº de gramas de umidade (perda de massa em g)

P = nº de gramas da amostra

A umidade das amostras que foram acondicionadas em um ambiente com umidade relativa e temperatura em torno, respectivamente, de $50 \pm 5\%$ e $24 \pm 2^\circ\text{C}$, por no mínimo 40 horas para realização das análises também foram medidas, para saber se o acondicionamento interferiu na umidade, porém esta medida foi realizada em balança de infravermelho por ser um método bem mais rápido e prático.

3.3.4 - Opacidade

A opacidade aparente dos filmes foi determinada segundo uma metodologia proposta por Gontard, Guilbert e Cuq (1992) em espectrofotômetro (Varian, modelo Cary 50) Amostras foram cortadas em retângulos de 1 cm x 4 cm e posicionadas a parte interna da cubeta, perpendicularmente à direção do feixe de luz, e foi realizada uma varredura na região visível de 400 a 800 nm. As medidas foram realizadas em triplicata. A opacidade foi definida como a área sob a curva, determinada por integração, por meio do método trapezoidal e expressa como unidade de absorbância x nanômetros.

3.3.5 – Colorimetria

A análise de cor foi realizada por refletância em colorímetro KONICA MINOLTA modelo CR-400, previamente calibrado em superfície branca. Segundo o sistema CIELAB foram avaliados 3 parâmetros: a^* , b^* e L. O valor de a^* caracteriza coloração na região vermelho ($+a^*$) ao verde ($-a^*$), o valor b^* indica coloração no intervalo do amarelo ($+b^*$) ao azul ($-b^*$). O valor Lum nos fornece a luminosidade, variando do branco (Lum=100) ao preto (Lum=0).

3.3.6 - Permeabilidade a vapor de água (PVA)

O estudo da permeabilidade a vapor de água (PVA) foi realizado de acordo com método da ASTM designado E96-00 (ASTM, 2000). Inicialmente, no interior de cada célula de permeabilidade foram adicionados 6 mL de água destilada. Em seguida, os filmes a serem investigados previamente cortados em forma de discos foram fixados individualmente às cápsulas com diâmetro de 49 mm e altura de 13,2mm. O conjunto (cápsula + água destilada + filme) foi pesado em, no mínimo, 5 repetições para cada tratamento e armazenado em dessecador ARSEC DCV-040 com circulação de ar, contendo sílica-gel. O dessecador foi deixado à temperatura de 24°C. As cápsulas foram pesadas em balança analítica em 8 tempos diferentes ao longo de 24h.

Figura 6: Cápsula de permeabilidade ao vapor de água

Os pesos das cápsulas foram registrados em função do tempo e foram aplicados para calcular a permeabilidade de vapor d'água transportada através dos filmes ($\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2$).

$$PVA = \frac{TPVA \times e}{\Delta P} \quad (3)$$

$$TPVA = \frac{g}{tA} \quad (4)$$

Onde:

$TPVA$ = taxa de permeabilidade ao vapor de água

e = média das espessuras

ΔP = diferença de pressão

g/t = calculado por regressão linear entre os pontos de ganho de peso e tempo, no regime constante

A = área de permeação

3.3.7 - Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes avaliadas foram resistência à tração (σ), alongação na ruptura (ϵ), e módulo de elasticidade ou módulo Young (Y) seguindo a normatização do método ASTM D882-00. Antes da realização dos testes, os filmes foram

cortados em corpo de prova 175 x 15mm e acondicionados em um dessecador contendo nitrato de magnésio hexahidratado para mantê-los em um ambiente com umidade relativa e temperatura em torno, respectivamente, de $50 \pm 5\%$ e $24 \pm 2^\circ\text{C}$, por no mínimo 40 horas.

O equipamento utilizado para análise foi o EMIC (Máquina Universal de Ensaios, modelo DL-3000), com uma célula de carga de 100 N. A velocidade de tracionamento utilizada foi de 12,5 mm/min, sendo a distância inicial entre as garras de 50 mm. Para cada amostra o teste foi realizado com, no mínimo, cinco repetições.

Figura 7: Máquina Universal de Ensaios – EMIC DL-3000



3.3.7.1 – Resistência à tração

A resistência à tração (σ), dada em MPa, foi determinada medindo-se a força necessária para romper o filme dividida pela área da seção submetida à tração.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (5)$$

Onde:

F = força (N)

A = área da seção através do qual é medida a tensão (m^2)

3.3.7.2 – Elongação na ruptura

A elongação informa sobre a capacidade de alongamento no filme, ou seja, é o incremento da distância entre marcas a um determinado estágio de extensão (L) relativo ao comprimento original (L_0). É geralmente expressa em percentual, sendo calculado pela equação 7:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L} \times 100 \quad (6)$$

3.3.7.3 – Módulo de elasticidade

O módulo de Young ou módulo de elasticidade foi calculado a partir da inclinação inicial (coeficiente angular da deformação elástica) da curva obtida tensão-deformação entre 0 e 1% de alongamento. Em termos práticos, o módulo de Young ou módulo de elasticidade é um indicador da rigidez do material, sendo que, quanto maior o módulo, mais rígido é o material. É dada em unidades de tensão (Pa).

$$Y = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad e \quad \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (8)$$

Onde:

σ = tensão aplicada (Pa)

ε = deformação elástica longitudinal do corpo de prova (adimensional)

F = força (N)

A = área da seção através do qual é medida a tensão (m^2)

ΔL = variação do comprimento (m)

L_0 = comprimento inicial (m)

Onde:

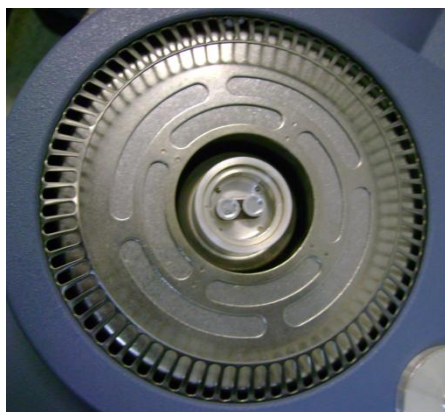
L_0 = comprimento inicial do corpo de prova ou a distância entre as garras em $t = 0$ (m)

L = comprimento final do corpo de prova na situação de ruptura do filme (m).

3.3.8- Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A análise calorimétrica do filme de amido e goma de cajueiro (tratamento 5) e das matérias-primas (amido e goma de cajueiro) foi realizada em um calorímetro diferencial de varredura DSC, modelo Q20 da marca TA instruments, New Castle, EUA de acordo com a metodologia descrita por WANG *et al.*, (2003). O instrumento foi calibrado utilizando indium como padrão. Para a análise, um peso de aproximadamente 5mg da amostra foi encapsulado e selado em cadinho de alumínio.

Figura 8: Calorímetro diferencial de varredura (DSC)



A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 10°C/min e foi utilizada uma atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 50mL/min. Foi realizado um primeiro ciclo de aquecimento desde a temperatura ambiente até 200°C para poder apagar a história térmica do material, seguida de um resfriamento da amostra até a temperatura de 0°C. Em seguida, foi realizado um segundo de ciclo de aquecimento até a temperatura de 200°C e todos os dados foram registrados e armazenados para posterior análise.

3.3.9 - Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar a microestrutura e morfologia das superfícies dos filmes. Os filmes foram analisados na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, no laboratório de Engenharia de Materiais, em microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca HITACHI, modelo TM3000, magnificação 15- 30000x

(zoom digital: 2, 4x) tensão aceleração 5kv (modo de observação de superfície) e 15kv (modo normal, modo de análise e alto contraste).

Figura 9: Microscópio eletrônico de varredura (MEV)



3.3.10 - Medidas do ângulo de contato

Amostras foram acondicionadas em um ambiente com umidade relativa e temperatura em torno, respectivamente, de $50 \pm 5\%$ e $24 \pm 2^\circ\text{C}$, por no mínimo 40 horas. As gotas de água deionizada ($2\mu\text{L}$) foram depositadas sobre a superfície dos filmes com auxílio de uma seringa acoplada ao sistema de medida de ângulo de contato (Figura 7). As imagens foram capturadas por uma câmera Nikon em $t = 5$ segundos e o ângulo de contato na superfície do filme foi calculado pelo programa *Angle Calculator* e a média de 10 medidas foi considerada o ângulo de contato. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente ($T = 25^\circ\text{C}$).

Figura 10: Sistema de medida de ângulo de contato



O estudo da hidrofiliçidade por ângulo de contato foi realizado nos tempos 0, 30, 60, 120 e 150 segundos em filmes amido + goma de cajueiro e em filmes amido + goma de cajueiro + montmorilonita com 6 repetições.

3.4 – Revestimentos das amêndoas de castanhas de caju

Foram avaliados os efeitos dos revestimentos elaborados a partir de amido + goma de cajueiro e amido + goma de cajueiro + MMT. As amêndoas foram provenientes do mesmo lote, e selecionadas para padronização de características visuais (dimensões, coloração externa).

As amêndoas foram divididas em três grupos, segundo o tratamento recebido: C (controle), AGC (amido e goma de cajueiro) e AGC-MMT (amido, goma de cajueiro e montmorilonita). As amêndoas do tratamento C (controle) não receberam revestimento, enquanto o revestimento do tratamento AGC foi produzido com amido e goma de cajueiro (1:1, m:m), glicerol (30%, base seca) e polissorbato (1%) como surfactante. As amostras do tratamento AGC-MMT foram revestidas de acordo com a mesma formulação incluindo montmorilonita (7,5%) e submetidas a ultrassom (5 min).

O revestimento foi realizado por imersão das amêndoas nas respectivas dispersões por 30 segundos e então retiradas e deixadas a secar por 72 horas. Após este período as amêndoas referentes a todos os tratamentos foram acondicionadas em sacos de polietileno de baixa densidade e armazenadas a temperatura ambiente para avaliação a cada 30 dias pelo período de 180 dias.

A avaliação de estabilidade, realizada mensalmente durante 6 meses, foi baseada nos seguintes testes: absorção de umidade, atividade de água, índice de acidez e índice de peróxidos.

3.4.1 - Atividade de água

A atividade de água foi obtida pela medida direta das amostras trituradas e em triplicata realizada em aparelho digital AQUALAB-Decagon, modelo CX-2.

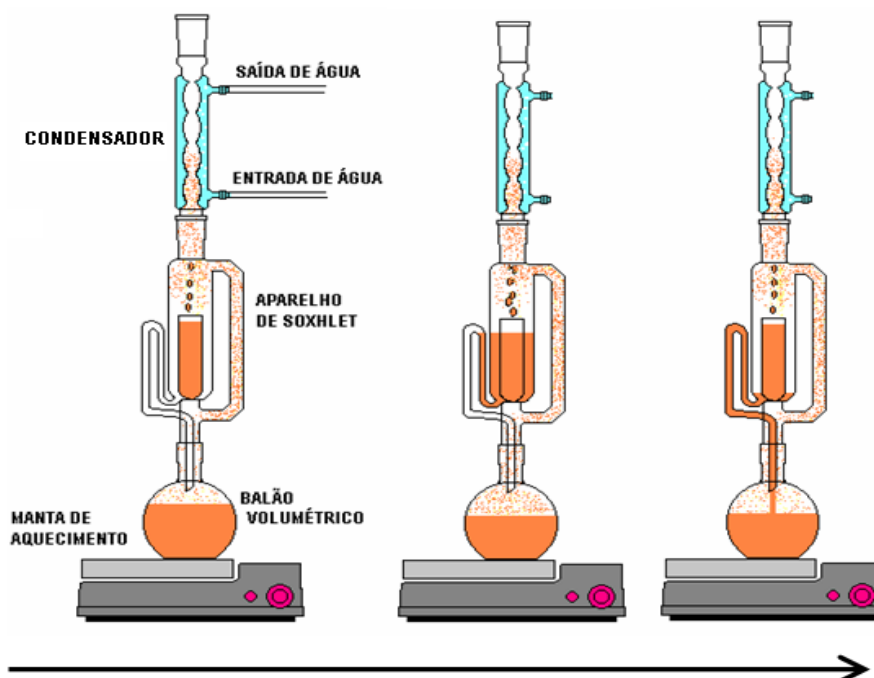
3.4.2 - Umidade

A umidade das amostras de amêndoas de castanhas de caju, previamente trituradas foi determinada como no item 3.3.3.

3.4.3 – Extrações dos óleos das amêndoas de caju

As amêndoas foram previamente secas, trituradas e preparadas em embalagens fechadas de papel de filtro. O aparato experimental do tipo Soxhlet foi utilizado para extração dos óleos de amêndoas de caju utilizando como solvente o hexano.

Figura 11: Aparato experimental do tipo Soxhlet



3.4.4 - Determinação do índice de peróxidos dos óleos das amêndoas de caju

A determinação do índice de peróxidos foi realizada segundo metodologia oficial da AOCS Cd 8-53 (AOCS, 1990). As amostras foram pesadas em triplicata e dissolvidas em solução de ácido acético e clorofórmio (3:1) com constante agitação. Uma solução saturada de iodeto de potássio foi adicionada por 1 minuto (repouso sobre abrigo da luz) e só então, acrescidos de água destilada para cessar a reação. A titulação foi realizada com tiosulfato de sódio 0,1 ou 0,01N com constante agitação até a coloração amarela quase desaparecer.

