



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ENVELHECIMENTO DE FILMES DE AMIDO SINTETIZADOS POR PRECIPITAÇÃO

Ana Luiza de Jesus Guedes

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheira.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Coorientadora: Isabelle Cornelsen Sampaio Kling

Rio de Janeiro
Agosto de 2019

ENVELHECIMENTO DE FILMES DE AMIDO SINTETIZADOS
POR PRECIPITAÇÃO

Ana Luiza de Jesus Guedes

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO
DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRA DE
MATERIAIS.

Examinado por:



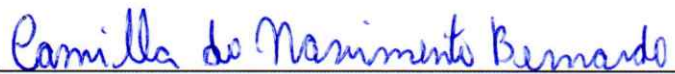
Renata Antoun Simão, D. Sc
PEMM-COPPE/UFRJ



Hector Guillermo Kotik, Dr-Ing
PEMM-COPPE/UFRJ



Isabelle Cornelsen Sampaio Kling, M. Sc
PEMM-COPPE/UFRJ



Camilla do Nascimento Bernardo, M. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
AGOSTO de 2019

CIP - Catalogação na Publicação

d924e de Jesus Guedes, Ana Luiza
ENVELHECIMENTO DE FILMES DE AMIDO SINTETIZADOS
POR PRECIPITAÇÃO / Ana Luiza de Jesus Guedes. --
Rio de Janeiro, 2019.
44 f.

Orientador: Renata Antoun Simão.
Coorientador: Isabelle Cornelsen Sampaio Kling.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola
Politécnica, Bacharel em Engenharia de Materiais,
2019.

1. Amido. 2. Filme. 3. Envelhecimento. 4.
Precipitação. 5. Nanopartículas. I. Antoun Simão,
Renata , orient. II. Cornelsen Sampaio Kling,
Isabelle , coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Antes de qualquer outro, agradeço a Deus por ter me abençoado tanto e de tantas formas diferentes durante esses anos, mesmo em meio a lutas e dificuldades.

Agradeço aos meus pais, por terem me ensinado desde cedo a valorizar a educação e o saber, como patrimônio imaterial perene e que transforma a minha visão de mundo e a maneira como eu com ele me relaciono. Pai, mãe, Matheus e Anna Paula, obrigada por sempre me apoiarem e vibrarem com cada pequena e grande conquista. Sem vocês, sem qualquer hesitação, eu não teria chegado até aqui.

Aos amigos e colegas que fizeram esta caminhada na METALMAT mais suave e divertida, também deixo meus agradecimentos. Dayane, Felipe, Filipe, Bryan, Erick, Erica, Bernardo, Antônio e Ana Beatriz: obrigada por todos os momentos que passamos juntos! Vou recordar com carinho da nossa união diante dos sufocos das provas e das conversas de corredor e de fila de bandeirão - que fase! Desejo a vocês todo o sucesso e satisfação do mundo! Vocês merecem!

Aos amigos e irmãos que a UFRJ me deu, quanta gratidão! Mara, Gabriel, Thonny, Felipe, Jan, Laysla, Julia, Pedro e André: muito obrigada por terem me ajudado a manter na lembrança que há um Propósito Maior para a vida. Vocês foram fonte de ânimo e de fé ao longo desta jornada.

À minha família carioca, Keli, Alexandre, Gabriela e Samuel: obrigada pela generosidade e amor com que me receberam e adotaram como filha e irmã, dividindo do tempo e do espaço de vocês para que eu tivesse condições de concluir esta etapa. Gratidão para a vida!

Aos professores do PEMM, por compartilharem comigo seus saberes e conhecimentos. Em especial, à absolutamente fantástica Renata Simão, minha orientadora e maior incentivadora de pessoas que já conheci. Não teve uma vez sequer que saí de uma conversa com a professora sem estar mais inspirada e apaixonada pela ciência. Obrigada por valorizar e legitimar minhas dúvidas. É uma honra poder ser sua aluna.

À doce Isabelle Sampaio, obrigada pela generosidade e paciência. Generosidade porque este trabalho nasceu de você, que me confiou aquilo que é mais caro a um pesquisador: suas descobertas. Paciência porque você me levou pela mão, abrindo portas e apontando caminhos. Sem dúvidas, este projeto não teria sido possível sem você!

Por fim, ao meu querido e amado Rômulo, muito obrigada por ser meu melhor amigo, meu maior incentivador, meu incansável admirador. Obrigada por acreditar em mim quando eu mesma não conseguia fazê-lo. Quero dividir esta e todas as minhas conquistas com você, para o resto da vida!

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica da UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia de Materiais.

ENVELHECIMENTO DE FILMES DE AMIDO SINTETIZADOS POR PRECIPITAÇÃO

Ana Luiza de Jesus Guedes

Agosto/2019

Orientadora: Renata Antoun Simão

Coorientadora: Isabelle Cornelsen Sampaio Kling

Curso: Engenharia de Materiais

Filmes de amido sintetizados por precipitação, sem a adição de plastificantes, foram comparados a amostras do mesmo filme com 500 dias de envelhecimento natural, a fim de se determinar mudanças estruturais decorrentes do processo de retrogradação do amido. Os filmes foram caracterizados por MEV, TGA, FTIR, DRX, espectroscopia Raman e UV-VIS. Medidas de ângulo de contato também foram feitas. Nos filmes envelhecidos, a retrogradação foi identificada pelo crescimento de estruturas organizadas, e picos característicos das técnicas de espectroscopia. Além disto, observou-se aumento da opacidade e hidrofobicidade. Apesar da ocorrência do fenômeno de envelhecimento, a cristalinidade do filme envelhecido mostrou que a retrogradação se deu em uma velocidade mais lenta, em comparação com um filme reportado na literatura sintetizado com plastificante (glicerol). Tal observação pode ser atribuída à presença de nanopartículas de amido, identificadas em ambos os filmes (envelhecidos e não-envelhecidos). O mecanismo de retardo do envelhecimento não é completamente conhecido e incentiva a continuidade das pesquisas na área.

Palavras-chave: Amido, Filme, Envelhecimento, Precipitação, Nanopartículas.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Materials Engineer.

RETROGRADATION OF STARCH FILMS
SYNTHETIZED THROUGH PRECIPITATION

Ana Luiza de Jesus Guedes

August/2019

Advisor: Renata Antoun Simão.

Co-advisor: Isabelle Cornelsen Sampaio Kling

Department: Materials Engineering

Starch films, synthesized by precipitation, without addition of plasticizer, were compared to samples of the same film, naturally aged for 500 days, in order to determine the structural changes relative to the process of starch retrogradation. The films were characterized through SEM, MEV, TGA, FTIR, XRD, and Raman and UV-VIS spectroscopy. Measurements of contact angle were also taken. In the aged films, retrogradation was identified by the growing of organized structures and characteristic peaks in the spectroscopy techniques performed. In addition, it was observed the increase in opacity and hydrophobicity. Besides the occurrence of aging, the crystallinity of the aged films showed that the retrogradation phenomenon took place in a slower pace, in comparison to a film synthesized with addition of plasticizer (glycerol), as reported in the literature. Such observation may be attributed to the presence of starch nanoparticles, which were identified in both films (aged and unaged). The mechanism through which nanoparticles slows down retrogradation is not completely understood and stimulates further research.

Keywords: Starch, Films, Aging, Precipitation, Nanoparticles.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1	Amido	14
2.1.1	Gelatinização.....	16
2.1.2	Retrogradação.....	16
2.2	Precipitação.....	17
2.2.1	Filmes de amido com nanopartículas de amido	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1	Materiais.....	20
3.2	Síntese dos filmes	20
4	CARACTERIZAÇÃO	23
4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	23
4.2	Termogravimetria e Termogravimetria DIFERENCIAL.....	23
4.3	Espectroscopia no UV-Visível	23
4.4	Ângulo de Contato.....	24
4.5	Difratometria de Raios-X	24
4.6	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	24
4.7	Espectroscopia Raman	24
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	25
5.2	Termogravimetria e Termogravimetria Derivada	29
5.3	Espectroscopia UV-Visível	31
5.4	Ângulo de Contato.....	32
5.5	Difratometria de Raios-X	34
5.6	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	36
5.7	Espectroscopia Raman	38

6	CONCLUSÕES.....	41
7	REFERÊNCIAS	42

Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura molecular da amilose (a) e da amilopectina (b). Adaptado de Ahmed et al [6].	14
Figura 2 – Imagens em MEV mostrando as diferentes morfologias de grânulos de amido no milho (a), trigo (b), batata (c) e tapioca (d). Adaptado de Ahmed et al [6].	15
Figura 3 – Esquema da estrutura interna de um grânulo de amido. Adaptado de Jane [10].	16
Figura 4 – Grânulos de amido (I), inchamento (IIa) e ruptura (IIb) na gelatinização, recristalização das cadeias de amilose (IIIa) e da amilopectina (IIIb) durante a retrogradação. Adaptado de Wang et al [11].	17
Figura 5 – Representação esquemática da nanoprecipitação. Adaptado de Rivas et al [13].	18
Figura 6 – Reator utilizado na síntese dos filmes. Fonte: autora.	20
Figura 7 – Filmes após secagem em estufa. Fonte: autora.	21
Figura 8 – Imagens em MEV do filme não-envelhecido (a) e envelhecido (b).	25
Figura 9 – Imagens em MEV do filme não-envelhecido (a) e envelhecido (b).	26
Figura 10 – Imagens em MEV do filme não-envelhecido (a) e envelhecido (b).	27
Figura 11 – Imagem em MEV do filme de amido sintetizado por Lima [7] (a), e comparação com filme envelhecido (b) e não-envelhecido (c). Os destaques são as nanopartículas.	28
Figura 12 – TGA e DTGA das amostras do filme C3 - não-envelhecido.	29
Figura 13 – TGA e DTGA das amostras do filme C0ET – envelhecido.	30
Figura 14 – Espectros em UV-VIS do filme envelhecido e não-envelhecido, três medições.	31
Figura 15 – Fotografias do contato de uma gota de água destilada com a superfície do filme não envelhecido (C3).	32
Figura 16 – Fotografias do contato de uma gota de água destilada com a superfície do filme envelhecido (C0ET).	33
Figura 17 – Difratoograma de raio X dos filmes de envelhecido (C0ET) e não-envelhecido (C3).	34
Figura 18 – Difratoograma de raio X aproximado dos filmes de amido envelhecido (C0ET) e não-envelhecido (C3).	35

Figura 19 – Espectrograma dos filmes de amido não-envelhecido (C3) e envelhecido (C0ET).....	37
Figura 20 – Aproximação do espectrograma dos filmes não-envelhecido (C3) e envelhecido (C0ET).....	37
Figura 21 – Espectrogramas dos filmes de amido não-envelhecidos (C3) e envelhecidos (C0ET).....	39
Figura 22 – Microscopias ópticas correspondentes aos espectrogramas da Figura 21.	40

1 INTRODUÇÃO

Projeta-se que, só no Brasil, até 2025, mais de 330 mil toneladas de lixo serão geradas diariamente nos centros urbanos. Boa parte deste volume é constituída por materiais poliméricos, o que coloca o Brasil como o quarto produtor mundial deste tipo de resíduo, segundo dados levantados pelo Banco Mundial [1].

Para além da questão da gestão do volume de lixo plástico, o impacto que os hábitos de consumo moderno têm sobre o meio ambiente, especialmente por conta da escala temporal de degradação destes materiais, têm levado autoridades governamentais a tomarem medidas drásticas, como a proibição da comercialização de utensílios plásticos descartáveis na União Europeia até 2021 [2].

A demanda, portanto, por materiais biodegradáveis é crescente e impulsiona a pesquisa e o desenvolvimento de novos produtos, como aqueles baseados em amido. A importância do amido frente a outros biopolímeros se dá em função da variedade de fontes botânicas, da grande disponibilidade ao redor do mundo e da vasta gama de possibilidades de modificações de estrutura e, consequentemente, de propriedades físico-mecânicas [3].

Inicialmente, o amido foi utilizado como um aditivo em matrizes poliméricas sintéticas, dando origem a plásticos biofragmentáveis, mas não completamente biodegradáveis. Desde a década de 90, porém, filmes plásticos essencialmente de amido têm sido estudados para serem aplicados, principalmente, na indústria de embalagens de alimentos [4].

