



**AMIDO DO FRUTO DA PUPUNHEIRA (*Bactris gaspaea* Kunth.):  
ISOLAMENTO, CARACTERIZAÇÃO DO GRÂNULO E APLICAÇÃO EM  
TERMOPLÁSTICO BIODEGRADÁVEL**

**Biano Alves de Melo Neto**

**Salvador – Bahia**

**2016**

**BIANO ALVES DE MELO NETO**

**Amido do fruto da pupunheira (*Bactris gasipaes* Kunth.): isolamento,  
caracterização do grânulo e aplicação em termoplástico biodegradável**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Doutor.

**Orientadores:**

Profa. Dr<sup>a</sup> Karen Valverde Pontes - PEI/UFBA

Prof. Dr<sup>o</sup> Paulo Fernando de Almeida - PEI/UFBA

**Salvador – Bahia**

**2016**

Melo Neto, Biano Alves de  
Amido do fruto da pupunheira (*Bactris gasipa*es  
Kunth.): isolamento, caracterização do grânulo e aplicação  
em termoplástico biodegradável / Biano Alves de Melo  
Neto. -- Salvador - Bahia, 2016.  
150 f. : il

Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Karen Valverde Pontes; Prof<sup>o</sup>  
Dr<sup>o</sup> Paulo Fernando de Almeida .  
Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Industrial) -- Universidade Federal da  
Bahia, Escola Politécnica, 2016.


1. Amido. 2. Termoplástico . 3. Biodegradação. 4.  
Pupunheira . I. , Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Karen Valverde Pontes;  
Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Paulo Fernando de Almeida. II. Título.

**AMIDO DO FRUTO DA PUPUNHEIRA (*Bactris gasepaes* Kunth.): ISOLAMENTO,  
CARACTERIZAÇÃO GRÂNULO E APLICAÇÃO EM TERMOPLÁSTICO  
BIODEGRADÁVEL**

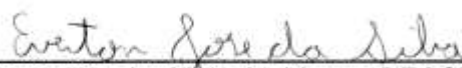
**BIANO ALVES DE MELO NETO**

Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof. Marcelo Franco   
Doutor em Química, BRASIL, 2008.

Prof. Celso Carlindo Maria Fornari Junior   
Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, BRASIL, 2001.

Prof. Everton José da Silva   
Doutor em Desenvolvimento Sustentável e Meio Ambiente, BRASIL, 2016.

Prof. Luciano Brito Rodrigues   
Doutor em Engenharia Mecânica, BRASIL, 2008.

Profª Rosana Fialho   
Doutora em Engenharia Química, BRASIL, 1998.

Salvador, BA - BRASIL  
outubro/2016

**Dedico:**

À Jamile;

Você é minha fé, minha inspiração, meu dever, minha oração;

Você é meu amor mais puro e bonito, você é minha vida.... amo você filha!!!!

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu grande DEUS, por iluminar todos os meus passos, sempre...

Aos meus pais Bianco e Railda pelo amor incondicional e eterno;

Aos meus irmãos Milena e Gabriel pelo carinho, confiança e motivação;

À Elck, minha esposa linda, pelo companheirismo, cumplicidade, motivação e muita paciência, te amo;

Aos meus orientadores Profa. Dra. Karen Pontes e Prof. Dr. Paulo Almeida, pela amizade, parceria, conselhos e ensinamentos;

À pesquisadora Maria das Graças Conceição Parada Costa Silva, da Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira – CEPLAC pela parceria e incentivo.

Aos Profefessores Doutores Celso Fornari, Marcelo Franco, Renata Bonomo e Erik Galvão pela amizade e parceria;

À Universidade Federal da Bahia (UFBA), em nome do Programa de Pós – Graduação em Engenharia Industrial (PEI) pela oportunidade;

Ao Instituto Federal Baiano (IFBAIANO) por todo apoio necessário;

À Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC) e Universidade Estadual do Suodoeste da Bahia (UESB), por disponibilizar os laboratórios para realização de análises;

Aos amigos Durval, Rebeka, Rafael (Galotinho), Everton, Lidiane, Kéofs, Rodrigo, Jones, Anilson e Frederico, pelo apoio e torcida;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo apoio financeiro concedido através de uma bolsa de doutorado;

À todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, aqui fica o meu agradecimento.

## RESUMO

A busca de novas tecnologias e estratégias ambientais corretas tem impulsionado as pesquisas e o desenvolvimento de novos materiais, tornando-se uma ótima oportunidade de pesquisa e negócios. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi isolar, caracterizar grânulos de amido do fruto da pupunheira (*Bactris gasepaes* Kunth.) e aplicar na produção de um compósito termoplástico biodegradável a base de amido e plastificantes. Para tanto, dividiu-se este trabalho em quatro etapas: a primeira etapa foi direcionada para a otimização da extração do amido do fruto da pupunheira, a segunda etapa foi destinada à caracterização química e funcional do amido, o estudo das propriedades térmica, morfológica e estrutural do amido foi realizado na terceira etapa e a quarta etapa foi à aplicação do amido obtido na produção de um compósito termoplástico biodegradável e o estudo de biodegradação do mesmo. Os resultados obtidos da otimização confirmam a viabilidade da extração de amido do fruto da pupunheira, indicando a importância do NaOH e do tempo de decantação para o aumento do rendimento. Com relação à caracterização química e funcional do amido, os grânulos apresentaram alta pureza, uma vez que os teores de cinza, lipídios e proteínas foram baixos, grande concentração de amilopectina, baixa solubilidade em água e baixa resistência à elevação da temperatura. No que diz respeito aos resultados da determinação das propriedades térmicas, morfológicas e estruturais o amido apresentou morfologia esférica, com partículas regulares, superfícies lisas e poucas fissuras, o que explica as transições térmicas encontradas. Verificou-se também, bandas espectrais atribuídas às ligações entre os átomos das moléculas de amilopectina, amilose e água, além de cristalinidade padrão tipo C, que torna o amido mais resistente ao ataque enzimático e à degradação térmica. No tocante à aplicação do amido do fruto da pupunheira em termoplástico biodegradável, o mesmo apresentou alta resistência à tração e a degradação térmica. A análise de biodegradação do termoplástico biodegradável mostrou que após 18 semanas o mesmo apresentou uma perda de massa total de 84,4 %. As propriedades do amido do fruto da pupunheira indicam o potencial de aplicação bastante amplo, podendo ser aproveitado diretamente nas indústrias de alimentos, cosméticos, fármacos ou de termoplásticos destinados à confecção de materias, para os quais o caráter biodegradável seja desejável.

**Palavras-chaves:** *Bactris gasepaes* Kunth; amido; termoplástico; biodegradação.

## ABSTRACT

The search for new technologies and correct environmental strategies has driven the research and development of new materials, making it a great opportunity for research and business. In this context, the objective of this work was to isolate, characterize starch granules from peach palm fruit (*Bactris gasipaes* Kunth.) and apply in the production of a biodegradable thermoplastic compound based on starch and plasticizers. The first step was to optimize the extraction of starch from peach palm fruit, the second stage was aimed at the chemical and functional characterization of starch, the study of the thermal, morphological and Structural analysis of the starch was carried out in the third stage and the fourth step was the application of the starch obtained in the production of a biodegradable thermoplastic composite and the biodegradation study thereof. The results obtained from the optimization confirm the viability of the starch extraction of peach palm fruit, indicating the importance of NaOH and the settling time for the increase in yield. Regarding the chemical and functional characterization of the starch, the granules presented high purity, since the ash, lipid and protein contents were low, high concentration of amylopectin, low solubility in water and low resistance to elevation of temperature. As regards the results of the determination of the thermal, morphological and structural properties the starch presented spherical morphology, with regular particles, smooth surfaces and few cracks, which explains the thermal transitions found. Spectral bands attributed to the bonds between amylopectin, amylose and water molecules, as well as standard C-type crystallinity, have been found to render the starch more resistant to enzymatic attack and thermal degradation. Regarding the application of starch of peach palm fruit in biodegradable thermoplastic, it presented high tensile strength and thermal degradation. The biodegradation analysis of the biodegradable thermoplastic showed that after 18 weeks it had a total mass loss of 84.4%. The properties of peach palm fruit starch indicate the potential for very wide application and can be used directly in the food, cosmetics, pharmaceutical or thermoplastic industries for the preparation of materials for which the biodegradable character is desirable.

**Keywords:** *Bactris gasipaes* Kunth.; starch; thermoplastic; biodegradation.



## **LISTA DE QUADROS**

### **CAPÍTULO II**

Quadro 1. Faixa de temperatura de gelatinização de diversas fontes de amido. ....	41
Quadro 2. Propriedades físicas médias e técnicas relacionadas em análise térmica. ....	42
Quadro 3. Atribuições de algumas bandas de FTIR. ....	56

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO III

Table 1. Levels of the independent variables - $2^3$ experimental design. ....	82
Table 2. Levels of the independent variables - $2^2$ central composite design. ....	82
Table 3. Design matrix - full $2^3$ . ....	83
Table 4. ANOVA ( $p \leq 0,05$ ) for the yield - $2^3$ experimental design. ....	86
Table 5. ANOVA ( $p \leq 0,05$ ) for the factor L*- $2^3$ experimental design. ....	87
Table 6. Design matrix - $2^2$ central composite design. ....	88
Table 7. ANOVA ( $p \leq 0,05$ ) for the yield - $2^2$ central composite design. ....	91
Table 8. Extraction yield from several sources reported in literature. ....	92

### CAPÍTULO IV

Table 1. Chemical composition of the starch from the pupunheira fruit. ....	102
Table 2. WAR values of the starch from the pupunha fruit as a function of temperature. ....	104
Table 3. RSW values of the pupunha fruit as a function of temperature. ....	105

### CAPÍTULO V

Table 1. Thermal properties of the starch from the pejibaye and other starch sources studied in the literature. ....	116
--	-----

### CAPÍTULO VI

Table 1. Coded values, predicted by the model and adjusted proportionately to 30g plasticizers (actual values) and results of the dependent variable $F_{\max}$ (N), $T_{\text{deg}}$ ( $^{\circ}$ C) and $T_{\text{fusion}}$ ( $^{\circ}$ C) for Doehlert design. ....	130
Table 2. Estimated regression coefficients and ANOVA ( $p = 0.05$ ) for $F_{\max}$ (N) of pejibaye starch thermoplastic. ....	133
Table 3. Estimated regression coefficients and ANOVA ( $p \leq 0.05$ ) for $T_{\text{deg}}$ ( $^{\circ}$ C) of pejibaye starch thermoplastic. ....	134
Table 4. Estimated regression coefficients and ANOVA ( $p \leq 0.05$ ) for $T_{\text{fusion}}$ ( $^{\circ}$ C) of pejibaye starch thermoplastic. ....	135

Table 5. Mechanical properties of the thermoplastic pejibaye starch. .... 137

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO II:

Figura 1. Microfotografia do amiloplasto contendo grânulos de amido. Fonte: Moura (2008).....	25
Figura 2. Estrutura da amilose: Molécula linear contendo ligações $\alpha(1-4)$ que pode levar algumas ligações $\alpha(1-6)$ moderadamente longas. Fonte: Tester et al. (2004).....	26
Figura 3. Estrutura da amilopectina: Molécula ramificada contendo ligações $\alpha(1-4)$ e $\alpha(1-6)$ . Fonte: Tester et al. (2004) .....	26
Figura 4. Principais componentes de uma injetora. Fonte: Gouveia (2014) .....	33
Figura 5. Esquema de estação de termoformagem em escala laboratorial. Fonte: Michaeli et al. (1995).....	34
Figura 6. Esquema de uma extrusora monorosca, mostrando as diversas zonas.....	35
Figura 7. Diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas (TG) e (DTG). Fonte: Denari (2012).....	43
Figura 8. Esquema de curvas termogravimétricas típicas. Fonte: Scrimen (2004) .....	43
Figura 9. Esquema de um equipamento genérico para DTA e DSC. Fonte: Adaptado de Bueno (2012) .....	45
Figura 10. Exemplo de curva típica da análise térmica diferencial. Fonte: Adaptado de Caponero e Tenório (s.d.) .....	45
Figura 11. Esquema de aparelho utilizado para DSC. a) DSC por fluxo de calor. b) DSC por compensação de potência. Fonte: Adaptado de Bueno (2012) .....	46
Figura 12. Esquema de curva de DTA/DSC onde são exemplificadas quatro reações típicas. I) transformação de 2ª ordem; II) reação endotérmica em uma temperatura específica (ex: fusão); III) reação endotérmica em uma faixa de temperatura (ex:decomposição) e IV) reação exotérmica. Fonte: Silva et al. (2007) .....	47
Figura 13. Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg). Fonte: Cullity (1978) .....	50
Figura 14. Geometria parafocal Bragg-Brentano. Fonte: Jenkins (1989) .....	50

Figura 15. Exemplo de um difratograma de uma amostra mineral, produzido durante o escaneamento por difração em raio-X. Fonte: Dulong e Jackson (1997).....	51
Figura 16. Exemplo de tipos de movimentos associados a moléculas e seus componentes (energia sensível). Fonte: Adaptado de Labvirtual (2013).....	53
Figura 17. Exemplo dos tipos de vibrações moleculares. Fonte: Adaptado de Marilac (2011).....	54
Figura 18. Esquema de um equipamento de espectrômetro uso da transformada de Fourier. Fonte: Adaptado de Marilac (2011).....	55
Figura 19. Exemplo de espectro obtido por FTIR. A) amido de milho, b) fécula de batata, c) amido de banana e d) amido de trigo. Fonte: Adaptado de Lima et al. (2012).....	57
Figura 20. Representação esquemática da região de ionização geradas pela interação do feixe de elétrons com a superfície da gema. Adaptado de Duarte et al. (2003) .....	60
Figura 21. Representação do Microscópio Eletrônico de Varredura. Adaptado de Raven et al. (1996).....	60

### **CAPÍTULO III**

Figure 1. Pareto chart for full experimental design: a) yield; b) factor L*; c) factor a*. 85	
Figure 2. Response surface; a) yield versus NaOH and NaHSO <sub>3</sub> ; b) yield versus DT and NaOH; c) yield versus DT and NaHSO <sub>3</sub> . .....	89
Figure 3. Pareto chart of for the yield - 2 <sup>2</sup> central composite design. ....	90
Figure 4. Surface the response of yield as function of NaOH and DT.....	91

### **CAPÍTULO IV**

Figure 1. Flowchart of the processing of pupunha starch in laboratory. ....	100
---	-----

### **CAPÍTULO V**

Figure 1. TGA and DTG curve of the starch from the pejobaye.....	115
Figure 2. DSC thermogram of starch from the pejobaye. ....	116
Figure 3. Absorption spectrum in the infrared region for starch from the pejobaye.....	117
Figure 4. XRD patterns of starch from the pejobaye.....	118
Figure 5. SEM micrograph of the starch from the peach-palm fruit (pejobaye).....	119

## CAPÍTULO VI

Figure 1. Contour graphs: a) $F_{\max}$ (N); b) $T_{\text{deg}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) and c) $T_{\text{fusion}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ).....	136
Figure 2. TG curves and DTG starch thermoplastic pejibaye fruit.....	138
Figure 3. DSC curve of the thermoplastic pejibaye starch .....	139
Figure 4. Diffractogram of X-ray thermoplastic pejibaye starch-based.....	140
Figure 5. Bioplastic fracture micrographs of pejibaye starch-based, glycerol and sorbitol under increased 100x, 400x e 1.000x .....	141
Figure 6. Weight loss values of the thermoplastic pejibaye starch throughout the biodegradability test. ....	142

## SUMÁRIO

### **CAPÍTULO I - Introdução**

<b>I.1 Introdução.....</b>	<b>18</b>
<b>I.2 Justificativa.....</b>	<b>20</b>
<b>I.3 Objetivos .....</b>	<b>21</b>
Objetivo geral.....	21
Objetivos específicos.....	21
<b>I.4 Estrutura e organização .....</b>	<b>22</b>

### **CAPÍTULO II - Revisão de literatura**

<b>II.1 Introdução .....</b>	<b>24</b>
<b>II. 2 Amido.....</b>	<b>25</b>
<b>II. 3 Polímeros biodegradáveis .....</b>	<b>28</b>
Definição e classificação.....	28
Vantagens e desvantagens .....	30
Aplicações .....	30
Plastificantes.....	32
Produção de bioplásticos.....	33
<b>II. 4 Técnicas de caracterização .....</b>	<b>36</b>
Capacidade de absorção de água e solubilidade.....	36
Faixa de temperatura de gelatinização .....	39
Análises térmicas.....	42
Difração em raio-X (DRX) .....	49
Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	53
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
<b>II. 5 Conclusão .....</b>	<b>62</b>
<b>II.6 Referências .....</b>	<b>63</b>

<b>CAPÍTULO III .....</b>	<b>77</b>
<b>Starch extraction from the peach palm (<i>Bactris gasepaes</i> Kunth.) fruit: a model approach for yield increase.....</b>	<b>77</b>
III. 1 Abstract.....	78
III. 2 Introduction .....	78
III. 3 Material and methods .....	80
III. 4 Results and discussion .....	83
III. 5 Conclusions .....	92
III. 6 Acknowledgements .....	92
III. 7 References .....	93
<b>CAPÍTULO IV.....</b>	<b>96</b>
<b>Chemical composition and functional properties of starch extracted from the fruit of the pupunha (<i>Bactris gasepaes</i> Kunth.).....</b>	<b>96</b>
IV. 1 Abstract .....	97
IV. 2 Introduction .....	97
IV. 3 Material and methods .....	99
IV. 4 Results and discussion.....	102
IV. 5 Conclusions .....	106
IV. 6 Acknowledgements .....	106
IV. 7 References .....	106
<b>CAPÍTULO V .....</b>	<b>110</b>
<b>Thermal-morphological characterisation of starch from peach-palm (<i>Bactris gasipaes</i> Kunth.) fruit (pejibaye).....</b>	<b>110</b>
V. 1 Abstract.....	111
V. 2 Introduction.....	111
V. 3 Materials and methods.....	112
V.4 Results and discussion .....	114
V. 5 Conclusions.....	120
V. 6 Aknowledgements .....	120



V. 7 References.....	121
<b>CAPÍTULO VI.....</b>	<b>125</b>
<b>Biodegradable thermoplastic starch of peach palm (<i>Bactris gasipaes</i> Kunth.) fruit: production and characterization.....</b>	<b>125</b>
VI. 1 Abstract .....	126
VI. 2 Introduction .....	126
VI. 3 Material and methods .....	128
VI. 4 Results and discussion.....	132
VI. 5 Conclusions .....	143
VI. 6 Acknowledgements .....	143
VI. 7 References .....	143
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>149</b>

# CAPÍTULO I

## Introdução

---

### **I.1 Introdução**

Atualmente existe uma tendência mundial em reduzir a quantidade de materiais plásticos descartados no meio ambiente, além de um grande incentivo à reciclagem. Entretanto, o reaproveitamento desses materiais depende, quase que exclusivamente, de políticas públicas que visem à educação e conscientização da população sobre o tema, associada à criação e funcionamento de uma estrutura de coleta, recepção, seleção e processamento desses produtos. Para tanto, países em desenvolvimento como o Brasil, teriam que adaptar e instituir, na maioria dos seus municípios, algum tipo de coleta seletiva. Neste contexto, têm-se intensificado como política prioritária em diversos setores da sociedade, a utilização de produtos de origem vegetal, como o amido, para a produção de materiais plásticos com caráter biodegradável (DINTCHEVA et al., 2007).

No tocante a materiais biodegradáveis, a tecnologia do uso de amido nativo na composição de compósitos poliméricos tem dominando o mercado de descartáveis, pois confere o caráter de biodegradação ao material, sem prejudicar sua funcionalidade. O emprego de compósitos contendo amido em sua composição em substituição ao plástico convencional (de origem petroquímica) tem recebido considerável atenção no cenário dos recursos renováveis, sendo fruto de diversas pesquisas, haja vista que o amido é abundantemente encontrado na natureza, é um produto de fonte renovável e possui custo final relativamente baixo (BOHMERT et al., 2002; ROCHA, 2009; VIEIRA, 2010; MALI et al., 2010).

Os termoplásticos biodegradáveis à base de amido podem ser empregados em saco de lixo, filmes para proteger alimentos, fraldas infantis e geriátricas, hastes flexíveis com pontas de algodão para uso na higiene pessoal; na agricultura, vem sendo empregado como filme na cobertura do solo, recipientes para plantas, entre outros. Também pode ser usado na preparação de cápsulas, na substituição do poliestireno

expandido (ISOPOR®), para a proteção de equipamentos durante o transporte; na produção de talheres, pratos e copos descartáveis, na fabricação de canetas, lapiseiras, brinquedos e outras aplicações, para as quais o caráter biodegradável seja desejável (COUTINHO et al., 2004; SHIMAZU et al., 2007; HENRIQUE et al., 2008).

O amido é o carboidrato de reserva vegetal, extraído de partes comestíveis de cereais, tubérculos, furtas, raízes e rizomas. Muitos autores consideram o amido como sendo a principal fonte de armazenamento de energia dos vegetais superiores, como também, o alimento responsável por 70% a 80% das calorias consumida homem. É constituído principalmente por dois polissacarídeos, ambos formados de unidades repetitivas de  $\alpha$ -D glicose; a amilose, molécula essencialmente linear, e a amilopectina, que possui uma estrutura altamente ramificada, além de apresenta-se na forma de pequenos grânulos semicristalinos (LEONEL et al., 2003; SILVA e SILVA, 2005; MATSUGUMA, 2006; YAMANI, 2010).

Apesar de a extração em nível comercial do amido restringir-se ainda aos cereais, raízes e tubérculos, existe cada vez mais interessados (indústrias e instituições de pesquisa) na identificação e no desenvolvimento de culturas que produzam amidos nativos com características específicas, bem como no aperfeiçoamento do processo de extração visando à obtenção de um amido com maior grau de pureza e rendimento, como por exemplo, o amido do fruto da pupunheira, tema abordado nesse trabalho.

O amido do fruto da pupunheira (*Bactris gasipaes* Kunth.) apresenta-se como uma alternativa viável para aplicação comercial por possuir características químicas e propriedades funcionais interessantes para indústria, como concentrações balanceadas de amilose e amilopectina, baixos teores de lipídios, proteínas e minerais, baixa solubilidade em água e uma temperatura de gelatinização similar a fontes tradicionais de amido (VALENCIA et al., 2015). Desta forma, a extração do amido do fruto da pupunheira aumentaria o valor agregado de um produto que atualmente é considerado resíduo da produção de palmito pupunha, contribuindo ainda para a redução dos impactos ambientais causados pelo descarte incorreto desse resíduo.