Solução de amido indicadora foi adicionada, surgindo uma coloração azul e assim a titulação foi continuada até o desaparecimento da coloração azul.

Cálculos:

$$\text{Índice de peróxidos em Meq por } 1000g \text{ de amostra} = \frac{(A - B) \times N \times f \times 1000}{P} \quad (9)$$

Onde:

A = nº de mL da solução de tiosulfato de sódio 0,1 (ou 0,01 N) gasto na titulação da amostra

B = nº de mL da solução de tiosulfato de sódio 0,1 (ou 0,01 N) gasto na titulação do branco

N= normalidade da solução de tiosulfato de sódio

F = fator da solução de tiosulfato de sódio.

P = nº de g da amostra

3.4.5 – Determinação da acidez dos óleos das amêndoas de caju

A determinação de acidez dos óleos das amêndoas de caju foi realizada seguindo a metodologia oficial da AOCS, método Ca 5a-40, (AOCS, 1987). As amostras foram homogeneizadas com álcool etílico neutralizado, o indicador utilizado foi a fenolftaleína e a titulação foi realizada com hidróxido de sódio 0,1M ou 0,01M.

Cálculos:

$$\text{acidez em ácido oléico (\%)} = \frac{v \times f \times 100 \times 0,0282}{P} \quad (10)$$

Onde:

v = nº de mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação

f = fator da solução de hidróxido de sódio

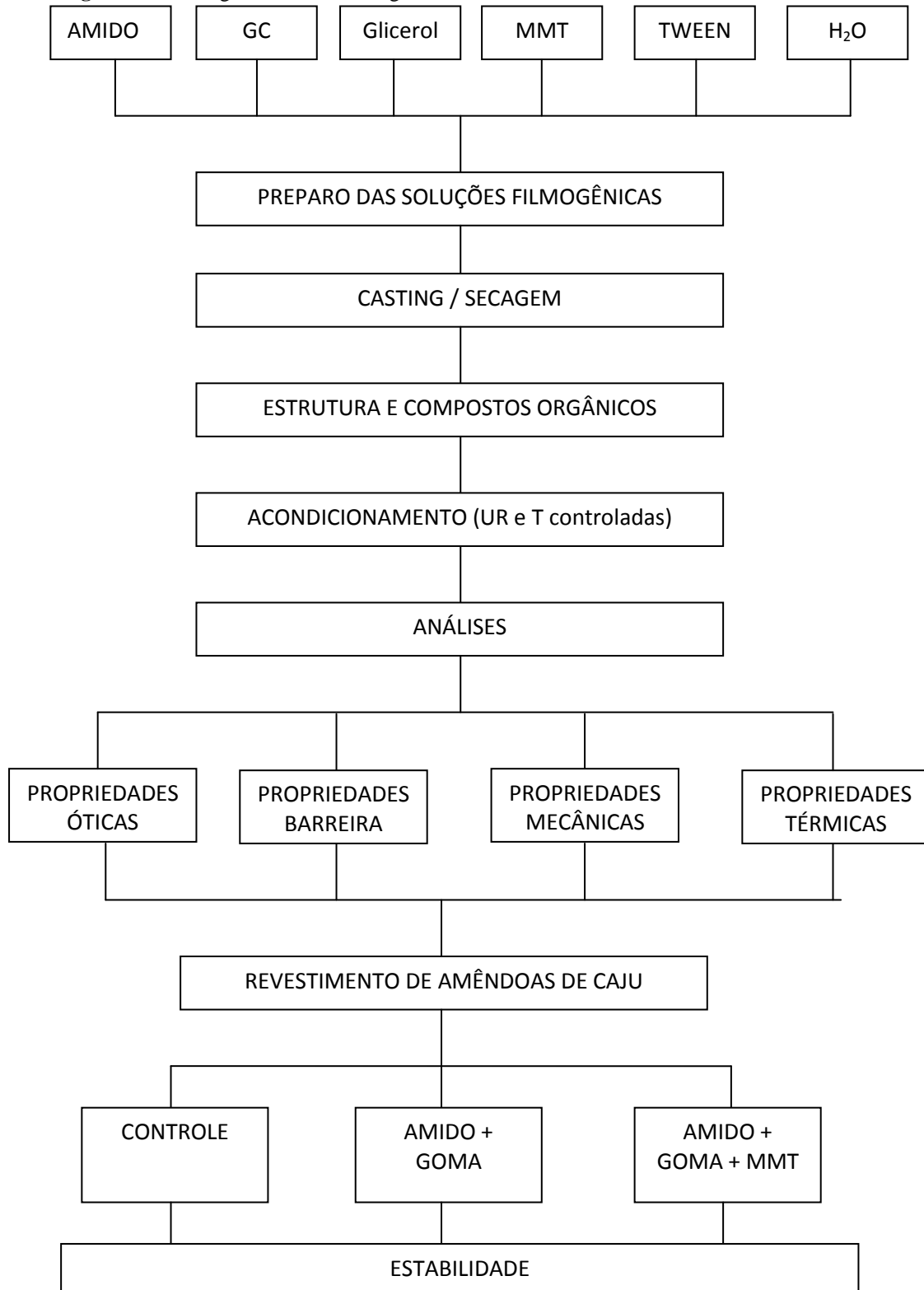
P = nº de g da amostra

3.5 – Estudo da molhabilidade das dispersões filmogênicas em superfícies de amêndoas de castanhas de caju

Amostras para medida do ângulo de contato foram acondicionadas em um ambiente com umidade relativa e temperatura em torno, respectivamente, de $50 \pm 5\%$ e $24 \pm 2^\circ\text{C}$, por no mínimo 40 horas. As gotas das soluções filmogênicas foram depositadas com auxílio de uma seringa acoplada no sistema de medida de ângulo de contato sobre a superfície das amêndoas, que para favorecer a medida do ângulo formado, foram previamente cortadas para formar uma superfície linear. As imagens foram capturadas por uma câmera Nikon no tempo 0, 30, 60, 120 e 150 segundos e o ângulo de contato na superfície da amêndoa foi calculado pelo *programa angle calculator*. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

A figura 12 apresenta o fluxograma geral da metodologia adotada neste trabalho.

Figura 12: Fluxograma da metodologia



4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Aspectos visuais

Os filmes utilizados para as análises foram previamente classificados visualmente em relação à homogeneidade das amostras (livre de partículas visíveis – não interação com a matriz), espessura uniforme e boa maleabilidade. Dentre os 11 tratamentos em estudo alguns não apresentaram essas características, proporcionando a visualização de finas partículas após a secagem. Assim, outros lotes desses tratamentos foram feitos, mas realmente os tratamentos que apresentavam maior percentual da argila (MMT) mantiveram essas características. Áreas que apresentaram rupturas, zonas quebradiças e espessura desuniforme foram descartadas.

4.2 - Espessura

Todos os filmes produzidos e espalhados pela técnica de “casting” com barra de inox com distância de 0,8mm mantiveram o teor de sólidos. As espessuras das amostras foram medidas em 10 pontos diferentes e não apresentaram diferenças apresentando uma média de $0,071 \pm 0,01 \mu\text{m}$.

4.3 – Umidade

Tabela 3: Variação da umidade nos diferentes tratamentos dos filmes de amido e goma de cajueiro

TRATAMENTO	MMT (%)	TEMPO DE ULTRASOM (min)	UMIDADE (%) (antes do acondicionamento)	UMIDADE (%) (depois do acondicionamento)
01	2,18%	00:44	12,51	12,78
02	12,82%	00:44	11,49	11,91
03	2,18%	04:16	12,25	12,78
04	12,82%	04:16	10,35	11,65
05	0,00%	02:30	13,27	14,00
06	15,00%	02:30	10,56	11,40
07	7,50%	00:00	13,56	12,41
08	7,50%	05:00	12,60	11,66
09	7,50%	02:30	12,55	11,49
10	7,50%	02:30	12,91	12,00
11	7,50%	02:30	14,33	13,49

A umidade dos filmes foi medida antes e após o acondicionamento ($50 \pm 5\%$ e $24 \pm 2\%$, por no mínimo 40 horas), os resultados (tabela 3) mostraram que houve uma diferença

inferior a 1,3% na variação de umidade antes e após o acondicionamento das amostras para posterior análise, o que sugere que essa variação não seja significativa para alterar as propriedades dos filmes.

4.4 – Opacidade

A opacidade de um material está relacionada à transmissão de luz visível – quanto mais opaco um material, menor a transmissão de luz, portanto menor sua transparência. Para a elaboração de filmes ou revestimentos que visam utilização como embalagens ou ainda como coberturas para alimentos, uma maior transparência tende a ser melhor quando se deseja manter as características originais do produto, como a cor, por exemplo. A adição de MMT na solução filmogênica modificou a transparência dos filmes.

Tabela 4: Resultados de opacidade dos filmes poliméricos para os tratamentos

Tratamento	MMT (%)	Tempo de ultrassom (min)	OP (A.nm)
1	2,18	00:44	176,776
2	12,82	00:44	220,212
3	2,18	04:16	109,669
4	12,82	04:16	206,866
5	0,00	02:30	85,088
6	15,00	02:30	254,303
7	7,50	00:00	180,200
8	7,50	05:00	156,357
9	7,50	02:30	157,591
10	7,50	02:30	169,021
11	7,50	02:30	173,744

Os resultados, apresentados na Tabela 4, mostraram que houve uma variação na opacidade na faixa de 85 até 254 A.nm. Nos filmes com menores concentrações de argila MMT observou-se uma redução na opacidade em função do tempo de ultrassom, o que pode ser atribuído a uma melhor dispersão da argila permitindo melhor transmissão de luz. Nos filmes com maiores concentrações de argila MMT ocorreu um aumento na opacidade, o que é atribuído a uma má dispersão da argila e formação de aglomerados que foram observados até visualmente.

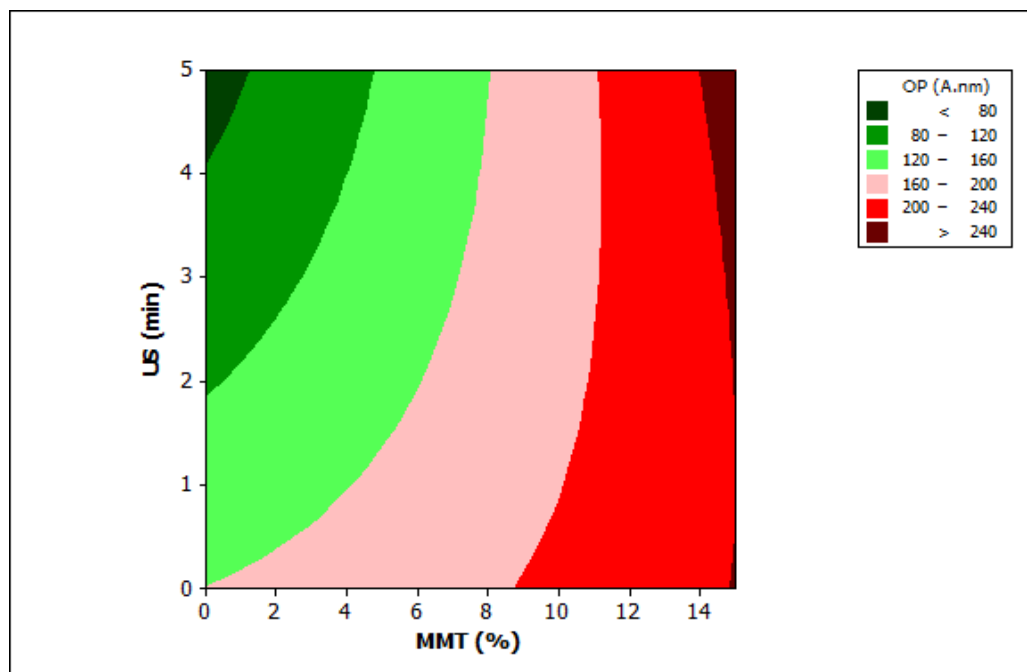
Luecha *et al.* (2010) elaboraram filmes a base de zeína acrescidos de glicerol, polietileno glicol (PEG) e Nanomer® 1.34TCN (argila modificada), nas proporções de 0, 1, 3, 5 e 10% em relação à zeína e não verificaram mudança de translucência dos filmes elaborados, com e sem argila nessas concentrações. No entanto, a metodologia aplicada por esses autores, foi qualitativa, pois utilizou somente imagens fotográficas, sendo tais observações passíveis de erro.

Para demonstrar a significância estatística das variáveis e suas interações em relação à opacidade dos filmes foi realizada a análise de variância (ANOVA). Com a análise estatística do planejamento completo foi possível obter o coeficiente de regressão em A. nm onde:

$$OP = 166,80 + 47,49MMT - 14,27US + 3,804MMT^2 + 3,095US^2 + 13,44MMT.US \quad (11)$$

Os resultados mostraram que F (11,36), R2 (91,91%) e $p < 0,01$, validaram o modelo. Dessa forma, foi construído o gráfico de superfície de resposta (Figura 13), onde pode se observar que a concentração de MMT aumenta a opacidade dos filmes alcançando valores maiores de 240 A. nm.