O processamento do amido pode ser feito por várias técnicas (injeção, termoformagem, moldagem por compressão), mas a comumente utilizada na produção de filmes de amido é a extrusão com dupla rosca [5]. Para atingir condições reológicas de processabilidade, a adição de plastificantes se faz recorrente. Polióis, como o glicerol e o sorbitol, são os mais utilizados [4] e, além de facilitar o processamento, melhoram as propriedades dos filmes, principalmente no que diz respeito à flexibilidade e maleabilidade. Filmes sintetizados sem a adição de plastificantes são geralmente quebradiços [6].

Em sua dissertação de mestrado, Lima [7] adaptou um procedimento de síntese de filme de amido por nanoprecipitação de Ma et al [8]. Sem adição de plastificantes e usando etanol como não-solvente, os filmes obtidos apresentaram excelente

flexibilidade, o que, como já mencionado, é incomum para materiais sem este tipo de aditivo.

Este trabalho recupera o procedimento de Lima [7] e compara as mudanças estruturais e características que filmes sintetizados com 500 dias de intervalo sofreram. O objetivo é avaliar o envelhecimento dos filmes, principalmente no que diz respeito à retrogradação, ou recristalização dos mesmos. As seguintes técnicas de caracterização foram utilizadas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA, na sigla em inglês) e Análise Termogravimétrica Diferencial (DTGA, na sigla em inglês), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, na sigla em inglês), Difração de Raios-x (DRX), Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-VIS). Além destas, medidas de ângulo de contato também foram feitas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Amido

O amido é o principal carboidrato de reserva dos vegetais. Sintetizado nas folhas durante o dia, serve como fonte de energia para a síntese de sacarose durante a noite. Ele é depositado sob a forma de pequenos grânulos semicristalinos nos órgãos de armazenamento das plantas, como grãos, raízes, tubérculos e frutas. Além de ser a maior fonte de carboidratos da alimentação humana, também tem interesse industrial, sendo usado como espessante, gelificante, adesivo e muitas outras aplicações, na produção de alimentos, papéis, tecidos e mais [5].

Com relação à sua estrutura, o amido é um homopolissacarídeo de glicose. Seus principais constituintes, correspondendo a 98-99% da massa total, são a amilose e a amilopectina. A primeira tem cadeia essencialmente linear, com unidades de glicose ligadas em α -1,4, enquanto que a última tem estrutura altamente ramificada, com unidades de glicose com ligações em α -1,4 e em α -1,6 [5]. A Figura 1 traz a representação das estruturas moleculares da amilose e amilopectina.

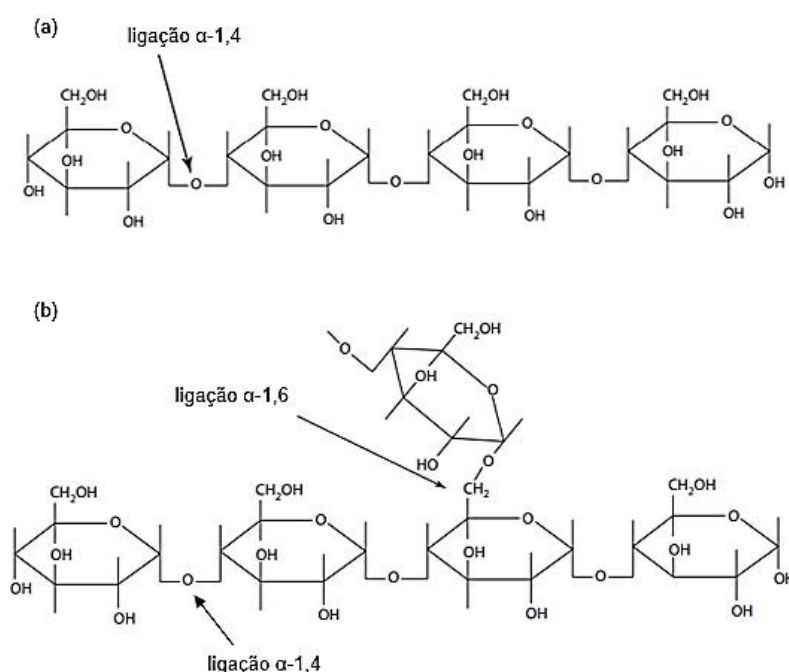


Figura 1 – Estrutura molecular da amilose (a) e da amilopectina (b). Adaptado de Ahmed et al [6].

A proporção de amilose e amilopectina varia em função da fonte vegetal, e mesmo dentro de uma mesma espécie e variedade, a depender do grau de maturação

da planta e das condições de cultivo [9]. Entre outros fatores, as diferentes proporções de amilose-amilopectina são responsáveis pela grande variabilidade de tamanhos (2-100 μm) e morfologias de grânulos de amido, como mostra a Figura 2.

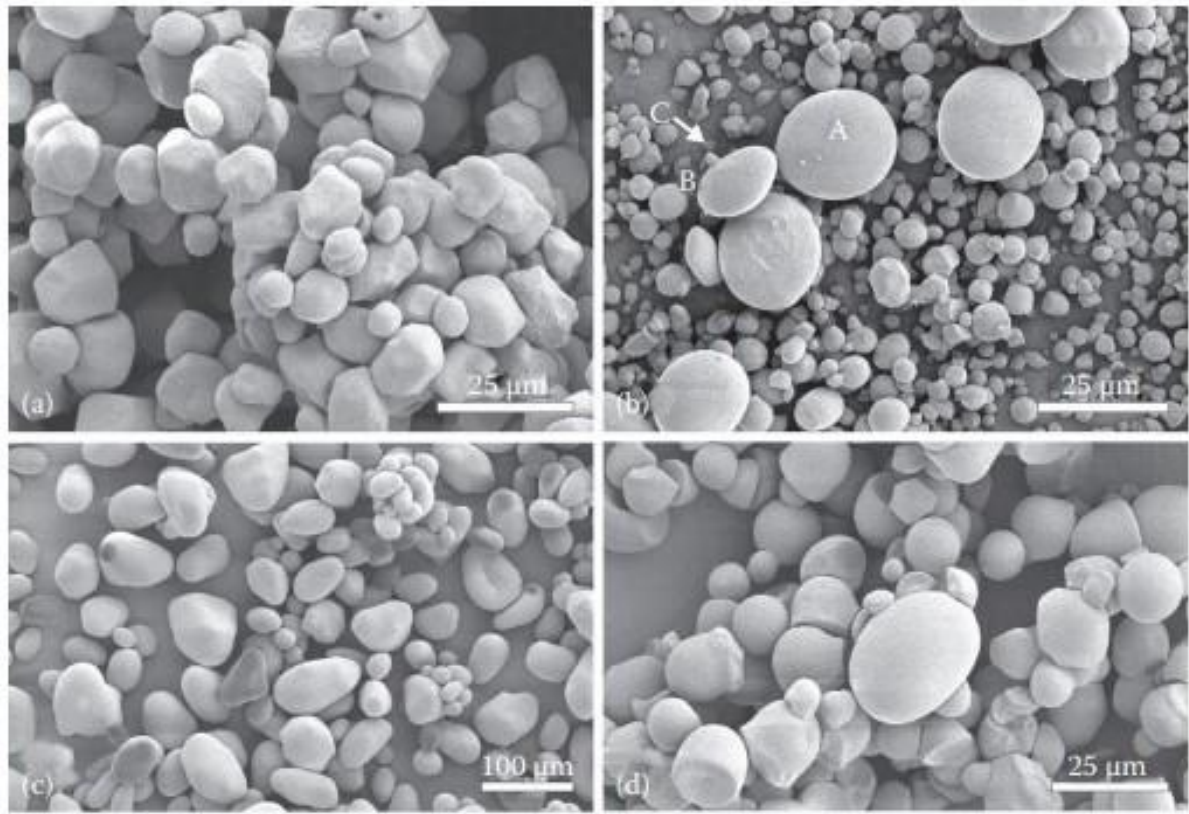


Figura 2 – Imagens em MEV mostrando as diferentes morfologias de grânulos de amido no milho (a), trigo (b), batata (c) e tapioca (d). Adaptado de Ahmed et al [6].

Os grânulos de amido têm uma estrutura hierárquica bastante peculiar, como mostra a Figura 3. A partir do centro do grânulo (ou hilum), camadas concêntricas se depositam e compõem os chamados anéis de crescimento, que podem ser amorfos ou semi-cristalinos. Os anéis amorfos são menos densos e ricos em amilose, podendo conter alguma amilopectina não-organizada. Nos anéis semi-cristalinos, alternam-se lamelas cristalinas e amorfas. As cristalinas são compostas de duplas-hélices de amilopectina, unidas por fortes ligações de hidrogênio e empacotadas paralelamente, formando cachos. As lamelas amorfas, por sua vez, contêm os pontos de ramificação da amilopectina e também cadeias de amilose [9].

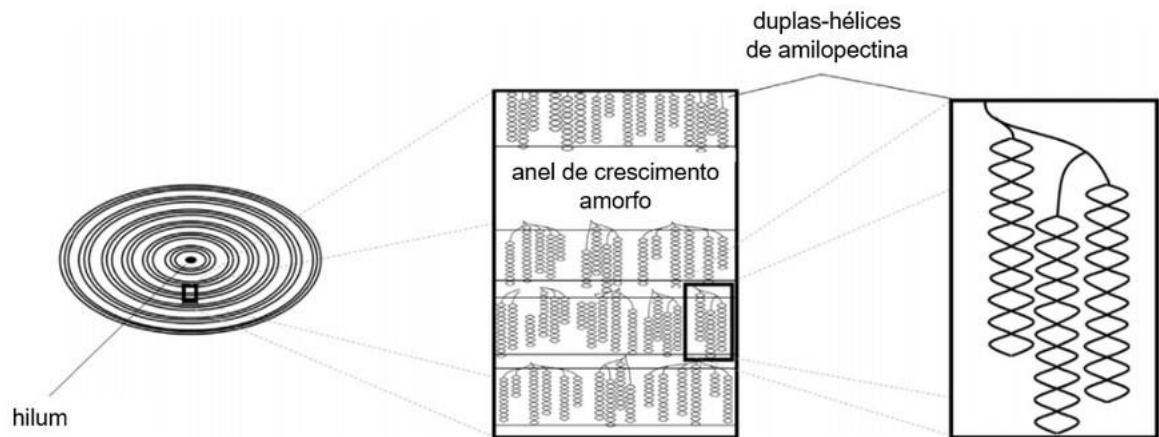


Figura 3 – Esquema da estrutura interna de um grânulo de amido. Adaptado de Jane [10].

2.1.1 Gelatinização

Quando aquecido na presença de água suficiente, a estrutura dos grânulos de amido sofre o que se chama de gelatinização. Trata-se de um processo irreversível, que destrói a cristalinidade e a ordem molecular do grânulo, à medida que rompe as ligações de hidrogênio que mantinham sua integridade [4]. A temperatura de gelatinização da maioria dos amidos está entre 60 e 80°C [9].

Inicialmente, a água penetra nas regiões amorfas do grânulo, que incham e pressionam as regiões cristalinas adjacentes. Acredita-se que este carregamento rompa essas camadas cristalinas, contribuindo para a perda de ordenação da estrutura. Agora com acesso a outras regiões do grânulo, a água continua a ser absorvida e provocar o inchamento. Concomitantemente, as cadeias lineares de amilose das regiões amorfas e que se emaranhavam às duplas-hélices de amilopectina, são lixiviadas para fora do grânulo. Macroscopicamente, este fenômeno é caracterizado por um súbito aumento da viscosidade da solução [10].

2.1.2 Retrogradação

Após a gelatinização, com o resfriamento, as cadeias desagregadas de amilose e amilopectina começam a se reassociar gradualmente em estruturas parcialmente ordenadas – diferentes da estrutura semi-cristalina do amido nativo. A este processo de recristalização, dá-se o nome de retrogradação. Trata-se de um processo contínuo, que inicialmente envolve a recristalização da amilose, seguida pela recristalização das

ramificações da amilopectina. A Figura 4 a seguir ilustra a sequência de fenômenos associados ao aquecimento do amido em solução e seu resfriamento.