## I.2 Justificativa

A Região do Litoral Sul da Bahia é uma das maiores produtoras nacional de palmito e frutos da pupunheira (*Bactris gassepaes* Kunth.). As condições de solo e clima, propícias ao desenvolvimento desta cultura, têm motivado, desde a década de 80, a instalação de grandes empresas produtoras de palmito em conserva como, por exemplo, INACERES, AMBIAL e COOPALMA, esta última vinculada à Fundação Odebrecht.

Durante a exploração agroindustrial da pupunheira, grandes volumes de resíduos sólidos são gerados, tanto no campo como na indústria. No caso da produção de palmito, cerca de 60% do volume de resíduos produzidos são descartados no meio ambiente sem tratamento prévio, sendo que apenas uma pequena parte é destinada à produção de adubo ou à alimentação animal. Com relação aos frutos, apesar do mesmo possuir grande potencialidade de uso, principalmente na alimentação humana, na Região Sul da Bahia sua produção é totalmente destinada à obtenção de sementes, já que o país impõe severas barreiras sanitárias quanto à sua importação, pois existe o risco de introdução de pragas quarentenárias no Brasil, principalmente a monilíase do cacauieiro. Assim, sua polpa, rica em amido, é totalmente descartada ou subutilizada.

Em avaliações realizadas no Núcleo de Tecnologia de Alimentos (NUTEC) do Instituto Federal Baiano (IFBAIANO)/*Campus* Uruçuca, foram verificados que tanto o resíduo do processamento de palmito, quanto os frutos de pupunha ricos em amido. Entretanto, o isolamento dos grânulos de amido a partir o resíduo do processamento do palmito é bastante complexo e demorado, já que o mesmo é constituído basicamente de fibras celulósicas duras, o que impacta diretamente no baixo rendimento final da extração, conseqüentemente nos custos do processo. No tocante ao isolamento do amido presente no fruto de pupunha, em função de sua composição e pelo fato de ser polposo, o isolamento se torna mais fácil, significando maior rendimento e de menor investimento. Desta forma, optou-se neste trabalho, em extrair e caracterizar o amido do fruto de pupunheira e posteriormente produzir termoplásticos biodegradáveis a partir desse amido.

Do ponto de vista do estado da arte, nenhum trabalho/estudo técnico-científico foi encontrado relacionado à extração e isolamento dos grânulos de amido do fruto da

pupunheira, nem ao rendimento de processo, caracterização e aplicabilidade industrial deste amido, sobretudo no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis.

O aproveitamento do fruto da pupunheira é uma demanda gerada pelas próprias indústrias processadoras. O IFBAIANO/*Campus* Uruçuca, através do NUTEC, tem promovido trabalhos de pesquisas com intuito de minimizar os impactos ambientais causados por esta atividade. A utilização desses resíduos como matéria prima para a produção de bioplásticos é uma alternativa racional, já que sua origem é abundante, é obtido de uma fonte renovável e possui grande interesse da indústria.

### **I.3 Objetivos**

#### **Objetivo geral**

Isolar e caracterizar grânulos de amido do fruto da pupunheira (*Bactris gasepaes* Kunth.) e aplicar na produção de um termoplástico biodegradável a base de amido do fruto da pupunheira e plastificantes glicerol e sorbitol.

#### **Objetivos específicos**

- Otimizar o processo de isolamento do grânulo de amido proveniente dos frutos da pupunheira;
- Caracterizar o amido obtido por meio de análises químicas e funcionais;
- Determinar as propriedades morfológicas, estruturais e térmicas do amido obtido;
- Obter termoplástico biodegradável a partir do amido do fruto da pupunheira, plastificado com glicerol e sorbitol;
- Determinar as propriedades morfológicas, estruturais e mecânicas do termoplástico biodegradável produzido;
- Avaliar a biodegradação do termoplástico biodegradável obtido.

## I.4 Estrutura e organização

Este trabalho é composto de mais cinco capítulos, além deste de introdução (Capítulo I). Também conta com uma seção dedicada às conclusões.

O Capítulo II tem como objetivo fazer uma revisão de literatura sobre os temas estudados nesse trabalho. Inicialmente é apresentada uma revisão sobre o amido, na qual são abordados a sua composição e estrutura química, bem como técnica de extração e principais fontes amiláceas estudadas. Também está apresentada nesse capítulo uma revisão sobre polímeros biodegradáveis, onde são abordados os aspectos mais relevantes dessa temática, como definição e classificação, vantagens e desvantagens, aplicações, uso de plastificantes e métodos de produção, estabelecendo-se um paralelo entre as propostas pesquisadas e o produto final objeto desse estudo. Finalizando, é apresentada a fundamentação de algumas técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho, como o poder de inchamento e índice de solubilidade, gelatinização, termogravimetria (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração em raios-X (DRX), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), além da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os quatro capítulos seguintes apresentam os resultados da pesquisa desenvolvida nesse trabalho, os quais foram organizados em forma de artigos submetidos / publicados em veículos de comunicação nacionais e internacionais.

O Capítulo III é dedicado à apresentação dos resultados obtidos na otimização do processo de extração de amido do fruto da pupunheira (*Bactris gasipaes* Kunth.) utilizando a metodologia de superfície de resposta. Inicialmente são apresentados os resultados do 1º planejamento, um fatorial completo  $2^3$ , seguido dos resultados do segundo planejamento, um composto central  $2^2$ , onde foi possível determinar o ponto de máximo para o rendimento da extração.

O Capítulo IV apresenta os resultados obtidos na caracterização química relacionada aos teores de amido total, amilose, amilopectina, lipídios, proteínas, cinzas, umidade e atividade de água, além das propriedades funcionais do amido extraído, tais como índice de absorção de água, índice de solubilidade em água e faixa de temperatura de gelatinização.

O Capítulo V apresenta os resultados obtidos na caracterização das propriedades termo-morfológicas do amido do fruto da pupunheira (*Bactris gasepaes* Kunth.), relacionado ao seu comportamento termogravimétrico e térmico, bem como os aspectos estruturais e morfológicos.

O Capítulo VI apresenta os resultados obtidos na produção do termoplástico biodegradável a partir do amido do fruto da pupunheira (*Bactris gasepaes* Kunth.). Nesse Capítulo, são apresentados o processo de obtenção de termoplástico, onde foi utilizado o delineamento Dhoelert, com 9 tratamentos e três repetições no ponto central, bem como a função de desejabilidade para determinar o ponto ótimo. Além disso, também são apresentados os resultados da caracterização do termoplástico obtido, relacionado ao seu comportamento mecânico (tensão, deformação máxima e módulo de *Young*), suas propriedades termogravimétricas, térmicas, estruturais e morfológicas, além da avaliação de biodegradação do mesmo, através do estudo da perda de massa em função do tempo.

# CAPÍTULO II

## Revisão de Literatura

---

### II.1 Introdução

Este capítulo destina-se a fazer uma revisão de literatura sobre os principais conceitos e definições envolvidas neste estudo e sobre o estado da arte nos temas abordados.

Inicialmente, na seção II.2, é feita uma revisão geral sobre o amido, na qual são abordados a sua composição e estrutura química, bem como técnica de extração e principais fontes amiláceas estudadas. Além disso, também são abordados os processos industriais nos quais o amido possui destaque como a indústria química, têxtil, papel e celulose, farmacêutica, siderúrgica, plástica, cosmética e no desenvolvimento de biomateriais.

Em seguida, a seção II.3 apresenta uma revisão sobre polímeros biodegradáveis, onde são abordados os aspectos mais relevantes dessa temática, como definição e classificação em função da origem e pela forma de degradação, as vantagens e desvantagens. Também são abordadas as principais aplicações industriais, o uso de plastificantes e uma revisão sobre os métodos de produção com foco na produção de termoplásticos biodegradáveis extrudados.

Na seção II.4 são apresentadas algumas técnicas de caracterização de amido e de termoplásticos biodegradáveis. Os métodos abordados são a capacidade de absorção de água e solubilidade, faixa de temperatura de gelatinização, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG), difração em raio-X e espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). São destacados os principais conceitos e definições, fundamentos, além de exemplos de aplicação dos métodos em caracterização de polímeros biodegradáveis.

Finalizando o capítulo está apresentada uma conclusão (seção II.5) contendo, de forma geral, os pontos mais relevantes abordados.



## II. 2 Amido

Amido é um produto amiláceo extraído de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes e rizomas. Muitos autores consideram o amido como sendo a principal fonte de armazenamento de energia dos vegetais superiores, como também, o alimento responsável por 70 a 80% das calorias consumida homem (LEONEL et al., 2003; SILVA e SILVA, 2005; MATSUGUMA, 2006; APLEVICZ e DEMIATE, 2007; YAMANI, 2010).

Em seu estado nativo, sem alterações/modificações, o amido é considerado um polissacarídeo de reserva que se compacta na forma de grânulos com uma estrutura interna (intracelular) organizada e com formato e tamanho dependentes da espécie vegetal. São insolúveis em água fria, seus grãos são parcialmente cristalinos com morfologia, composição química e estrutura molecular particulares (Figura 1) (LEONEL et al., 2002; LAJOLO e MENEZES, 2006; APLEVICZ e DEMIATE, 2007).

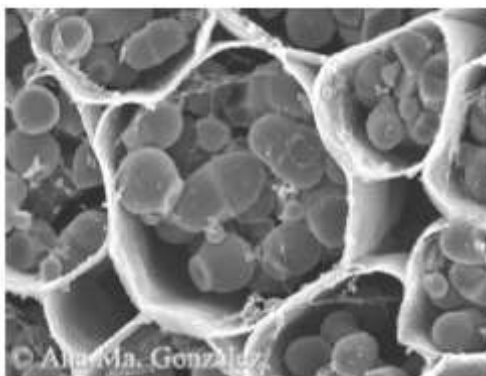


Figura 1. Microfotografia do amiloplasto contendo grânulos de amido. Fonte: Moura (2008)

De acordo com Bobbio e Bobbio (2001) e Yamani (2010), o amido apresenta uma estrutura homopolissacarídea neutra (estrutura complexa formada por cadeias de monossacarídeos ligados entre si), formado por duas frações: amilose (Figura 2) e amilopectina (Figura 3). A primeira é composta de unidades de glucose com ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 e a segunda, por unidades de glucose unidas em  $\alpha$ -1,4 com cadeias de glucose ligadas em  $\alpha$ -1,6, de modo que, além de unidades de maltose, apresenta-se em menor proporção de isomaltose nos pontos de ramificação. A amilose e a amilopectina estão associadas entre si por ligações de hidrogênio e na maioria dos amidos estão presentes nas seguintes proporções: 20-30% (amilose) e 70-80% (amilopectina).

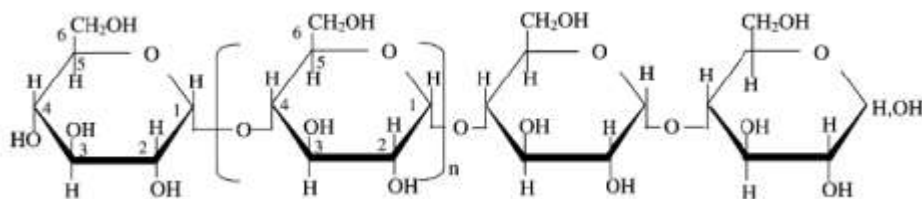


Figura 2. Estrutura da amilose: Molécula linear contendo ligações  $\alpha(1-4)$  que pode levar algumas ligações  $\alpha(1-6)$  moderadamente longas. Fonte: Tester et al. (2004)

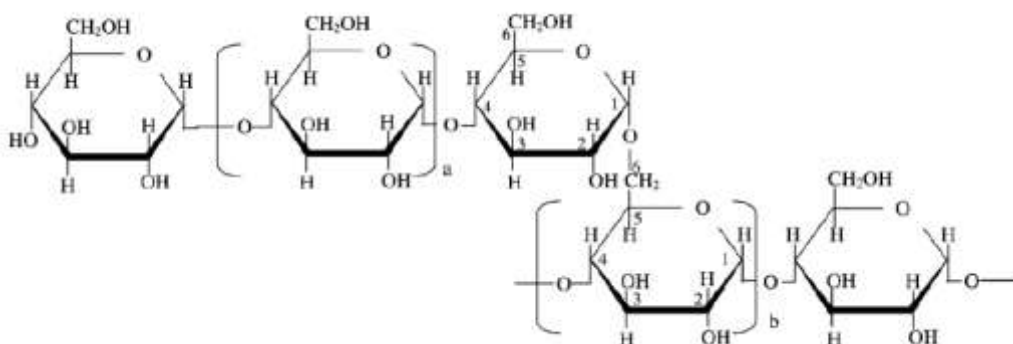


Figura 3. Estrutura da amilopectina: Molécula ramificada contendo ligações  $\alpha(1-4)$  e  $\alpha(1-6)$ . Fonte: Tester et al. (2004)

Segundo Leonel e Cereda (2002), as indústrias alimentícias são as maiores consumidoras de amido, sendo utilizado como espessante, estabilizador coloidal, agente gelificante, formador de pasta e adesivo. Entretanto, este polímero é usado também em um grande número de processos industriais destacando-se seu uso pela indústria química, têxtil, papel e celulose, farmacêutica, siderúrgica, plástica, cosmética e recentemente no desenvolvimento de biomateriais (DAIUTO et al., 2005; SINGH et al., 2003; APLEVICZ e DEMIATE, 2007; ARAUJO-FARRO et al., 2010). Quanto mais se pesquisa e caracteriza amidos, mais diversificada é sua aplicação, que está associada desde a alimentação humana até a produção de filmes e embalagens biodegradáveis (NUNES et al., 2009; MALI et al., 2010).

As técnicas de extração do amido presentes na literatura são diversas e variam desde a simples extração com água pura até a utilização de diferentes reagentes químicos. A qualidade da extração do amido é avaliada em função de seu conteúdo de

proteínas, lipídios, fibras e cinzas. Quanto menor o conteúdo destes componentes, maior a qualidade do processo extrativo (NUNES et al., 2009; ARAUJO-FARRO et al., 2010). Conforme Daiuto et al. (2005) e Franco et al. (2002), embora o amido seja quimicamente constituído apenas por moléculas de glicose, durante a extração comercial, parte de sua estrutura celular vegetal se deposita na forma de impurezas. A quantidade destas impurezas depende da composição da planta e da eficiência do método de extração e purificação utilizado.

Cada amido nativo apresenta uma característica distinta quanto às propriedades físico-químicas e funcionais, que são influenciadas principalmente pela estrutura granular e molecular. Entre as propriedades físico-químicas temos a estrutura, cristalinidade, aparência, conteúdo de amilose, amilopectina e outros constituintes. Entre as propriedades funcionais do amido, destaca-se a solubilidade, inchamento, absorção de água, sinérese e comportamento reológico das pastas e géis. Estas propriedades podem ser afetadas pelo tipo de amido produzido nas plantas e devem ser consideradas na hora de determinar a aplicabilidade em alimentos ou em outros usos industriais (SILVA e SILVA, 2005; SANTOS, 2009).

De acordo com Santacruz et al. (2003), para obter amidos com propriedades adequadas, pode ser necessário modificá-lo química, físico-química ou geneticamente. No entanto, a procura e o estudo de novas fontes torna-se uma alternativa viável. Para Torruco-Uco e Betancur-Ancona (2007), a investigação sobre amido centra-se na busca de novas fontes de amido não convencional, com características físico-químicas, estruturais e funcionais adequadas e que possam ser aplicados nos mais diversos processos industriais. Novas aplicações vêm sendo desenvolvidas na medida em que novos tipos de amidos tornam-se disponíveis e o incremento na demanda desperta o interesse em novas fontes destes polissacarídeos (YAMANI, 2010).

Atualmente existem estudos de viabilização comercial de amidos não convencionais, bem como utilização dos mesmos na elaboração de polímeros biodegradáveis, a exemplo da: mandioquinha-salsa (MATSUGUMA, 2006), kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) e amaranto (*Amaranthus caudatus*) (JACOBSEN et al, 2003), inhame (PERONI et al.; 2006), fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil.) (ASCHERI et al, 2007; SANTOS, 2009), quinoa (*Chenopodium quinoa*) (ARAUJO-

FARRO et al., 2010), gengibre branco (*Hedychium coronarium*) (MOURA, 2008), ervilha (*Pisum sativum*) (JUNIOR, 2009).

As possibilidades de fomentar a utilização destes amidos em polímeros biodegradáveis dependem principalmente do conhecimento dos seus principais componentes químicos e as propriedades físicas, estruturais e funcionais.

### **II. 3 Polímeros biodegradáveis**

#### **Definição e classificação**

Segundo Michaeli (1995), polímeros são materiais compostos por macromoléculas compostas por cadeias de uma unidade básica chamada *mero*. Daí o nome: *poli* (muitos) + *mero*. A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e a *International Standards Organization* (ISO) consideram polímeros degradáveis aqueles que sofrem alterações nas propriedades químicas e mecânicas pela ação de agentes presentes no ambiente (ASTM, 1999).

Os polímeros podem ser degradados por diferentes reações químicas como despolimerização, oxidação/fotooxidação, reticulação ou por cisão de ligações químicas. Os polímeros biodegradáveis sofrem mais facilmente a ação de microrganismos por conterem funções orgânicas em suas cadeias alifáticas, carbonilas, hidroxilas, ésteres, hidroxiácidos, que são mais susceptíveis à ação enzimática, gerando substâncias de baixo peso molecular (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006; FALCONE et al., 2007).

Os polímeros podem ser classificados em função do processo de origem e da forma de degradação, entre outras. O amido, proteínas, derivados da celulose, alginatos, pectinas e outros, são biopolímeros obtidos diretamente da natureza. Outros como os polihidroxibutiratos (PHB), poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) e os polilactatos (PLA) são obtidos por biotecnologia. Também existem biopolímeros obtidos por síntese a partir de derivados do petróleo. Estes podem ser separados em duas categorias, os polímeros alifáticos, por exemplo, policaprolactonas (PCL), polibutileno succinato (PBS), polibutileno succinato adipato (PBSA) e os polímeros aromáticos, entre eles, os

PET modificados como o poli(butileno adipato co-tereftalato) e o polimetileno adipato co-tereftalato e copoliésteres aromáticos.

Com relação a sua forma de degradação, o amido, as proteínas, os derivados da celulose, entre outros, são considerados biodegradáveis, pois, em contato com microrganismos do solo, são completamente hidrolisados em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (ROSA et al., 2002). Os demais biopolímeros, a exemplo dos poli(hidroxibutirato) (PHB) e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) são considerados polímeros compostáveis resultando em biomassa, compostos inorgânicos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O após o processo de compostagem (VILPOUX e AVÉROUS, 2002; AVÉROUS, 2004; ROCHA, 2009).

Nas últimas duas décadas, a quantidade de pesquisas com enfoque no desenvolvimento e caracterização de materiais biodegradáveis tem aumentado substancialmente. Este crescimento é devido, prioritariamente, às questões de impacto ambiental envolvendo as embalagens sintéticas convencionais. Kolybaba et al. (2003) destaca que as principais vantagens ambientais dos polímeros biodegradáveis são: a redução da emissão de CO<sub>2</sub> pela substituição de resinas derivadas do petróleo por plásticos elaborados com biopolímeros; a redução de custos na indústria automobilística pela substituição de fibras de vidro usadas como reforçadores por biopolímeros; a redução de gastos com a remoção de resíduos de áreas urbanas e da ocupação territorial para destinar estes resíduos. Segundo Medieta-Taboada et al. (2008), outro argumento que justifica o uso de biopolímeros é o fato dos mesmos serem obtidos de fontes renováveis e apresentarem capacidade de biocompactação, além de possuírem baixa toxicidade.

Os polímeros sintéticos, derivados do petróleo, possuem como principal propriedade a durabilidade, sendo esta característica considerada um sério problema, pois grande parte destes materiais podem permanecer por mais de uma centena de anos para se decompor, com resultados desastrosos para a humanidade (ROSA et al., 2002; FALCONE et al., 2007; BARDI e ROSA, 2007). Além disso, segundo Mali et al. (2010), outro fator limitante para a reciclagem destes materiais está na utilização de uma grande diversidade de resinas empregadas durante sua manufatura, o que cria dificuldades para a separação e reaproveitamento das mesmas.

A dificuldade de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas disponíveis tem incentivado pesquisas nacionais e internacionais no sentido de incrementar e/ou

desenvolver materiais biodegradáveis com características que permitam a sua utilização em embalagens.

### **Vantagens e desvantagens**

Do ponto de vista das desvantagens dos polímeros biodegradáveis, Rosa et al. (2002) e Kolybaba et al. (2003) citam que a produção em pequena escala e o alto custo (5-8 US\$/kg contra 0,9-1 US\$/kg de polietileno) podem inviabilizar sua produção. A possibilidade de desenvolver filmes e/ou compósitos com a incorporação de biopolímeros obtidos de fontes naturais, materiais de baixo custo e renováveis, vem encorajando pesquisas na área com o objetivo de gerar biodegradáveis competitivos. Este recurso de se utilizar um aditivo natural degradável para as formulações de plásticos biodegradáveis não é nova, porém é uma solução para a questão do alto custo de produção (ROSA et al., 2001).

Dentre os mais diversos biopolímeros estudados, o amido é a matéria-prima mais utilizada no desenvolvimento de produtos recicláveis, já que é encontrado em abundância, possui baixo custo (valor estimado de U\$ 0,50/kg), é leve, apresenta comportamento termoplástico e consideráveis propriedades mecânicas e de barreira. Estas características têm despertado um interesse acentuado pelo mercado de polímeros convencionais através da sua incorporação em misturas poliméricas (ROSA et al., 2001; CARVALHO et al., 2010).

### **Aplicações**

Diversos materiais biodegradáveis podem ser elaborados a partir de amido (SHIMAZU et al., 2007). Esse polímero tem sido utilizado na produção de sacos plásticos para alojar o lixo orgânico destinado a compostagem (BASTIOLI, 2000; HAUGAARD, 2001), materiais para atender os serviços de alimentação (copos, pratos, talheres e outros) (MALI et al., 2010; LIMA e SOUZA, 2011), embalagens para a agricultura (suportes para produção de mudas, vasilhames para fertilizantes e defensivos agrícolas) (LIMA e SOUZA, 2011), produtos de higiene, limpeza e cosméticos (PRADELLA, 2006) e liberação controlada de medicamento (BANDEIRA, 2012; WITT, 2013).