Figura 13: Superfície de resposta da opacidade dos filmes de amido, goma de cajueiro e MMT



US = ultrassom

4.5 – Colorimetria

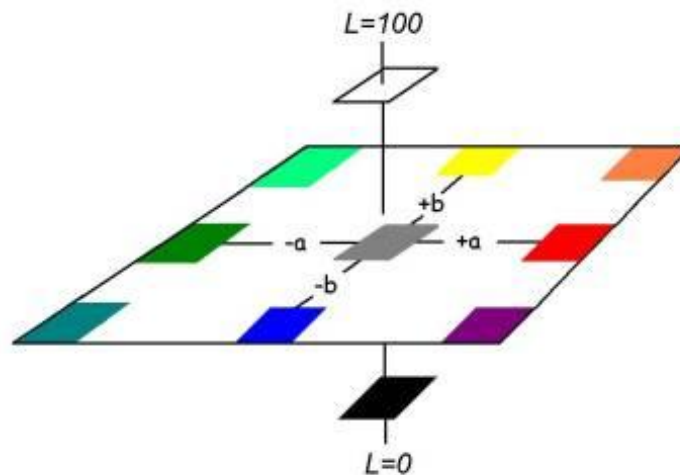
A escolha dos tratamentos para análise da cor levou em consideração as variáveis do delineamento (MMT e US) como mostra a Tabela 5:

Os resultados de colorimetria foram analisados segundo o sistema CIELab, sendo as coordenadas a^* que varia do vermelho (+) ao verde (-), b^* que varia do amarelo (+) ao azul (-) e L corresponde a luminosidade que varia de 0 (preto) a 100 (branco). As medidas foram realizadas utilizando uma base branca como padrão de comparação e os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 5: Tratamentos para análise de cor dos filmes poliméricos à base de amido, goma de cajueiro e MMT

TRATAMENTO	MMT (%)	TEMPO DE ULTRASOM
05	0,00%	02:30
06	15,00%	02:30
07	7,50%	00:00
08	7,50%	05:00
09	7,50%	02:30

Figura 14: Representação das cores no sistema CIELab(L^* , a^* e b^*)



Os valores de ΔL , Δa e Δb (Tabela 6) mostram que com o aumento na concentração da argila MMT a amostra tende a obscurecer (preto). Comparando os tempos de ultrassom para filmes com as mesmas concentrações de MMT (7,5%) os resultados mostram que os filmes também tendem a obscurecer com o aumento do tempo o que pode ser atribuído a uma má dispersão e formação de aglomerados de MMT.

Tabela 6: Resultados de colorimetria dos filmes de amido, goma de cajueiro e MMT

TRATAMENTO	ΔL	Δa	Δb
05	-4.41	0.44	6.67
06	-9.99	0.53	8.61
07	-7.51	0.44	8.61
08	-9.93	0.50	9.76
09	-8.81	0.54	7.91

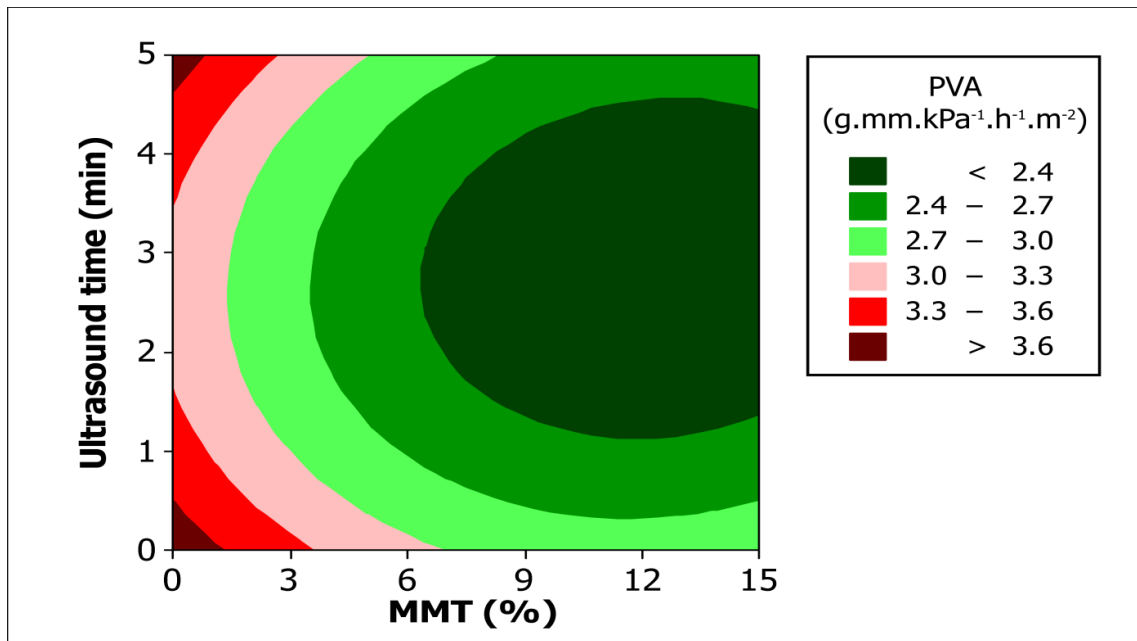
4.6 - Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor d'água é um importante fator que interfere na qualidade e vida de prateleira dos alimentos embalados ou revestidos com materiais biodegradáveis, pois a entrada do vapor d'água através da embalagem pode provocar danos na qualidade e conservação, permitindo o desenvolvimento de microrganismos nocivos ou provocando alterações de aparência e peso do material embalado.

Para demonstrar a significância estatística das variáveis e suas interações em relação à permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi realizada a análise de variância (ANOVA). Com a análise estatística do planejamento completo foi possível obter o coeficiente de regressão para PVA em $\text{g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ em função do MMT e tempo de ultrassom. Os resultados mostraram que $F(14,92)$, $R^2(93,72\%)$ e $p < 0,01$, validaram o modelo. Dessa forma, foi construído o gráfico de superfície de resposta permitindo a visualização do comportamento da permeabilidade ao vapor de água em função da concentração de MMT e tempo de ultrassom.

$$PVA = 2,31 - 0,362MMT - 0,0728US + 0,201MMT^2 + 0,274US^2 - 0,0376MMT.US \quad (12)$$

Figura 15: Superfície de resposta para permeabilidade a vapor de filmes de amido, goma de cajueiro e MMT



Os resultados mostraram que a permeabilidade a vapor de água dos filmes avaliados variou de 3,40 a 2,21 g.mm.kPa⁻¹.h⁻¹.m⁻² para os tratamentos 05 que não contém MMT e 06 que contém 15% de MMT, respectivamente. Concentrações de argila MMT na faixa de 12% (w/w) foram as melhores para diminuir a PVA dos filmes analisados. O melhor tempo de ultrassom para reduzir a permeabilidade ao vapor de água está em valores intermediários (na faixa de 2 a 3 min). Maiores tempos contribuem para formação de aglomerados de MMT o que prejudica na melhora da permeabilidade.

Park *et al.* (2003) e Chen; Evans (2005) relatam a redução da permeabilidade ao vapor de água em filmes compostos de amido-nanoargila quando comparados a filmes de amido e associam este efeito a uma redução do coeficiente de difusão efetivo, devido à presença da argila.

Pavlidou; Pappaspyrides (2008) verificaram que o acréscimo de argilas na elaboração de filmes promove melhorias nas propriedades de barreiras, as quais podem ser explicadas pelo conceito do caminho tortuoso. Assim, quando nanopartículas impermeáveis são incorporadas em um polímero outras partículas ou substâncias são forçadas a percorrer um caminho tortuoso e, portanto, mais longo, por isso, há redução da difusão de líquido e gases.

Luecha *et al.* (2010) elaboraram filmes de zeína adicionados de polietileno glicol e glicerol pelo método *casting* sob agitação em combinação com ultrassom. Conseqüentemente, verificaram uma diminuição da PVA em relação ao controle (0% de argila) até o nível de acréscimo de 3% de argila modificada (Nanomer® I.34 TCN) de $11,58 \pm 1,59$ para $4,56 \pm 1,02$ g.mm/dias $m^2.kPa$, respectivamente. Esses autores afirmam que não só o tipo de estrutura formada (intercalada, esfoliada ou tactóide) contribui para a redução da difusão do vapor de água, mas grandemente a orientação relativa da argila na matriz, as quais deverão se rearranjar perpendicularmente em direção ao sentido da difusão do vapor de água. Qualquer desvio desses arranjos poderá resultar em inferior propriedade de barreira.

4.7 - Ensaios mecânicos

A Tabela 7 apresenta os resultados de tensão de ruptura, alongação e módulo elástico dos filmes elaborados, tais resultados são a média de 5 ensaios. Os testes mecânicos foram conduzidos após armazenamento em umidade relativa de $50 \pm 5\%$ e $24 \pm 2^\circ C$, por no mínimo 40 horas.

Tabela 7: Resultados dos ensaios mecânicos de filmes de amido, goma de cajueiro e MMT

Tratamento	MMT (%)	Tempo de ultrassom (min)	RT (MPa)	ER (%)	ME (MPa)
1	2,18	00:44	3,73	5,79	281,97
2	12,82	00:44	3,39	2,49	363,59
3	2,18	04:16	3,74	6,49	311,87
4	12,82	04:16	4,32	3,34	384,52
5	0,00	02:30	3,54	7,35	319,83
6	15,00	02:30	4,02	0,68	347,62
7	7,50	00:00	3,97	5,21	417,55
8	7,50	05:00	5,13	6,15	521,34
9	7,50	02:30	4,54	5,63	463,79
10	7,50	02:30	4,47	5,03	457,16
11	7,50	02:30	4,79	5,59	495,68

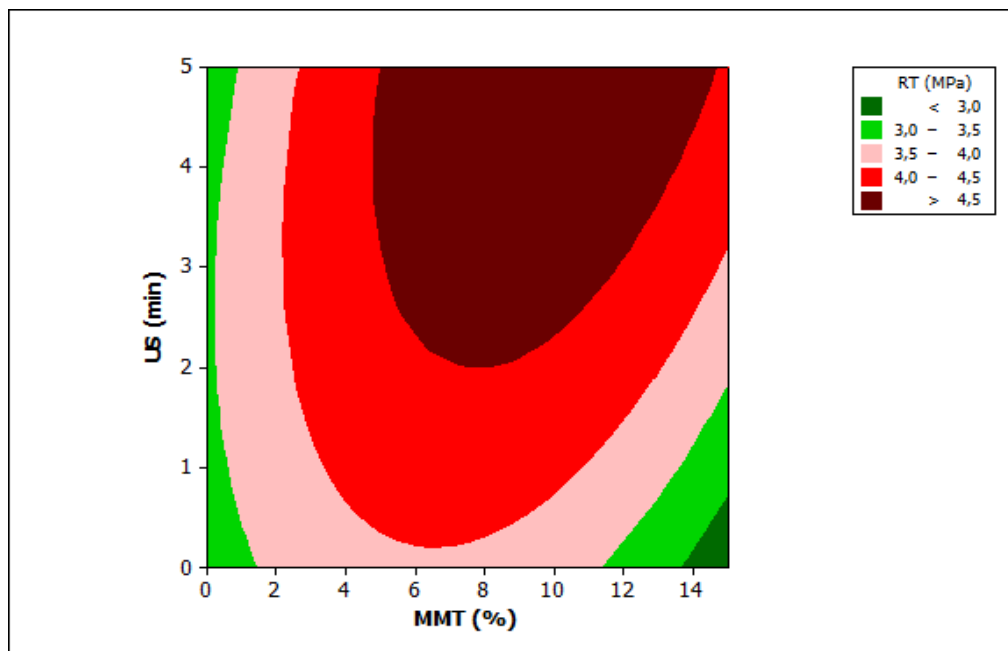
Para demonstrar a significância estatística das variáveis e suas interações em relação às propriedades mecânicas foi realizada a análise de variância (ANOVA). Os

coeficientes de regressão estão apresentados na Tabela 7, e para uma melhor interpretação dos resultados, gráficos de superfície de resposta foram feitos.