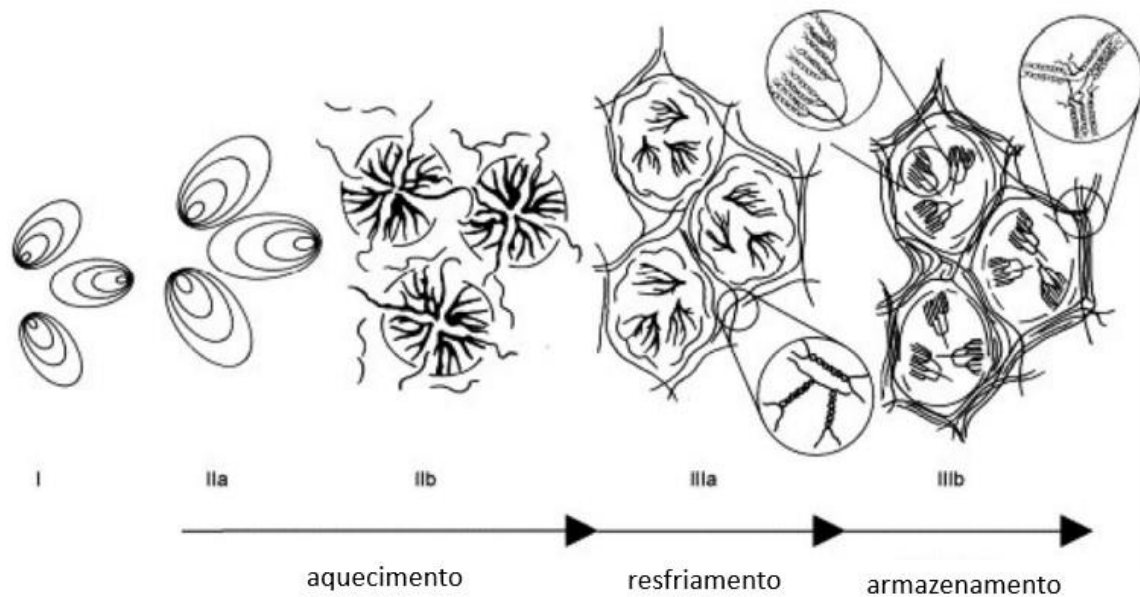


Figura 4 – Grânulos de amido (I), inchamento (IIa) e ruptura (IIb) na gelatinização, recristalização das cadeias de amilose (IIIa) e da amilopectina (IIIb) durante a retrogradação. Adaptado de Wang et al [11].

De acordo com Thiré, Andrade e Simão [12], o processo de retrogradação é caracterizado pelo surgimento de cristalinidade do tipo B e V_H com picos de difração de raio-X em $2\theta=17^\circ$ e 22° , e $2\theta=20^\circ$, respectivamente.

2.2 Precipitação

A precipitação é uma técnica de síntese simples e reprodutível, baseada na mudança físico-química da solução polimérica – através da alteração de pH ou da adição de solução não-solvente, por exemplo. O processo todo se dá em três etapas, de acordo com Rivas et al [13]: supersaturação, nucleação e crescimento (por condensação ou coagulação), ilustradas na Figura 5.

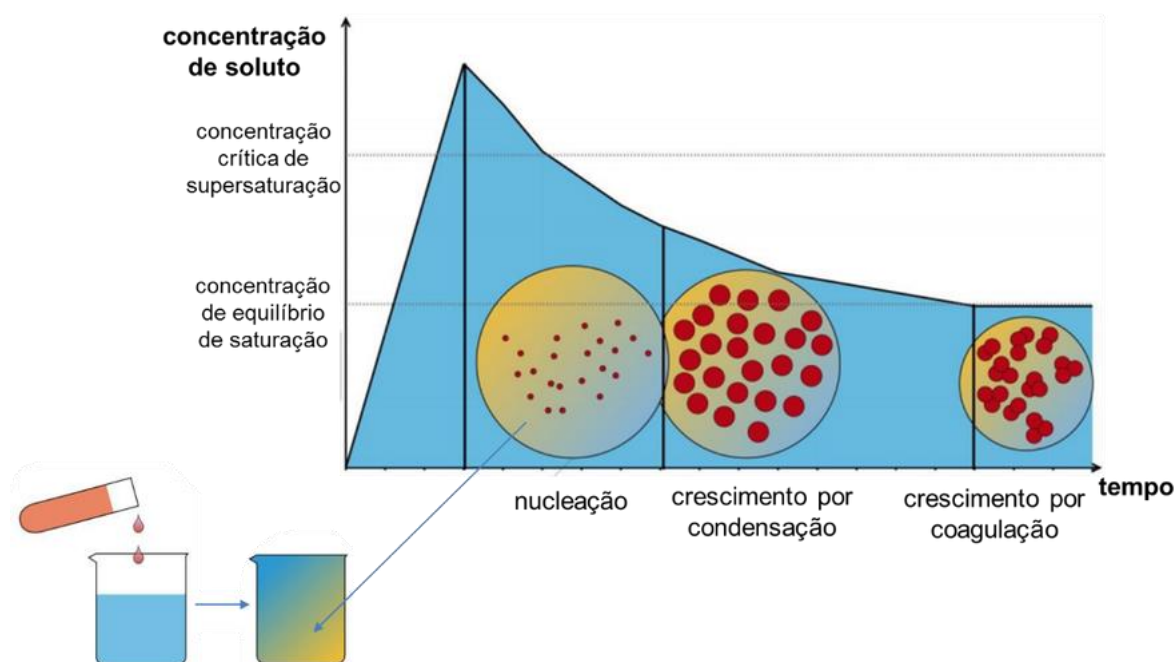


Figura 5 – Representação esquemática da nanoprecipitação. Adaptado de Rivas et al [13].

A supersaturação ocorre com a alteração físico-química da solução, como a adição de um não-solvente à solução polimérica, diminuindo o potencial de dissolução do polímero no meio, o que dá origem a um sistema supersaturado e, portanto, instável.

Quando se atinge a concentração crítica de supersaturação, a fim de reduzir a energia livre do sistema, tem-se o início do processo de nucleação, em que moléculas de polímero se associam em um núcleo primário até que este atinja tamanho estável contra a dissolução. Até que se atinja a concentração de equilíbrio de saturação, os núcleos existentes crescem por condensação: adição de moléculas simples à superfície da partícula.

A partir da concentração de equilíbrio de saturação, as partículas podem continuar crescendo por coagulação, quando aderem umas às outras, por forças atrativas decorrentes da redução de energia livre de superfície. Esta etapa depende da frequência de colisão das partículas e da temperatura do sistema. O controle destes parâmetros influencia no tamanho final de partículas geradas, podendo ter escala nanométrica.

2.2.1 Filmes de amido com nanopartículas de amido

Há muitos estudos sobre nanopartículas de amido sintetizadas por nanoprecipitação, focados desde a caracterização das partículas em si [14] quanto ao controle do tamanho das partículas [15] [16].

A literatura também reporta alguns estudos envolvendo nanopartículas de amido em filmes de amido, melhorando as propriedades destes [8] [17]. Nestes estudos, porém, é feita a adição de plastificantes, como o glicerol, visando aumentar a tenacidade dos filmes formados.

Filmes com nanopartículas, ambos de amido de milho, sem adição de plastificantes e sintetizados por nanoprecipitação foram reportados pela primeira vez por Lima [7] e é nesta rota de síntese que este trabalho está baseado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O amido de milho utilizado na síntese dos filmes foi gentilmente cedido pela Ingredion Brasil Ing. Ind. Ltda. De acordo com o fornecedor, o Amidex 3001 contém 73% de amilopectina e 13,2% de umidade em massa. O álcool etílico 95%, o não-solvente na etapa de precipitação dos filmes, foi adquirido pela Sigma-Aldrich Brasil Ltda.

3.2 Síntese dos filmes

Para a síntese dos filmes, foram pesados em balança de precisão 10,7 g de amido de milho e medidos em proveta 200 ml de água destilada. Esta proporção de amido-água foi estudada e recuperada por Lima [7].

O amido e a água foram dispostos em um reator, como o da Figura 6, em equipado com banho-maria de óleo de silicone, agitador mecânico e termômetro para a etapa de gelatinização do amido. A mistura foi mantida sob agitação a 400-420 rpm, por 30 minutos, mantendo a temperatura a 95°C.



Figura 6 – Reator utilizado na síntese dos filmes. Fonte: autora.

Após os 30 minutos de gelatinização, começou-se o gotejamento de 200 ml de álcool etílico, o não-solvente para o amido, a fim de provocar a precipitação deste. Durante esta etapa, a agitação mecânica e o aquecimento foram mantido e a temperatura controlada a 95°C.

Ao fim do gotejamento de etanol, manteve-se a agitação e desligou-se o sistema de aquecimento. Quando a mistura atingiu a temperatura ambiente, fez-se o gotejamento de outros 200ml de álcool etílico.

A mistura foi, então, transferida para um béquer, onde se aguardou a precipitação, por aproximadamente 15 minutos.

Enfim, com uma pipeta, recolheu-se cerca de 30 ml do afundado, depositando-os em placas de Petri. O volume de afundado depositado foi otimizado para a obtenção de filmes inteiriços. A princípio, variou-se o volume entre 20, 30 e 40 ml, notando-se que a melhor quantidade era a de 40 ml. A Figura 7 mostra os filmes obtidos com o processo descrito anteriormente.



Figura 7 – Filmes após secagem em estufa. Fonte: autora.

As placas de Petri foram colocadas em estufa a 50°C por 24h. Os filmes formados foram armazenados nas próprias placas, até preparação para caracterização, que se deu em cortes de pedaços do filme de cerca de 1 cm x 1 cm, sem qualquer tipo de deposição.

As duas condições de filme foram sintetizadas pela mesma rota, com 500 dias de intervalo. A nomenclatura das condições é a que consta na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1– Nomenclatura das condições de filme caracterizados.

Condição	Descrição
C0ET	Filme envelhecido
C3	Filme não-envelhecido

4 CARACTERIZAÇÃO

A seguir estão descritas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, bem como os principais parâmetros utilizados.

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As características superficiais dos filmes foram observadas com um Microscópio Eletrônico de Varredura do Núcleo de Microscopia da Divisão de Materiais (Dimat) do INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia). O modelo do equipamento foi o Hélios-Nanolab 650 Dual Beam da FEI Company. As condições de análise foram 700 kV e 13 pA. Como mencionado anteriormente, as amostras de filme não foram recobertas, sendo apenas fixadas ao suporte com fita carbono.

4.2 Termogravimetria e Termogravimetria DIFERENCIAL

A análise termogravimétrica (TGA, na sigla em inglês) mede a variação de massa de uma amostra em relação a uma referência, em função da temperatura. A derivada da TGA (DTGA) mede, então, a taxa de perda de massa da amostra em relação à referência, em função da temperatura.

Assim, a estabilidade térmica dos filmes de amido foi avaliada a partir de curvas termogravimétricas. As medidas foram realizadas em um TGA Mettler-Toledo disponível no Laboratório de Análises Térmicas e Materiais Particulados (LATEP) da Dimat/INMETRO. O intervalo de temperatura foi de 25-480°C com uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Foram feitas duas medições para cada condição de filme.

4.3 Espectroscopia no UV-Visível

A opacidade dos filmes foi determinada através de um espectrofotômetro da PerkinElmer, modelo Lambda 950 UV/VIS Spectrometer, em modo de transmitância, no intervalo de 300 a 800 nm, que corresponde à faixa de luz visível. Para cada filme, foram feitas três medidas.

4.4 Ângulo de Contato

Um goniômetro Ramé-Hart do Laboratório de Superfícies Poliméricas e Asfálticas da COPPE-UFRJ foi utilizado para obtenção do ângulo de contato entre os filmes de amido e água destilada, a fim de analisar a hidrofobicidade dos filmes.

A cada medição, uma gota de aproximadamente 0,5 cm de diâmetro foi cuidadosamente depositada sobre a superfície do filme. O valor máximo do ângulo de contato foi medido à direita e à esquerda e, então, a média foi calculada. Para cada condição de envelhecimento, quatro medições foram feitas.

4.5 Difratometria de Raios-X

O estudo da cristalinidade dos filmes foi feito através de difração de raios-X em difratômetro XRD-600 da Shimadzu, disponível no Laboratório Multiusuário da COPPE-UFRJ. Os parâmetros de análise são os que seguem: radiação de $\text{CuK}\alpha$, em varredura contínua na faixa de 10 a 80°, ao passo de 2°/min, sob tensão de 30 kV e corrente de 30 mA.