Compósitos termoplásticos de amido, por exemplo, apresentam baixa permeabilidade aos gases como O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, possibilitando aplicações na indústria de embalagens na área de alimentos e farmacêutica (ROSA et al., 2001). Por essa razão, vários grupos de pesquisadores vêm produzindo e avaliando as características de compósitos elaborados com amido termoplástico (ATP), entre outras resinas biodegradáveis (AVÉROUS et al., 2004; COUTINHO et al., 2004; FRANCHETTI e MARCONATO, 2006; AGNELLI e FARIAS, 2007).

De acordo com Gross e Kalra (2001), o amido pode ser associado com vários polímeros sintéticos para gerar embalagens biodegradáveis a custos compatíveis com as embalagens plásticas convencionais. Algumas embalagens biodegradáveis possuem custos de produção maior que o das embalagens tradicionais, como as de polietileno. Segundo Haugaard (2001), alguns compósitos biodegradáveis à base de amido já são comercializados na Europa, onde países como Itália, Finlândia e Dinamarca utilizam filmes biodegradáveis de amido de milho, que são usados como barreira contra gordura em produtos de confeitaria, embalagens de manteiga e margarina confeccionadas. Também estão disponíveis no mercado blendas de amido de milho e ácido polilático, bem como amido de milho e trigo, para fins não alimentícios.

Como exemplo de produto elaborado em escala industrial, Bastioli (2000) cita o Mater-Bi, da empresa Italiana NOVAMONT, que produz sacos de lixo a partir de amido de milho, batata e trigo. Já Vilpoux e Averous (2003), citam o Paragon, da empresa Holandesa AVEBE, que é um filme biodegradável obtido a partir de blendas de amido de batata, ácido polilático e polihidroxialcanoato, empregado em alimentos que necessitam de controle de trocas gasosas. Já a empresa australiana *Nature Package* vem produzindo embalagens biodegradáveis tipo bandejas a base de PLA (ácido polilático), que utiliza o amido como matéria-prima.

Outra área promissora para aplicação de filmes biodegradáveis, segundo Brody (2002), são as embalagens inteligentes ou ativas. Estes deverão ter amplo campo de atuação no futuro. Entre as funções que deverão desempenhar, destacam-se: controle da entrada de O<sub>2</sub> em alimentos facilmente oxidáveis, retenção de aditivos, sequestro de etileno, ação antimicrobiana, etc. Pesquisas vêm sendo realizadas neste campo, no qual a grande preocupação é garantir que o agente ativo adicionado ao filme não prejudique a inocuidade do produto embalado.

## **Plastificantes**

Os plastificantes são coadjuvantes tecnológicos utilizados na elaboração de filmes biodegradáveis que possuem a capacidade de reduzir as forças intermoleculares, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas com diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças. Estas características são importantes por favorecerem a transição do material de um estado vítreo, para um estado de maior mobilidade molecular e, conseqüentemente, maior flexibilidade (BILIADERIS, 1992; GONTARD et al., 1993).

Segundo Shimazu et al. (2007), os compósitos confeccionados exclusivamente por amido são pouco flexíveis e quebradiços, além de apresentarem baixa maquinabilidade, ou seja, se adequam com dificuldade aos processamentos convencionais para a produção de embalagens. Assim, a introdução de plastificantes às matrizes poliméricas se faz necessária. O teor de plastificante empregado nos compósitos de amido é bastante discutida. Para Mali et al. (2005), o efeito que estes causam nas propriedades funcionais desse material não depende apenas da sua concentração, mas também do tipo de plastificante empregado.

Para os compósitos a base de amido, os plastificantes mais empregados são os polióis, como glicerol e sorbitol, porém os efeitos provocados pelo glicerol são mais acentuados que os provocados pelo sorbitol (MALI et al., 2005; CHANG et al., 2006; SHIMAZU et al., 2007). O glicerol interage com as cadeias de amido, aumentando a flexibilidade dos seus filmes. Outro efeito é o aumento da hidroflicidade e permeabilidade ao vapor de água (MALI et al., 2004). De acordo com McHugh e Krochta (1994), o aumento do teor de glicerol leva ao aumento da permeabilidade aos gases de filmes hidrofílicos, ou seja, o glicerol se liga às moléculas do biopolímero, aumentando a mobilidade e diminuindo a densidade entre as suas moléculas, facilitando a transmissão dos gases através do material.

Os plastificantes são geralmente adicionados em compósitos termoplásticos de amido na proporção de 10 a 60g/100g matéria seca, dependendo do grau de rigidez do material que se deseja produzir (SHIMAZU et al., 2007). A literatura (GONTARD et al., 1993; LOURDIN et al., 1997; GAUDIN et al., 2000; MALI et al., 2005; SHIMAZU et al., 2007; CHANG et al., 2006) relata que, dependendo da concentração em que são empregados, os plastificantes podem causar um efeito chamado antiplastificante, isto é,



ao invés de aumentar a flexibilidade e hidrofiliçidade, podem causar um efeito contrário. Geralmente, isto ocorre quando são empregadas pequenas concentrações de plastificante (abaixo 20g/100g amido).

### Produção de bioplásticos

Os bioplásticos a base de amido podem ser processados por métodos e equipamentos similares aos utilizados na produção de plásticos tradicionais. Segundo Alves (2007), os principais processos aplicados na produção de blendas biodegradáveis são: processamento por injeção em moldes, termoformagem e extrusão.

A injeção em moldes é o principal processo de fabricação de peças de plásticos, e conseqüentemente, bioplásticos. Cerca de 60% de todas as máquinas de processamento são injetoras, sendo esse processo também classificado como um processo de moldagem (MICHAELI, 1995). A Figura 4 apresenta os principais componentes de uma injetora de parafuso móvel.

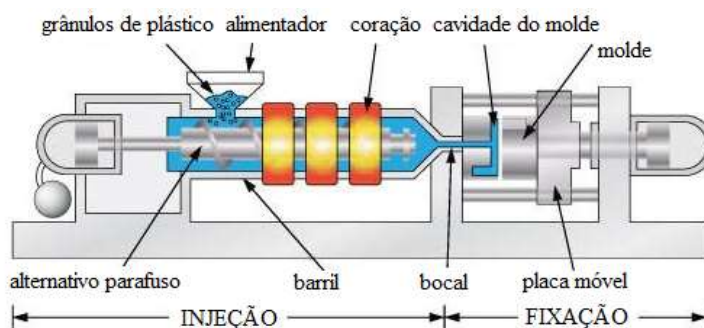


Figura 4. Principais componentes de uma injetora. Fonte: Gouveia (2014)

O primeiro passo no processo de moldagem por injeção é o envio dos componentes para dentro do depósito, através de um funil, que, em seguida, encaminha o material para um tambor. O tambor é aquecido e contém um parafuso alternativo que esmaga os grânulos, tornando mais fácil liquefazer o material. Na frente do tambor, o parafuso alternativo impulsiona o material liquefeito para frente, injetando através de um bocal em um molde vazio. Ao contrário do tambor, o molde é mantido sob refrigeração, a fim de endurecer o material na forma correta. As placas do molde são mantidas fechadas por uma placa grande (conhecido como um cilindro móvel). A placa móvel é conectada a um pistão hidráulico, o que coloca pressão sobre o molde. O molde então é preso e fechado (GOUVEIA, 2014).

O processo de injeção possui diversas vantagens, entre elas, permite a passagem direta de material fundido para peça pronta, não sendo necessário nenhum ou apenas pouco retrabalho da peça, é um processo totalmente automatizável, de elevada produtividade, além de proporcionar uma excelente qualidade da peça acabada.

A termoformagem é a transformação do plástico sob ação do calor e força. O processamento é feito em materiais semi-manufaturados, laminados ou placas com espessura entre 0,1 e 12 mm. Como só os termoplásticos podem ser levados, por aquecimento, do estado fixo até o elástico, somente estes materiais podem ser termoformados (MICHAELI, 1995). O amido é um dos materiais poliméricos existente na natureza que possui essa característica termoplástica (CORRADINI et al., 2007). A Figura 5 ilustra um esquema de estação de termoformagem em escala laboratorial.

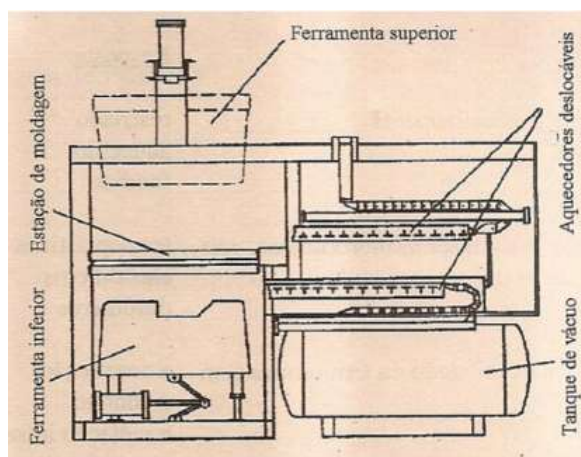


Figura 5. Esquema de estação de termoformagem em escala laboratorial. Fonte: Michaeli (1995)

O processo de termoformagem ocorre em três etapas: aquecimento, moldagem e resfriamento. Na primeira etapa o material é preso no suporte e aquecido. O sistema de aquecimento pode ser por convecção, por contato ou por infra-vermelho. Na segunda etapa o material aquecido é levado através do suporte sobre o molde. A última etapa inicia assim que o material encosta na superfície fria do molde (MICHAELI, 1995).

O processo de extrusão consiste basicamente em forçar a passagem do material polimérico por dentro de um cilindro aquecido de maneira controlada, por meio da ação bombeadora de uma ou duas roscas sem fim, que promovem o cisalhamento e homogeneização do material, bem como sua plastificação (RODOLFO-JR et al., 2006). Na saída do cilindro o material é comprimido contra uma matriz de perfil desejado, a

qual dá formato ao produto, podendo o mesmo em seguida ser calibrado, resfriado, cortado ou enrolado (ALVES, 2007).

A extrusora é um equipamento constituído por um alimentador, uma rosca (ou duas para extrusores dupla rosca), um cilindro encamisado, um sistema de aquecimento e resfriamento e uma matriz de saída de material. A Figura 6 ilustra um equipamento de extrusão com uma rosca (monorosca).

O funil de alimentação tem a função de alimentar por igual a extrusora com o material a ser processado. Como geralmente os materiais não escoam por si só, os alimentadores são equipados com um agitador adicional. O parafuso exerce várias funções como, por exemplo, puxar, transportar, fundir e homogeneizar o material e, por isso, é a principal parte de uma extrusora.

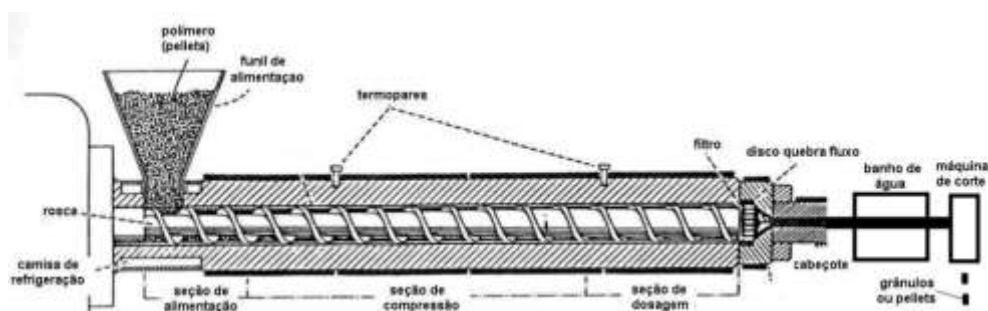


Figura 6. Esquema de uma extrusora monorosca, mostrando as diversas zonas funcionais. Fonte: UFSC (2014)

A fusão do material na extrusora não ocorre apenas devido ao atrito, mas também por introdução externa de calor. O sistema de aquecimento é dividido em zonas que podem ser aquecidas ou resfriadas isoladamente. Dependendo da finalidade da extrusão vários acessórios podem ser adicionados ao processo, por exemplo: a) banho de água para resfriamento e um sistema de corte para produção de *pellets*; b) unidade de sopro para formação de filmes tubulares ou c) sistema de calandragem para formação de filmes planos ou laminados (ALVES, 2007).

De acordo com Raiz Herald et al. (2002), a extrusão é o processo que envolve forçar um material através de uma matriz sob condições controladas. A tecnologia de extrusão oferece vantagens sobre os processos industriais tradicionais. Operações cruciais como desidratação, expansão, homogeneização, pasteurização e cozimento térmico podem ser realizados em uma etapa usando extrusoras. Além disso, a extrusora

usa menos espaços por unidade de operação que outros processos de várias etapas. Adicionalmente, a extrusão é um processo contínuo e pode ser usado para produzir uma imensa quantidade de produtos.

O amido nativo deve ser primeiramente gelatinizado com o emprego de calor e pequenas quantidades de água, o que pode ser feito através do processo de extrusão. O material assim obtido é comumente chamado de amido termoplástico (ATP). A extrusão de amido e água resulta na formação de materiais rígidos devido à estrutura semi-cristalina formada pelos cristais de amilose de hélice simples. ATP's menos rígidos podem ser obtidos pela introdução de plastificantes, como os polióis (exemplo: glicerol), desde que a concentração de plastificantes seja alta o suficiente para manter a temperatura de transição vítrea (Tg) abaixo da temperatura ambiente (DELLA-VALLE et al., 1998).

## **II. 4 Técnicas de caracterização**

### **Capacidade de absorção de água e solubilidade**

A capacidade de absorção de água ou poder de inchamento é definida como o peso do sedimento intumescido (g) por grama de amido, e pode ser determinado pelo aquecimento do amido em excesso de água. A solubilidade é expressa como a porcentagem (em peso) da amostra que é dissolvida após o aquecimento e pode ser determinada na mesma suspensão (LEACH et al., 1959).

De acordo com Hoover (2001), quando o amido é aquecido em excesso de água, acima da temperatura de “empastamento”, a estrutura cristalina é rompida devido ao relaxamento de pontes de hidrogênio e à interação das moléculas de água com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina. Isso causa um aumento do tamanho dos grânulos devido ao inchamento e também ocorre parcial solubilização. Segundo Marcon et al. (2007), com a entrada de água, grande parte da amilose deixa os grânulos de amido, contribuindo para o índice de solubilização, determinado após centrifugação do gel de amido, no sobrenadante. A tendência para a saída da amilose depende da conformação do grânulo e do envolvimento desta com as regiões amorfas, constituídas principalmente pela amilopectina. Assim, a avaliação do poder de inchamento e do

índice de solubilização contribui para estimar o tipo de organização existente no interior dos grânulos de amido.

Quando a temperatura da água aumenta, as moléculas de amido vibram vigorosamente, rompendo as ligações intermoleculares e permitindo a formação de ligações de hidrogênio com a água. A penetração da água na estrutura do grânulo e a separação progressiva de maiores segmentos de cadeias de amido aumentam ao acaso a estrutura geral e diminuem o número de regiões cristalinas. O aquecimento contínuo, em presença de água abundante, resulta na completa perda da cristalinidade (MARCON, 2009).

Em amidos, o poder de inchamento do grânulo é favorecido pelo teor de amilopectina, enquanto a amilose e os lipídios o inibem. Amidos ricos em amilose mostram inchamento e solubilidade restritos mesmo após um período prolongado de aquecimento. A amilose desempenha um papel importante na restrição do inchamento inicial já que a expansão do mesmo prossegue mais rapidamente depois da amilose ter sido exsudada. O inchamento do grânulo permite a exsudação da amilose dando como resultado o aumento da solubilidade da suspensão de amido. Assim, a pasta formada é uma mistura de grânulos inchados e fragmentados e grânulos coloidais molecularmente dispersos (SINGH et al., 2003, YAMANI, 2010). O poder de inchamento e a solubilidade diferem significativamente de acordo com a fonte botânica, morfologia, organização e estrutura dos grânulos, conteúdo de água, temperatura e o cisalhamento durante o aquecimento (LEACH et al., 1959; SINGH et al., 2003).

O poder de intumescimento e a solubilidade de amidos podem ser determinados por diversas metodologias (WHISTLER e BEMILLER, 1997; LAWAL e ADEBOWALE, 2005). Entretanto, o método mais citado na literatura é o proposto por Leach et al. (1959), onde porções de 0,2g de amido isolado são pesadas em tubos de centrífuga de 50 mL. Posteriormente, adiciona-se 18g de água destilada. Após mistura, as amostras são aquecidas em banho de água com temperaturas que variam de 40 a 90°C, sob agitação constante, por 30 minutos. Promove-se um resfriamento dos tubos e adiciona-se água destilada até o peso de 20g. Então, fecham-se os tubos, submetendo-os à centrifugação a 3000rpm durante 10 a 15 minutos. Do sobrenadante tira-se uma alíquota de 5 mL que é colocada numa cápsula previamente tarada, submetendo-a à secagem em estufa calibrada à 105 °C por 24 horas para determinação do peso de amido

solubilizado. Pesa-se o amido sedimentado no tubo de centrífuga e determinam-se os parâmetros de poder de inchamento e índice de solubilidade de acordo com a Eq. 1 e Eq. 2:

$$\% \text{ de solúveis} = \frac{\text{massa de amido solúvel} \times 400}{\text{massa da amostra}} \dots\dots\dots \text{Eq. 1}$$

$$\text{Poder de inchamento} = \frac{\text{massa do material sedimentado} \times 100}{\text{massa da amostra (seca)} \times (100 - \% \text{ de solúveis})} \text{Eq. 2}$$

Leach et al. (1959) determinaram o poder de inchamento e solubilidade de vários amidos no intervalo de 40 °C a 90 °C a fim de estabelecer evidências do grau de associação molecular dentro do grânulo de amido. Pelos resultados obtidos, esses autores concluíram que o poder de inchamento e solubilidade são fortemente influenciados pela fonte botânica. Ainda segundo os autores, amidos de cereais, como milho, apresentam intumescimento limitado que ocorre em dois estágios, sugerindo a existência de dois tipos de forças envolvidas nas interações entre as cadeias poliméricas que relaxam a diferentes temperaturas. Já amidos de raízes e tuberosas como mandioca e batata apresentam elevado intumescimento a temperaturas baixas, o que indica interações mais fracas e uniformes.

Peroni (2003) determinou o poder de inchamento e solubilidade dos amidos de mandioca, batata-doce, araruta, taro, mandioquinha-salsa, inhame, biri, açafrão e gengibre nas temperaturas de 60°C, 70°C, 80°C, 90°C. O mesmo encontrou os seguintes resultados para poder de inchamento e solubilidade, respectivamente: mandioca 78,33% e 30,47%, batata-doce 23,71% e 16,53%, araruta 41,06% e 19,47%, taro 19,03% e 5,91%, mandioquinha-salsa 71% e 27,07%, inhame 21,19% e 15,05%, biri 21,81% e 6,0%, açafrão 27,82% e 13,03% e gengibre 9,06% e 2,13%. O autor conclui que estas propriedades são influenciadas especialmente pela fonte botânica.

Matsuguma (2006), ao estudar amido de mandioquinha-salsa amarela de Carandaí de Castro nativo e modificado por oxidação, nas temperaturas de 65, 75 e 85°C, verificou que para o amido nativo o poder de inchamento foi de 16,1; 21,4 e 56,9g/g de amido e a solubilidade foram de 10,4; 16,9 e 82,8%, respectivamente. No tocante às amostras de amido modificado por oxidação, não foi possível quantificar o poder de inchamento e a solubilidade pela metodologia utilizada, pois não ocorreu separação das fases, o que indica que, ou o poder de inchamento foi máximo (90 vezes), ou a solubilidade foi de 100%.

Sá (2007) determinou o poder de inchamento e solubilidade para o amido de fruta-pão nativo e modificados por succinilação e acidificação, nas temperaturas de 40, 50, 60, 70, 80 e 90°C. Para o poder de inchamento foram encontrados os seguintes valores, respectivamente: amido nativo (3,25; 3,49; 3,81; 14,67; 25,71 e 38,06g/g de amido), amido modificado por succinilação (9,54; 16,35; 28,82; 83,33; 80,03 e 15,53 g/g de amido) e amido modificado por acidificação (4,64; 4,64; 4,60; 12,69 e 12,91 g/g de amido). Com relação à solubilidade, foram encontrados, respectivamente: amido nativo (0; 0; 0; 1,0; 5,67 e 9,6%), amido modificado por succinilação (0; 2,67; 5,67; 18,33; 35 e 31,67 %) e amido modificado por acidificação (5,33; 3,67; 7,33; 17; 30 e 41%). A autora verificou que o poder de inchamento e a solubilidade dos amidos nativo e modificados são dependentes da variação de temperatura, uma vez que o aumento da temperatura enfraquece as forças das ligações no interior do grânulo, permitindo, assim, a entrada de água nos espaços intramoleculares.

### **Faixa de temperatura de gelatinização**

A gelatinização de amido pode ser definida como o colapso do arranjo molecular quando o grânulo de amido sofre mudanças irreversíveis em suas propriedades, promovendo o intumescimento do grânulo. Durante esse processo, ocorre fusão da cristalinidade nativa, perda de birrefringência e solubilização parcial/total do amido presente (ATWELL et al., 1998). O ponto de gelatinização inicial e a proporção em que ocorre são determinados pela concentração de amido, método de observação, tipo de grânulo e fonte botânica (JANE et al., 1999; MATSUGUMA, 2006).

De acordo com Rodis e Wasswemn (1993), os grânulos funcionam como absorventes de diversos ingredientes e o seu maior grau de funcionalidade é obtido após o rompimento de sua estrutura por fornecimento de energia ao sistema. Para alguns autores, o tipo e a quantidade de energia, assim como a presença de outros ingredientes, especialmente a água, determinará a intensidade do rompimento da estrutura granular (WANISKA e GOMES, 1992; FRIEDMAN, 1995; JANE et al., 1999; SASAKI et al., 2000). No Quadro 1 pode-se observar a faixa de temperatura de gelatinização (°C) de algumas fontes botânicas amiláceas.

Para Matsuguma (2006), as condições de gelatinização, tais como a concentração de amido e quantidade de cisalhamento, são importantes para a preparação

de sistemas modelos de amido. Estes são usados para investigar diferentes aspectos de amidos em alimentos, dentre as quais propriedades de textura, interações entre amido e outros componentes alimentares e degradação enzimática do amido.