Tabela 8: Coeficientes de regressão para ensaios mecânicos

Termo	RT	ER	ME
Constante	4,60	5,42	472,2
MMT	0,115	-1,98	24,20
US	0,323	0,360	24,70
MMT ²	-0,503	-0,781	-85,77
US ²	-0,117	0,0517	-17,91
MMT*US	0,230	0,0375	-2,242
R ² (%)	86,13	95,93	80,60
F	6,21	23,58	4,15
p	0,03	<0,01	0,07

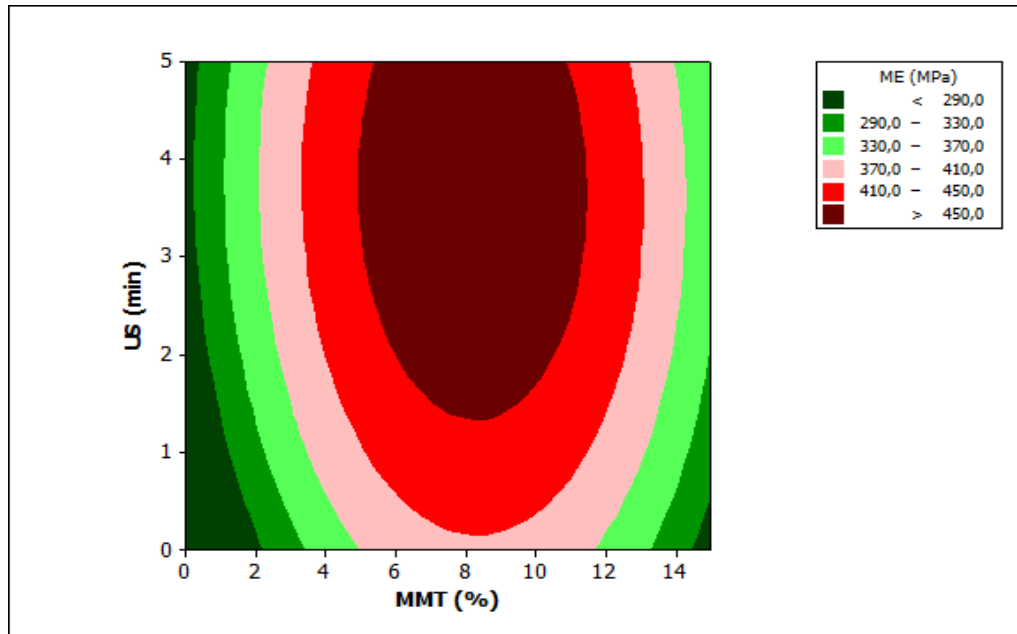
Figura16: Superfície de resposta da resistência à tração de filmes de amido, goma de cajueiro e MMT



A Figura 16 representa o gráfico de superfície de resposta para a resistência à tração que apresenta valores máximos em uma faixa intermediária de concentração de MMT. Esse melhor resultado na faixa intermediária corrobora com os resultados de opacidade e luminosidade, mostrando há formação de aglomerados em concentrações acima de 7,5% de

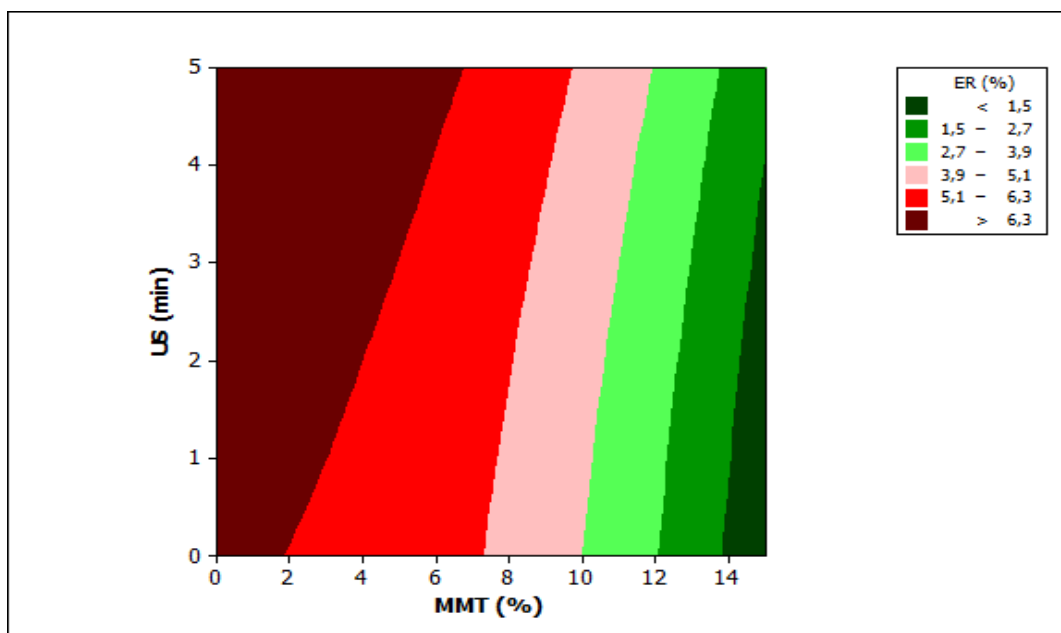
MMT. Esses aglomerados geram pontos de tensão que tornam o material mais frágil e quebradiço. Com o aumento do tempo de ultrassom a resistência à tração tendeu a aumentar.

Figura17: Superfície de resposta do módulo elástico de filmes de amido, goma de cajueiro e MMT



A Figura 17 mostra o gráfico de superfície de resposta para o módulo elástico que também apresentou valores máximos em uma faixa intermediária de concentração de MMT e com o aumento do tempo de ultrassom os valores do módulo elástico tenderam a aumentar.

Figura 18 : Superfície de resposta da elongação de filmes de amido, goma de cajueiro e MMT



A elongação dos filmes de amido, goma de cajueiro e MMT estão representadas na figura 18 onde o incremento de MMT diminui a elongação, tornando os filmes mais rígidos, e por isso ficam menos elásticos. O tempo de ultrassom praticamente não modifica a elongação dos filmes.

As propriedades mecânicas dos filmes compreendem a resposta às influências mecânicas externas, mostrando que os filmes apesar de apresentar melhores resultados em uma faixa intermediária de MMT possuem uma baixa resistência mecânica quando comparado a outros materiais.

A incorporação de nanoargilas a filmes de amido tem sido proposta na literatura como uma alternativa de melhoria das propriedades mecânicas e de barreira desses filmes (KAMPEERAPPUN *et al.*, 2007; HUANG *et al.*, 2004; PARK *et al.*, 2003; WILHELM *et al.*, 2003; PARK *et al.*, 2002).

Cyras *et al.* (2008), trabalhando com nanocompósitos de amido contendo 2, 3 e 5% de montmorillonita Sódica, observaram aumento na tensão na ruptura dos filmes a partir de 5%. As amostras analisadas por Cyras *et al.* (2008) com 2% de nanoargila não apresentaram diferenças significativas nos parâmetros mecânicos (tensão na ruptura, Módulo de Young e alongamento na ruptura) quando comparadas com as amostras de amido plastificado.

Muller; Laurindo; Yamashita (2011) elaboraram filmes com amido e avaliaram a incorporação de nanoargilas. Eles observaram que a adição de nanoargila aumenta a tensão e o módulo Yong e diminui a elongação. Afirmaram que este efeito está de acordo com a literatura (DEAN *et al.*, 2007; ARDAKANI *et al.*, 2010; KAMPEERAPPUM *et al.*, 2010).

4.8 – Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

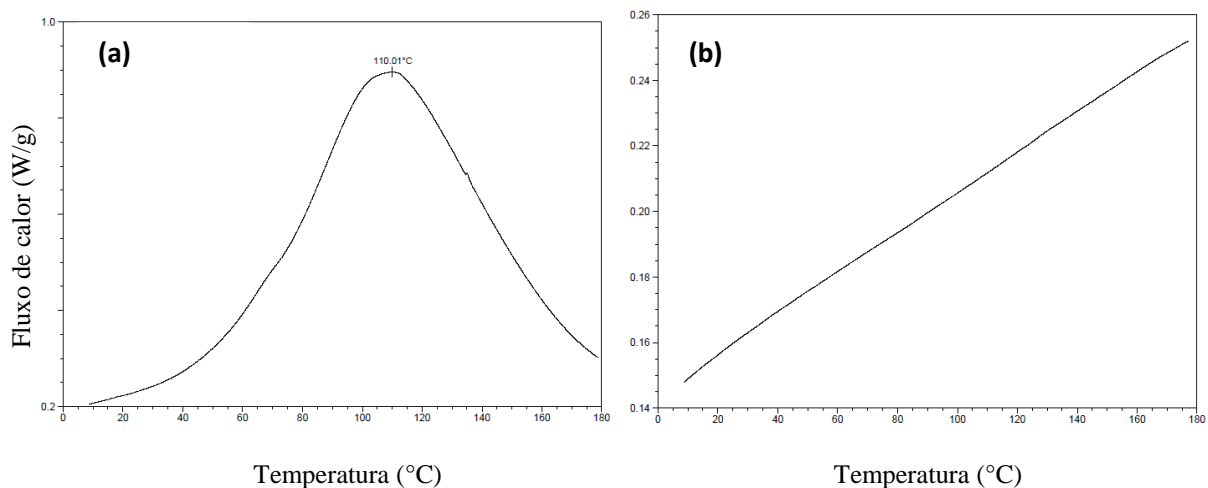
Na Figura 19 são apresentados os resultados de DSC relativos à goma de cajueiro. O primeiro ciclo térmico (Figura 19a) apresenta um evento endotérmico em torno de 110°C. Este evento endotérmico pode ser relacionado a uma superposição de vários eventos como fusão e vaporização da água e temperatura de fusão da fase cristalina da goma de cajueiro. No segundo ciclo térmico (Figura 19b) observa-se que a goma de cajueiro não teve o tempo suficiente para poder cristalizar e se comporta como um material totalmente amorfo. A temperatura de transição vítrea (T_g) que é uma transição de segunda ordem não foi possível

ser determinada devido a não visualização nítida de uma mudança na linha base. (Figura 19b).

O efeito da transição vítrea na mobilidade molecular é significativa e esta mobilidade é um dos principais fatores que afeta, a mudança na velocidade de deterioração e vida de prateleira dos alimentos. Mothé (2009) realizou estudo com goma de cajueiro, onde a curva de DSC de goma de cajueiro apresentou evidências de T_g próxima a 80°C , entretanto, considerou esta transição leve e provavelmente tenha ocorrido devido à natureza heterogênea da fase amorfa.

Freitas; Mothé (2012) estudaram o comportamento térmico da goma de cajueiro por TG/ DTG/ DSC acoplado a FTIR e mostraram que os termogramas de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) apresentaram quatro eventos endotérmicos, em torno de 95°C referente ao processo de gelificação dos polissacarídeos e nas temperaturas de 255°C , 320°C e 345°C , referentes aos processos de decomposição. Um estudo anterior, realizado por Freitas; Mothé; Mourão (2010) mostrou através das curvas de DSC obtidas que a goma de cajueiro apresentou uma temperatura de pico em torno de 110°C .

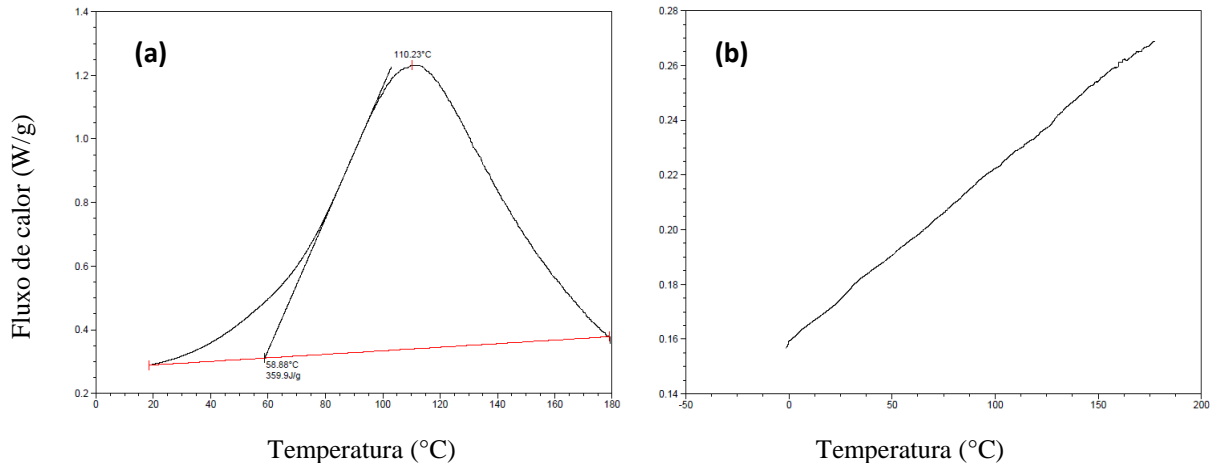
Figura 19: Curva de DSC para amostra de goma de cajueiro a $10^\circ\text{C}/\text{min}$



Na Figura 20 são apresentados os resultados de DSC relativos à fécula de mandioca. O primeiro ciclo térmico apresenta (Fig. 20a) um evento endotérmico em torno de 111°C , este evento poder ser relacionado a uma superposição de eventos térmicos como vaporização da água e fusão da fase cristalina do amido. No segundo ciclo térmico

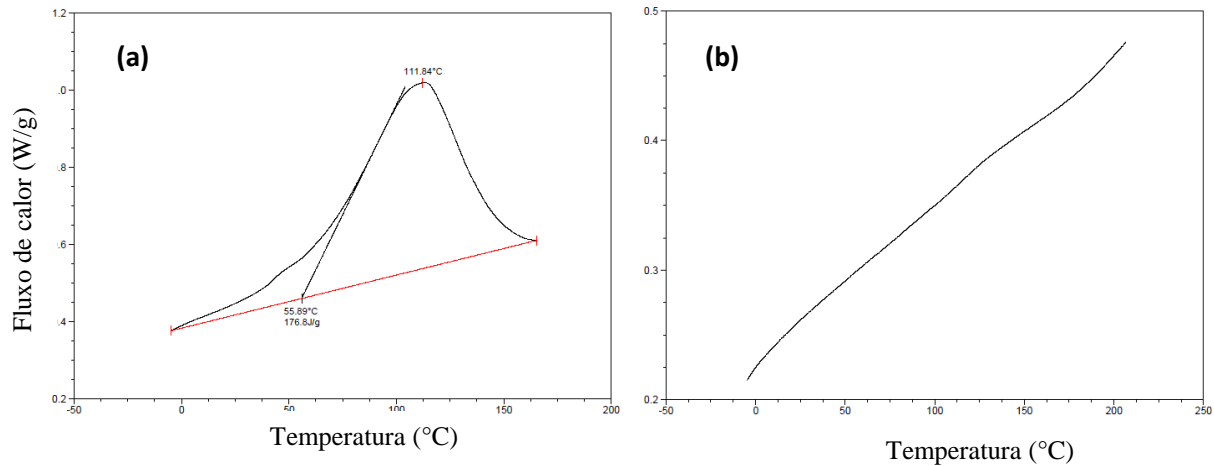
observamos que a fécula de mandioca apresenta goma uma pequena mudança na linha base em torno de 30°C o que pode ser relacionado a temperatura de transição vítrea (T_g) do amido.