4.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A fim de determinar se o envelhecimento dos filmes produzira alteração nas ligações químicas dos mesmos, usou-se da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. As análises foram feitas no Laboratório Multiusuário da COPPE-UFRJ em equipamento da TSI, modelo Nicolet 6700. O modo de refletância total atenuada foi utilizado com seneleto de zinco, na faixa de 4000-550 cm^{-1} .

4.7 Espectroscopia Raman

A fim de determinar a composição de regiões específicas dos filmes, o espalhamento de luz Raman foi observado em um microscópio Raman Confocal Witec Alpha300 da Witec®. A potência máxima foi de 50 mW.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 8, 9 e 10 a seguir mostram as superfícies dos filmes de amido não-envelhecidos (esquerda) e envelhecidos (direita) obtidas por MEV. Imagens em um mesmo aumento são apresentadas juntas, para melhor comparação.

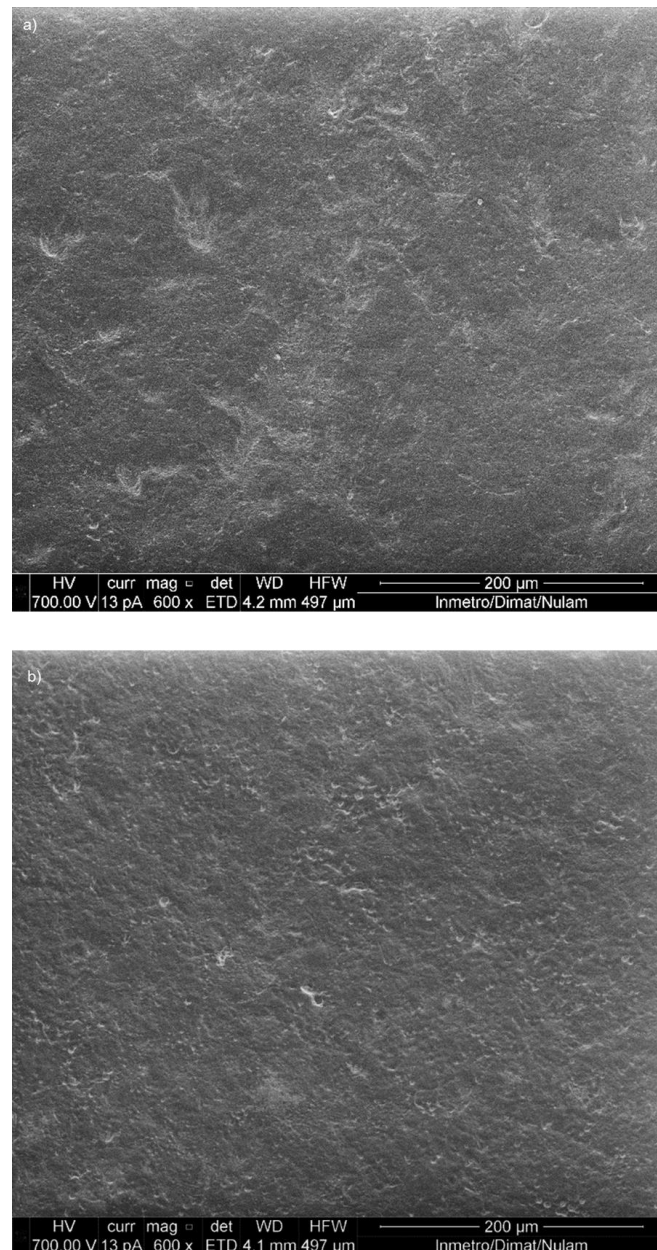


Figura 8 – Imagens em MEV do filme não-envelhecido (a) e envelhecido (b).

A diferença que prontamente se destaca na comparação das micrografias do filme não-envelhecido (C3) e envelhecido (COET), é a discrepância no tamanho das protuberâncias superficiais, maiores no filme envelhecido, que cresceram ao longo do tempo, à medida que o processo de retrogradação avançava.

É possível notar ainda, especialmente comparando as Figuras 8(a) e (b), que o filme não-envelhecido tem uma superfície mais suavizada que o filme envelhecido, o que corrobora com o raciocínio feito anteriormente.

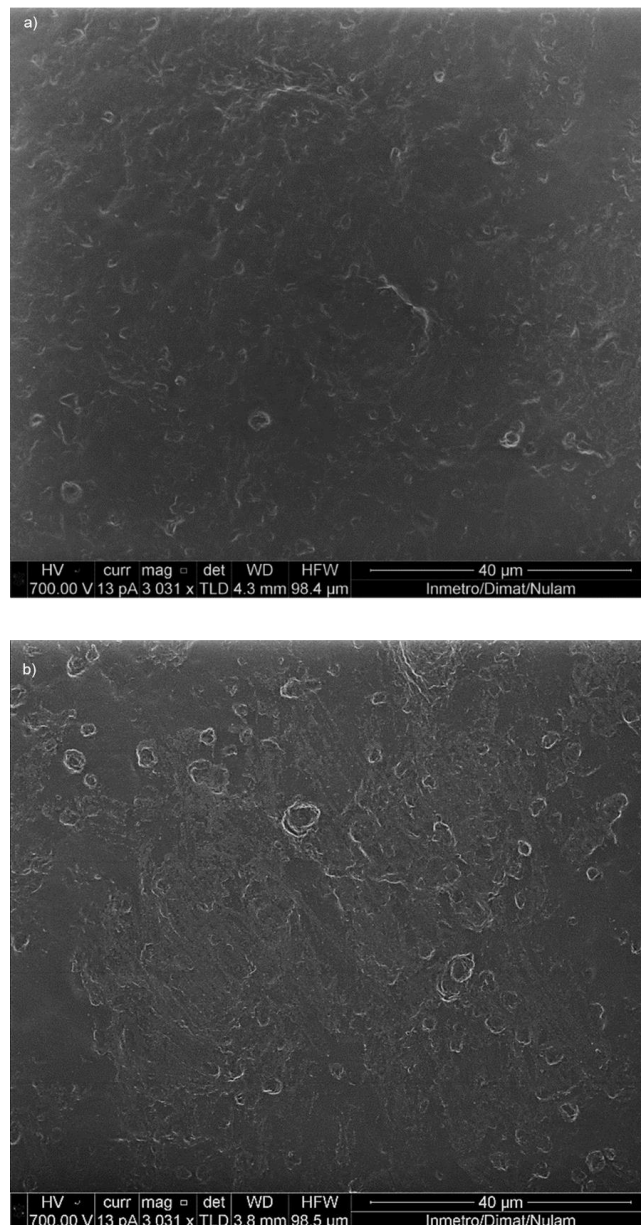


Figura 9 – Imagens em MEV do filme não-envelhecido (a) e envelhecido (b).

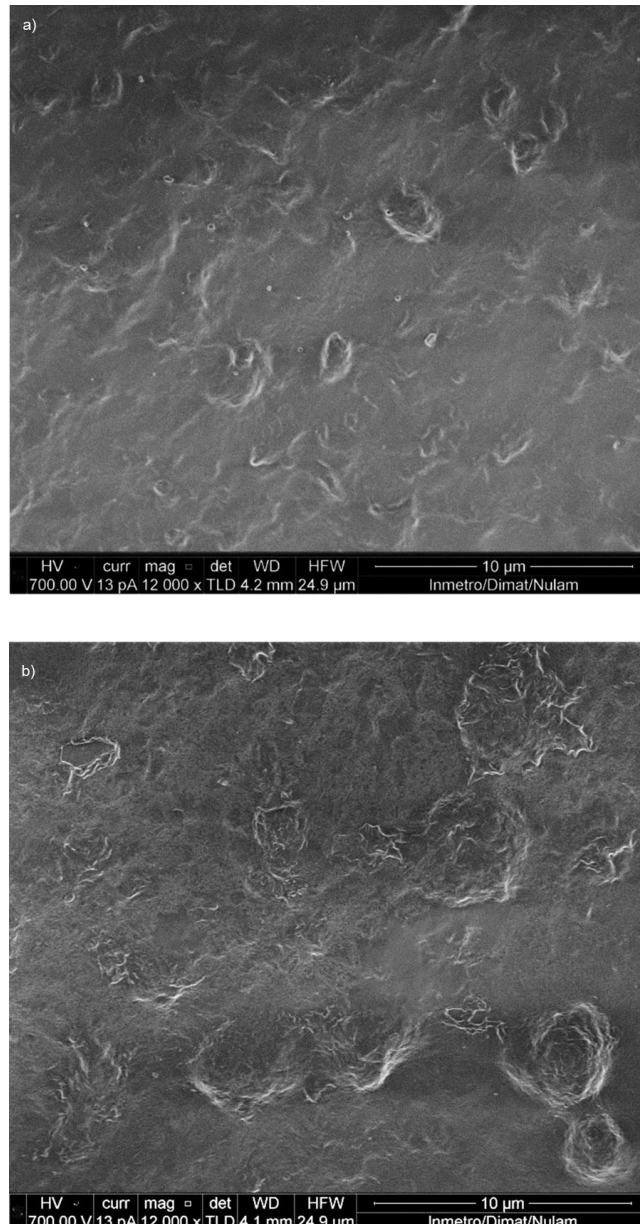


Figura 10 – Imagens em MEV do filme não-envelhecido (a) e envelhecido (b).

Nas imagens de maior magnificação (Figuras 10 (a) e (b)), é possível perceber, ainda, pequenos pontos brancos, similares aos reportados por Lima [7], as quais foram identificadas como nanopartículas de amido dispersas na matriz do filme. A Figura 11 a seguir recupera estas imagens, para melhor visualização.

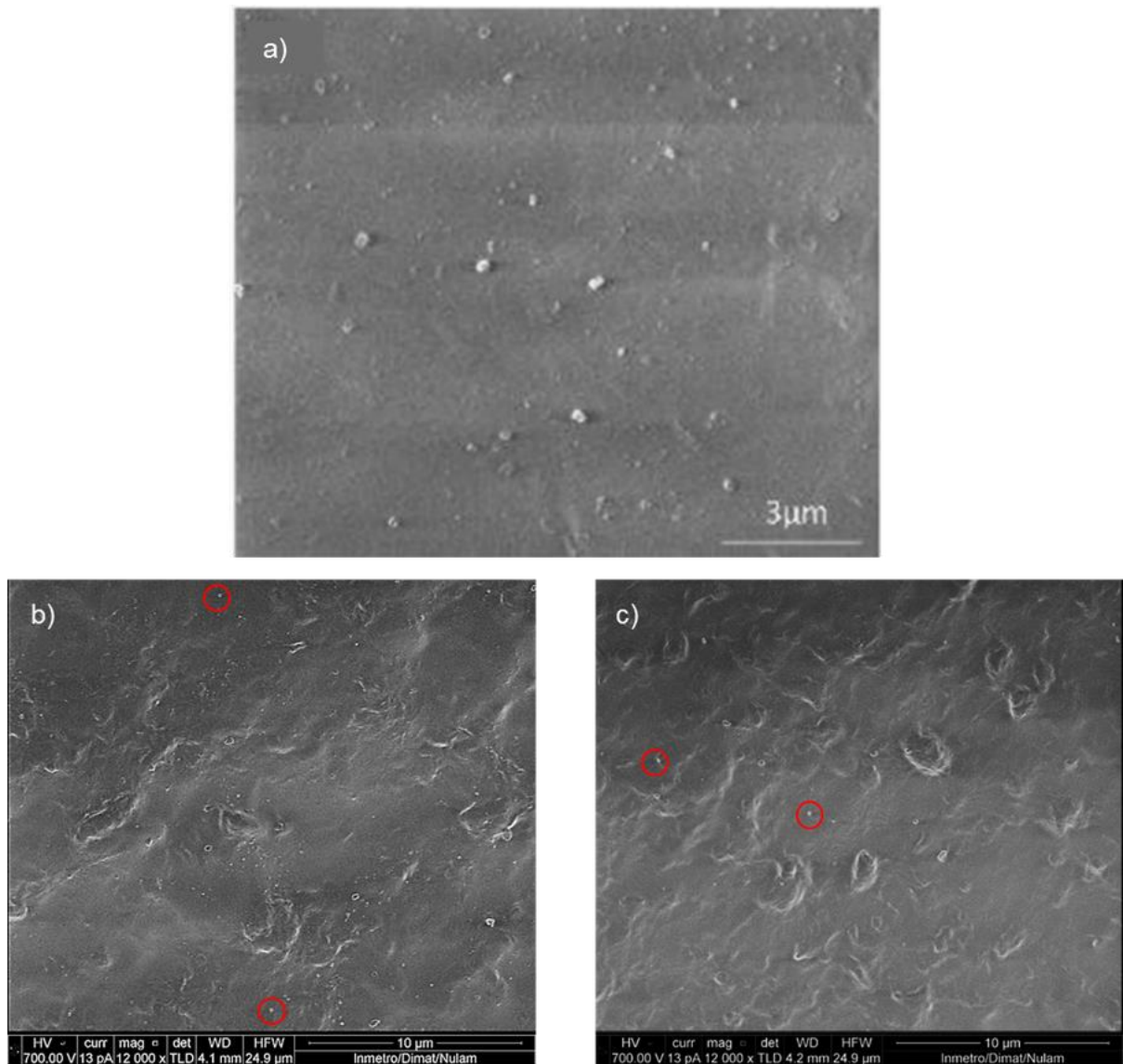


Figura 11 – Imagem em MEV do filme de amido sintetizado por Lima [7] (a), e comparação com filme envelhecido (b) e não-envelhecido (c). Os destaques são as nanopartículas.