A faixa de temperatura de gelatinização do amido pode ser determinada por diversas metodologias (SOUZA e ANDRADE, 2000; WEBER et al., 2007; JIN-SONG, 2008; ROCHA et al., 2008). Entretanto, um dos métodos de bancada mais citado na literatura é o proposto por Souza e Andrade (2000) os quais consideram a ruptura de aproximadamente 70% dos grânulos como o ponto de gelatinização. A metodologia propõe que 5 gramas de amido sejam diluídas em balão volumétrico de 100mL com água destilada. Uma amostra, então, deve ser colocada em béquer e aquecida em banho-maria num aquecedor de placa a 100°C. Entre as temperaturas 40 a 90°C (em intervalos de 5°C) são retiradas alíquotas da amostra que são posteriormente diluídas (0,1 g de amostra para 9,9 g de água destilada) e analisadas em microscópio óptico. Outro método bastante citado na literatura é a metodologia de calorimetria exploratória diferencial, detalhada no item III.2.3.

Diferente da gelatinização, a retrogradação é um processo que ocorre quando as moléculas de amido gelatinizado começam a reassociar-se em uma estrutura ordenada. Na fase inicial, duas ou mais cadeias de amido formam pontos de junção simples que depois se desenvolvem de forma ordenada em outras regiões. Os géis formados não se tornam rígidos com o avanço do resfriamento (retrogradação), no entanto, fatores como temperatura, tamanho e concentração dos grânulos e a presença de componentes como lipídeos podem influenciar o comportamento geral do amido. (CIACCO, 1982; JANE, 1999; MATSUGUMA, 2006).



Quadro 1. Faixa de temperatura de gelatinização de diversas fontes de amido.

<b>FONTE DE AMIDO</b>	<b>Tg(°C)</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>
Grão de bico	70,40-86,90	Oliveira et al., 2009; Singh et al., 2004; Huang et al., 2007
Ervilha/Ervilha amarela	70,40-74,10	Huang et al., 2007; Wang e Copeland, 2012
Mandioquinha-salsa	64,2-65,29	Rocha et al., 2008
Batata/Batata doce	72,50-90,07	Garcia e Walter, 1998; Nor Nadiha et al., 2010; Hernandez-Urbe et al., 2011; Devereux et al., 2011
Castanha de caju	136,85-184,8	Yuliana et al., 2012
Jaca	85,70-86,10	Madrigal-Aldana et al., 2011
Aveia	65,50 – 74,00	Hoover et al., 2003; Galdeano et al., 2009

Segundo Peroni (2003), os parâmetros normalmente determinados para interpretação dessas propriedades são a temperatura de pasta (em °C), correspondente ao ponto onde se inicia a formação da curva; viscosidade de pico; valor de máxima viscosidade do amido durante o ciclo de aquecimento. Todos os parâmetros são calculados com base no tempo de funcionamento do RVA (Rápido Visco Analisador).

No RVA, durante a fase inicial de aquecimento de uma suspensão aquosa de amido, um aumento na viscosidade é registrado quando os grânulos começam a inchar. Neste ponto, polímeros com baixo peso molecular, particularmente moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. Um pico de viscosidade é obtido durante o empastamento, quando existe a maioria dos grânulos totalmente inchados, grânulos intactos e o alinhamento molecular de qualquer polímero solubilizado ainda não ocorreu dentro do campo de atrito do instrumento.

Durante a fase de temperatura constante (95°C) os grânulos começam a se quebrar e a solubilização dos polímeros continua. Neste ponto ocorre uma quebra na viscosidade. Durante a fase de resfriamento, polímeros de amilose e amilopectina solubilizados começam a se re-associar e outro aumento na viscosidade é registrado. Este segundo aumento da viscosidade é conhecido como tendência a retrogradação ou *set-back*. (TSAI et al., 1997 *apud* MATSUGUMA, 2006). Dependendo do tipo de amido (fonte botânica, amido natural ou modificado), do pH da suspensão aquosa e da

programação de aquecimento, vários perfis de gelatinização e empastamento podem ser gerados (WHISTLER e BEMILLER, 1997 *apud* PERONI, 2003).

### Análises térmicas

As análises térmicas são constituídas de um conjunto de técnicas com habilidades de acompanhar propriedades físicas específicas. O Quadro 2 ilustra as técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais poliméricos.

A termogravimetria (TG) é uma técnica termoanalítica aplicada com intuito de verificar as variações de massa em função do tempo e/ou temperatura sob determinadas condições atmosféricas. Os experimentos são executados por meio de uma termobalança de alta sensibilidade e reprodutibilidade, que fornece uma resposta rápida às variações de massa. A Figura 7 ilustra um diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas. A Figura 8 ilustra o esquema de curvas termogravimétricas típicas. Essas curvas fornecem informações relativas à composição e estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado (MATOS e MACHADO, 2004).

Quadro 2. Propriedades físicas médias e técnicas relacionadas em análise térmica.

<b>Técnica</b>	<b>Sigla</b>	<b>Propriedades</b>	<b>Usos</b>
Análise termogravimétrica Termogravimetria diferencial	TG DTG	Massa	Decomposição Desidratação Oxidação
Análise térmica diferencial	DTA	Temperatura	Mudança de fase Reações
Calorimetria diferencial de varredura	DSC	Entalpia	Capacidade de calor Mudança de fases Reações Calorimetria
Análise termodinâmica	TMA	Deformação	Mudanças mecânicas Expansão
Análise dinâmico-mecânica	DMA	Propriedades mecânicas	Mudança de fase Cura de polímeros
Análise de gás envolvido	EGA	Gases	Decomposição Catálise e reação de superfície
Termoptometria	-	Ótica	Reação de superfície Mudança de coloração

Alguns fatores podem afetar os resultados obtidos por TG, entre eles, pode-se destacar a massa, volume e forma física da amostra; a forma e a natureza da sonda; o tipo, a natureza e a pressão do gás, tanto o arraste como ao redor da amostra, a natureza da sonda; a velocidade de variação da temperatura (aquecimento ou resfriamento), tamanho e geometria do cadinho e posicionamento dos termopares (LUCAS et al., 2001).

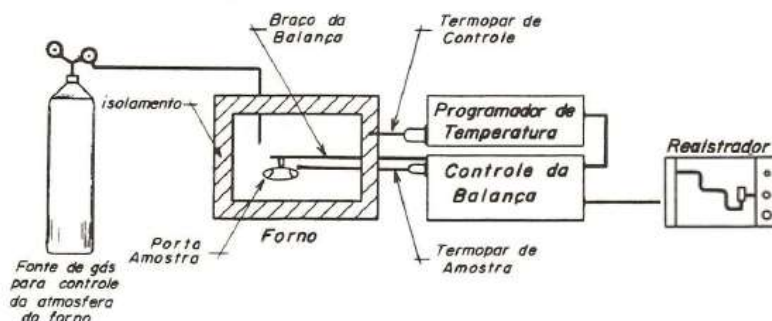


Figura 7. Diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas (TG) e (DTG). Fonte: Denari (2012)

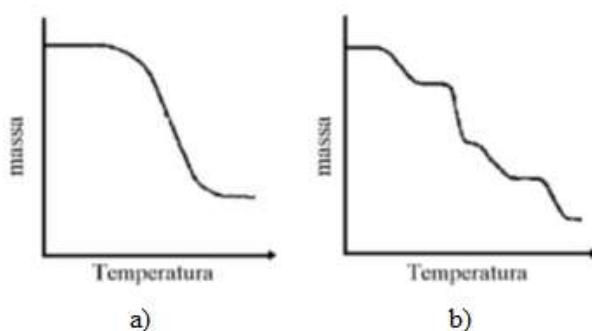


Figura 8. Esquema de curvas termogravimétricas típicas. Fonte: Scrimen (2004)

Os resultados das análises da TG, em geral, são mostrados sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho. Por meio da TG é possível, por exemplo, estudar a decomposição térmica de compostos orgânicos, inorgânicos e de substâncias poliméricas; reações no estado sólido; determinação de hidratação; determinação da velocidade de evaporação e sublimação, desidratação e higroscopicidade; degradação térmica oxidativa de polímeros; entre outros (MATOS e MACHADO, 2004; SILVA et al., 2007).

A DTG é a derivada primeira da curva TG. Nesta, os “degraus” correspondentes às variações de massa da curva TG são substituídos por picos que determinam áreas proporcionais às variações de massa, tornando as informações, visualmente, mais acessíveis e com melhor resolução. Apesar de a curva DTG trazer as mesmas informações que a TG, ela permite: a partir da altura do pico, a qualquer temperatura, obter a razão de  $\Delta m$  (variação de massa) naquela temperatura; obter as temperaturas correspondentes ao início e final da reação com maior exatidão, e na maioria das vezes, calcular a  $\Delta m$  no caso de sobreposição de reações (MATOS e MACHADO, 2004).

A análise térmica diferencial (DTA) é a mais utilizada das técnicas de análise térmica. Ela baseia-se na medida da diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre a substância e o material de referência (termicamente estável), em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura (SILVA et al., 2007).

A Figura 9 ilustra o esquema de um equipamento genérico para análise térmica diferencial (DTA) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Em um mesmo forno é colocada a amostra e o material de referência. Inicialmente, tanto a amostra quanto o material de referência são mantidos na mesma temperatura através de aquecedores elétricos individuais. À medida que ambos são aquecidos no forno, as diferenças de temperaturas são medidas (BUENO, 2012). Quando um evento endotérmico ocorre na amostra ( $\Delta H$  positivo, por exemplo fusão), a temperatura da amostra ficará pouco inferior à da referência, já que a referência continua a seguir o ciclo térmico programado. Se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência for registrada em função da temperatura de referência (aproximadamente a mesma do forno) o resultado apresentará um gráfico semelhante representado na Figura 10 (CAPONERO e TENÓRIO, s.d.).

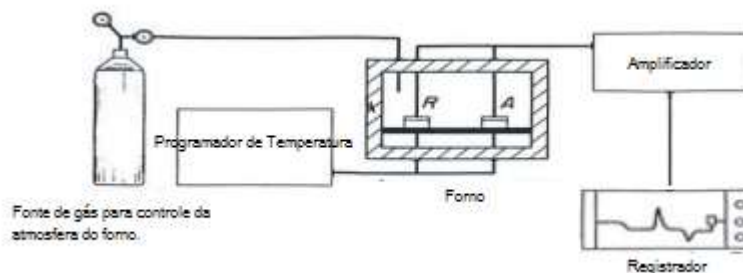


Figura 9. Esquema de um equipamento genérico para DTA e DSC. Fonte: Adaptado de Bueno (2012)

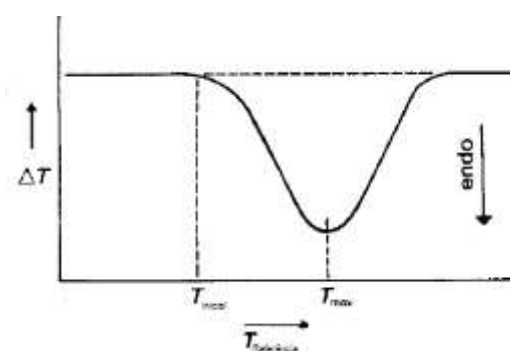


Figura 10. Exemplo de curva típica da análise térmica diferencial. Fonte: Adaptado de Caponero e Tenório (s.d.)

A DSC é a técnica de análise térmica bastante semelhante à DTA, entretanto, na DSC as variações de entalpia da amostra são monitoradas em relação a um material de referência termicamente inerte, enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura. Já na DTA, determina-se a variação de temperatura entre a amostra e o material de referência, enquanto são aquecidas no forno (SILVA et al., 2007).

Dependendo do modo pelo qual se mede o calor absorvido ou liberado a partir da amostra, pode-se definir os tipos de equipamentos DSC. Existem duas configurações possíveis para aparelhos de DSC, ou seja, DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor. A Figura 11 ilustra de forma genérica as duas configurações utilizadas na técnica de DSC.

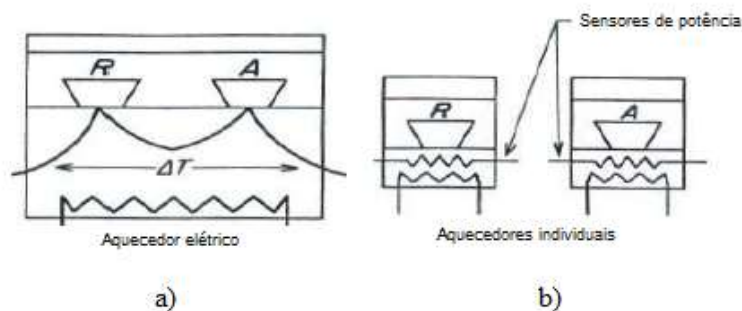


Figura 11. Esquema de aparelho utilizado para DSC. a) DSC por fluxo de calor. b) DSC por compensação de potência. Fonte: Adaptado de Bueno (2012)

De maneira resumida, pode-se afirmar que, no primeiro tipo (Figura 11a), utiliza-se um disco condutor para distribuir o calor gerado por um único sistema aquecedor, tanto para a amostra, quanto para a referência, enquanto termopares individuais medem a temperatura da amostra e da referência. O outro tipo de equipamento (Figura 11b), aquecedores e termopares individuais são usados para manter a amostra e a referência na mesma temperatura durante toda a análise. Calibrando-se adequadamente o sistema, é possível relacionar as temperaturas medidas com a energia envolvida no evento térmico (BANNACH et al., 2011).

Durante um processo de aquecimento ou resfriamento, uma amostra pode sofrer alterações de temperatura devido a eventos endotérmicos (picos descendentes) ou exotérmicos (picos ascendentes). Esses eventos estão relacionados à diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência e, normalmente, correspondem a fenômenos químicos, como decomposição e combustão, ou físicos, como mudança de estado (fusão, sublimação) e transições cristalinas (LUCAS et al., 2001).

No que diz respeito aos fenômenos químicos e físicos envolvidos nos eventos térmicos, estes correspondem às transições de primeira ordem, caracterizadas pela formação de picos nas curvas DTA/DSC. Nesse caso, registra-se o fluxo de calor diferencial necessário para manter a amostra e o material de referência à mesma temperatura (LUCAS et al., 2001).

Diferente das transições de primeira ordem, as transições de segunda ordem são caracterizadas pela variação da capacidade calorífica, sem variações de entalpia, portanto, não geram picos. Esse é o caso da transição vítrea, temperatura na qual se

inicia o movimento de segmentos de uma cadeia polimérica amorfa, que é evidenciada nas curvas DTA/DSC por uma variação na linha base no sentido endotérmico (MACHADO e MATOS, 2004; BANNACH et al., 2011). A Figura 12 ilustra um esquema de curva de DTA/DSC onde são exemplificadas quatro reações típicas.

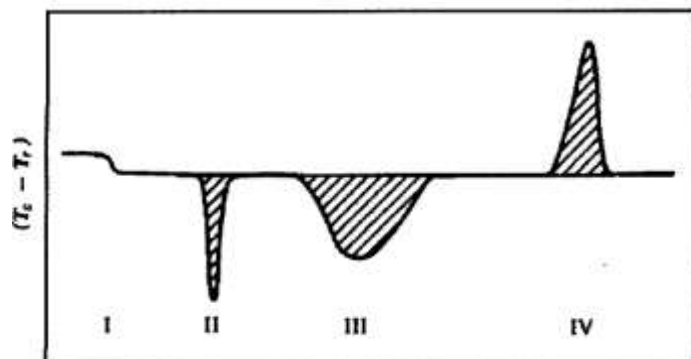


Figura 12. Esquema de curva de DTA/DSC onde são exemplificadas quatro reações típicas. I) transformação de 2ª ordem; II) reação endotérmica em uma temperatura específica (ex: fusão); III) reação endotérmica em uma faixa de temperatura (ex: decomposição) e IV) reação exotérmica. Fonte: Silva et al. (2007)

Wang e White (1994) compararam as transições dos amidos de milho e de aveia por meio da DSC e verificaram que a temperatura de gelatinização (temperatura de transição vítrea -  $T_g$ ) foi menor para a aveia (56 a 60°C) que para o milho (67,6 a 69,5°C). De acordo com os autores, esse baixo valor da aveia poderia estar relacionado ao maior teor de lipídio deste amido. Relatam ainda que esta menor temperatura do amido de aveia sugere menor organização da estrutura cristalina deste amido.

Scrimen (2004) estudou a estabilidade térmica de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amido de milho e proteínas de soja obtendo termogramas de análises termogravimétricas (TGA) e suas respectivas derivadas (DTG). Observou que tanto os filmes puros, quanto as blendas, apresentaram comportamentos semelhantes no primeiro estágio de perda de massa, sendo esta devida à perda de água ligada e à perda de água livre. Já o segundo e o terceiro estágio (quando presente) de perda de massa, está associada com a degradação direta do próprio filme.

Mothé e Araújo (2004) utilizaram as técnicas de análise térmica (TG, DTA e DSC) para avaliar o comportamento térmico de amostras de compósitos de poliuretano

com fibras de curauá. Segundo os autores, o poliuretano e o compósito de PU comercial com curauá apresentaram decomposição em dois estágios principais, sendo uma nos segmentos rígidos (primeiro estágio) e outra nos segmentos flexíveis (segundo estágio). A análise de DSC mostrou o processo de geleificação da fibra e três temperaturas de transição vítrea, uma vez que o material apresentou segmentos rígidos e flexíveis.

Sakanaka (2006) durante a análise das propriedades térmicas de filmes biodegradáveis extrudados de amido termoplástico (ATP) e polibutileno succinato co-adipato (PBSA), obteve termogramas dos filmes de PBSA pura e blendas ATP:PBSA em função do tempo de acondicionamento. O autor não observou que os filmes recém-elaborados não apresentaram T<sub>g</sub>, nem foi possível observar as T<sub>g</sub>'s típicas do PBSA e nem do glicerol, além disso, a técnica não propiciou a observação das T<sub>g</sub>'s do amido e da gelatina. Ainda segundo o autor, vários trabalhos relatam a dificuldade de se observar T<sub>g</sub> em blendas de amido/poliéster.

Galdeano et al. (2009) visualizaram duas transições térmicas através da DSC de amido de aveia da variedade brasileira IAC7: uma para a fusão dos cristais (T<sub>m</sub>) e outra relacionada à fusão do complexo amilose-lipídio, concluindo que a baixa T<sub>g</sub> do amido de aveia indicou a presença de uma estrutura cristalina menos organizada devido à presença dos lipídios.

Polesi (2009) avaliou as propriedades térmicas de amidos naturais de ervilha e de grão-de-bico e observou que o amido natural de ervilha apresentou uma ampla faixa de temperatura de gelatinização e entalpia maior que observado na literatura. Já amido de grão-de-bico apresentou picos endotérmicos definidos e compatíveis com o reporta na literatura para essa espécie. Além disso, concluiu que diferença da temperatura de gelatinização entre as duas espécies estudadas se deu em função do teor de amilose, do tamanho, forma e distribuição do grânulo de amido, e a organização interna do amido dentro do grânulo.

Daudt (2012) estudou a temperatura de gelatinização do amido de pinhão nativo e de amido milho utilizando DSC em função do tempo de estocagem e verificou que a o amido de pinhão nativo apresentou menor temperatura de gelatinização em todos os tempos de estocagem analisados. Também observou que a entalpia de gelatinização foi menor que a de amido de milho, indicando que o amido de pinhão nativo necessita de menor energia para ter seus componentes desorganizados.



## Difração em raio-X (DRX)

A difração em raio-X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização estrutural e micro-estrutural de materiais cristalinos. A DRX é empregada para identificar os diferentes materiais e entender suas propriedades, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros (KAHN, s.d.).

A DRX representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço (característica das estruturas cristalinas), o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (CULLITY, 1967; CULLITY, 1978; GOBBO, 2003).

De acordo com a Lei de Bragg (Figura 13), a difração ocorrerá quando a diferença dos caminhos percorridos por dois feixes distintos for um múltiplo do comprimento de onda,  $d$ . A interferência construtiva ocorre quando o ângulo de incidência e o ângulo de espalhamento do feixe difratado,  $\theta$  (ângulo de Bragg), satisfaz a Eq. 3:

$$\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad \text{Eq. 3}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética e  $d$  é o espaçamento perpendicular entre os planos da rede atômica periodicamente arranjada (GOBBO, 2003; ARAÚJO et al., 2013).

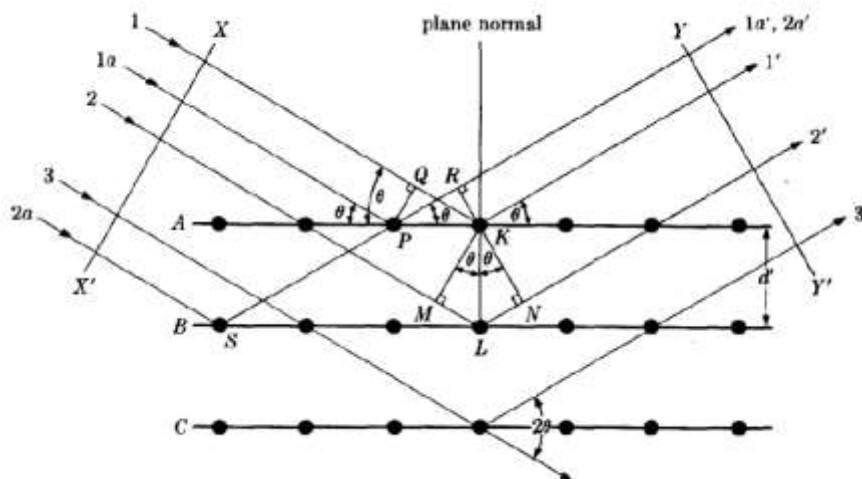


Figura 13. Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg).

Fonte: Cullity (1978)

Gobbo (2003) reporta a utilização de dois instrumentos de medida para observação de fenômenos de DRX: as câmaras de monocristais e o difratômetro (método do pó). O primeiro possui atualmente uso restrito a situações específicas. Já o difratômetro tradicional, é o instrumento mais conhecido e usado nessa técnica, sendo a captação do feixe difratado feita por meio de um detector, segundo um arranjo geométrico conhecido como a geometria Bragg-Brentano (Figura 14), que habilita a obtenção do ângulo  $2\theta$ .