Figura 20: Curva de DSC para amostra de amido a 10°C/min



Bicudo (2008) analisando amido nativo de mandioca encontrou pico endotérmico em 100°C e atribui esse valor a umidade de 11% do amido. Perdomo *et al.* (2009) quando analisou amido de mandioca com diferentes teores de umidade em DSC observou que o alto teor de umidade resulta na diminuição da T_g . Deste modo, a água atua como plastificante baixando a temperatura de transição vítrea, pois seu baixo peso molecular leva a um grande aumento na mobilidade devido ao aumento no volume livre e diminuição local. Quanto mais água estiver presente, maior a mobilidade dos solutos e mais difícil para eles se transformarem em estado vítreo.

Na Figura 21 são apresentados os resultados de DSC relativos ao filme polimérico à base de fécula de mandioca e goma de cajueiro. No primeiro ciclo térmico (Fig. 21a) observamos um evento endotérmico em torno de 111°C, este evento poder ser relacionado a uma superposição de eventos térmicos como vaporização da água e fusão da fase cristalina do amido e da goma de cajueiro. A temperatura de transição vítrea (T_g) do filme polimérico não foi possível ser determinada devido a não visualização de uma mudança na linha base (ver Fig. 21b).

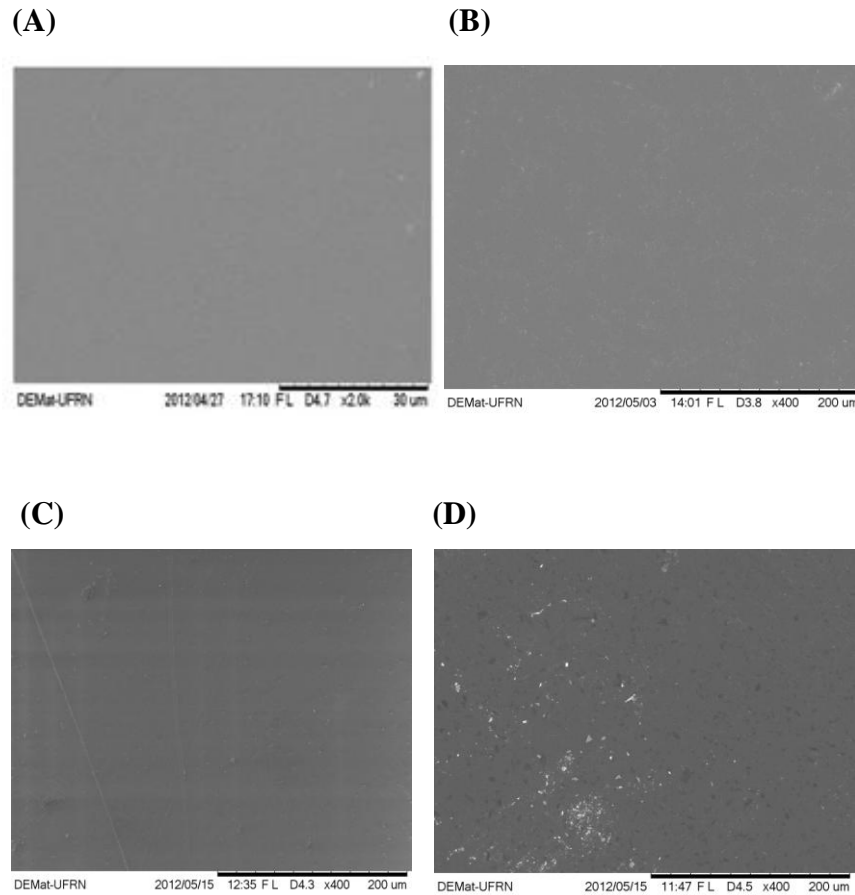
Figura 21: Curva de DSC para amostra de filmes de amido e goma de cajueiro a 10°C/min

4.9 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Tabela 9: tratamentos escolhidos para análise de MEV

CÓDIGO	TRATAMENTO	MMT (%)	TEMPO DE ULTRASOM
A	05	0,00%	02:30
B	06	15,00%	02:30
D	07	7,50%	00:00
C	08	7,50%	05:00

É possível verificar através da Figura 22 (C e D) que o incremento de ultrassom torna os filmes melhora a dispersão da argila MMT, porém ocorre a formação de aglomerados em algumas regiões. A microscopia eletrônica de varredura permitiu uma visualização geral da estrutura do filme, mas não permitiu uma análise das nanoestruturas. Filmes com maior teor de MMT também apresentou diferenças nas micrografias, pode-se observar formação de aglomerados na superfície como visto na Figura 24 (A e B).

Figura 22: Micrografias dos filmes de amido, goma de cajueiro e MMT

Wilhelm *et al.* (2003), trabalhando com filmes amido-nanoargila, observaram através de MEV com aumento de 2000 vezes, que as estruturas nanométricas estavam orientadas em uma mesma direção e homogeneamente dispersas na matriz.

4.10 – Medidas do ângulo de contato

A medida do ângulo de contato foi realizada nos 11 tratamentos do delineamento, e foi calculado como a média de 10 medidas. Na Tabela 10 pode-se observar que o incremento de MMT aumenta o ângulo de contato. Dessa forma, 2 tratamentos foram escolhidos para realizar o estudo da hidrofobicidade dos filmes: o tratamento 5 composto de amido e goma de cajueiro e o tratamento 10 composto de amido, goma de cajueiro e MMT (7,5%).

Tabela 10: Ângulo de contato dos filmes de amido de goma de cajueiro

TRATAMENTO	MMT (%)	TEMPO DE ULTRASOM	Ângulo de contato (°) (t = 3 seg)
01	2,18%	00:44	52,04
02	12,82%	00:44	55,76
03	2,18%	04:16	52,57
04	12,82%	04:16	56,36
05	0,00%	02:30	50,70
06	15,00%	02:30	57,28
07	7,50%	00:00	53,06
08	7,50%	05:00	53,94
09	7,50%	02:30	53,87
10	7,50%	02:30	53,64
11	7,50%	02:30	53,39

4.10.1 – Estudo da hidrofiliçidade

Os filmes testados são muito hidrofílicos, sendo a gota depositada sobre os filmes rapidamente absorvida (mais ou menos 1 minuto). As figuras 23 e 24 mostram que apesar do ângulo inicial formado pela gota sobre o filme seja maior no filme contendo MMT, este filme absorve mais rapidamente a gota de água. Isso pode ser explicado pelo caráter hidrofílico da montmorilonita.

A montmorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico (PAIVA *et al.*, 2006; SANTOS, 1989). As placas desse argilomineral apresentam perfil irregular, são muito finas, possuem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com água. Quando as lamelas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras (SILVA e FERREIRA, 2008).

A maioria dos filossilicatos possuem hidroxilas e as peculiaridades estruturais associadas a esse grupo são de enorme importância para a determinação de suas propriedades, por exemplo, resultam ligações de hidrogênio fortes com a água.

Figura 23: Ensaio de hidrofiliicidade tratamento 5

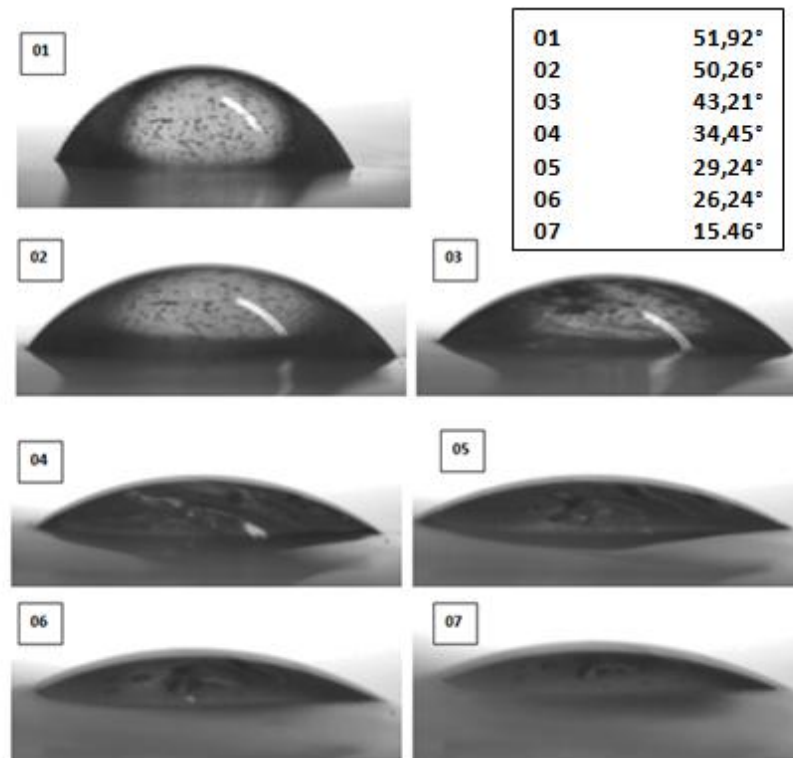
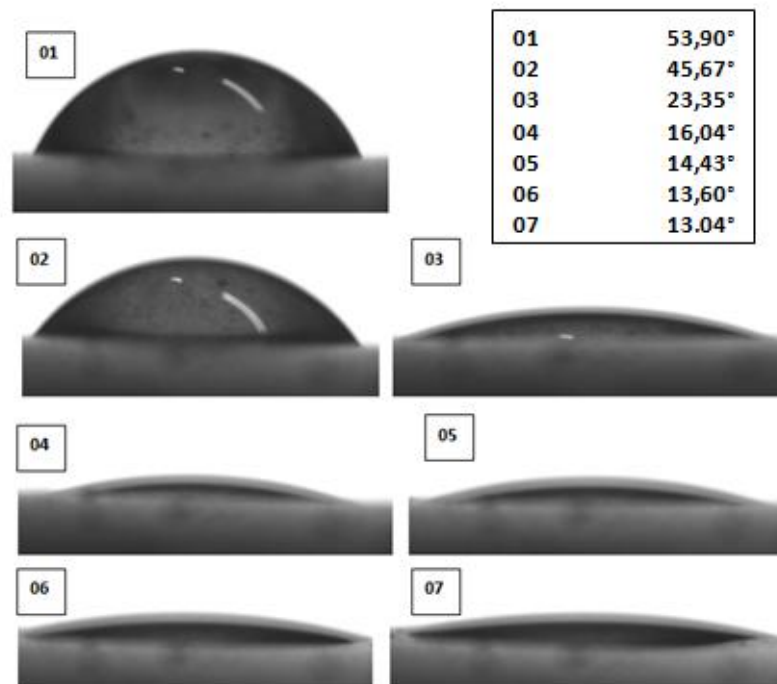


Figura 24: Ensaio de hidrofiliicidade tratamento 10



4.11 - Efeito dos revestimentos sobre as amêndoas de castanhas de caju:

O revestimento apresentou uma boa aderência, conferiu mais brilho ao produto e não modificou sua coloração ao nível de comprometer a aceitação do produto, como pode ser visto pela Figura 25.

Figura 25: Amêndoas de castanhas de caju revestidas com solução filmogênica de amido e goma de cajueiro



Depois das 72 horas de secagem, as amêndoas de castanhas de caju foram acondicionada em saco de polietileno de baixa densidade (Figura 26) para avaliação da estabilidade, realizada mensalmente.

Figura 26: Amêndoas revestidas em sacos de polietileno



Os resultados de umidade, atividade de água, acidez e índice de peróxidos estão apresentados na tabela 11.