5.2 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada

As medidas de termogravimetria do filme não-envelhecido e envelhecido são apresentadas nas Figuras 12 e 13 a seguir, respectivamente.

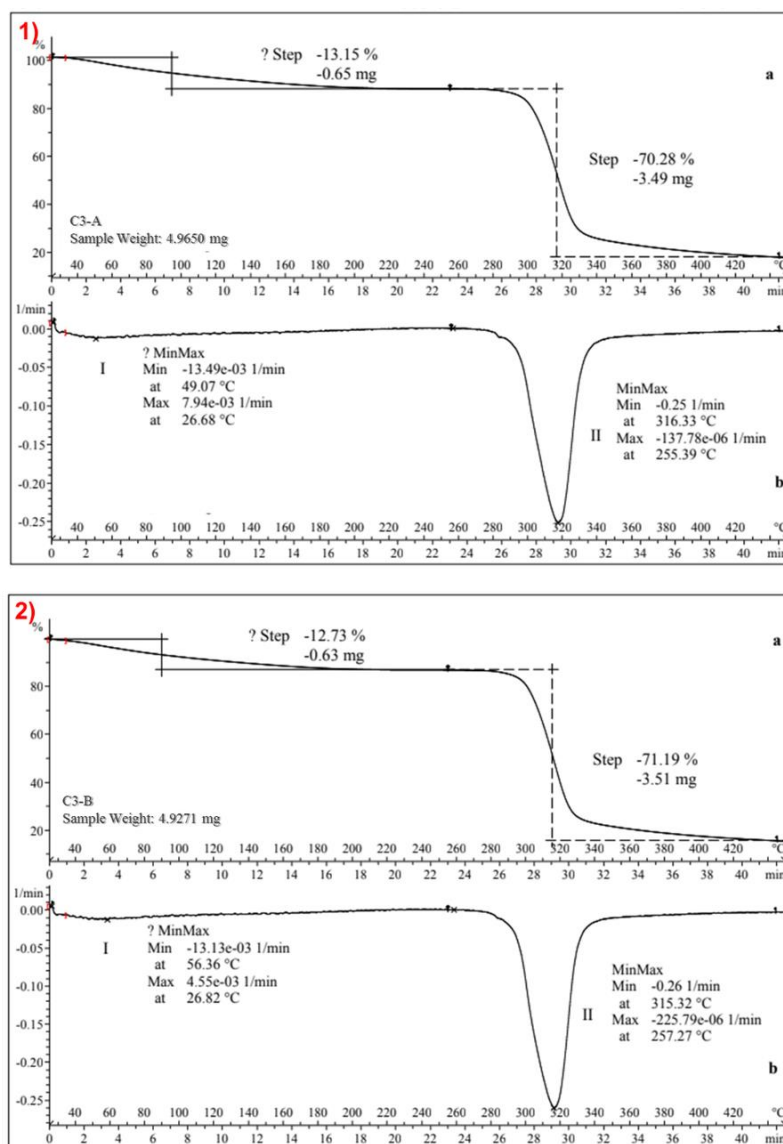


Figura 12 – TGA e DTGA das amostras do filme C3 - não-envelhecido.

O primeiro degrau de perda de massa nas curvas de TGA se refere à evaporação de água, seja água adsorvida, ou estrutural, emaranhada entre as hélices de amilose.

Já o segundo degrau de perda de massa nas curvas de TGA corresponde à degradação do amido em si, já que as temperaturas de degradação da amilose e da amilopectina são aproximadamente 320°C e 380°C, respectivamente.

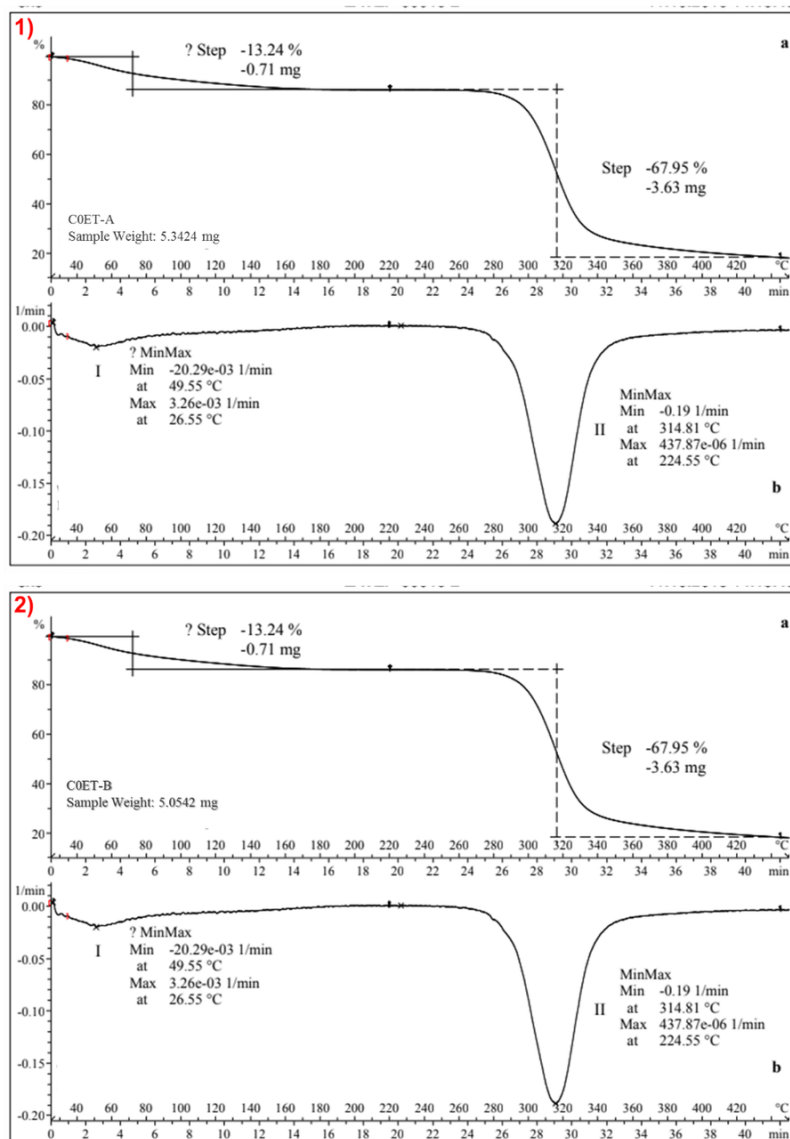


Figura 13 – TGA e DTGA das amostras do filme C0ET – envelhecido

Como mostra a Figura 13, a curva de DTGA para o filme envelhecido (C0ET) apresenta um pico pronunciado em torno de 49° que não aparece nos filmes não-envelhecidos (Figura 12). Acredita-se que este pico corresponda à evaporação de água adsorvida, que se apresenta em maior quantidade no filme envelhecido. Tal afirmação faz sentido quando se olha para a perda total de massa dos filmes no primeiro degrau de degradação das curvas de TGA: as amostras envelhecidas temporalmente contêm um teor de água ligeiramente maior comparado às amostras não-envelhecidas, 13,3% e 12,9% em média, respectivamente.

5.3 Espectroscopia UV-Visível

A depender da aplicação, a transparência de um filme plástico é muito relevante, como na embalagem de alimentos, por exemplo. Assim, a espectroscopia em UV-VIS no modo transmitância permite aferir quanta luz atravessa o filme, e quanta luz é espalhada ou absorvida por ele.

A Figura 14 a seguir traz o espectro de transmitância na faixa de luz ultravioleta e luz visível para os filmes envelhecidos (C0ET) e não-envelhecidos (C3) no range de 300 a 800 nm.

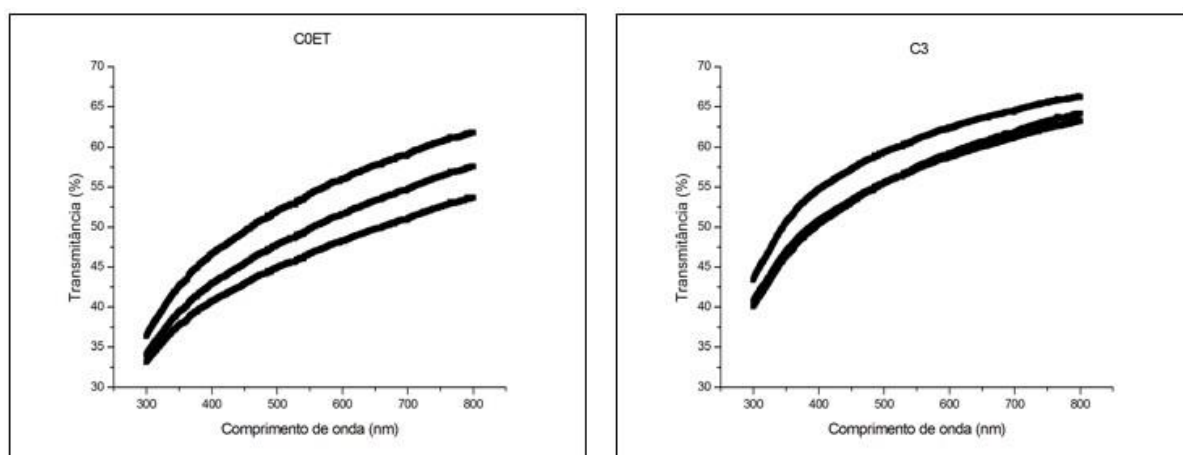


Figura 14 – Espectros em UV-VIS do filme envelhecido e não-envelhecido, três medições.

Pode-se afirmar que o filme não-envelhecido (C3) é menos opaco à luz do que o envelhecido, já que para o comprimento de luz de 800 nm, por exemplo, o filme não-envelhecido transmitiu de 62 a 66% da luz incidida sobre ele, enquanto que o filme envelhecido transmitiu entre 53 e 61%.

Assim, temos que, à medida que o filme de amido envelhece, vai se tornando mais opaco, menos transparente à luz. Esta observação é coerente com o observado no microscópio eletrônico de varredura (Figuras 8, 9 e 10): as protuberâncias que cresceram com o envelhecimento são responsáveis por dificultar a transmissão da luz através do filme, contribuindo para o aumento de sua opacidade.

5.4 Ângulo de Contato

A hidrofobicidade de um filme, é um importante parâmetro e está ligada à sua permeação a água, o que é determinante para a previsão do tempo de prateleira do filme [22], para aplicações alimentícias, por exemplo.

Uma das maneiras de se quantificar a hidrofobicidade para fins comparativos é através da medição do ângulo de contato que uma gota de água forma com a superfície do filme.

As fotografias a seguir (Figuras 15 e 16) trazem o perfil das gotas de água destilada depositadas sobre os filmes de amido C3 e C0ET, respectivamente.