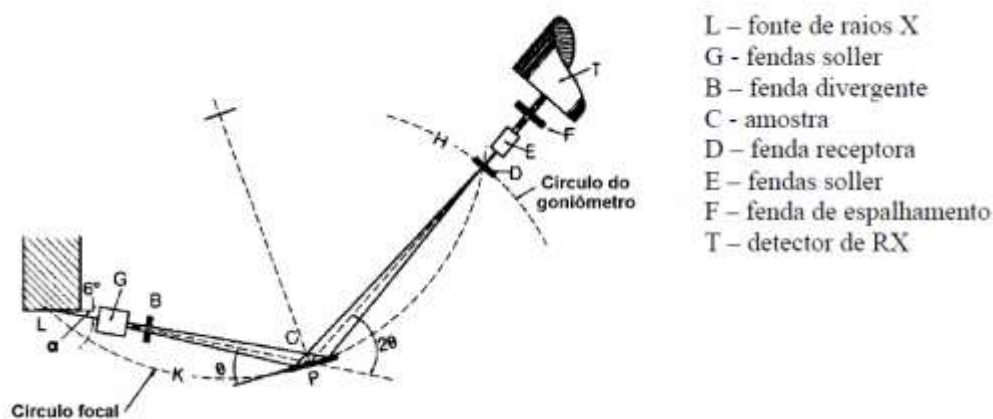


Figura 14. Geometria parafocal Bragg-Brentano. Fonte: Jenkins (1989)

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam do *background* (ou linha de base), registrados num espectro de intensidade *versus* o ângulo  $2\theta$  (ou  $d$ ), constituindo o padrão difratométrico ou difratograma. A Figura 15 ilustra um

exemplo de um difratograma de uma amostra mineral, produzido durante o escaneamento por difração em raio-X.

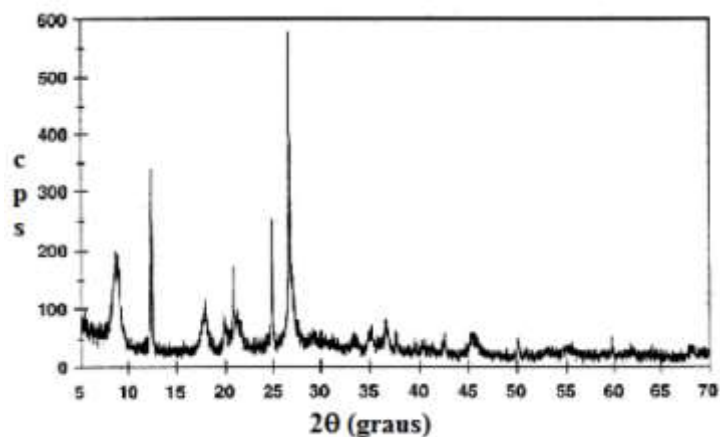


Figura 15. Exemplo de um difratograma de uma amostra mineral, produzido durante o escaneamento por difração em raio-X. Fonte: Dulong e Jackson (1997)

As intensidades obtidas em ângulos  $2\theta$ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller  $hkl$  (reflexões  $hkl$ ) (GOBBO, 2003). Os índices de Miller são a forma mais conveniente de conseguir especificar as famílias de planos dentro de um cristal (COSTA, 2013).

O padrão difratométrico representa uma coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg,  $I_{hkl}$ . As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular ( $2\theta$ ) ou distância interplanar ( $d$ ) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados.

A técnica de análise microestrutural por difração de raios-X pode ser utilizada para identificar uma amostra desconhecida através da determinação do seu espaçamento interplanar e da intensidade relativa para cada linha de difração observada no difratograma em relação ao pico de máxima intensidade. A condição indispensável para o sucesso desta técnica analítica é que as amostras apresentem cristalinidade. Além da

identificação dos constituintes microestruturais, a técnica de raios-X pode ser empregada na determinação de quantidades de constituintes, determinações de diagramas de fase, formação de soluções sólidas, efeitos de deformação, etc.

Salgado et al. (2006) caracterizaram físico-quimicamente o grânulo de amido de feijão caupi (*Vigna unguiculata* L. Walp) e constaram por meio da DRX a influência do estágio de maturação nos padrões encontrados no feijão verde e maduro. Segundo os autores, as diferenças entre os padrões, embora não se encontrem completamente estabelecidas, parecem estar relacionadas ao tamanho da cadeia de amilopectina presente nessa leguminosa.

Webber et al. (2007) caracterizaram amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose e, utilizando a técnica de DRX, observaram que os amidos de milho normal e ceroso apresentaram padrões semelhantes, enquanto o amido de milho com alto teor de amilose apresentou um padrão diferenciado. Os autores verificaram também que o amido de milho com alto teor de amilose apresentou menor cristalinidade que os demais amidos e que o amido de milho ceroso apresentou cristalinidade 52% superior, em função da maior quantidade de amilopectina presente em sua estrutura.

Rocha et al. (2008) caracterizaram estruturalmente amido de duas variedades de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) com auxílio da DRX e verificaram que os amidos estudados apresentaram difractogramas muito semelhantes, com os picos principais exibidos a 5,7; 15; 17,2; 19,8; 22,6 e 24,4° em  $2\theta$ . Os autores também observaram que os índices de cristalinidade (IC) de ambos os amidos não apresentaram diferenças e giraram em torno de 20%, semelhante a literatura que reporta IC entre 15 e de 45% em amidos nativos.

Costa Júnior e Mansur (2008) utilizaram DRX no estudo estrutural de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) (PVA) reticuladas quimicamente com glutaraldeído e a partir dos difratogramas obtidos, verificaram a presença de dois picos, um de alta intensidade (19,8°) e um de menor intensidade (37,7°) na quitosana evidenciando a parte cristalina da amostra, sendo a cristalinidade calculada a partir da relação de áreas entre os picos e a área total sobre a curva do gráfico de, aproximadamente, 17%. No tocante ao PVA, este apresentou três picos característicos de cristalinidade em 19,35° (alta intensidade), 22,47° (menos definido) e 40,28° (menor intensidade) e uma ampla faixa abaixo dos picos, sendo a cristalinidade calculada de, aproximadamente, 23%.

Pelissari et al. (2012) caracterizou amido de banana (*Musa paradisiaca*) e detectou por meio da análise de DRX a presença de uma mistura de três cristais polimorfos, semelhantes ao padrão reportado pela literatura para esse tipo de amido.

### **Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A técnica de espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* ou FTIR) é utilizada na caracterização e quantificação, relativa ou absoluta, de cada uma das diferentes ligações químicas presentes nas amostras (PRADO, 2001). É uma técnica acessível e, quando seus resultados são explorados adequadamente, fornece informações estruturais importantes que somente poderiam ser acessadas com outras técnicas de custos mais elevados (TAKIZAWA et al., 2002; MATSUGUMA, 2004).

A técnica de FTIR parte do princípio de que a energia de cada molécula consiste da soma de sua energia rotacional, vibracional e eletrônica. A Figura 16 ilustra o exemplo de tipos de movimentos associados à molécula. Enquanto transições entre níveis de energias eletrônicas são responsáveis pela absorção ou emissão na região do visível ou ultravioleta, as vibrações moleculares são responsáveis por bandas de absorção na região do infravermelho (PRADO, 2001).

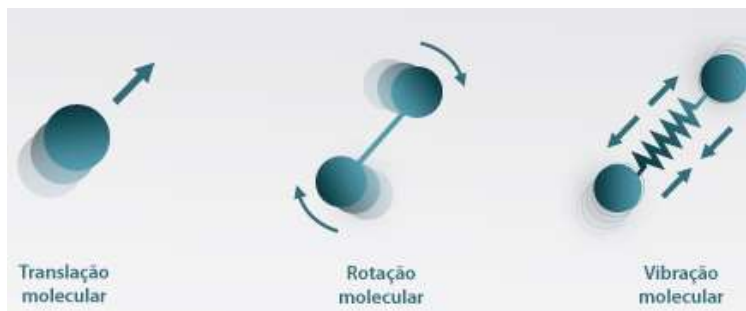


Figura 16. Exemplo de tipos de movimentos associados a moléculas e seus componentes (energia sensível). Fonte: Adaptado de Labvirtual (2013)

As vibrações moleculares podem ser do tipo estiramento ou dobramento. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos, podendo ser simétrica ou assimétrica. As vibrações de dobramento ou deformação angular são caracterizadas pela variação do ângulo entre duas ligações (SHOOG et al., 2002). Os tipos de vibrações moleculares estão ilustrados no esquema da Figura 17.

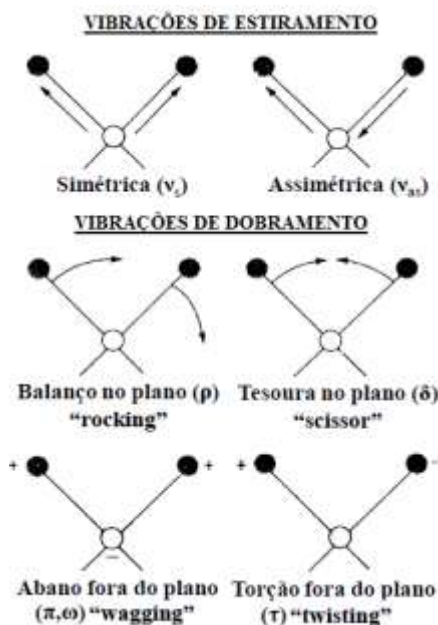


Figura 17. Exemplo dos tipos de vibrações moleculares. Fonte: Adaptado de Marilac (2011)

A região do infravermelho no espectro eletromagnético é definida, aproximadamente, entre  $(3,8 \times 10^{14}$  e  $3,0 \times 10^{11}$  Hz), sendo que, em geral, utilizamos o número de ondas,  $\kappa$ , e não a frequência ( $\nu$ ), energia ( $h\nu$ ) ou comprimento de onda ( $\lambda$ ), para especificar a radiação utilizada (Eq. 4), de acordo com:

$$\kappa = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Eq. 4}$$

em geral expresso em  $\text{cm}^{-1}$  e indica o número de períodos da onda incidente em 1cm.

Existem dois tipos de espectrômetros de absorção de infravermelho: os que separam os comprimentos de onda da radiação por dispersão e os que se utilizam do fenômeno de interferência. A última técnica requer o uso de transformada de Fourier para a obtenção do espectro (PRADO, 2001). A Figura 18 ilustra um esquema de equipamento de espectrômetro com uso da transformada de Fourier.

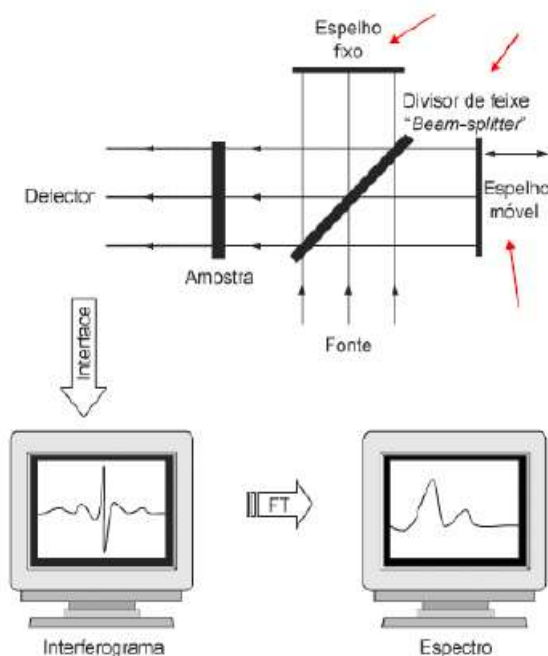


Figura 18. Esquema de um equipamento de espectrômetro uso da transformada de Fourier. Fonte: Adaptado de Marilac (2011)

De forma geral, o equipamento de FTIR coleta a luz no infravermelho em todos os comprimentos de onda que é guiada através de interferômetro, sendo todo domínio espectral analisado simultaneamente. Depois de passar pela amostra, o sinal medido gera uma informação conhecida como interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal, este resulta em um espectro idêntico ao da espectrometria convencional dispersiva. O equipamento de FTIR apresenta duas vantagens importantes quando comparados aos equipamentos por dispersão: maior intensidade e maior razão sinal-ruído. Por essa razão, vem sendo largamente utilizado hoje em dia.

Embora o espectro de infravermelho, exemplo ilustrado pela Figura 19, seja característico da molécula como todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. No Quadro 3 pode-se observar atribuições de algumas bandas de FTIR. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite ao analista a obtenção de informações referentes às estruturas estudadas através de simples exame do espectro e consulta em tabelas (RAFHAEL, 2006).

Quadro 3. Atribuições de algumas bandas de FTIR.

<b>Bandas</b>	<b>Número de ondas (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tipo</b>
C=O	1840-1800 e 1780-1740	Anidridos
C=O	1815-1760	Haleto de ácido
C=O	1750-1715	Ésteres
C=O	1740-1680	Aldeídos
C=O	1725-1665	Cetonas
C=O	1720-1670	Ácidos carboxílicos
C=O	1690-1630	Amidos
C=C	1675-1600	Difícil de atribuir
C=N	1690-1630	Difícil de atribuir
N=O	1560-1510 e 1370-1330	Compostos nitrogenados
C≡C	2260-2120	Alquenos
C≡N	2260-2220	Nitrilas
C-H	3.080 - 3.020	Alcenos
N-H	3.070 - 3.500	a) NH <sub>2</sub> livre em aminas primárias b) NH <sub>2</sub> livre em amidas: c) NH <sub>2</sub> associado em aminas primárias - aminas alifáticas e aromáticas: d) NH <sub>2</sub> associado em amidas: NH livre em aminas secundárias: - aminas primárias alifáticas: f) NH livre em amidas: g) NH associado em aminas secundárias: h) NH associado em amidas
C-C	Variável	Difícil obter valor
C-O, C-N	800-700	Difícil de atribuir
C-Cl	1400-1000	Difícil interpretação
C-Br, C-I	Abaixo de 650	Difícil obter valor

Fonte: Adaptado de Marilac (2011)

Através desta técnica, pode-se observar algumas mudanças estruturais na molécula, ou seja, principalmente se houver desaparecimento ou formação de novos grupos químicos, os quais são claramente destacados no infravermelho. Estas evidências permitem, portanto, deduzir se ocorreu ou não algum tipo de reação química (SILVESTEIN et al., 1987; SAKANAKA, 2007).



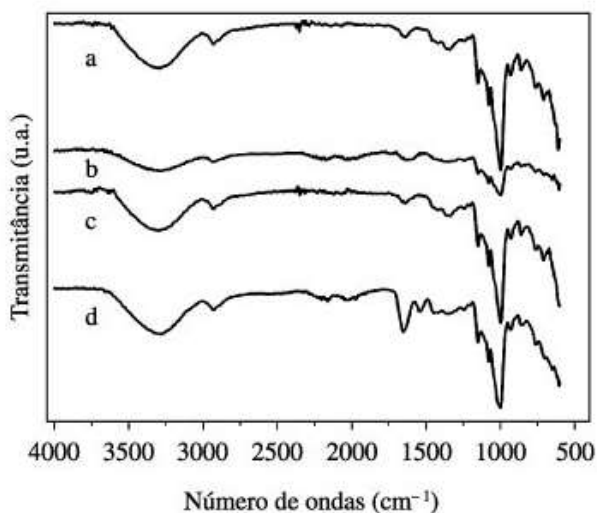


Figura 19. Exemplo de espectro obtido por FTIR. a) amido de milho, b) fécula de batata, c) amido de banana e d) amido de trigo. Fonte: Adaptado de Lima et al. (2012)

Forrest e Cove (1992) afirmaram que a espectroscopia de FTIR tem sido sugerida para amidos como uma técnica adequada para estimar ao grau de substituição de vários métodos de modificação de amido.

Demiate et al. (2000) relataram o uso de espectroscopia no infravermelho médio como forma de obter a separação entre as classes dos amidos. Essa técnica tem se mostrado útil, sobretudo para indicar alterações na rede cristalina, permitindo uma separação rápida dos amidos nativos e modificados.

Drumond et al. (2004) utilizaram a FTIR como ferramenta que, associada a outras técnicas, auxiliou na caracterização da estrutura química do copolímero Poli(Ácido Lático-*B*-Glicol Etilênico) (PLA). Foi possível observar as três fortes bandas causadas pelas vibrações do grupo C-CO-O-C presentes no PLA e as características intermediárias do espectro, que sugerem a formação do copolímero pretendido.

Silva et al. (2006) realizaram a análise de espectroscopia de FTIR de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil e encontraram picos na região próxima a  $1730\text{ cm}^{-1}$ , o que pode ser atribuído à presença de grupos carbonilas, que não existem no amido nativo.

Matsuguma (2006), estudando amido de mandioca nativo e modificado por oxidação, verificou que não foi possível evidenciar as diferenças entre amidos nativos e modificados via a técnica de FTIR.

Gonçalves et al. (2011) aplicaram a técnica de FTIR no estudo da biodegradação de filmes de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) em solo. Os autores observaram que os espectros de absorção dos filmes de PCL tratados em sistema de coluna de solo por capilaridade, durante 30 dias, não apresentaram mudanças. Entretanto, houve diminuição da banda a  $1725\text{ cm}^{-1}$ , indicativa de perda de grupos carbonílicos na fase amorfa com 60 dias de armazenamento. Além disso, concluíram que os filmes submetidos ao tratamento por hidrólise química não apresentaram alterações espectrais, indicando que as mudanças ocorridas no polímero foram devidas à ação microbiana e não às reações químicas.

### **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As propriedades dos materiais podem ser estudadas também pelas características de suas micro-estruturas. A partir do conhecimento dessas características é possível entender as correlações microestrutura - defeitos - propriedades, e prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta largamente utilizada para essa finalidade, já que possível obter informações de detalhes com aumento de até 300.000 vezes (RAMÍREZ, 2011). As aplicações do MEV incluem desde estudo de estruturas menos complexas, como macromoléculas, organismos inteiros, tecidos e órgãos, até em certos casos, visualização *in situ* de organelas subcelulares (CASTRO, 2002).

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Figura 20) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação.

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 - 50 Å) atualmente existem instrumentos com até 1 nm (10 Å), enquanto que no ótico é de 0,5  $\mu\text{m}$ . Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras (MALISKA, 2005).

Entretanto, não são apenas estas características que fazem do MEV uma ferramenta tão importante e tão usada na análise dos materiais. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica. A observação e análise de fratura teve um grande avanço com o uso do MEV (MALISKA, 2005).

O MEV se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais têm exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV. Podemos afirmar que onde haja um grupo de desenvolvimento de materiais, há a necessidade de um MEV para as observações microestruturais.

Basicamente, as imagens do MEV são formadas pela incidência do feixe de elétrons na superfície do material, sob condições de vácuo. O feixe de elétrons é localizado dentro de uma pequena sonda que passa rapidamente para frente e para trás sobre a amostra, realizando o rastreamento completo de cima a abaixo, em apenas alguns segundos. A incidência do feixe de elétrons no material provoque a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, assim como de raio-X característicos e de catodoluminescência. A imagem gerada representa, em tons de cinza, o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE - “secondary electron”) e retroespalhados (BSE - “backscattering electron”) emitidos pelo material analisado (Figura 21) (CASTRO, 2002; DUARTE, et al., 2003).

No MEV os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

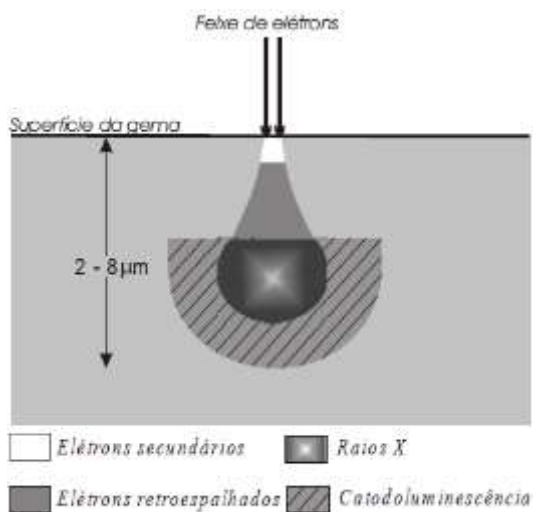


Figura 20. Representação esquemática da região de ionização geradas pela interação do feixe de elétrons com a superfície da gema. Adaptado de Duarte et al. (2003)

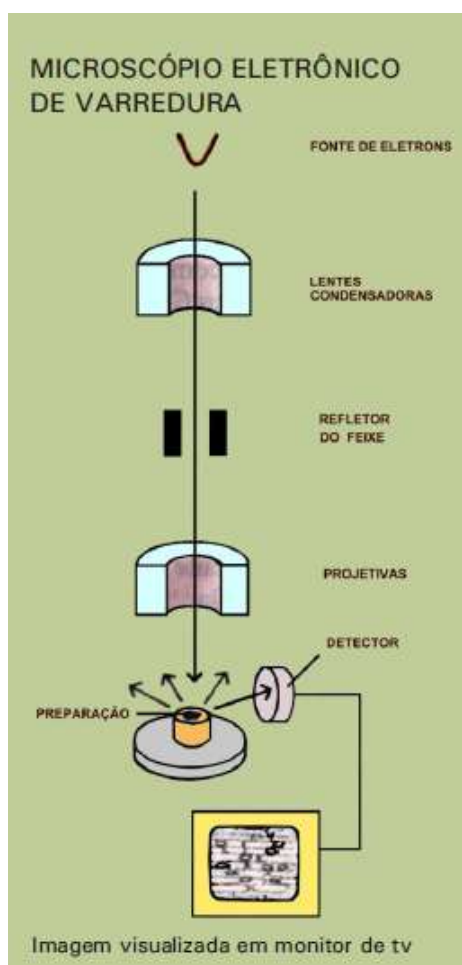


Figura 21. Representação do Microscópio Eletrônico de Varredura. Adaptado de Raven et al. (1996)

As diferenças na superfície da amostra afetam o padrão com o qual os elétrons são dispersos a partir deste. Buracos ou fissuras aparecem escuros, as protuberâncias e saliências aparecem claras, resultando em uma imagem tridimensional. Somente estruturas superficiais podem ser examinadas com o MEV.

A grande vantagem deste instrumento é a elevada profundidade de campo, da ordem de 10 µm para aumentos de cerca de 10.000 X, chegando a 1 cm para aumentos de 20 X. Esta característica possibilita obter imagens estereoscópicas e bem enfocadas com espécimes até macroscópicos. Além disso, no MEV a amostra pode ser inclinada e rotacionada sob o feixe eletrônico em todas as orientações, logo precisa estar bem preservada nas três dimensões.

O MEV geralmente é usado com amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes e elétrons. Permite uma alta resolução que pode ser atingida a uma grande profundidade de foco, resultando imagens com aparência tridimensional. O principal aspecto de formação da imagem do MEV, é um feixe altamente focado em um pequeno diâmetro (5nm) que é sequencialmente escaneado sobre a superfície da amostra em um campo regular de exploração sob comando da bobina eletromagnética provida de um campo coluna. Em um MEV, imagens são normalmente produzidas usando sinais obtidos dos elétrons secundários (RAPHAEL, 2008).

Thitiphunkul et al. (2003), observam no MEV a morfologia dos grânulos de amido de três cultivares de *Canna edulis* constatando que alguns são arredondados, outros ovais, porém com superfícies totalmente lisas. Também, verificaram que os grânulos apresentaram tamanho de 10-100 µm.