Tabela 11: Resultados das análises de estabilidade realizadas nas amêndoas de castanhas de caju

	Umidade (%)	Atividade de água	Acidez (mgKOH/g)	Índice de peróxidos (meq/kg)
Controle	3,85 ± 0,32	0,398 ± 0,00	1,02 ± 0,07	0
Controle (1 mês)	3,76 ± 0,24	0,421 ± 0,00	1,34 ± 0,13	0,8 ± 0,26
Controle (2 mês)	3,83 ± 0,27	0,426 ± 0,00	1,45 ± 0,08	1,0 ± 0,14
Controle (3 mês)	3,85 ± 0,31	0,487 ± 0,00	1,14 ± 0,24	1,2 ± 0,20
Controle (4 mês)	3,91 ± 0,28	0,490 ± 0,00	0,98 ± 0,13	0,7 ± 0,18
AG	6,01 ± 0,10	0,464 ± 0,00	0,82 ± 0,00	0
AG (1 mês)	5,80 ± 0,33	0,476 ± 0,00	0,97 ± 0,05	0,7 ± 0,32
AG (2 mês)	5,77 ± 0,24	0,485 ± 0,00	1,03 ± 0,14	0,8 ± 0,16
AG (3 mês)	5,95 ± 0,28	0,460 ± 0,00	0,96 ± 0,17	1,3 ± 0,24
AG (4 mês)	5,89 ± 0,17	0,479 ± 0,00	0,85 ± 0,06	0,8 ± 0,18
AG-MMT	5,06 ± 0,23	0,438 ± 0,00	0,78 ± 0,08	0
AG-MMT (1 mês)	4,67 ± 0,18	0,445 ± 0,00	0,90 ± 0,13	0,7 ± 0,29
AG-MMT (2 mês)	4,72 ± 0,22	0,432 ± 0,00	1,04 ± 0,14	0,6 ± 0,24
AG-MMT (3 mês)	4,70 ± 0,17	0,437 ± 0,00	0,95 ± 0,21	0,8 ± 0,18
AG-MMT (4 mês)	4,83 ± 0,25	0,453 ± 0,00	0,89 ± 0,16	0,7 ± 0,27

Os óleos vegetais são constituídos por ésteres de glicerol com 3 ácidos orgânicos chamados ácidos graxos; formando os triacilglicerídeos (TAG). O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres e indica o estado de conservação (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

O índice de peróxido é um indicador da oxidação e sua presença é indício de que há deterioração do sabor e odor, em função de sua instabilidade. Quando a sua concentração atinge certo nível, mudanças complexas ocorrem, formando composto de baixo peso molecular, oriundo de sua degradação. Durante o processo de oxidação, os valores de peróxidos alcançam determinada concentração e, posteriormente, diminuem. Sua degradação é influenciada por diversos fatores, tornando imprevisível sua retenção no óleo, ou na gordura, ou sua conversão em voláteis. Em nível industrial, o índice de peróxido é um

indicador comumente utilizado para determinar o fim da vida útil do óleo/gordura. A formação destes é precedida pela degradação química do óleo/gordura, o que indica a presença de elevada concentração de uma mistura de substância complexas e potencialmente tóxicas como aldeídos, peróxidos e compostos cíclicos (ARAÚJO, 1995).

A Figura 27 apresenta o comportamento das respostas relativas à estabilidade das amêndoas de castanhas de caju ao longo de 4 meses de estocagem.

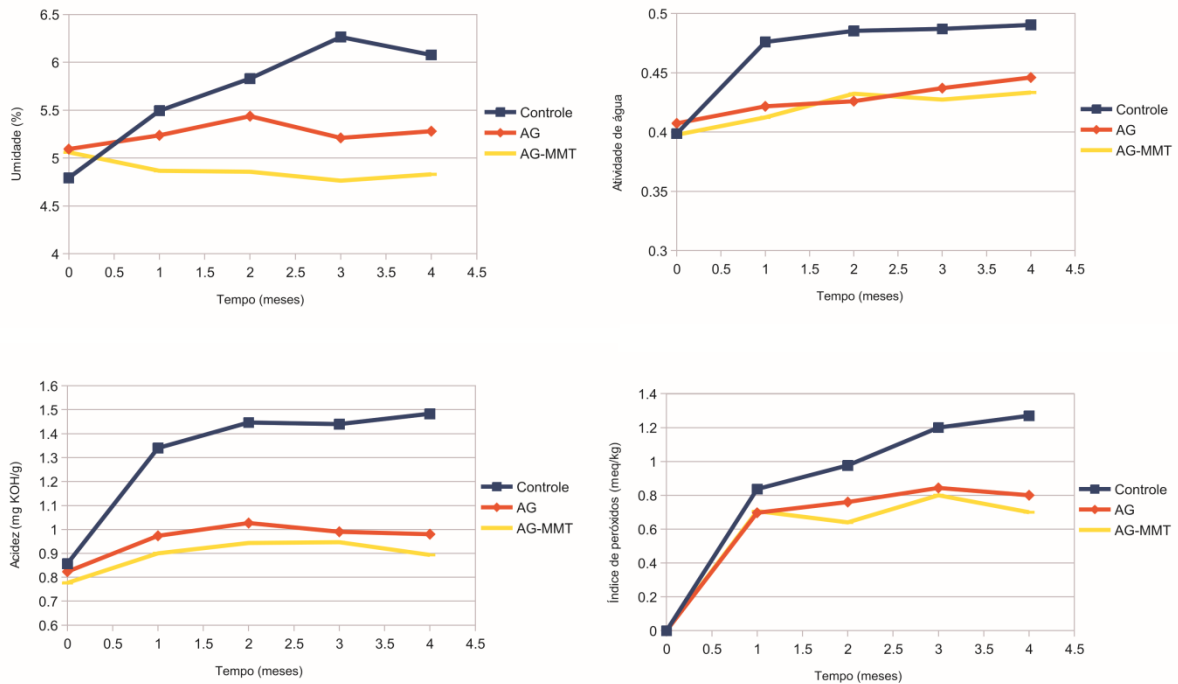
Ambos os revestimentos reduziram consideravelmente a absorção de umidade pelas amêndoas. A atividade de água das amêndoas revestidas também foi menor ao longo da estocagem. Esses dados indicam que os revestimentos, apesar de hidrofílicos (formados por polissacarídeos) apresentaram uma boa barreira ao vapor de água, evitando alterações de textura associadas à absorção de umidade, como perda de crocância. Ainda assim, deve-se destacar que a estabilidade microbiológica das amêndoas (mesmo as não revestidas) está assegurada, dentro das condições de estocagem adotadas neste trabalho, uma vez que todas mantiveram valores de atividade de água menor que 0,6, valor mínimo para crescimento microbiano. Os teores de umidade das amêndoas mostraram-se todos também dentro da faixa desejável para comercialização. Teores abaixo de 2g/100g tornariam as amêndoas muito quebráveis, ao passo que um excesso de umidade (>10g/100g) poderia ser um problema, conferindo às amêndoas uma textura elástica e comprometendo sua aceitabilidade (Cárcel *et al.*, 2012; Lima *et al.*, 2000).

O Regulamento Técnico para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal da Anvisa (Brasil, 2005) estabelece que, para óleos prensados a frio e não refinados, a acidez deve ser menor que 4,0 mg KOH/g, e o índice de peróxidos, menor que 15 mEq/1000g. Sendo assim, os óleos das amêndoas submetidas a todos os tratamentos (inclusive as não revestidas) mantiveram-se dentro dos padrões ao longo dos 4 meses de estocagem. Ainda assim, são perceptíveis as diferenças entre as amostras revestidas e as não revestidas. Os níveis de oxidação de lipídios foram reduzidos pela aplicação dos revestimentos, o que se verifica pelas menores alterações de índice de acidez e índice de peróxidos nas amêndoas revestidas, quando comparadas às não revestidas. Isso indica que os revestimentos apresentaram barreira razoável ao oxigênio, o que era esperado, uma vez que os polissacarídeos usados, sendo hidrofílicos, têm boa barreira a gases apolares como O₂.

A presença de MMT parece não ter aumentado o efeito de barreira dos revestimentos, a não ser pela redução do teor de umidade das amêndoas, que foi a única resposta aparentemente afetada pela presença da argila. Sendo assim, e considerando que a MMT não

é (ainda, pelo menos) aprovada pela ANVISA para uso em alimentos, considera-se o revestimento AG (à base de amido e goma de cajueiro) como o mais adequado.

Figura 27: Representação gráfica da estabilidade das amêndoas de caju ao longo de 4 meses de estocagem.



4.12 – Estudo da molhabilidade em amêndoas de castanhas de caju

De forma geral, pode-se afirmar que a molhabilidade é regida pela presença de grupos polares e não polares em uma superfície, podendo-se arbitrariamente estabelecer que se o líquido molha em ângulos $0^\circ < \theta < 90^\circ$ a superfície é considerada hidrofílica e hidrofóbica caso o ângulo medido esteja entre $90^\circ < \theta < 180^\circ$.

Para facilitar a medida do ângulo de contato das amêndoas de castanhas de caju, estas foram previamente cortadas de forma linear para o estudo de molhabilidade. As figuras 28 e 30 apresentam as imagens das gotas das soluções filmogênicas depositadas nas castanhas nos tempos 0, 30, 60, 90, 120 e 150 segundos. As soluções apresentam uma boa aderência a castanhas e os ângulos calculados foram todos menores que 90° o que comprova a hidrofílicidade do material em estudo.

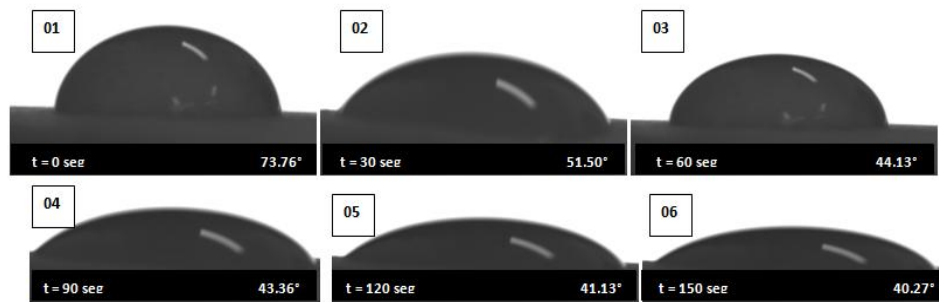
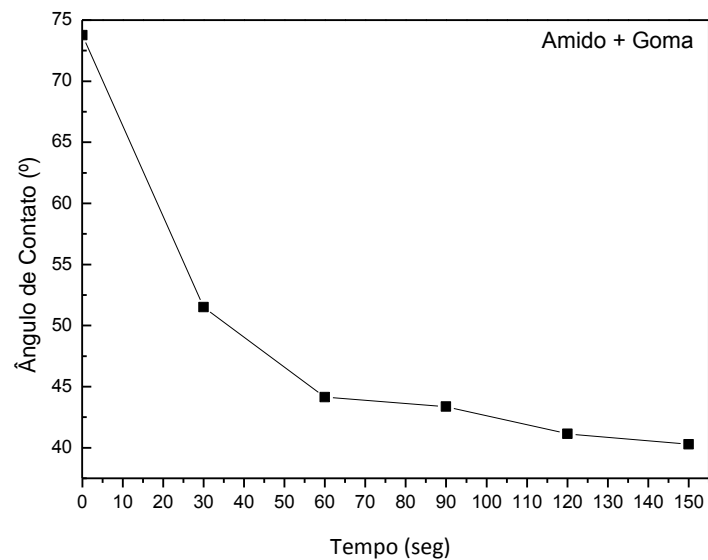
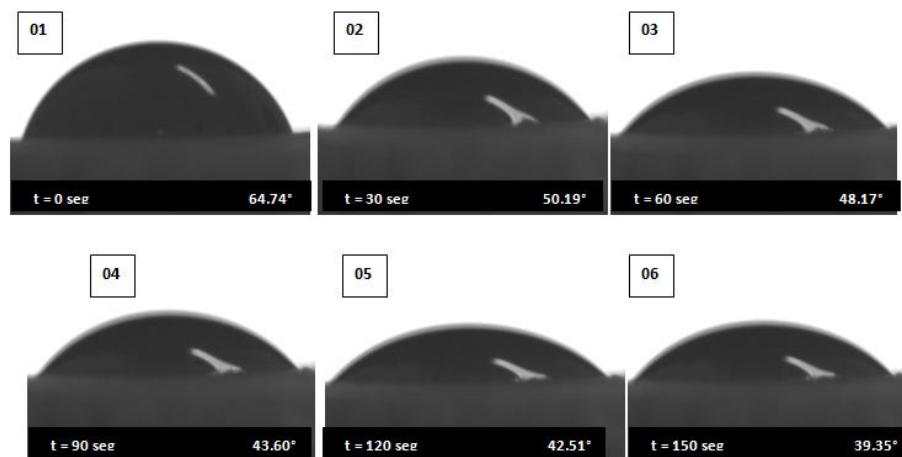
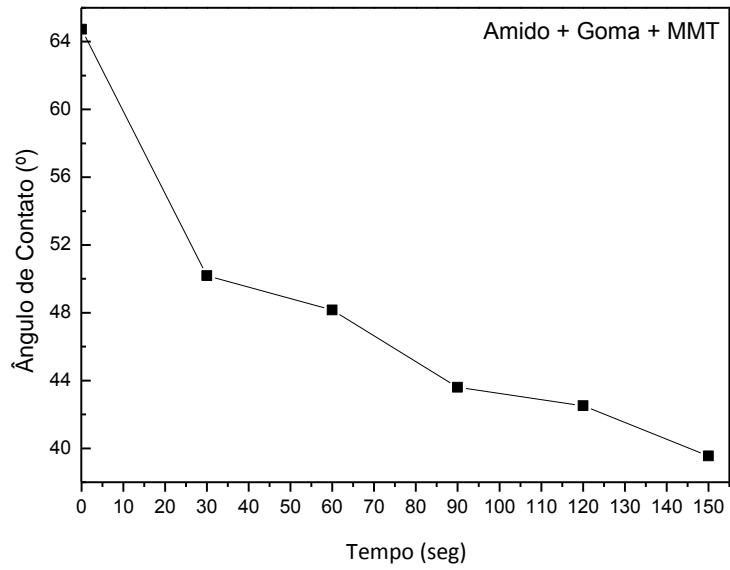
Figura 28: Molhabilidade da solução filmogênica AG em amêndoas de castanhas de caju**Figura 29:** Gráfico de ângulo de contato (°) dos filmes AG**Figura 30:** Molhabilidade da solução filmogênica AG-MMT em amêndoas de castanhas de caju