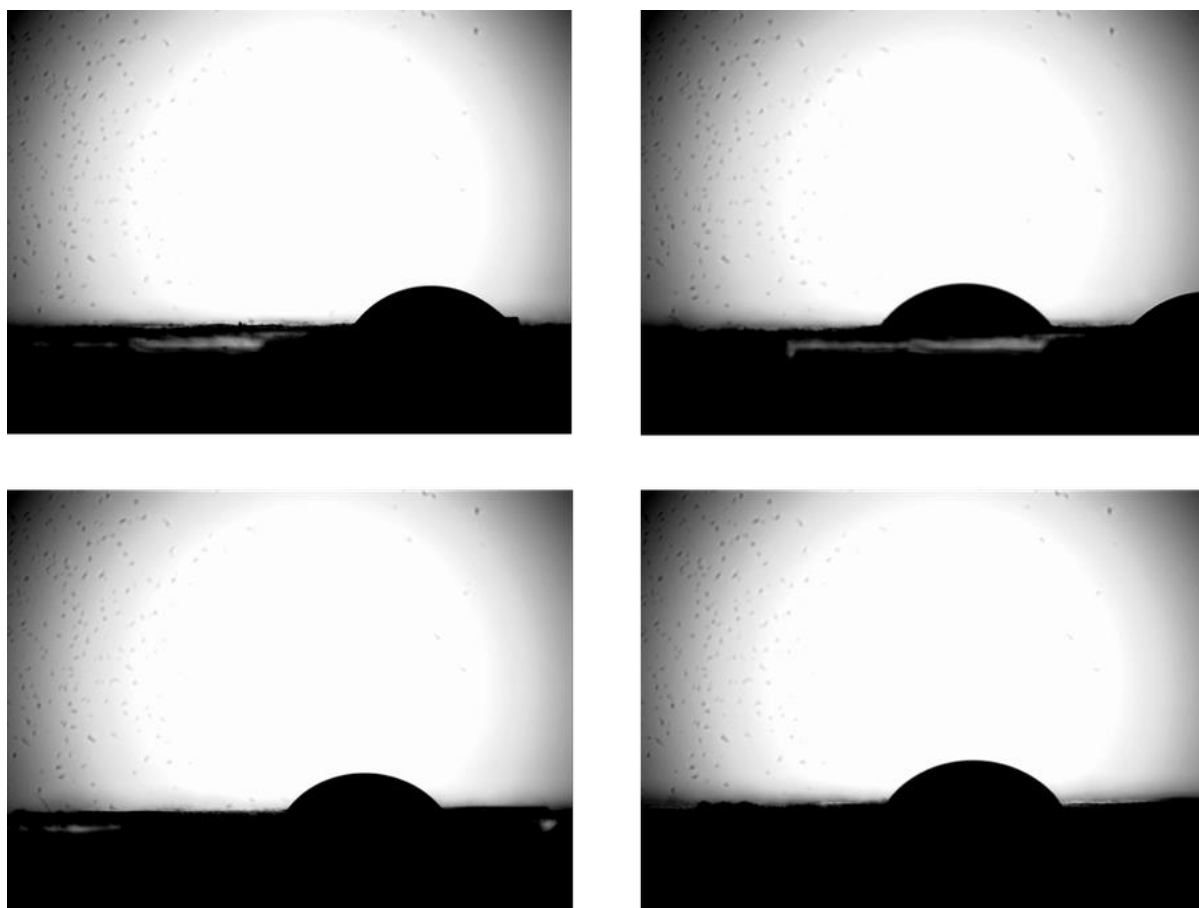


Figura 15 – Fotografias do contato de uma gota de água destilada com a superfície do filme não envelhecido (C3).

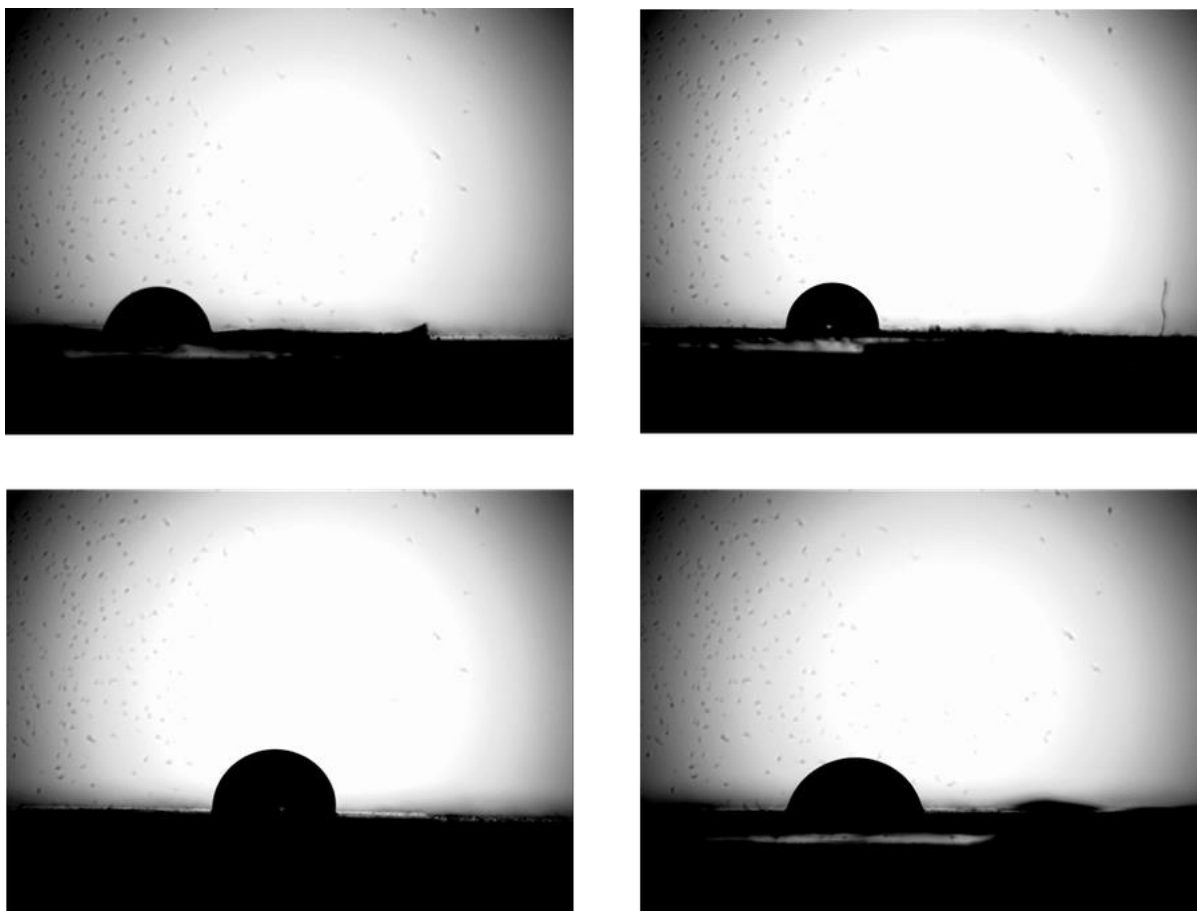


Figura 16 – Fotografias do contato de uma gota de água destilada com a superfície do filme envelhecido (C0ET).

É visível que a superfície do filme não-envelhecido foi mais molhada pela água do que a do filme envelhecido. A média do ângulo de contato filme-água para a condição C3 (Figura 14) foi de $50,3^\circ \pm 3,8^\circ$ enquanto que para a condição C0ET (Figura 15) foi de $85,9^\circ \pm 8,4^\circ$, indicando que os ângulos dos filmes envelhecidos têm uma dispersão maior em relação aos não-envelhecidos. Tal fato está ligado à maior heterogeneidade da superfície do filme não-envelhecido, mostrada nas micrografias das Figuras 8, 9 e 10. O crescimento das estruturas organizadas com o processo de retrogradação diferencia regiões na superfície do filme, que terão graus de hidrofobicidade diferentes.

Sabe-se que, quanto maior o ângulo de contato, maior o caráter hidrofóbico da superfície. Usualmente, considera-se que uma superfície hidrofóbica possui ângulo de contato com água superior a 90° . Entretanto, os valores encontrados para o filme envelhecido (C0ET) estão na mesma faixa de valores de filmes de amido que

passaram por tratamento superficial para aumentar sua hidrofobicidade [18], sendo, portanto, altos para este tipo de material, dentro do que se considera hidrofóbico.

5.5 Difratometria de Raios-X

O aumento da cristalinidade de um filme polimérico influencia diretamente em suas propriedades físico-mecânicas, geralmente tornando-o mais quebradiço. Desta forma, é importante caracterizar os domínios cristalinos de um filme, a fim de vislumbrar seu comportamento mecânico.

A Figura 17 a seguir traz o difratograma dos filmes não-envelhecidos (C3) e envelhecidos (C0ET) na faixa de $2\theta=10^\circ$ a 80° .

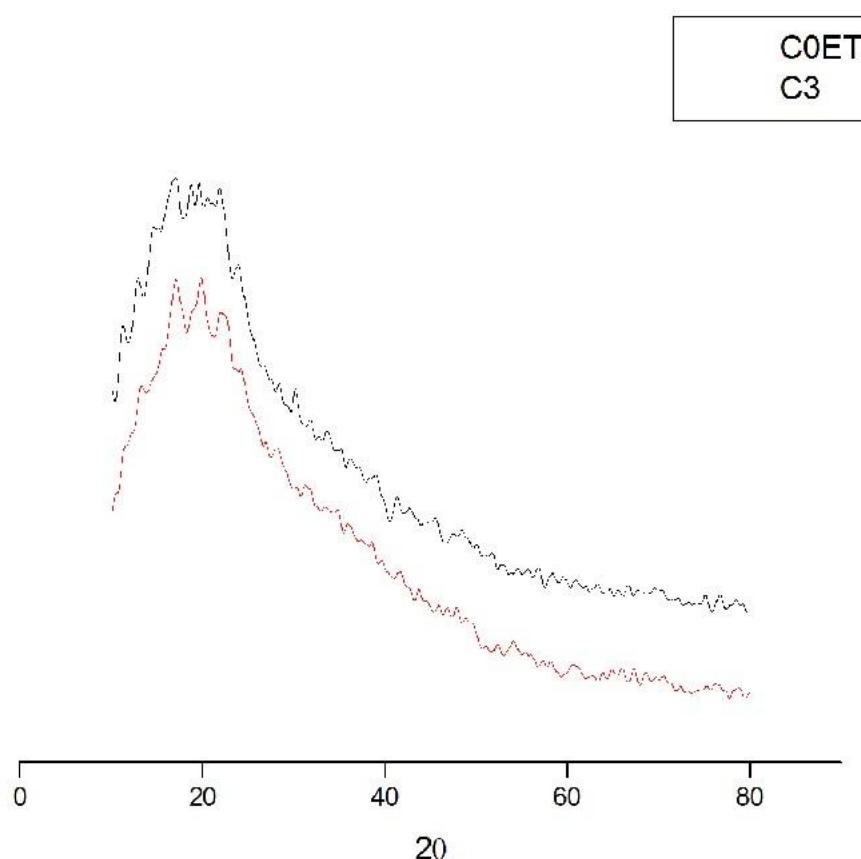


Figura 17 – Difrátograma de raio X dos filmes de envelhecido (C0ET) e não-envelhecido (C3).

É possível notar, prontamente, o caráter amorfo dos filmes, em ambas as condições. Uma aproximação, porém, da faixa de $2\theta=10^\circ$ a 35° (Figura 18) mostra a formação de alguns picos.