Alves (2009), elaborando e caracterizando filmes finos de amido de milho e parafina, concluiu que o MEV é uma importante ferramenta de análise para filmes de amido, uma vez que possibilita a visualização das estruturas que formam as superfícies e seção transversal dos mesmos, possibilitando a investigação de possíveis imperfeições, porosidades e separações dos componentes integrantes dos materiais em estudo.

Vieira (2010), desenvolvendo compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais, concluiu que a MEV é fundamental para na caracterização deste tipo de material, onde é possível avaliar a morfologia dos

compósitos pela obtenção de imagens através de fotomicrografias da superfície fraturada ou perpendicular a ela.

Mościcki et al. (2012), a partir das imagens do MEV, examinou a superfície e o interior de estruturas de TPS extrudados. Segundo os autores, foi possível observar o efeito do plastificante sobre a formação e a homogeneidade da estrutura amorfa da TPS. Foram claramente visíveis, todos os resíduos de grânulos de amido, estruturas cristalinas e defeitos de estrutura foram claramente visíveis no material obtido. No caso de a aplicação de amido de batata foi observado também, o alisamento progressivo da superfície granulada em função do conteúdo de glicerol.

## **II. 5 Conclusão**

Cada amido apresenta características distintas quanto às propriedades químicas e funcionais. Estas são influenciadas por sua estrutura granular e moleculares, sobretudo pela quantidade e proporção de amilose e amilopectina. Assim, podem ser afetadas pelo tipo de amido produzido nas plantas e devem ser consideradas na hora de determinar a aplicabilidade industrial. Algumas características do amido interferem diretamente na reologia do termoplástico durante o processamento, como a capacidade de absorção de água e solubilidade ou estão relacionadas com a resistência ao calor, tensão, deformação ou impacto, a exemplo da cristalinidade, morfologia e estrutura do grânulo. Além disso, estas podem influenciar também, positivamente ou negativamente, na degradação química ou microbiológica do material.

Para maior conhecimento das propriedades do amido do fruto da pupunheira, são necessários estudos relacionados à extração do amido com foco na maximização do rendimento e manutenção de suas qualidades, tema abordado pelo capítulo III; e das características químicas, funcionais, morfológicas, estruturais e térmicas do mesmo, temas abordados pelos capítulos IV e V. No tocante a aplicação do amido do fruto da pupunheira na produção de termoplástico biodegradável, o capítulo VI aborda uma proposta de produção otimizada de termoplástico resistente ação mecânica e a degradação térmica, caracterizando-o. Além disso, o referido capítulo aborda um estudo sobre a biodegradação, avaliando a perda de massa em solo, por um período de 18 semanas.

## II.6 Referências

ALDANA, D. L. M.; GOMEZ, B. T.; MONTES DE OCA, M. M.; AYERDI, S. G. S.; MERAZ, F. G.; PEREZ, L. A. B. Isolation and characterization of Mexican jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* L.) seeds starch in two mature stages. **Starch/Stärke**, v. 63, n. 6, p. 364-372, 2011.

ALVES, J. S. Elaboração e caracterização de filmes finos de amido de milho e parafina. 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM E 96-95 - **Standard test methods for water vapor transmission of materials**. Philadelphia: 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **Designation ASTM D 6400/99, Standard Specification for Compostable Plastics**. Philadelphia: 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM 96/E 96M-05: **Standard test methods for water vapor transmission of materials**, Philadelphia: 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM F 1927-07 - **Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using coulometric sensor**, Philadelphia: 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM F 1306-90 - **Standard test method for slow rate penetration resistance of flexible barrier films and laminates**. Philadelphia: 2008.

ANDERSON, R. A.; CONWAY, V. F. P.; GRIFFIN, E. L. Gelatiniozation of corn grits by roll and extrusion-cooking. **Cereal Science Today**, v. 14; n. 1; p. 4-7, 1969.

APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 3, p. 478-484, 2007.

ARAUJO, A. L. P.; NOGUEIRA, I. L.; DA SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> adsorption on calcined clay: equilibrium study in porous bed. **Cerâmica**, n. 59, v.351, p. 382-388, 2013.

ARAUJO-FARRO, P. C. A.; PODADERA, G.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers, Baking**, v. 81, n. 4, p. 839-848, 2010.

ASCHERI, D. P. R. ; FREITAS, C. S. ; RODRIGUES, M. F. . Elaboração de biofilme de fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil.). **In: XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química**, 2007, Uberlândia. Elaboração de biofilme de fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil.), 2007.

ASCHERI, D. P. R.; SOUZA MOURA; W.; ASCHERI; J. L. R.; JUNIOR, E. A. F. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água do amido derizomas do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 454-462, 2009.

ASCHERI, D. P. R.; MOURA, W. S.; ASCHERI, J.L.R.; CARVALHO, C.W.P. Caracterização física e físico-química de rizomas e amido do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 40, n. 2, p. 159-166, 2010

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. **Official methods of analysis of association of official analytical chemist international**. Food composition; Additives; Natural contaminants. 17 th edition, 4 th revision. AOAC Internacional, v. II, 2002.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. **Journal of Macromolecular Science Polymer**. v. 44, n. 3, p. 231-274, 2004.

BASTIOLI, C. Global status of the production of biobased packaging materials. **In: FOOD BIOPACK CONFERENCE**. 2000, Copenhagen. Copenhagen: Denmark, 2000.

BAN, W; SONG, J.; ARGYROPOULOS, D. S.; LUCIA, L. A. Influence of natural biomaterials on the elastic properties of starch-derived films: an optimization study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 2, p. 627-633, 2006.

BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli ( $\epsilon$ -caprolactona), acetato de celulose e suas blends. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, São Paulo, v. 26, n. 1, p.43-47, 2007.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na Indústria. 4 ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2010. 414 p.



BATISTA, W. P.; SILVA, C. E. M.; LEBERATO, M. C. Propriedades químicas e de pasta dos amidos de trigo e milho fosforilados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 88-93, 2010.

BILIADERIS, C. G. Structures and phase transitions of starch in food systems. **Food Technology**, v. 46, n. 6, p. 98-109, 1992.

BLIGH, E.G.; DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal Biochemistry Physiology**, v.37, n. 8, p.911-917, 1959.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Química do processamento dos alimentos**. 3 ed. São Paulo: Varela, 2001. 144 p.

BOHLMANN, G.M. Handbook of biodegradable polymers, C. Bastioli, Ed.; Rapra Technology, Shrawbury, 2005.

BOHMERT, K.; BALBO, I.; STEINBÜCHEL, A.; TISCHENDORF, G.; WILLMITZER, L. Constitutive Expression of the -Ketothiolase Gene in Transgenic Plants. A Major Obstacle for Obtaining Polyhydroxybutyrate-Producing Plants. **Plant Physiol.** v. 128, p. 1282-1290, 2002.

BRASIL. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3ª ed. Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Resolução RDC n. 263, de 22 de setembro de 2005. **Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 23 set. 2005. Seção 1, p. 368-369.

BRITO, E. S., PINTO, G. A. S., BRUNO, L. M., AZEREDO, H. M. C. **A metodologia de superfície de resposta (MSR) na otimização de processos biológicos: a determinação dos valores de pH e de temperatura ótimos para a atividade enzimática**. 2002. Disponível em: <http://sbbq.iq.usp.br/arquivo/regional/2002>> Acesso em abril de 2009.

BRODY, A. L. Active and intelligent packaging: the saga continues. **Food Technology**, v. 56, n. 12, p. 65-66, 2002.

CARVALHO, R. V.; ASCHERI, J. R. A.; CAL-VIDAL, J. Efeito dos parâmetros de extrusão nas propriedades físicas de pellets (3 g) de misturas de farinhas de trigo, arroz e banana. **Ciências Agrotécnicas**, v. 26, n. 5, p. 1006-1018, 2002.

CARVALHO, C. W. P.; FAKHOURI, F. M.; ASCHERI, J. L. R.; TAKEITI, C. Y.; BILCK, A. P.; YAMASHITA, F.; MEI, L. H. I. Bioplásticos à base de amido lipofílico e glicerina obtidos por processo de extrusão termoplástica. **In: Plastshow**. São Paulo, 2010.

CASTRO, L. A. S. Processamento de amostras para microscopia eletrônica de varredura. **Embrapa Clima Temperado**, 2002.

CHANG, Y. P.; KARIM, A. A.; SEOW, C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties on tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 1, p.1-8, 2006.

CIACCO, C.F.; CRUZ, R. **Fabricação de amido e sua utilização**. (Série Tecnologia Agroindustrial). São Paulo: Secretaria de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982.

CLADERA-OLIVEIRA, F. **Estudos tecnológicos e de engenharia de armazenamento e processamento do pinhão**. 197 p. Doutorado (Tese). Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

CLARINVAL, A. M.; HALLEUX, J. **Biodegradable Polymers for Industrial Applications**, R. Smith, Ed.; CRC Press, Boca Raton, 2005.

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E.M.; MARCONDES, J.A.M.; MATTOSO, L.H.C. **Amido Termoplástico**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 27p., 2007.

COSTA, D. L. M. G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. Londrina, Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, 2008.

DAUDT, R. M. **Estudo das propriedades do amido de pinhão visando a sua utilização como excipiente farmacêutico**. 103p. Mestrado (Dissertação). Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

DAIUTO, E., CEREDA, M., SARMENTO, S., VILPOUX, O. Effects of extraction methods on yam (*Dioscorea alata*) starch characteristics. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 57, p.153-160, 2005.

DEMIATE, I. M.; WOSIACKI, G.; NOGUEIRA, A. Características físicas e químicas de amido de maçã. **Semina**, v. 24, n. 2, p. 281-287, 2003.

DENARDINI, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.

DEVEREUX, S.; SHUTTLEWORTH, P. S.; MACQUARRIE, D. J.; PARADISI, F. Isolation and Characterization of Recovered Starch from Industrial Wastewater. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 4, p. 971-979, 2011.

DINTCHEVA, N.; TZANKOVA; F. P. LA MANTIA Durability of a starch-based biodegradable polymer. **Polymer Degradation and Stability**. n. 92, v..4, p. 630-634.

DJENANE, D.; SÁNCHEZ-ESCALANTE, J. A.; RONCALÉS, P. Extension of the retail display life of fresh beef packaged in modified atmosphere py varying lighting conditions. **Journal of Food Science**, v. 66, n. 1, 2001.

DUARTE, L. D. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M. D.; CHODUR, N. L.; LICCARDO, A.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

FABIAN, C. B.; HUYNH, L.H.; JU, Y.H. Precipitation of rice bran protein using carrageenan and alginate. **Food Science and Technology**. v. 43, p. 375–379, 2010.

FABIAN, C.; AYUCITRA, A.; ISMADJI, S.; JU, Y. H. Isolation and characterization of starch from defatted rice bran. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 1, p. 86-91, 2011.

FALCONE, D. M. B.; AGNELLI, A. A. M.; FARIAS, L. I. L. Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 5-9, 2007.

FARIAS, M. G.; FAKHOURI, F. M.; CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J. L. R. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*Malpighia emarginata* d.c.). **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 1-7, 2011.

FENNEMA, O. **Química de los Alimentos**. 2ª Ed. Editorial Acribia, p. 1258, 2000.

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.

FRANCO, C. M. L. et al. Structural and functional characteristics of selected soft wheat starches. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 2, p. 243-248, 2002.

FREITAS, M.C.J.; TAVARES, D.Q. Caracterização do grânulo de amido de bananas (*AAA-nanicão* e *AABterra*) musa musa. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p. 217-222, 2005.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSSELL, P. M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starchsorbitol films. **Carbohydrate Polymers**. v. 43, n. 1, p. 33-37, 2000.

GENNADIOS, A.; WELLER, C.L.; HANNA, M.A.; FRONING, G.W. Mechanical and barrier properties of egg albumen films. **Journal of Food Science**, v. 61, n.3, p.585-589, 1996.

GILBERT, G. A.; SPRAGG, S. P. Iodometric determination of amylose. **In:** Whistler, R. L. (ed.) *Methods in carbohydrate chemistry starch*. New York: Academic Press, v. 4, p. 168-169, 1964.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. 2003. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

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.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.

GOODWIN, J. W. *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction*. **Published by John Wiley & Sons Ltd The Atrium, Southern Gate, Chichester - England**. 2004.

GOUVEIA, R. **Como funciona a modelagem por injeção**. Disponível em:<<http://www.mecanicaindustrial.com.br/conteudo/39-como-funciona-a-moldagem-por-injecao>>, Acessado em: 23 de abril de 2014.

GROSS, R.; KALRA, B. Biodegradable Polymers for the Environment. **Science** **2**, v. 297, n. 5582, p. 803-807, 2001.

GUTKOSKI, L. C.; BONAMIGO, J. M. A.; TEIXEIRA, D. M. F.; PEDÓ, I. Desenvolvimento de barras de cereais à base de aveia com alto teor de fibra alimentar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, 355-363, 2007.

HERNANDEZ-URIBE, J. P.; AGAMA-ACEVEDO, E.; GONZALEZ-SOTO, R.; BELLO-PÉREZ, L. A.; VARGAS-TORRES, A. Isolation and characterization of Mexican chayote tuber (*Sechium edule* Sw.) starch. **Starch/Stärke**, v. 63, p. 32-41, 2011.

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

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

HONG, FU-LIANG; PENG, JINCHYAU; LUI, WAI-BUN. Optimization of the process variables for the synthesis of starch-based biodegradable resin using response surface methodology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 3, p. 1797-1804, 2011.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A review. **Carbohydrate polymers**. v. 45, n. 3, p. 63-70, 2001.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. São Paulo, 2. ed, v. 1, p. 44-45, 2004.

JACOBSEN, S., MUJICA, A. E ORTIZ, R. La Importancia de los Cultivos Andinos. **Fermentum Mérida**, v. 13, n. 36, p. 14-24, 2003.

JANOUSHKOVÁ, J.; BUDINSKÁ, M.; PLOCKOVÁ, J.; CHMELÍK, J. Optimization of experimental conditions for the separation of small and large granules by gravitational field-flow fractionation. **Journal of Chromatography**, v. 914, n. 1, p.183-187, 2001.

KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. **Response surface: design and analyses**. 2 ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1996.

KOLYBABA, M., TABIL, L.G., PANIGRAHI, S., CRERAR, W.J., POWELL, T., WANG, B. “Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future”, **Proceedings on an ASAEMeeting**, v.12, p.15-24, 2003.

LABVIRTUAL. **Fontes e forma de energia**. Disponível em: <[http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=370&id=205&option=com\\_content&task=view](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=370&id=205&option=com_content&task=view)>, Acessado em: 20 de abril de 2014.

LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carboidratos em alimentos regionales Iberoamericanos**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006. 648p.

LEACH, H. W.; McCOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v. 36, n.6, p.534-544, 1959.

LE CORRE, D.; BRAS, J.; CHOISNARD, L.; DUFRESNE, A. Optimization of the batch preparation of starch nanocrystals to reach daily time-scale. **Starch-Stärke**, v. 64, n. 6, p. 489-496, 2012.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.22, n.1, p.65-69, 2002.

LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S; CEREDA, M. P.; CÂMARA, F. L. A. Extração e caracterização de amido de jacatupé (*Pachyrhizus ahipa*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 3, p. 362-365, 2003.

LEONEL, M.. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 579-588, 2007.

LEONEL, M.; FREITAS, TS;. MISCHAN, características físicas mm de amido de mandioca extrusado **Scientia Agricola**, v. 66, n. 4, p. 486-493, 2009.

LIMA, S. L. T. Reciclagem e biodegradação de plásticos. **Revista Científica do IMAPES**, v. 2, n. 2, p. 28-34, 2004.

LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition

of starch materials. **Polymer: The Chemistry, Physics and Technology of High Polymer**, v. 38, n. 21, p.5401-5406, 1997.

MADRIGAL-ALDANA, D. L.; TOVAR-GÓMEZ, B.; OCA, M. M. M.; SÁYAGO-AYERDI, S. G.; GUTIERREZ-MERAZ, F.; BELLO-PÉREZ, L. A. Isolation and characterization of Mexican jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* L.) seeds starch in two mature stages. **Starch-Stärke**, v. 63, n. 6, p. 364-372, 2011.

MALI, S., GROSSMANN, M.V.E., GARCIA,M.A., MARTINO,M.N., ZARIPZKY, N. E. Barrier, Mechanical and Optical Properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n 2, p. 129-135, 2004.

MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids** , v. 19, n. 1, p. 157-164, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. **Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina**, 2005.

MAPLESOFT. **Maple 9.5 getting started guide**. Maplesoft, Waterloo, Ontario, Canadá, 2004.

MATSUGUMA, L. S. **Caracterização do amido de mandioca salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação**. Ponta Grossa, 112 p. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa. 2006.

McCREADY, P. M., McCOMB, E. A. Extraction and determination of total pectin materials. **Analytical Chemistry**, v. 24, n. 12, p. 1586-8, 1952.

MENDES, F. M. **Produção e Caracterização de Bioplásticos a partir de Amido de Batata**. São Paulo, 136p. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2009.

MENDIETA-TABOADA, O.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. **Química Nova**, v. 31, n. 2, 384-393, 2008.

MICHAELI, W. **Tecnologia dos Plásticos**. Editora Edgard Blucher. São Paulo, p. 1-13, 1995.

MINOLTA. **Comunicação precisa da cor: controle de qualidade da percepção a instrumentação**. Japão. Minolta Corporation, 1998.

MOURA, W. S. **Extração e caracterização do amido do *Hedychium coronarium* e elaboração de filmes biodegradáveis**. Anápolis. Dissertação de Mestrado em Ciências Moleculares. Anápolis – GO. Novembro, 2008.

NAGULESWARAN, S.; LI, J.; VASANTHAN, T.; BRESSLER, D.; HOOVER, R. Amylolysis of large and small granules of native triticale, wheat and corn starches using a mixture of  $\alpha$ -amylase and glucoamylase. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 3, p. 864-874, 2012.

NUNES, L. B.; SANTOS, W. J.; CRUZ, R. S. Rendimento de extração e caracterização química e funcional de féculas de mandioca da região do semi-árido baiano. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 20, n.1, p. 129-134, 2009.

Ó, R. F. **Amido termoplástico de mandioca em presença de argilas**. 126f. Rio de Janeiro, Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2007.

OLIVEIRA, L. M.; ALVES, R. M. V.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; PADULA, M.; GARCIA, E. E.; COLTRO, L. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. Campinas: Centro de tecnologia de embalagem – CETEA. 219 P. 1996.

PRADELLA, J. G. C. **Biopolímeros e intermediários químicos**. São Paulo: Centro de Gestão de Estudos Estratégicos – MDIC. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. 2006. P.1-119. (Relatório Técnico nº 84396-205). Disponível em:<[www.anbio.org.br/pdf/2/tr06\\_biopolimeros.pdf](http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr06_biopolimeros.pdf)>, Acessado em: 35 de abril de 2014.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Starch-Stärke**, v. 64, n. 5, p. 382-391, 2012.



PERONI, F. H. G.; ROCHA, T. S.; FRANCO, C. M. L. Some structural and physicochemical characteristics of tuber and root starches. **Food Science and Technology International**, v. 12, n. 6, p. 505-513, 2006.

RAPHAEL, E. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amidos de mandioca: nativo, acetilado e oxidado-acetilado**. São Paulo, 110p. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2006.

RAMÍREZ, M. G. L. R. **Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde**. Curitiba, 148p. Tese de Doutorado. UFPR, 2011.

RATNAYAKE, W. S., JACKSON, D. S. A new insight into the gelatinization process of native starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 4, p. 511-529, 2007.

RAVEN, P.H. **Biology of plants**. New York: Worth Publisher, 728 p., 1996.

RIGO, L. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis**. Erechim, 127p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos. Universidade Integrada do Alto Uruguai, 2006.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 620-628, 2008.

ROCHA, G. O. **Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de misturas de amido de mandioca e extrato proteico de soja**. Dissertação de Mestrado. Seropédica: UFRRJ, 2009. 75p.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade de misturas com amido. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.

ROSA, D.S.; HANG-CHUI, Q. S.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J.A.M. Avaliação da Biodegradação de Poli-(Hidroxibutirato), Poli--(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-ξ-(caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros**. v. 12, n. 4, p. 311-317, 2002.

SÁ, F.M.P. **Avaliação das propriedades funcionais e térmicas do amido da fruta-pão (*artocarpus altilis*) nativo e modificado por succinilação e hidrólise ácida**. 2007. (Dissertação) Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SAS – **Statistical Analysis System. Procedures guide**: version 6. 3th ed. Cary, NC, SAS Institute, 1990.

SANTACRUZ, S.; RUALES, J.; ELIASSON, A.C. Three under-utilised sources of starch from the Andean region in Ecuador. Part II. Rheological characterisation. **Carbohydrate Polymers**, v.51, p.85-92, 2003.

SANTANA, R. **Análise instrumental aplicada a polímeros**. Disponível em:<[http://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise\\_instrumental/aula6b.html](http://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula6b.html), Acessado em: 20 de abril de 2014.

SANTOS, A. P. **Extração e caracterização do amido do fruto-de-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil) e elaboração de filmes biodegradáveis**. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2009.

SARRUGE, J. R.; HAAG, H. P. **Análises químicas em plantas**. Piracicaba, ESALQ. 56 p. 1974.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79 – 88, 2007.

SILVA, M.H.L.; SILVA, C.O. Caracterização parcial de amido de banana-nanica (*Musa sp.* AAA Cavendish). **Revista Ceres**, v.52, n. 303, p.751-762, 2005.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, Thermal and Rheological Properties of Starches from Different Botanical Sources. **Food Chemistry**, v. 81, n. 2, p. 219-231, 2003.

SOUZA, R. C. R., ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros**, v. 10, p. 24-30, 2000.

TAKIZAWA, F.F.; SILVA, G. O; KONKEL, F. E.; PEDROSO, R. A.; DEMIATE, I. M. Análise espectroscópica de amidos tropicais modificados por tratamento oxidativo - FTIR. **In**: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, XVIII, 2002, Porto Alegre. Anais.... Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2002.

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

TEIXEIRA, M. A. V., CIACCO, C. F., TAVARES, D.Q., BONEZZI, A. N. Ocorrência e caracterização do amido resistente em amidos de milho e de banana. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 2, p. 246-246, 1998.

THARANATHAN, R.N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, n. 3, 71-81, 2003.

THITIPRAPHUNKUL, K.; UTTAPAP, D.; PIYACHOMKWAN, K.; TAKEDA, Y. A comparative study of edible canna (*Canna edulis*) starch from different cultivars. Part I. Chemical composition and physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, n. 3, p. 317-324, 2003.