Figura 31: Gráfico de ângulo de contato (°) dos filmes AG-MMT

5 – CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível desenvolver filmes à base de amido acrescidos ou não da argila MMT, onde as concentrações de MMT e os tempos de ultrassom utilizados durante o processo de preparação dos filmes interferiram nas propriedades óticas, de barreira e mecânicas dos filmes poliméricos desenvolvidos.

O incremento de MMT nos filmes poliméricos diminui a permeabilidade ao vapor de água. As propriedades mecânicas de resistência à tração e o módulo elástico apresentam valores máximos em concentrações intermediária da argila. A elongação é diminuída com o acréscimo de MMT tornando os filmes mais frágeis.

Durante o processo de preparação dos filmes poliméricos observou que o tempo de ultrassom faz um bom efeito na dispersão da argila em concentrações mais baixas de MMT, porém em concentrações maiores favorece a formação de aglomerados, o que é também é visualizado nas micrografias obtidas por MEV.

As propriedades térmicas dos materiais através de DSC mostraram que o amido, goma de cajueiro e o filme produzido sem MMT apresentaram eventos endotérmicos em torno de 110°C, que podem estar relacionados a uma superposição de eventos, como vaporização da água ou fusão da fase cristalina dos componentes.

As análises obtidas através da técnica de ângulo de contato em função do tempo permitiram comprovar que os filmes poliméricos são altamente hidrofílicos.

Os revestimentos foram similarmente efetivos em reduzir as alterações de estabilidade das amêndoas de castanhas de caju. O revestimento à base de amido e goma de cajueiro é recomendado para aumentar a estabilidade das amêndoas, reduzindo sua absorção de água e o grau de oxidação de lipídios, podendo ser uma alternativa para aumento da vida de prateleira das amêndoas de castanhas de caju servindo como embalagem primária.

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após discussão dos resultados obtidos no presente estudo, percebe-se ainda a necessidade de aprofundar o tema estudado:

- Na incorporação de MMT nos filmes poliméricos para que forme filmes mais homogêneos;
- Estudo do efeito da goma de cajueiro em filmes poliméricos de outras matrizes;
- Na dispersão da argila MMT na elaboração de filmes biodegradáveis
- Testar a produção do material em extrusora;
- Realizar estudo de toxicidade;
- Continuar o estudo do efeito do revestimento em alimentos para direcionar uma aplicação comercial.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAME, D.; BEALL, G.W. Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/clay nanocomposites and the implications for gas diffusion. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 545-552, 2009.

ALBANEZ; N. E. F. K; **Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argilas esmectitas (bentonita), amido e sacarose**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; São Paulo, 2008.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.

ALMASI, H.; GHANBARZADEH, B.; ENTEZAMI, A.A. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. **International Journal of Biological Biological Macromolecules**, v. 46, n. 1, p. 1-5, 2010.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1987. (AOCS Official method Ca 5a-40).

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990. (AOCS Official method Cd 8-53).

ARAÚJO, J.M.A. **Química de alimentos: teoria e prática**. Viçosa: UFV. Imprensa Universitária, 335p.1995.

ASTM. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. In: **Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials**. Method D 882-00, p. 9, vol. 08.01, Philadelphia, 2000.

ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of materials. In: **Annual book of ASTM standardsPA: American society for testing and materials**. Method E 96-00, p. 771-778, Philadelphia, 2000.

ASTM. Standard Terminology Relating to Plastics. In: **Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials**. Method D- 883, p. 172-185, vol. 08.01, Philadelphia, 1999.

AYRES, E.; ORÉFICE, R. L.; Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 339-345, 2007.

AZZEZ, O. S. Production of gum frim cashew tree látex. **Electronic Journal of Practices and Technologies**, v. 7, p. 17-22, 2005.

BARBOSA, J. M. **Cajueiro: Galeria de inventores brasileiros**. Janeiro de 2003. Disponível em: <<http://www.inova.unicamp.br/inventabrasil/cajuei.htm>>. Acesso em 27/04/2012.

Bastioli, C. **Global status of the production of biobased packaging materials**. In: FOOD BIOPACK CONFERENCE. 2000, Copenhagen. *Anais*, Copenhagen: Denmark, p. 2-7, 2000.

BERTAN, L.C.; **Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco**. 2003. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BHARADWAJ, R.K.; MEHRABI, A.R.; HAMILTON, C.; TRUJILLO, C.; MURGA, M.; FAN, R.; CHAVIRA, A.; THOMPSON, A.K. Structure-property relationships in cross-linked polyester-clay nanocomposites. **Polymer**, v. 43, n. 13, p. 3699-3705, 2002.

BICUDO, S. C. W. **Caracterização de amidos nativos de diferentes fontes botânicas através de técnicas termoanalíticas e teor de amilose**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-RS.

BOOBIO, F. O; BOBBIO, P. A.; Capítulo I: Carboidratos, In: **Introdução à Química de Alimentos**, Fundação Cargil, Ed. XV, 306 p., 1985.

BOURBIGOT, S., VANDERHART, D. L., GILMAN, J. W., BELLAYER, S., STRETZ, H., PAUL, D. R.; Solid state NMR characterization and flammability of styrene-acrylonitrile copolymer montmorillonite nanocomposite. **Polymer**; v. 45; p. 7627-7638; 2004.

BULÉON, A., COLONNA, P., PLANCHOT, V. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85-112, 1998.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Embrapa Agroindústria Tropical; SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS – SEBRAE. **Castanha de Caju: iniciando um pequeno grande negócio agroindustrial** (Série Agronegócios). Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2003.

CEMPRE, 2010. **Pesquisa Clicsoft**. http://www.cempre.org.br/ciclossoft_2010.php, acessado em 16 de março de 2012.

CHAWLA, K. K. **Composite-Materials-Science and Engineering**. New York: Springer Verlag, 1987.

CHEN; B.; EVANS; J. R. G.; Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics. **Carbohydrate Polymers**; v. 61; n. 4; p. 455-463; 2005.

CHIVRAC, F.; GUEGUEN, O.; POLLET, E.; AHZI, S.; MAKRADI, A.; AVEROUS, L.; Micromechanical modeling and characterization of the effective properties in starchbased nano-biocomposites. **Acta Biomaterialia**; v. 4; p. 1707–1714; 2008.

COELHO; A. C. V.; SANTOS; P. S.; SANTOS; H. S.; Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão. **Química Nova**; v. 30, n. 5; p. 1282-1294; 2007.

CUQ, B.; AYMARD, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties. **Journal of Food Science**. Chicago, v.60, n.6, p.1369-1374, 1995.

CRIPPA, A.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. **The influence of the thermoforming process on co-extruded plastic films for sausage packaging**. In: WORLD POLYMER CONGRESS – Macro 2006, 41 st International Symposium on Macromolecules, Rio de Janeiro, 2006. Anais.

CYRAS, V.P.; MANFREDI, L.B.; TON-THAT, M-T; VÁZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v.73, p.55-63, 2008.

DAVACO, D. **Desenvolvimento e Caracterização de Biofilmes a base de gelatina, triacetina, ácido esteárico ou ácido capróico e surfactantes**. Tese (mestrado em Alimentos e Nutrição), 2006. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade estadual de Campinas, SP, p. 130, 2006.

DICKINSON, E.; ELVERSON, D.J.; MURRAY, B.S. On the film-forming and emulsion-stabilizing properties of gum arabic: dilution and flocculation aspects. **Food Hydrocolloids**, v.3, p.101–114, 1989.

ELIASSON, A. C. **Starch in food – Structure, function and applications**. New York: Boca Raton, CRC, 605p, 2004.

FAMÁ, L., ROJAS, A.M., GOYANES S., GERSCHENSON, L. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, v.38, p.631-639, 2005.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. **Polímeros biodegradáveis: Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**. *Química Nova*, v. 29, n.4, p. 811 – 816, 2006.

FREITAS, J. S.; MOTHÉ, C. G. **Estudo do comportamento térmico da goma de cajueiro por TG/DTG/DSC acoplado a FTIR**. VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, Campos do Jordão – SP – Brasil, 2012.

FREITAS, J. S.; MOTHÉ, C. G.; MOURÃO, P. A. S. **Análise térmica e cromatografia de exclusão por tamanho na caracterização da goma de cajueiro e fracionada**. VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, São Pedro – SP – Brasil, 2010.

GABOARDI, F.; **Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação de blendas de phb e pebd com e sem aditivos pró-oxidantes**; Itatiba; 2007; 117 p.; Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais); Universidade São Francisco.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: Evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v.32, p. 177-191, 1997.

GARCIA; E. E. C.; Nanocompósitos: Novas Opções em Materiais de Embalagens. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**; ISSN 0104-3781; ITAL; v. 15; n. 1; 2003.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J-L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v.57, n.1, p.190-195, 1992.

HAUGAARD, V. K. **Potential food applications of biobased materials**. An EU-concerted action project. *Starch/Stärke*, Weinheim, v. 5, n. 1, p. 189-200, 2001.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P. **Caracterização de filmes de féculas modificadas de mandioca como subsídios para aplicação em pós-colheita de hortícolas**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de São Paulo (UNESP), faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu- SP, 2002.

HERNÁNDEZ-URIBE, J.P. **Caracterización termica y reologica de almidones de maiz aislados de diferentes híbridos**. 2003. (Tesis de Licenciatura) - Universidad Autonoma del Estado de Morelos, Cuernavaca.

HUANG, M.F.; YU, J.G.; MA, X.F.; Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. **Polymer**; v. 45; n. 20, p. 7017–7023; 2004.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: *Métodos químicos e físicos para análise de alimentos*, 3. ed. São Paulo: IMESP, 2004. p. 575-577.

KAMPEERAPAPPUN, P., AHTONG, D., PENTRAKON, D., SRIKULKIT, K., Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 2, p. 155-163, 2007.

KESTER, J.J.; FENNEMA, O.R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, v.40, n.12, p.47-59, 1986.

KRISTO, E.; BILIADERIS, C. G.; ZAMPRAKA, A. Water vapour barrier and tensile properties of composite caseinate-pullulan films: biopolymer composition effects and impact of beeswax lamination. **Food Chemistry**, 101, p. 753 -764, 2007.

KROCHTA, J. M., DE MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, n. 2, p. 6074, Feb. 1997.

LIMA, J.R. Vida de prateleira de amêndoas de castanha de caju em embalagens comerciais. **Comunicado Técnico**, 76. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2002.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros**. Rio de Janeiro, e-papers, 2001.