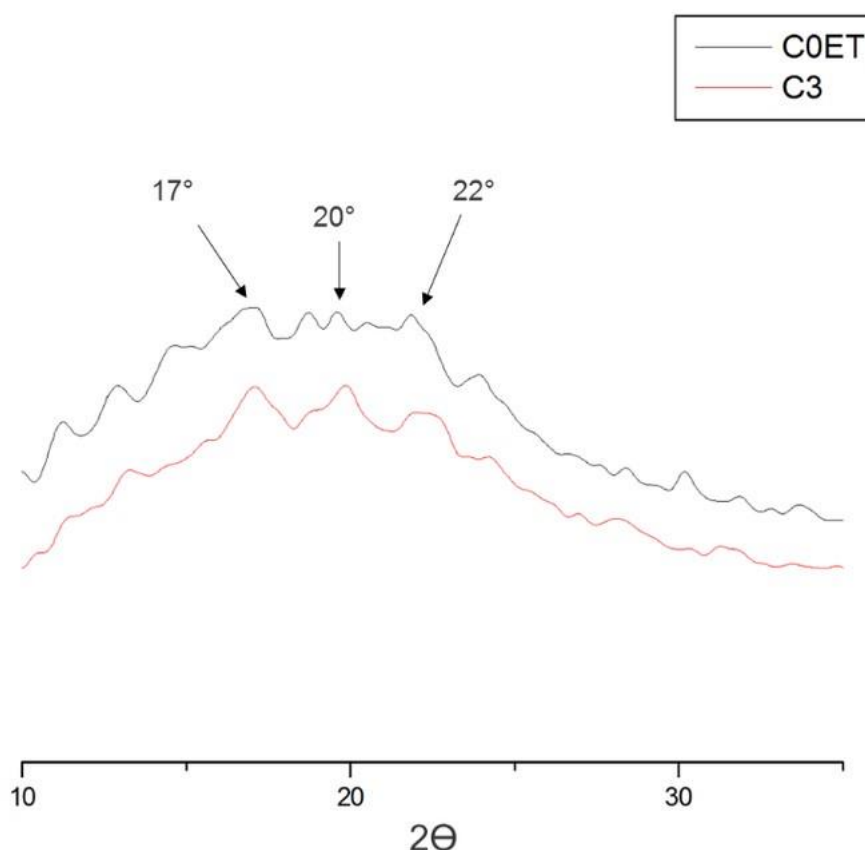


Figura 18 – Difratoograma de raio X aproximado dos filmes de amido envelhecido (C0ET) e não-envelhecido (C3).

A partir da Figura 18, é possível verificar uma maior quantidade de picos, ou seja, de domínios cristalinos, no filme C0ET, o que caracteriza seu envelhecimento, com a reorganização das cadeias de amilose e amilopectina.

Picos relativos à cristalinidade do tipo B ($2\theta = 17^\circ, 22^\circ$), devido à recristalização das cadeias de amilose, o polímero linear do amido, puderam ser identificados em ambas as condições de envelhecimento [12].

O pico observado em $2\theta = 20^\circ$ é reportado como relativo à cristalinidade do tipo V_H , devido à precipitação de complexos de amilose-lipídeos após a fase de gelatinização do amido [12].

Não foram identificados picos de cristalinidade do tipo A ($2\theta = 16^\circ, 24^\circ, 18^\circ$), característicos do amido nativo, o que sugere a completa destruição dos grânulos de amido durante a gelatinização.

A análise dos resultados de DRX anteriores levantou a suspeita de que os filmes de amido sintetizados por precipitação sem a adição de plastificante, através

da rota desenvolvida por Lima [7] e utilizada neste trabalho apresentam uma velocidade de retrogradação inferior ao normalmente observado para o amido, possivelmente em razão das nanopartículas de amido identificadas na Figura 8, que atuariam como plastificantes em si. Uma comparação foi feita, então, com os resultados obtidos por Thiré, Andrade e Simão [12] para o filme de amido envelhecido sintetizado por precipitação, mas com a adição de glicerol como plastificante.

Em seu estudo, Thiré, Andrade e Simão [12] calcularam o índice de cristalinidade do tipo B relativo ao pico em $2\theta = 17^\circ$ para seu filme, envelhecido por 330 dias. O procedimento para o cálculo do índice de cristalinidade envolve a medição da altura da difração cristalina (H_c) em $2\theta = 17^\circ$ (distância do pico até o halo amorfo) em relação à altura do pico medido a partir da linha-base (H_t). O valor encontrado por Thiré, Andrade e Simão [12] para seu filme foi de 0,28. O mesmo procedimento feito para o filme C0ET, com 500 dias de envelhecimento, resultou em um índice de cristalinidade do tipo B relativo ao pico em $2\theta = 17^\circ$ de 0,20. Assim, têm-se mais indícios de que o filme desenvolvido por Lima [7], apresenta velocidade de retrogradação inferior ao geralmente observado em filmes de amido, mesmo os plastificados.

5.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para identificar mudanças nas ligações químicas do amido induzidas pelo envelhecimento, como mostram as Figuras 19 e 20. Esta última traz a aproximação da região $1300-800\text{ cm}^{-1}$, onde ocorrem os picos relativos às vibrações de estiramento das ligações C-O e C-C [11].

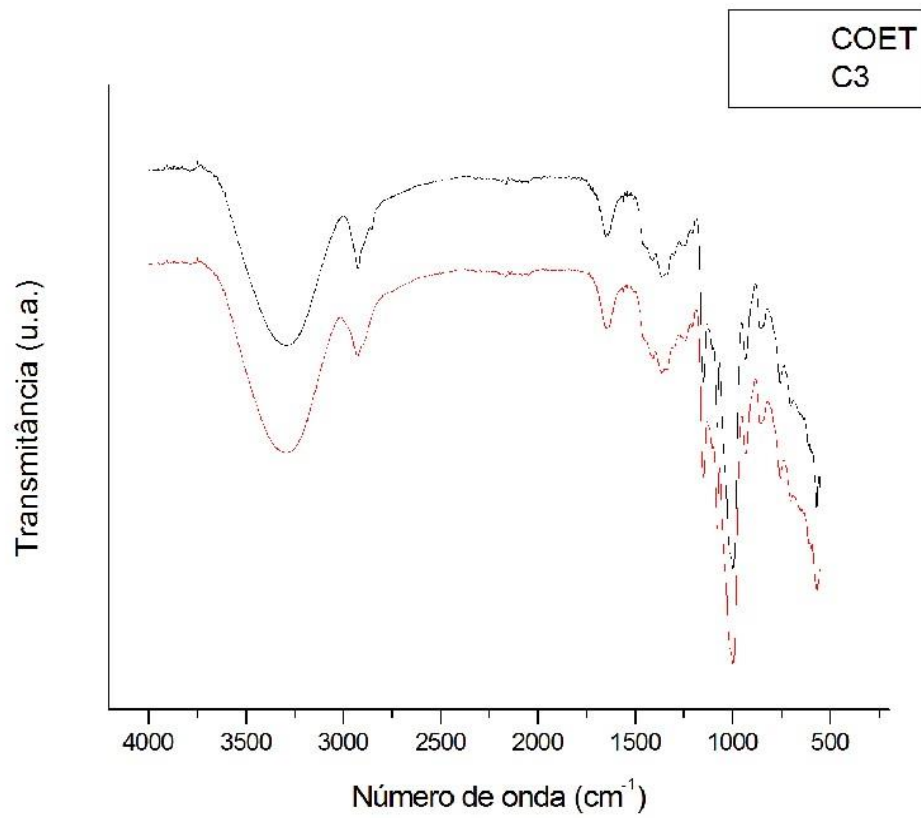


Figura 19 – Espectrograma dos filmes de amido não-envelhecido (C3) e envelhecido (C0ET).

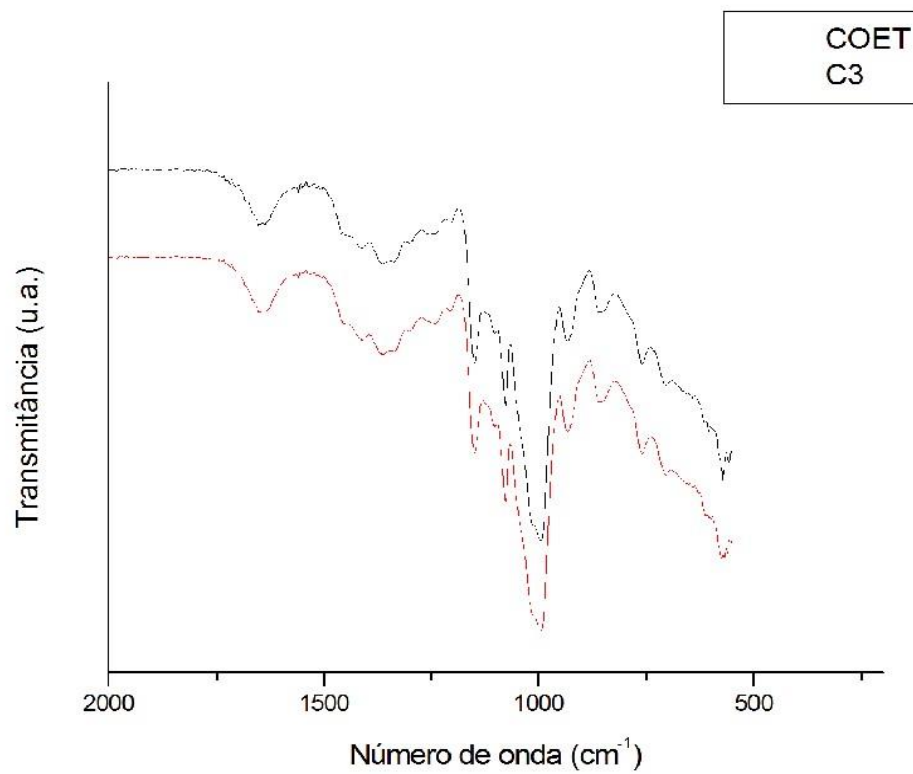


Figura 20 – Aproximação do espectrograma dos filmes não-envelhecido (C3) e envelhecido (C0ET).

Não foram verificados o surgimento de novos picos ou o deslocamento pronunciado dos já existentes. A única mudança perceptível nos espectrogramas dos filmes está no surgimento de um pequeno ombro na região de 2852 cm^{-1} também relatado por Wang et al [11]. Segundo o autor, essa ocorrência é característica do processo de retrogradação e pode estar ligada à formação de complexos de amilose-lipídeos, que geram padrões de difração de raios-X do tipo V_H . Tal afirmação é coerente com os resultados já apresentados de DRX, na Figura 18.

Ainda, segundo Lima [7], o pico observado em 2925 cm^{-1} é relativo às ligações C-H no anel de amido, e a banda espectral em 1650 cm^{-1} corresponde às vibrações características da ligação O-H da água.

Além de atribuir o pico em 995 cm^{-1} às deformações de torção da ligação C-O-C, Wang et al [11] afirmam que esta banda é bastante sensível ao conteúdo de água da amostra. De fato, a profundidade deste pico medido a partir do pico adjacente à direita correspondeu a 43 u.a. para o filme C3 e 45 u.a. para o filme C0ET. Recuperando os resultados da termogravimetria dos filmes, as informações se complementam, já que, como mostra a Figura 13, o filme envelhecido apresentou maior teor de água.

5.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, complementar à técnica de FTIR, permitiu obter informações de mudanças estruturais no amido causadas pelo envelhecimento.

De acordo com Wang et al [19], é possível relacionar a largura à meia altura de uma banda com a cristalinidade relativa da amostra. Mutungi et al [20] afirmaram que, para o amido, a banda mais indicada para inferir informações sobre a cristalinidade é de 480 cm^{-1} , relativa ao dobramento das ligações C-C-C e torção das ligações C-O nos anéis de piranose. Nos espectrogramas obtidos (Figura 21), a largura à meia altura da banda 480 cm^{-1} para a amostra C3.1 foi de 22 u.a. enquanto que para a amostra C0ET.1 foi de 36 u.a., sugerindo que a cristalinidade do filme envelhecido é maior, o que é corroborado pelos resultados de DRX (Figura 17) e pelos de MEV (Figuras 8, 9 e 10).