TORRUCO-UCO, J.; BETANCUR-ANCONA, D. Physicochemical and functional properties of makal (*Xanthosoma yucatanensis*) starch. **Food Chemistry**. v. 101, n. 4, p.1319-1326, 2007.

UFSC. **Processos em engenharia dos materiais 4. Processamento de termoplásticos**. Disponível em:<<http://emc5744.barra.prof.ufsc.br/Microsoft%20PowerPoint%20-%20processamento.pdf>>, Acessado em 24 de abril de 2014.

VAN Soest, J. J. G; Vliegenthart, J. F. G. **Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties**. **Trends in Biotechnology**, Kidlington Oxford, v. 15, n. 6, p. 208- 213, 1997.

VIEIRA, M. M. G. **Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas de fibras naturais vegetais**. São Carlos, 162p. Dissertação de Mestrado. UFSCar, 2010.

VICENTINI, N.M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. Botocatu, 198p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Campus de Botocatu, 2003.

VILPOUX, O.; AVEROUS, L. **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas**. Série Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas. Plásticos a base de amido, 2002.

VILPOUX, O.; AVEROUS, L. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas. **In:** CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. (Coord.). Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Cargill, 2003. v.3. p. 500-530.

WANG, S., COPELAND, L. Effect of alkali treatment on structure and function of pea starch granules. **Food Chemistry**. v. 135, p. 1635–1642, 2012.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 748-753, 2009.

WOSIACHI, G., CEREDA, M.P. Characterization of pinhão starch. Part I: extraction and properties of starch granules. **Starch/Stärke**, v. 37, n. 7, p. 224-227, 1985.

YAKIMETS, I; WELLNER, N; SMITH, A.C.; WILSON, R.H.; FARHAT, I; MITCHELL, J. Effect of water content on the fracture behavior of hydroxypropul cellulose films studied by essential work of fracture method, **Mechanics of Materials**, v. 39, p. 500-512, 2007.

YAMANI, B. V. **Caracterização físico-química e funcional de amidos de tuberosas originárias da América do Sul**. 120p. São Paulo. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Alimentos. Universidade de São Paulo. São Pauo-SP, 2010.

YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. M. L. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 27, n. 4, p. 761-771, 2007.

YOSHIDA, C. M. P.; ANTUNES, A. J. Aplicação de filmes proteicos à base de soro de leite. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 420-430, 2009.

YUAN, Y.; ZHANG, L.M.; DAI, Y.J.; YU, J.G. Physicochemical properties of starch obtained from *Dioscorea nipponica* Makino comparison with other tuber starches. **Journal of Food Engineering**, v.82, n.4, p. 436-442, 2007.

ZHANG, P.; WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; HAMAKER, B. R. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility - a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 4, p. 443-458, 2005.

## CAPÍTULO III

# **Starch extraction from the peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth.) fruit: a model approach for yield increase**

---

Este capítulo apresenta uma abordagem para a otimização do processo de extração de amido do fruto da pupunheira (*Bactris gasipaes* Kunth.) para maximização do rendimento utilizando a metodologia de superfície de resposta. As variáveis independentes são as concentrações de NaOH e NaHSO<sub>3</sub> e o tempo de decantação. Foram aplicados dois planejamentos experimentais, sendo o primeiro ensaio um fatorial completo 2<sup>3</sup> e o segundo ensaio um planejamento composto central 2<sup>2</sup>, ambos com três repetições no ponto central.

Este manuscrito original foi ACEITO para publicação na Revista Engenharia Agrícola, ISSN 0100-6916. Também, com base nesses resultados, foi depositada em 23/09/2015, um pedido de patente n° BR102015024387-1, junto ao INPI.

### III. 1 Abstract

The objective was to study the starch extraction process of the peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth.) fruit focused on increasing yield and in preserving the quality characteristics the extracted product. Two experimental designs are carried out in order to investigate the effects of NaOH and NaHSO<sub>3</sub> concentrations, as well as the decantation time, on the yield of starch and on product color. Firstly, a 2<sup>3</sup> full factorial design provided a linear model with 95 % of confidence, indicating major tendencies for optimization. Secondly, a 2<sup>2</sup> central composite design rendered a quadratic model which allowed the maximization of yield (it 9.0 % higher) without compromising the color of the product. The maximum yield of 23.90 %, validated with triplicate experiments, is considerably higher than the yield of starch from other fruits reported in literature.

**Keywords:** design of experiments, response surface methodology, native starch.

### III. 2 Introduction

Starch is extracted from the edible part of cereals, tubers, roots, rhizomes and fruits. It is the main source of energy stored in higher plants and provides 70 to 80% of the calories consumed by humans (LEONEL et al., 2003; AGUILERA et al., 2009) as thickener, colloidal stabilizer, gelling agent, glue, adhesive, among others (LEONEL & CEREDA, 2002). Food industries, then, are the greatest consumers of this raw material. This multipurpose polymer is also used in a large number of processes, especially in the cosmetics, pulp and paper, chemical, textile and pharmaceutical industries. A more recent application has been in the development of biomaterials (APLEVICZ & DEMIATE, 2007; ARAUJO-FARRO et al., 2010). Research institutions and industries, therefore, are becoming more interested in identifying native starches with specific characteristics, as well as improving the extraction process towards greater purity and yield (LEONEL, 2007).

The peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth.), native from Costa Rica, has cylindrical trunks which can reach up to 20 meters tall until adulthood. It is globally recognized by its stem manufacture from the palm heart, and Brazil is considered to be the largest

producer (SOUZA et al., 2011). The tree produces fleshy fruits rich in carotene (pro-vitamin A), carbohydrates, oils and starch, hence with great nutritional value and energy. Although these fruits have potential for application in food, they are discarded during the stem production. They are entirely used for obtaining seeds (FARIAS NETO et al., 2013), which are considered a highly polluting waste in major producing regions of the country. Therefore, the extraction of starch from these fruits would increase their added-value also contributing to a more sustainable production of stem from palm heart.

Previous study MELO NETO et al. (2015) investigated the chemical characteristics and functional properties of the starch from the peach palm fruit, concluding that it is similar to traditional starches sources, such as the starch from cassava and corn, so that it might be used for commercial application. The starch extraction from the peach palm fruit, therefore, is a potential alternative to add value to a current waste from the stem manufacture. This post-processing would diminish the environmental impact while contributing to the economy and sustainability of the process. In this context, this paper attempts to maximize the yield of starch extracted from the peach palm fruit.

There are several studies on the extraction and characterization of starch in literature, as well as on the relationship between the extraction processes and molecular structure of the final product (SILVA & CABELLO, 2006; LEONEL, 2007; DERNADIN & SILVA, 2009). Studies on the optimization of the extraction process, are still an open issue in literature and is the focus of the present contribution. LIMA et al. (2012) studied three industries of cassava starch with the aim of get viable alternatives for improvement in the production process. They found that optimization of extraction would be of fundamental importance for the development of the sector, however, the authors found no literature on work related to the optimization of starch extraction.

The response surface methodology (RSM) is a collection of mathematical and statistical techniques used for developing, improving and optimizing processes, and can be used to evaluate the relative significance of many factors that are affected by complex interactions. The main objective of RSM is to determine the optimal operating conditions for a system or to determine a region that satisfies the operating specifications (SANTANA et al.; 2007). By put forward better results for optimization

than other statistical methods, the RSM was utilized in this work. The independent variables investigated are the concentrations of sodium hydroxide (NaOH) and sodium bisulfite (NaHSO<sub>3</sub>), in addition to decantation time, according to previous analysis and contributions of literature (ROCHA et al., 2008; DEVEREUX et al., 2011; MADRIGAL-ALDANA et al., 2011).

So the objective was to study the starch extraction process of the peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth.) fruit focused on increasing yield and in preserving the quality characteristics the extracted product. Since the color is the main quality parameter of the starch, this response is also investigated through luminosity and chromaticity indices, which are constraints of the optimization problem. In order to accomplish the optimization, two sequential designs of experiments are carried out attempting to validate an empirical model which can satisfactorily describe the extraction process.

### **III. 3 Material and methods**

#### **Materials**

Plantations owned by the Federal Institute of Baiano Uruçuca Campus and by INACERES S.A. supplied the mature peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth.) fruits. Additional materials are: sodium hydroxide (NaOH) P.A., sodium bisulfite (NaHSO<sub>3</sub>) P.A. and absolute ethyl alcohol. All analytical grade reactants are made by the Synt Company.

#### **Methods**

##### **Starch extraction**

The starch was obtained from the peach palm fruit according to the methodology described by LEONEL et al. (2003) and applied by MELO NETO et al. (2015). The fruits were peeled, shredded and put into plastic containers. A "Croton" type knife mill with a 10 screen mesh grinded the samples in order to separate the mulch from the starch milk which was purified in 100 and 200 mesh sieves. The mulch was then successively washed with running water in order to separate the starch by decanting into



plastic containers. The decanted starch was purified with absolute alcohol, filtered and dehydrated at 35°C for 12 hours in a dryer containing silica gel. The obtained starch was then reduced to powder and passed through a 48 mesh sieve in order to obtain the sample for analysis. Attempting to increase the process yield, the mulch from the first extraction was further purified in a 10 mesh sieve.

### **Extraction yield**

The yield of starch extraction was calculated based on the amount of starch extracted and on the total quantity of fruit used, according to:

$$\text{Yield (\%)} = \left( \frac{\text{mass of dried starch (g)}}{\text{total mass of peach palm fruit (g)}} \right) \times 100\% \dots\dots\dots \text{Eq. 5}$$

### **Colorimetric analysis**

The color was measured by means of direct analysis in a Color Quest XE colorimeter (Hunter Lab). The operating parameters during analysis were: 10° angle, D65 illuminant and a RSIN calibration mode. The color was determined by the international color scale (CIE-International Commission on Illumination) which uses the following coordination: L\* represents luminosity (light reflecting ability), ranging from 0 (totally black) to 100 (totally white) - the closer to 100, the more white and clear is the starch; a\* represents the color transition from green (-60) to red (+60) - the closer to zero, the less green and/or red pigments mixed with the starch granules; b\* represents the color transition from blue (-60) to yellow (+60) - the closer to zero, the less blue and/or yellow pigments exists (LEONEL et al., 2009; YOSHIDA & ANTUNES, 2009). Colorimetric analysis also allows the determination of saturation index and other variables.

### **Experimental design**

#### **First design of experiment: full 2<sup>3</sup>**

In order to investigate the effects and significance of the independent variables on both responses, extraction yield and starch color, a 2<sup>3</sup> full experimental design is carried out. The levels of the independent variables, summarized in Table 1, were determined based on preliminary tests as discussed above. In order to assess the experimental

reproducibility, as well as to provide an extra degree of freedom for the model, three runs at the central point are carried out, as the design matrix in Table 3 illustrates.

Table 1. Levels of the independent variables -  $2^3$  experimental design.

Variables		Level		
		-1	0	+1
Sodium hydroxide (mol)	$X_1$	0,02	0,06	0,10
Sodium bisulfite (%)	$X_2$	0,10	0,25	0,40
Time decantation (min)	$X_3$	60,0	90,0	120,0

### Second design of experiment: $2^2$ central composite design

The first design indicated major tendencies towards optimal yield, as discussed next in Results section. Based on these findings, the levels of independent variables were redefined as Table 2 illustrates, considering the axial level in an attempt to obtain a quadratic model. As in the first design, here three runs at the central point are carried out.

Table 2. Levels of the independent variables -  $2^2$  central composite design.

Variables		Level				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Sodium hydroxide (mol)	$X_1$	0,03	0,05	0,10	0,15	0,17
Time decantation (min)	$X_2$	77,7	90,0	120,0	150,0	162,3

### Data analysis

When carrying out an experimental design, one may obtain a model, according to:

$$Y = \beta_0 + \sum_i \beta_i X_i + \sum_i \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \sum_j \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad \text{Eq. 6}$$

Where:

Y is the output variable;

$\beta_0$  is the mean;

$\beta_i$  is the linear coefficient corresponding to the independent variable I;

$\beta_{ii}$  is the quadratic coefficient corresponding to the independent variable I;

$\beta_{ij}$  is the interaction coefficient between independent variables i and j; and

X represents the encoded independent variables.

In order to assess the statistical significance of the proposed model within a confidence level, an analysis of variance (ANOVA) has to be carried out. The data analysis here considered a confidence level of 95%. Only and only if the mathematical model is statistically significant, the response surface methodology (RSM) may be carried out in order to optimize the response. All results were evaluated with the software Statistics for Windows, version 8.0.

### III. 4 Results and discussion

Table 3 presents the design matrix of the first full  $2^3$  design as well as both responses, yield and color. Pareto charts of standardized effects are illustrated in Figure 1 for each investigated response.

Table 3. Design matrix - full  $2^3$ .

Runs	Independent variables			Responses			
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Yield (%)	L*	a*	b*
1	-1	-1	-1	18,00	95,81	0,086	3,670
2	+1	-1	-1	16,20	97,03	-0,216	2,313
3	-1	+1	-1	9,00	96,01	-0,040	2,390
4	+1	+1	-1	15,30	97,67	-0,266	2,160
5	-1	-1	+1	19,80	97,62	-0,063	1,990
6	+1	-1	+1	20,70	97,75	-0,233	2,093
7	-1	+1	+1	12,60	96,53	0,043	3,053
8	+1	+1	+1	15,30	97,91	-0,133	1,783
9	0	0	0	15,29	97,81	-0,113	2,006
10	0	0	0	15,30	98,05	-0,140	1,716
11	0	0	0	15,50	97,77	-0,050	2,243

When analyzing the yield from Figure 1a, NaHSO<sub>3</sub> has the greatest effect. As mentioned before, it was added to the extraction process in order to avoid darkening of the sample. As NaHSO<sub>3</sub> is a salt derived from an acid, a saline hydrolysis reaction may have occurred with the NaOH, producing water and then reducing the concentration of NaOH. This unexpected reaction might have consumed part of NaOH, diminishing its desired role, i.e., to release the starch granules and then to increase the yield. This finding is corroborated by the significant interaction effect between NaOH x NaHSO<sub>3</sub>, even higher than the main effect of NaOH. The main effects of NaOH and DT are

positive and significant as expected. The interaction effect  $\text{NaHSO}_3 \times \text{DT}$  indicates that a longer DT affords the saline hydrolysis reaction, therefore decreasing the effect of NaOH during the decantation period. The main role of the  $\text{NaHSO}_3$  is to whiten the sample so that a significant positive effect on color was expected. However, as Figure 1b and 1c indicates, it has no significant influence on the color parameters  $L^*$  and  $a^*$ . As discussed before regarding Figure 1,  $\text{NaHSO}_3$  might have been consumed by a saline hydrolysis reaction, what diminished its main role. The significant effect of NaOH corroborates this hypothesis. Some authors report that NaOH contributes to whitening the product, not only by preventing darkening reactions, but also by degrading starch's natural pigmentations (LEONEL et al., 2003). NaOH has a positive effect on luminosity  $L^*$ , which measures the black and with scale, hence in accordance with literature. On the other hand, its effect on  $a^*$ , which measures the scale from green to red, is negative. Therefore, it is important to monitor the color of the starch in the optimization procedure. DT exerted positive influence on luminosity, unlike expected. This positive effect is associated to the constant temperature of the washing water,  $5^\circ\text{C}$ , which might have avoided most darkening reactions (CLADERA-OLIVEIRA, 2008; DIAUDT, 2012). The Pareto analysis for the  $b^*$  color parameter is not shown here since it does not indicate any statistically significant variable.

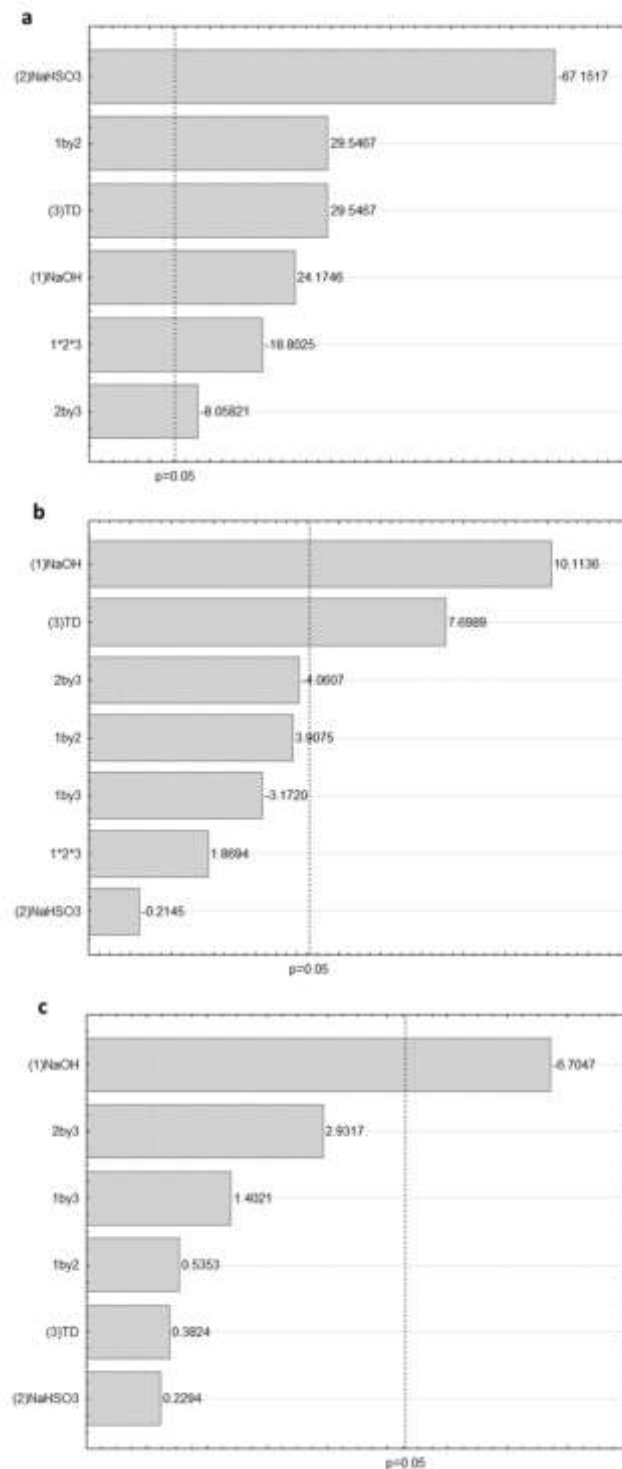


Figure 1. Pareto chart for full experimental design: a) yield; b) factor L\*; c) factor a\*.

Based on the significant effects within 95% of confidence level, the mathematical model proposed for the yield ( $Y_1$ ) is given by:

$$Y_1 = 15,73 + 1,01X_1 - 2,81X_2 + 1,24X_3 + 1,24X_1X_2 - 0,34X_2X_3 - 0,79X_1X_2X_3. \text{ Eq. 7}$$

which ANOVA has to be carried out in order to verify its statistical significance. As Table 4 shows, the calculated F value for the regression is much higher than the tabulated, indicating that the model is significant within 95% of confidence. The coefficient of determination,  $R^2 = 99.34\%$ , corroborates the quality of fit, since it explains 99.97% of the variations in the observed data. Despite the lack of fit also being significant ( $F_{\text{calculated}} = 22.98 > F_{\text{tabulated}} = 19.00$ ), the predicted *versus* observed is random and there is no systematic deviation.

Table 4. ANOVA ( $p \leq 0,05$ ) for the yield -  $2^3$  experimental design.

Source of variation	Quadratic sum	Degrees of freedom	Mean square (MS)	$F_{\text{calculated}}$	$F_{\text{tabulated}}$
Regression	101,86	6	16,98	100,90 <sup>[1]</sup>	6,16 <sup>[3]</sup>
Residue	0,67	4	0,17	-	-
Lack of fit	0,64	2	0,32	22,98 <sup>[2]</sup>	19,00 <sup>[4]</sup>
Pure error	0,03	2	0,01	-	-
Total	102,53	10	10,25	-	-

<sup>[1]</sup> $MS_{\text{Regression}}/MS_{\text{Residue}}$ ; <sup>[2]</sup> $MS_{\text{Lack of fit}}/MS_{\text{Pure error}}$ ; <sup>[3]</sup> $F_{95\%,6,4}$ ; <sup>[4]</sup> $F_{95\%,2,2}$ .

Table 5 presents the analysis of variance (ANOVA) regarding the color factor L\*. The model obtained is not statistically significant since  $F_{\text{calculated}}$  is slightly higher than  $F_{\text{tabulated}}$ . The coefficient of determination,  $R^2 = 60.0\%$ , corroborates the low quality of fit. The ANOVA regarding the color factor a\* was not performed since the Pareto chart indicated only one significant effect.

Table 5. ANOVA ( $p \leq 0,05$ ) for the factor  $L^*$ -  $2^3$  experimental design.

Source of variation	Quadratic sum	Degrees of freedom	Mean square	F <sub>calculated</sub>	F <sub>tabulated</sub>
Regression	3,77	2	1,89	5,71 <sup>[1]</sup>	4,46 <sup>[3]</sup>
Residue	2,64	8	0,33	-	-
Lack of fit	2,59	6	0,43	18,28 <sup>[2]</sup>	19,33 <sup>[4]</sup>
Pure error	0,05	2	0,02	-	-
Total	6,42	10	0,64	-	-

<sup>[1]</sup>MS<sub>Regression</sub>/MS<sub>Residue</sub>; <sup>[2]</sup>MS<sub>Lack of fit</sub>/MS<sub>Pure error</sub>; <sup>[3]</sup>F<sub>95%,2,8</sub>; <sup>[4]</sup>F<sub>95%,6,2</sub>.

Once validating the model that predict yield, equation (3), the response surfaces might be analyzed. Figure 2a shows yield *versus* NaHSO<sub>3</sub> and NaOH concentrations while the DT is fixed at the central point. The surface makes more evident the interaction effect between the NaOH and NaHSO<sub>3</sub> and its non-linear behavior.

At a fixed NaOH concentration, an increase in NaHSO<sub>3</sub> concentration reduces yield since it affords the hydrolysis reaction which reduces the NaOH concentration, as discussed before. At lower concentrations of NaHSO<sub>3</sub>, the interaction effect becomes a negligible.