- LUECHA, J.; SOZER, N.; KOKINI, J.F. Synthesis and properties of corn zein/montmorillonite nanocomposite films. **Journal Material Science**, v. 45, n. 3, p.3529-3537, 2010
- MALI, S., GROSSMANN, M.V.E., GARCÍA, M.A., MARTINO, M.M., ZARITZKY, N.E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p. 129-135, 2004.
- MALI et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v.60, p. 283-289, 2005.
- MARQUES, M. R.; XAVIER FILHO, J. Enzymatic and inhibitory activities of cashew tree gum exudate. **Phytochemistry**, Oxford, v. 30, p. 1431 – 1433, 1991.
- McNAMEE, B.F.; O’RIORDAN, E.D.; O’SULLIVAN, M. Emulsification and microencapsulation properties of gum arabic. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, p.4551-4555, 1998.
- MEDINA, J.C.; BLEINROTH, E.W.; BERNHARDT, L.W. **Instituto de Tecnologia de Alimentos. Frutas Tropicais**. Campinas: ITAL, 1978-1980.
- MILES, D. C.; BRISTON, J. H.; **Tecnologia dos Polímeros**. Editora Polígono S.A. São Paulo, p. 1975.
- MINOLTA. **Precise color communications**. Color Control from Feeling to Instrumentation. Osaka, Japan: 1994.
- MIRZADEH, A.; KOKABI, M. The effect of composition and draw-down ratio on morphology and oxygen permeability of polypropylene nanocomposite blown films. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 9, p. 3757-3765, 2007.
- MIZUKAMI, H.; TAKEDA, Y.; HIZUKIRI, S. The structure of the hot-water soluble components in the starch granules of new Japanese rice cultivars. **Carbohydrate Polymers**, v.38, n.4, p. 329-335, 1999.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. Editora Artliber, São Paulo, p.18, 2009.
- MONTERREY-QUINTERO, E. S.; SOBRAL, P. J .A. Caracterização de propriedades mecânicas e óticas de biofilmes à base de proteínas miofibrilares de tilápia do Nilo usando uma metodologia de superfície de resposta. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.19, n.2, p.294-301, 1999.
- MONTERREY-QUINTERO, E.S.; SOBRAL, P.J.A. Preparo e caracterização de proteínas miofibrilares de tilápia-do-nilo para elaboração de biofilmes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, n. 1, p.179-189, 2000.

MULLER, C. M. O; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. **Industrial Crops and Products**, p:1-6, 2011.

(Ind. Crops Prod. (2011), doi:10.1016/j.indcrop.2010.12.021)

MULLER, C.; **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. 2007. 168p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Paraná.

MULLIGAN, C.N. & GIBBS, B.F. Factors influencing the economics of biosurfactants. **Biosurfactants, Production, Properties, Applications**. Marcel Dekker Kosaric, N. (Ed.), New York, p. 329–371, 1993.

NELSON; COX; LENHINGER, A. L. **Princípios de Bioquímica**. 4º ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S.; Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23; p. 818-824 ;2000.

OATES, C. G. Towards and understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends in Food Science Technology**, v. 8, p. 375-382, 1997.

OLIVEIRA, T.M.; ALVES, R.M.V.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; PADULA, M.; GARCIA, E.E.C.; CAOLTRO, L. Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem/ **ITAL**, p.216, 1996.

OLIVEIRA, D. W. F. **Produção de Biosurfactante por Bacillus subtilis LAMI005 utilizando suco de caju clarificado**. 2010. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

OWUSU, J.; OLDHAM, J.H.; ODURO, I.; ELLIS, W.O.; BARIMAH, J. Viscosity studies of cashew gum. **Tropical Science**, v.45, p.86-89, 2005.

PAIVA; L. B.; MORALES; A. R.; GUIMARÃES; T. R.; Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16; n° 2; p. 136-140; 2006.

PALEJWALA, S.; DESAI, J. D. Production of extracellular emulsifier by a Gram negative bacterium. **Biotechnology**, v. 11, p. 115-118, 1989.

PANTANO FILHO, R. P. **Avaliação da biodegradação de PHB, PHB-V e PCL em solo compostado**. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, v.6, p. 1244 -1247, Gramado/ RS, 2001.

PARK, H.M.; LI, X.; JIN, C.Z.; PARK, C.Y.; CHO, W.J.; HA, C.S.; Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids; **Macromol Mater Eng**; v. 287 n° , p. 553–558; 2002.

- PARK, H. W., LEE, W. K., PARK, C. Y., CHO, W. J., HA, C.-S; Environmentally friendly polymer hybrids Part I mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 909–915, 2003.
- PARRA, D. F.; TADINI, C. C.; PONCE, P.; LUGÃO, A. B. Mechanical properties and water vapour transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v.58, p.475-481, 2004.
- PAULA, R. C. M.; HEATLEY, F.; BUDD, P. M. Characterization of *Anacardium occidentale* exudate polysaccharide. **Polymer International**, v. 45, p. 27, 1998.
- PAULA, H.C.B.; GOMES, F.J.S.; PAULA, R.C.M. Swelling studies of chitosan/cashew gum physical gels. **Carbohydrate Polymers**, V.48, P.313-318, 2002.
- PAVLIDOU S, PAPASPYRIDES C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science** v. 33, p. 1119–1198, 2008.
- PELLISSARI, F. M.; YAMASHITA, F.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARISTZKY, N. E.; GROSSMANN, M. V. E. Constrained mixture design applied to the development of cassava starch–chitosan blown films. **Journal of Food Engineering**, p. 1-6, 2011. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.09.004.
- PERDOMO, J.; COVA, A.; SANDOVAL, A.J.; GARCÍA, L.; LAREDO, E.; MÜLLER, A.J. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v.76, p 305–313, 2009.
- PETERSSON, M.; STADING, M. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions. **Food Hydrocolloids**, v.19, p.123-132, 2005.
- RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Editora Artliber, , p. 141, 2000.
- Smits, A. L. M.; Kruiskamp, P. H.; Van Soest, J. J. G.; Vliegthart, J. F. G; **Carbohydrate Polymers**, v.409, p. 53, 2003.
- RAMOS FILHO; F.G.; MÉLO; T. J. A.; RABELLO; M. S.; SILVA; S. M. L.; Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. **Polymer Degradation and Stability**; v. 89; p. 383-392; 2005.
- RAY, S.; EASTEAL, A.; QUEK, S.Y.; CHEN, X.D. The potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging. **International Journal of Food Engineering**, v. 2, n. 4, artigo 5, 2006.
- ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. V.28, n.3, p. 620-628. 2008.

RODRIGUES, J. F.; PAULA, R. C. M.; COSTA, S. M. O. Métodos de isolamento de gomas naturais: comparação através da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Ano III, n. 1, p. 31-36, 1993.

RODRÍGUEZ, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATÉ, J.I. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. **Food Research International**, v. 39, p. 840-846, 2006.

ROSA, D. S.; FILHO, R. P. **Biodegradação: Um ensaio com Polímeros**. Itatiba: Editoras Moara e Universitária São Francisco, 2003.

SANTOS; P. S.; “**Ciência e Tecnologia de Argilas**”. Ed. Edgard Blucher, São Paulo (1989).

SANTOS; K. S.; Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de **polipropileno com diferentes argilas organofílicas**; Porto Alegre; 2007; 94 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de química; Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C.; **Embalagens Plásticas Flexíveis** - Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades. 1. Ed. Campinas: CETEA/ITAL; p 267; 2002.

SEVER, K.; SARIKANAT, M.; SEKI, Y.; ERKAN, G.; ERDOGAN, U. H.; ERDEN, S. Surface treatments of jute fabric: The influence of surface characteristics on jute fabrics and mechanical properties of jute/polyester composites. **Industrial Crops and Products**, v. 35, p. 22-30, 2012.

SILVA; A. R. V.; FERREIRA; H. C.; Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais; **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**; v.3.2; p 26-35; 2008.

SILVA, D. A. **Modificação química da goma de cajueiro (*Anacardium occidentale*): carboximetilação e reticulação**. Fortaleza- CE, 2002, p. 08. .Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química Inorgânica- Universidade Federal do Ceará.

SILVA; M. M. F; **Nanocompósitos Resultantes da Reação de Mineral Argiloso com Agentes Sililantes – Síntese, Caracterização e Aplicação**. 2007. 83p. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal da Paraíba- UFPB/ CCEN, Paraíba.

SMITS, A. L. M.; KRUISKAMP, P. H.; VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G; **Carbohydrate Polymers**, v.409, p. 53, 2003.

SOBRAL, P. J. A.; OCUNO, D.; Permeabilidade ao Vapor de Água de Biofilmes à Base de Proteínas Miofibrilares de Carne. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 3 p.11- 16, 2000.

SRICHUWONG, S. Starches from different botanical sources II: Contribution of amilopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 4, p. 529-538, 2005.

TAKEDA, Y.; SHITAOZONO, A.; HIZUKURI, S. Structure of subfractions of corn amylase. **Carbohydrate Polymers**, v.199, p. 207-214, 1990.

TANG, X.; ALAVI, S.; HERALD, T. J. Effects of plasticizers on the structure and properties of starch-clay nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v.74, p.552- 558, 2008b.

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

THARANATHAN, R.N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, v.14, n.3, p.71-78, 2003.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. **Starches: Practical Guides for the Food Industry**. Minnesota: Eagan Press, 94p. 1999.

TORQUATO, D.S.; FERREIRA, M.L.; SA, G.C.; BRITO, E.S.; PINTO, G.A.S.; AZEVEDO, E.H.F. Evaluation of antimicrobial activity of cashew tree gum, **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, Vol. 20, p. 505-507, 2004.

UYAMA, H.; KUWABARA, M.; TSUJIMOTO, T.; NAKANO, M.; USUKI, A.; KOBAYASHI, S. Green nanocomposite from renewable resources: plant oil-clay hybrid materials. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 2492-2494, 2003.

VACCARI, A.; Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**; v. 14; p. 161–198; 1999.

VICENTINI, N. I.; **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós colheita**; Botucatu; 2003; 198p.; Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho, 2003.

VILPOUX, O.F., AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: CEREDA, M.P., VILPOUX, O.F. (Ed.) **Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. Volume 3: Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, capítulo 18, p.499-529, 2003.

WEISS, J.; TAKHISTOV, P.; McCLEMENTS, D. J.; Functional Materials in Food Nanotechnology; **Journal of Food Science**; v. 71; n. 9; p. 107-116; 2006.

WILHELM, H.M.; SIERAKOWSKIA, M.R.; SOUZAB, G.P.; WYPYCHC, F.; Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 101–110, 2003.

XIE, L.; HETTIARACHCHY, N. S.; JU, Z. Y.; MEULLENET, J.; WANG, H.; SLAVIK, M. F.; JANES, M. E. Edible film coating to minimize eggshell breakage and reduce post wash bacterial contamination measured by dye penetration in eggs. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 1, p. 280-284, 2002.

APÊNDICE A

Delineamento composto central dos filmes:

TRAT	GOMA DE CAJUEIRO (g)	AMIDO (g)	GLICEROL (g)	TWEEN 80 (g)	ÁGUA (mL)	MMT (g)		ULTRA SOM (seg)	Espessura inicial (mm)	Teor de sólidos (g/g)
01	10,00	10,00	5,00	0,2	80	0,44	(2,18%)	00:44	0,8	0,1935
02	10,00	10,00	5,00	0,2	90	2,56	(12,82%)	00:44	0,8	0,1916
03	10,00	10,00	5,00	0,2	80	0,44	(2,18%)	04:16	0,8	0,1935
04	10,00	10,00	5,00	0,2	90	2,56	(12,82%)	04:16	0,8	0,1916
05	10,00	10,00	5,00	0,2	80	0,00	(0,00%)	02:30	0,8	0,1901
06	10,00	10,00	5,00	0,2	95	3,00	(15,00%)	02:30	0,8	0,1867
07	10,00	10,00	5,00	0,2	90	1,50	(7,50%)	00:00	0,8	0,1842
08	10,00	10,00	5,00	0,2	90	1,50	(7,50%)	05:00	0,8	0,1842
09	10,00	10,00	5,00	0,2	90	1,50	(7,50%)	02:30	0,8	0,1842
10	10,00	10,00	5,00	0,2	90	1,50	(7,50%)	02:30	0,8	0,1842
11	10,00	10,00	5,00	0,2	90	1,50	(7,50%)	02:30	0,8	0,1842

APÊNDICE B

Resultados de permeabilidade a vapor de água (PVA), resistência à tração (RT), alongação na ruptura (ER), módulo de elasticidade (ME) e opacidade (OP) dos filmes, segundo o delineamento:

Tratamento	PVA (g.mm.kPa ⁻¹ .h ⁻¹ .m ⁻²)	RT (MPa)	ER (%)	ME (MPa)	OP (A.nm)
1	3,019	3,73	5,79	281,97	176,776
2	2,484	3,39	2,49	363,59	220,212
3	2,967	3,74	6,49	311,87	109,669
4	2,281	4,32	3,34	384,52	206,866
5	3,406	3,54	7,35	319,83	85,088
6	2,219	4,02	0,68	347,62	254,303
7	3,076	3,97	5,21	417,55	180,200
8	2,844	5,13	6,15	521,34	156,357
9	2,323	4,54	5,63	463,79	157,591
10	2,339	4,47	5,03	457,16	169,021
11	2,273	4,79	5,59	495,68	173,744

Coeficientes de regressão

Termo	PVA	RT	ER	ME	OP
Constante	2,31	4,60	5,42	472,2	166,8
MMT	-0,362	0,115	-1,98	24,20	47,49
US	-0,0728	0,323	0,360	24,70	-14,27
MMT ²	0,201	-0,503	-0,781	-85,77	3,804
US ²	0,274	-0,117	0,0517	-17,91	3,095
MMT*US	-0,0376	0,230	0,0375	-2,242	13,44
R ² (%)	93,72	86,13	95,93	80,60	91,91
F	14,92	6,21	23,58	4,15	11,36
p	<0,01	0,03	<0,01	0,07	0,01