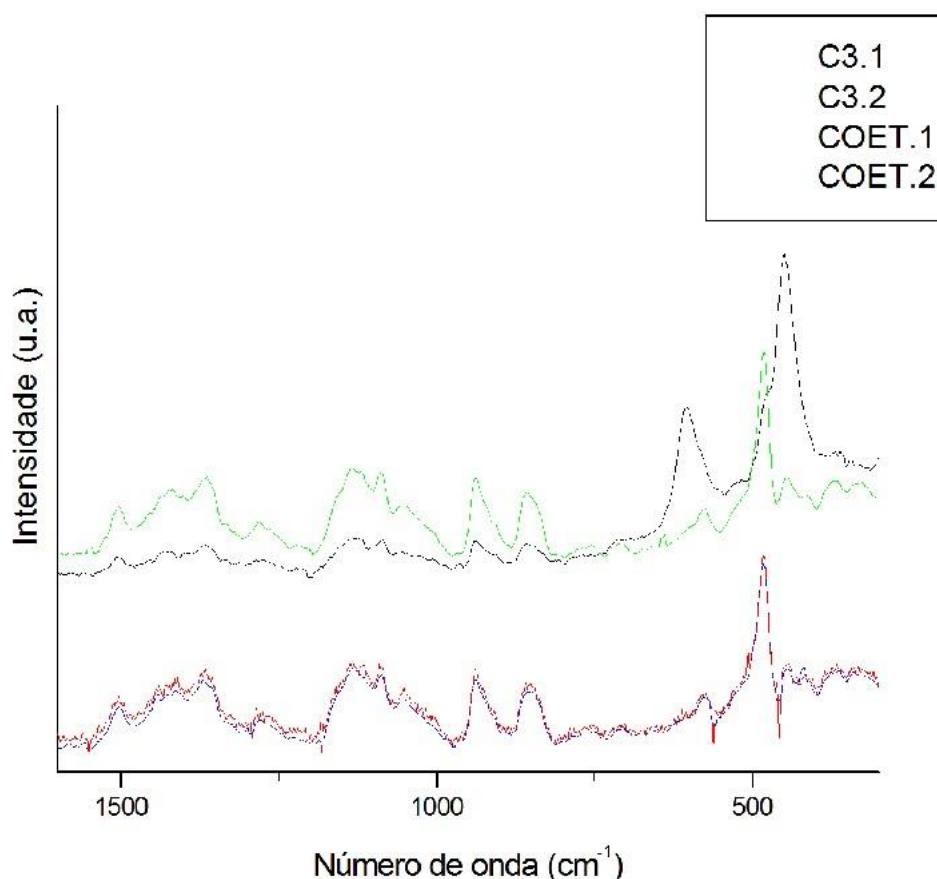


Figura 21 – Espectrogramas dos filmes de amido não-envelhecidos (C3) e envelhecidos (COET).

Os dois picos observados na região de 930 e 860 cm^{-1} são relativos às deformações nas ligações C1-H e CH₂ da ligação glicosídica α -1-4, presentes tanto na amilose quanto na amilopectina [11].

Ainda, de acordo com Holder [21] a banda em 577 cm^{-1} , correspondente ao dobramento da ligação C-C-O e à torção da ligação C-O, deveria ser pequena, mas aparece relativamente pronunciada no espectrograma COET.1, sem explicação encontrada. Destaca-se também o deslocamento dos picos do espectrograma desta amostra em relação às outras amostras. Wang et al [11] afirmam que a retrogradação do amido também é caracterizada pelo deslocamento de picos, especialmente o referente a 480 cm^{-1} .

As micrografias ópticas correspondentes aos espectrogramas da Figura 21 são apresentadas na Figura 22 a seguir.

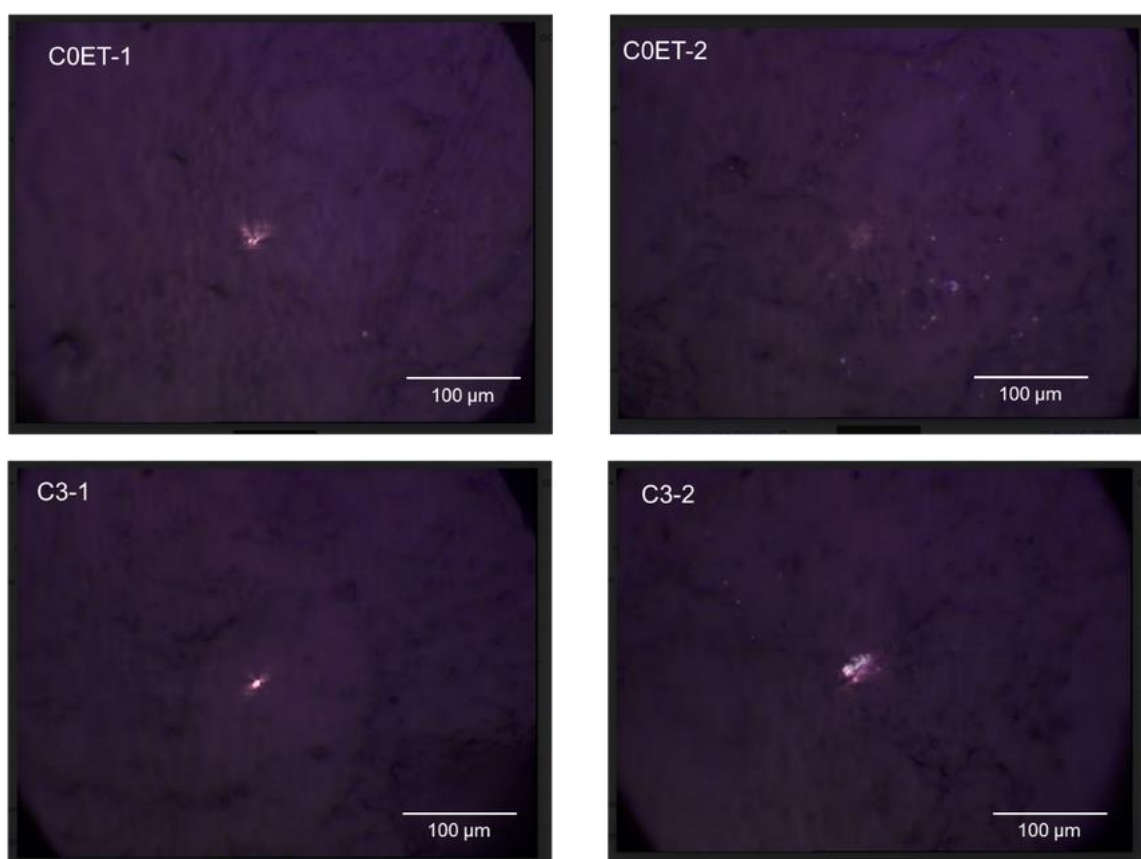


Figura 22 – Microscopias ópticas correspondentes aos espectrogramas da Figura 21.

É possível reafirmar através da Figura 21 a heterogeneidade da superfície do filme envelhecido já observada nas micrografias das Figuras 8, 9 e 10, bem como os pequenos pontos brilhantes – em menor quantidade no filme não-envelhecido – que correspondem às nanopartículas de amido, de acordo com Lima [7].

6 CONCLUSÕES

Filmes sintetizados por precipitação, sem a adição de plastificantes, conforme rota desenvolvida por Lima [7] foram comparados a amostras do mesmo filme com 500 dias de envelhecimento natural, a fim de se determinar mudanças estruturais decorrentes do processo de retrogradação do amido.

As micrografias das Figuras 8 a 10 revelaram o crescimento de estruturas organizadas nas amostras envelhecidas, que ainda estavam incipientes no filme recém-sintetizado. Em ambos os filmes, foi possível observar nanopartículas. Atribuiu-se ao crescimento das estruturas organizadas o aumento de opacidade observado por UV-VIS para o filme envelhecido.

Em termos de teor de água, verificou-se que o filme envelhecido apresentou porcentagem de água adsorvida ligeiramente maior que o filme não-envelhecido.

As medidas de ângulo de contato corroboraram com o observado nas micrografias, na medida em que houve maior dispersão dos ângulos para o filme envelhecido, remetendo à heterogeneidade da superfície. O filme novo (C3) se mostrou menos hidrofóbico que o filme envelhecido, o qual apresentou valores similares a filmes de amido que passaram por processo de modificação superficial para aumento do caráter hidrofóbico.

Os resultados de FTIR permitiram inferir informações sobre a água nos filmes, já que uma banda específica do amido tem relação com o teor de água da amostra. Os valores encontrados para o filme não-envelhecido e envelhecido foram coerentes com os obtidos por TGA e DTGA.

A retrogradação do filme foi identificada por espectroscopia Raman, com o deslocamento do pico em 480 cm^{-1} nos espectrogramas do filme envelhecido em relação ao não-envelhecido. Esta técnica também permitiu calcular a cristalinidade relativa das duas condições de filme, sendo que o filme não-envelhecido, conforme esperado, apresentou grau de cristalinidade menor que o filme envelhecido.

As consequências físico-estruturais do fenômeno de retrogradação foram observadas em todas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, mas verificou-se que este ocorreu a uma velocidade mais lenta do que o geralmente observado em filmes de amido plastificados, o que pode ser atribuído às nanopartículas de amido presentes na matriz do filme, embora seu mecanismo de atuação ainda não seja totalmente claro.

7 REFERÊNCIAS

- [1] HOORNWEG, D.; BHADA-TATA, P. **What a waste**: a global review of solid waste management. Washington: Banco Mundial, 2012. Disponível em: <<http://documents.worldbank.org/curated/en/2012/03/16537275/waste-global-reviewsolid-waste-management>>. Acesso em: 29 mar. 2019.
- [2] RANKIN, J. The last straw: European Parliament Votes to Ban Single-use Plastics. **The Guardian**, Bruxelas, mar. 2019. Disponível em: <<https://www.theguardian.com/environment/2019/mar/27/the-last-straw-european-parliament-votes-to-ban-single-use-plastics>>. Acesso em: 29 mar. 2019.
- [3] XU, Y.; DZENIS, Y.; HANNA, M. Water solubility, thermal characteristics and biodegradability of extruded starch acetate foams. **Industrial Crops and Products**, [S.l.], v. 21, n. 3, p. 361-368, 2005.
- [4] MALI; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.
- [5] DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, Universidade Federal de Santa Maria, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.
- [6] AHMED, J. et al. (Ed.). **Starch-based polymeric materials and nanocomposites: chemistry, processing, and applications**. 1. ed. Boca Raton: CRC, 2012. 416 p.
- [7] LIMA, I. C. S. **Efeito das condições de síntese sobre a morfologia de nanopartículas de amido e sua aplicação como carreador de fármaco**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.
- [8] MA, X. et al. Fabrication and Characterization of Citric Acid-Modified Starch Nanoparticles/Plasticized-Starch Composites. **Biomacromolecules**. [S.l.], v. 9, n. 11, p. 3314-3320, 2008.
- [9] COPELAND, L. et al. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**. Oxford, v. 23, n. 6, p. 1527-1534, 2009.

- [10] JANE, J. Structural Features of Starch Granules II. In: BEMILLER, J.; WHISTLER, R. (Ed.). **Starch: Chemistry and Technology**. 3. ed. San Diego: [s.n.], 2009. p.193-236.
- [11] WANG, S. et al. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, [S.l.], v. 14, n. 5, p. 568–585, 2015.
- [12] THIRÉ, R. M.; ANDRADE, C. T.; SIMÃO, R. A. Effect of aging on the microstructure of plasticized cornstarch films. **Polímeros**, Associação Brasileira de Polímeros, v. 15, n. 2, p. 130-133, 2005.
- [13] RIVAS, C. J. M. et al. Nanoprecipitation process: From encapsulation to drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, [S.l.], v. 532, p. 66-81, 2017.
- [14] LIU, C. et al. Characterization of edible corn starch nanocomposite films: The effect of self-assembled starch nanoparticles. **Starch**, Wiley, v. 68, n. 3-4, 2015.
- [15] QIN, Y. et al. Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation: Influence of amylose content and starch type. **Industrial Crops and Products**, [S.l.], v. 87, p. 182-190, 2016.
- [16] CHIN, S.; YAZID, S. N. A. M.; PANG, S. Preparation and Characterization of Starch Nanoparticles for Controlled Release of Curcumin. **International Journal of Polymer Science**, [S.l.], v. 2014, p. 1-8, 2014.
- [17] SHI, A. et al. Characterization of starch films containing starch nanoparticles. Part 2: Viscoelasticity and creep properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 2, p. 602-610, 2013.
- [18] MELLO, T. M. G. de. **Efeito do tratamento por plasma de hélio na superfície de filmes de amido**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- [19] WANG, S. et al. Multi-scale structures and functional properties of starches from Indica hybrid, Japonica and waxy rice. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 136-143, 2017.

- [20] MUTUNGI, C. et al. Debranched cassava starch crystallinity determination by Raman spectroscopy: Correlation of features in Raman spectra with X-ray diffraction and ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 598-606, 2012.
- [21] HOLDER, B. H. **Characterization of Starch by Vibrational Spectroscopy**. Dissertação de Mestrado, University of Nebraska, 2012.
- [22] BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. How Glycerol and Water Contents Affect the Structural and Functional Properties of Starch-Based Edible Films. **Polymers**, MDPI, v. 10, n. 4, 2018.