Figure 2b and 2c illustrates the interaction effects of DT with NaOH and NaHSO<sub>3</sub> on yield. The response surfaces indicate that yield can be optimized towards lower concentrations of NaHSO<sub>3</sub>, higher concentrations of NaOH and higher decantation times. These tendencies are corroborated by the analysis of Figure 2. Therefore, the levels might be re-defined (Table 2) in order to carry out a second design of experiment towards yield maximization. Since the NaHSO<sub>3</sub> does not present the desired effect, its level is maintained at the lower level while NaOH concentration and DT levels are increased. Axial points are considered in order to further verify the statistical significance of a quadratic model.

### Second experimental design - $2^2$ central composite design

Based on the findings of the first design, a  $2^2$  central composite design was carried out, having NaOH concentration and DT as independent variables. Their levels are given in Table 2 and Table 6 summarizes the design matrix and the responses yield, ( $L^*$ ) and ( $a^*$ ).

Table 6. Design matrix -  $2^2$  central composite design.

Experiments	Leves of the independent variables		Dependent variables (responses)		
	$X_1$	$X_2$	$L^*$	$a^*$	Yield (%)
1	-1	-1	97,85	0,183	17,0
2	-1	1	97,75	-0,231	17,5
3	1	-1	96,90	-0,085	21,8
4	1	1	97,46	-0,249	23,0
5	$-\alpha$	0	97,33	-0,133	16,0
6	$+\alpha$	0	97,68	-0,245	22,0
7	0	$-\alpha$	96,89	0,073	20,0
8	0	$+\alpha$	97,95	-0,154	20,6
9	0	0	97,22	-0,143	23,4
10	0	0	97,06	-0,187	22,8
11	0	0	97,56	0,153	23,1



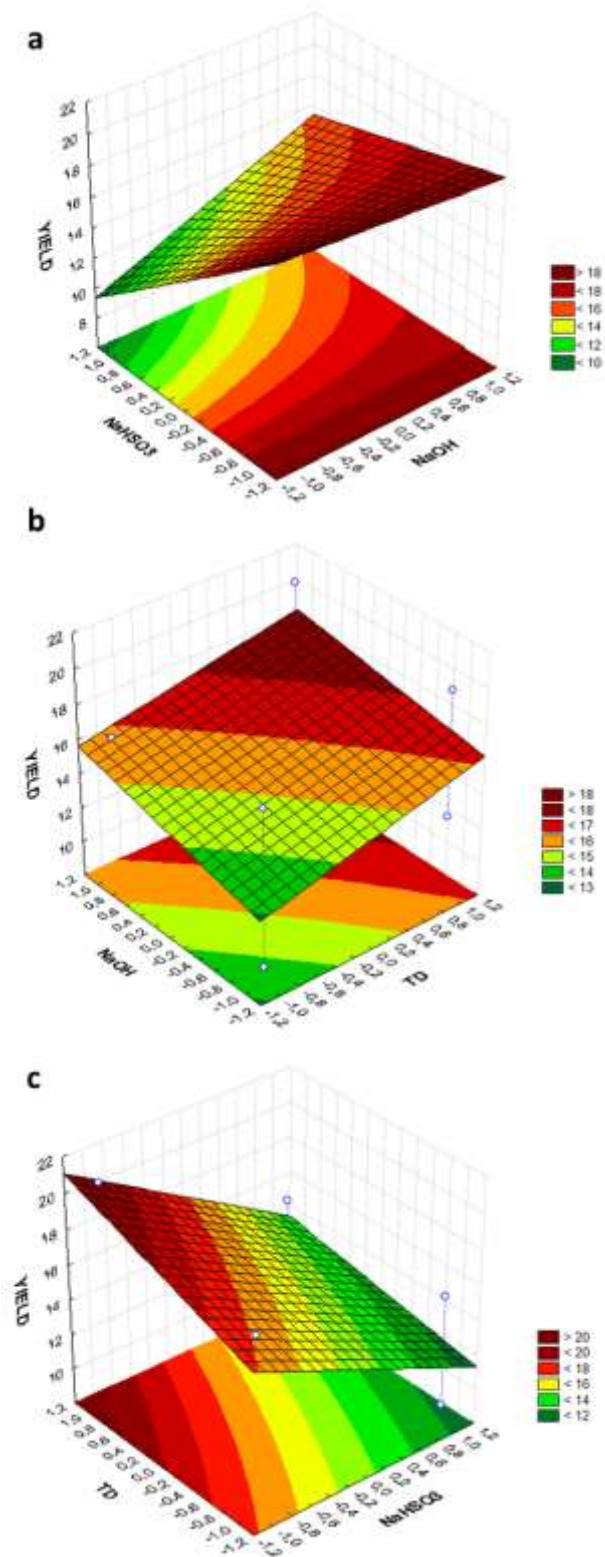


Figure 2. Response surface; a) yield versus NaOH and NaHSO<sub>3</sub>; b) yield versus DT and NaOH; c) yield versus DT and NaHSO<sub>3</sub>.

Figure 3 shows a Pareto chart for the yield, where (L) and (Q) indicate the linear and quadratic term, respectively. It is interesting to note that only the quadratic effect of DT is significant within the re-defined space of independent variables. The linear effect of NaOH is in accordance with the first design and the quadratic term is also significant. Analysis for the luminosity ( $L^*$ ) and cromacidade ( $a^*$ ) does not indicate any statistically significant variable, therefore are omitted here.

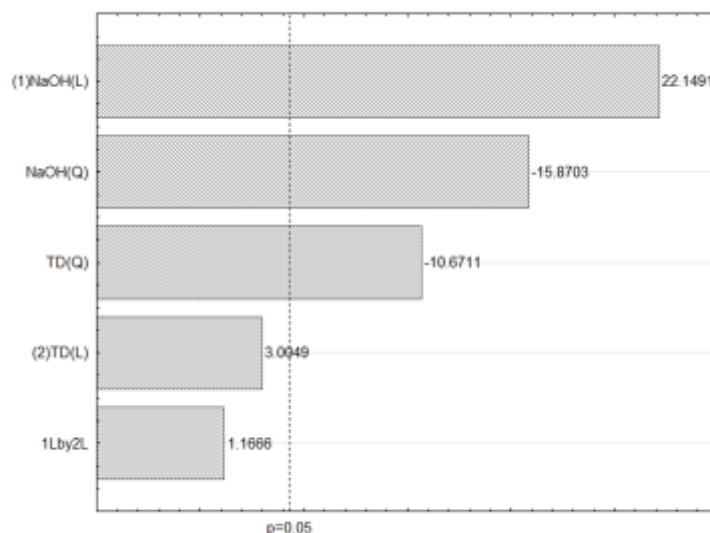


Figure 3. Pareto chart of for the yield -  $2^2$  central composite design.

Based on the Pareto chart analysis, a model for the yield ( $Y_2$ ) might be proposed, according to:

$$Y_2 = 23,10 - 1,92X_1^2 + 2,47X_1 - 1,40X_2^2 \quad \text{Eq. 8}$$

The ANOVA, shown in Table 7, indicates that this model is statistically significant within 95% of confidence since the  $F_{\text{calculated}}$  for the regression is much higher than the  $F_{\text{tabulated}}$ . The lack of fit is not significant, corroborating the quality of fit. Furthermore, the coefficient of determination,  $R^2 = 98.20\%$ , indicates that it explains 99.80% of the variation from the observed data.

Table 7. ANOVA ( $p \leq 0,05$ ) for the yield -  $2^2$  central composite design.

Source of variation	Quadratic sum	Degrees of freedom	Mean square	F <sub>calculated</sub>	F <sub>tabulated</sub>
Regression	81,20	3	27,10	140,45 <sup>[1]</sup>	4,35 <sup>[3]</sup>
Residue	1,35	7	0,20	-	-
Lack of fit	1,20	5	0,23	2,60 <sup>[2]</sup>	19,30 <sup>[4]</sup>
Pure error	0,20	2	0,10	-	-
Total	82,50	10	8,25	-	-

<sup>[1]</sup>MS<sub>Regression</sub>/MS<sub>Residue</sub>; <sup>[2]</sup>MS<sub>Lack of fit</sub>/MS<sub>Pure error</sub>; <sup>[3]</sup>F<sub>95%,3,7</sub>; <sup>[4]</sup>F<sub>95%,5,2</sub>.

The response surface is then illustrated in Figure 4, where the point of maximum yield can be clearly seen around  $X_1 = 0.65$  and  $X_2 = 0$ . It corresponds to NaOH concentration at 0.1325 M and decanting time of 120 minutes, therefore to an yield of 23.90% of the starch from the peach palm fruit. In order to validate this optimal point, it was experimentally reproduced in triplicate, obtaining  $23.86 \pm 0.07$  (%). Comparing the optimum yield with the ones reported in Tables 3 and 6, the effectiveness of the response surface methodology (RSM) for the optimization of the extraction of starch from the peach palm fruit is notable.

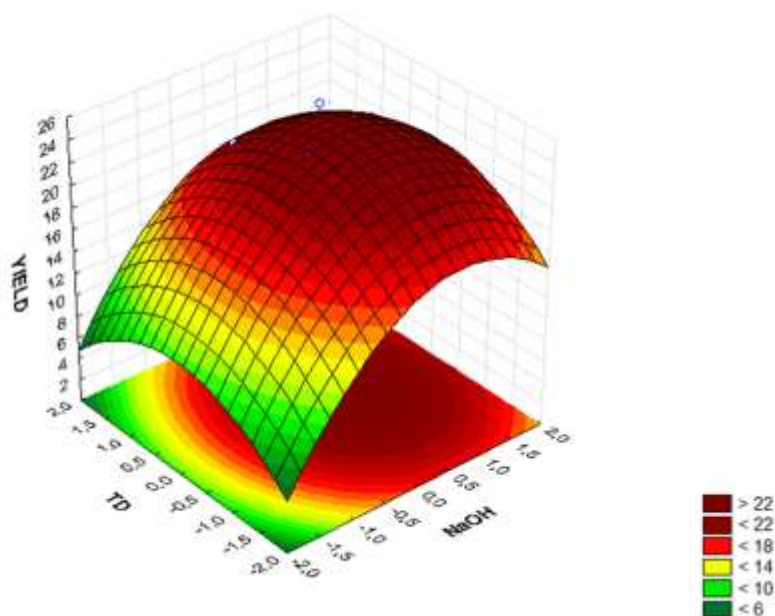


Figure 4. Surface the response of yield as function of NaOH and DT.

The yield of starch obtained from the peach palm fruit is much higher than the yield from other starch sources reported in literature as Table 8. It indicates the potential of the peach palm fruit as a competitive source of starch so that this current waste of the

stem manufacture can contribute to a more sustainable process.

Table 8. Extraction yield from several sources reported in literature.

Source of starch	Yield	Authors
banana Nanicão ( <i>Musa sp.</i> AAA)	5%	Freitas and Tavares (2005)
banana Terra ( <i>Musa sapientum</i> )	8%	Freitas and Tavares (2005)
arrowroot ( <i>Maranta arundinaceae</i> L.)	24.43%	Leonel et al. (2002)
cassava ( <i>Manihot esculenta</i> Crantz)	33.25%	Nunes et al. (2009)
ahipa ( <i>Pachyrhizus ahipa</i> )	43%	Leonel et al. (2003)
cowpea-bean ( <i>Vigna unguiculata</i> L.)	48%	Salgado et al. (2005)

### III. 5 Conclusions

The design of experiments and the response surface methodology indicated main and interacting effects allowing the optimization of the yield of extraction from the peach palm fruit. The design identified that the NaHSO<sub>3</sub>, a clarifying agent, indeed reduces yield in the presence of NaOH, which is enough to ensure a pure and white starch. It further indicated the importance of NaOH and decantation time in increasing yield. Two sequential design of experiments allowed the maximization of the yield to 23.90% at 0.1325 M of NaOH and at 120 min, which was validated with triplicate experiments. The optimum yield is much higher than some reported in literature for other sources of starch. Therefore, the starch from the peach palm fruit presents itself as an alternative for higher scale production. Since the peach palm fruit is currently discarded during the steam manufacture, its usage as a source of starch might contribute significantly to a more sustainable process.

### III. 6 Acknowledgements

The authors thank the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for the financing necessary to perform this work.

### III. 7 References

AGUILERA, Y., ESTEBAN, R. M., BENÍTEZ, V., MOLLÁ, E., & MARTÍN-CABREJAS, M. A. Starch, functional properties, and microstructural characteristics in chickpea and lentil as affected by thermal processing. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 22, p. 10682-10688, 2009. doi: 10.1021/jf902042r.

APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 3, p. 478-484, 2007.

ARAUJO-FARRO, P. C. A.; PODADERA, G.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, Baking, v. 81, n. 4, p. 839-848, 2010. doi:10.1016/j.carbpol.2010.03.051.

ASCHERI, D. P. R.; SOUZA MOURA; W.; ASCHERI; J. L. R.; JUNIOR, E. A. F. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água do amido derizomas do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 454-462, 2009.

DENARDINI, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.39, n.3, p.945-954, 2009. doi: 10.1590/S0103-84782009005000003.

DEVEREUX, S.; SHUTTLEWORTH, P. S.; MACQUARRIE, D. J.; PARADISI, F. Isolation and Characterization of Recovered Starch from Industrial Wastewater. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 4, p. 971-979, 2011. doi: 10.1007/s10924-011-0342-0.

FABIAN, C.; AYUCITRA, A.; ISMADJI, S.; JU, Y. H. Isolation and characterization of starch from defatted rice bran. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 1, p. 86-91, 2011. doi:10.1016/j.jtice.2010.03.013.

FARIAS NETO, J. T.; CLEMENT, C. R.; RESENDE, M. D. V. Estimativas de parâmetros genéticos e ganho de seleção para produção de frutos em progênes de

polinização aberta de pupunheira no Estado do Pará, Brasil. **Bragantia**, v. 72, n. 2, p. 122-126, 2013.

FREITAS, M. C. J.; TAVARES, D. Q. Caracterização do grânulo de amido de bananas (AAA-nanicão e AAB-terra) musa musa. **Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas**, v. 25, n. 2, p. 217-222, 2005.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 1, p. 65-69, 2002.

LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S; CEREDA, M. P.; CÂMARA, F. L. A. Extração e caracterização de amido de jacatupé (*Pachyrhizus ahipa*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 3, p. 362-365, 2003.

LEONEL, M.. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 579-588, 2007.

LEONEL, M.; FREITAS, TS;. MISCHAN Características físicas mm de amido de mandioca extrusado. **Scientia Agricola**, v 66, n. 4, p. 486-493, 2009.

SILVA, E. I.; CRIVELARO, M. A.; ALMEIDA, S. A.; SOUZA, V. V. Produção de polvilho a partir do amido de mandioca: busca de alternativas para otimização do processo de produção em indústrias polvilheiras do município de Conceição dos Ouros, Minas Gerais, Brasil. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 10, n. 2., p. 178-185, 2012.

LOOS, P. J.; HOOD, L. F.; GRAHAM, H. D. Isolation and characterization of starch from breadfruit (*Artocarpus communis*). **Cereal Chemistry**, v. 58, 1981.

MADRIGAL-ALDANA, D. L.; TOVAR-GÓMEZ, B.; OCA, M. M. M.; SÁYAGO-AYERDI, S. G.; GUTIERREZ-MERAZ, F.; BELLO-PÉREZ, L. A. Isolation and characterization of Mexican jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* L.) seeds starch in two mature stages. **Starch-Stärke**, v. 63, n. 6, p. 364-372, 2011. doi: 10.1002/star.201100008.

MELO NETO, B. A.; BARBOSA, A. A.; SANTOS LEITE, C. X.; ALMEIDA, P. F.; BONOMO, R. C. F.; PONTES, K. V. Chemical composition and functional properties of starch extracted from the pejobaye fruit (*Bactris gasipaes* Kunth.). **Acta**

**Scientiarum. Technology**, v. 37, n.1, p. 105-110, 2015. doi: 10.4025/actascitechnol.v37i1.20740.

NUNES, L. B.; SANTOS, W. J.; CRUZ, R. S. Rendimento de extração e caracterização química e funcional de féculas de mandioca da região do Semi-Árido Baiano. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 20, n. 1, p. 129-134, 2009.

PELLISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Starch-Stärke**, v. 64, n. 5, p. 382-391, 2012. doi: 10.1002/star.201100133.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 620-628, 2008.

SALGADO, S. M.; GUERRA, N. B.; ANDRADE, S. A. C.; OLIVERA, A. V. S Caracterização físico-química do grânulo do amido do feijão-caupi. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 3, p. 525-530, 2005.

SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; MEDEIROS, E. A.; OLIVEIRA, A. L. M.; SILVA, L. M. F.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni–W–Co amorphous alloy. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 22, p. 9137-9144, 2007.

SOUSA, E. P. D.; SOARES, N. S.; CORDEIRO, S. A.; SILVA, M. L. D. Competitividade da produção de palmito de pupunha no Espírito Santo e em São Paulo. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 49, n. 1, p. 157-179, 2011.

WANG, S., COPELAND, L. Effect of alkali treatment on structure and function of pea starch granules. **Food Chemistry**. v. 135, p. 1635-1642, 2012. doi:10.1016/j.foodchem.2012.06.003.

YOSHIDA, C. M. P.; ANTUNES, A. J. Aplicação de filmes proteicos à base de soro de leite. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 420-430, 2009.

## CAPÍTULO IV

# Chemical composition and functional properties of starch extracted from the fruit of the pupunha (*Bactris gasepaes* Kunth.)

---

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização das propriedades química e funcionais do amido do fruto da pupunheira (*Bactris gasepaes* Kunth.). Esta caracterização foi baseada na determinação dos teores de amido total, amilose, amilopectina, lipídios, proteínas, cinzas, umidade e atividade de água, além do índice de absorção de água, solubilidade em água e faixa de temperatura de gelatinização.

Este manuscrito original foi publicado no Periódico *Acta Scientiarum. Technology*, ISSN 1806-2563, v. 37, n. 1, p. 105-110, 2015, DOI: 10.4025/actascitechnol.v37i1.20740.



#### IV. 1 Abstract

This study aimed to establish the chemical composition and functional properties of the starch extracted from the fruit of the pupunha (*Bactris gasipaes* Kunt). The chemical characterization was evaluated from the determination of starch, amylose, amylopectin, lipid, protein, ash, moisture and water activity. The water absorption index and the water solubility index were calculated for temperatures between 25 and 90 °C. Low contents of ash and protein were found. The studied starch has 14% moisture, according to the established by law. The water activity value was 0.55, which ensures its microbiological stability. A range of gelatinization between 65 to 70 °C was observed, close to the one of commercial starches. The solubility rate in water was 0.6119% and the absorption rate in water was 1.8252%. These results demonstrated that the starch from the fruit of the pupunha has important characteristics for use in the food industry.

**Keywords:** gelatinization; water absorption; solubility.

#### IV. 2 Introduction

Starch is an amylaceous product extracted from the edible parts of cereals, tubercles, roots and rhizomes. Many authors consider starch as the main source for energy storage of superior vegetables, as well as the food responsible for 70 to 80% of the calories consumed by humans. The same presents a neutral homopolysaccharide structure, formed by chains of interlinked monosaccharide (glucose), composed by two fractions: amylose and amylopectin. The first consists of glucose units with glycosidic  $\alpha$ -1, 4, while the second, by glucose units linked in  $\alpha$ -1, 4 with chains of glucose linked in  $\alpha$ -1, 6 (LEONEL et al., 2003; CORRADINI et al., 2007).

The understanding of the structure of the starch granules is important in the comprehension of physical-chemical and functional properties, which determine the starch behavior. As the research and characterization of starch evolves, more diversified becomes its application, from human nourishment to biodegradable films and packaging (MALI et al., 2010). Currently, the literature offers several studies on extraction and characterization of starch and the relationship between these processes and the

molecular structure of starch (APLEVICZ and DEMIATE, 2007; ROCHA et al., 2008; DENARDINI and SILVA, 2009; WANG and COPELAND, 2012). The physicochemical behavior exhibited by some starches suggests that several structural features, such as amylose, chain length distribution of amylopectin and degree of crystallinity in the granule, are closely related to the characteristics of the starch source and extraction method (LEONEL et al., 2003; DENARDINI and SILVA, 2009; ALDANA et al., 2011).

The pupunheira (*Bactris gasepae* Kunth.) is a straight palm tree, with cylindrical trunks that can at adult phase reach a height of up to 20 meters. It produces fleshy fruit, known in Brazil as pupunha, aligned in clusters with varying colors among red, yellow, orange, white and intermediary colors. These are rich in nutritional and energetic value, in carotene (pro-vitamin A), carbohydrates, oils and starch. The first Native American people used the pupunha mainly in the production of “chicha” (a beverage made by the fermentation of the fruit) and of flour.

The region of the southern coast of Bahia State is one of the largest national producers of palm hearts and pupunha fruit due to its favorable soil and climate conditions for the development of this crop. During the agro industrial exploitation of the pupunheira, huge amounts of residue are generated either in field or in factories. In the palm heart production, about 60% of the produced volumes are discarded. With regard to the fruit, despite the potential use, mainly in human nourishment, the production is totally directed to the obtainment of seeds. Therefore, the starch-rich pulp is totally discarded or underused. The great majority of the residues generated by the agribusiness of the pupunheira is discharged in the environment without previous treatment or destined to the production of fertilizers and/or animal feeding.

On the other hand, the starch present in residues has a potential use in several industrial applications, including food, cosmetics and biopolymers. However, in order to evaluate the applicability of the pupunheira starch in food or packing industries, the understanding of its chemical composition and functional properties is of paramount importance since they heavily depends on the amylaceous source (PELLISSARI et al., 2012). There are a plenty of studies addressing the characterization of starch from different sources (FABIAN et al., 2010; HERNANDEZ-URIBE et al., 2011), but to the authors knowledge there is no attempt yet to characterize the starch from the pupunheira

fruit. In this context, the aim of this study is to determine the chemical composition and functional properties of the starch extracted from the pupunheira fruit. Therefore, the contribution of this work is to indicate that a polluting waste generated by palm industry may be used in food formulations and biodegradable films, i.e., an added-value product.

### **IV. 3 Material and methods**

#### **Obtainment of starch**

The starch was obtained from the pupunheira fruit according to the methodology described by Leonel et al. (2003), modifying the mesh sieves, based on the characteristic of the starch source. Figure 1 depicts the procedure of processing pupunha starch in laboratory. Fruit were peeled, shredded and put into plastic containers. The grinding was made in a knife mill of the “Croton” type with a screen of 10 mesh, separating the mulch from the starch milk which is purified in sieves of 100 and 200 mesh. It is then successively washed with running water for the separation of the starch by decanting into plastic containers. The decanted starch is purified in absolute alcohol, filtered and dehydrated at 35 °C for 12 h in a dryer containing silica gel. The obtained starch is then reduced to powder and passed through a sieve of 48 mesh, thus obtaining the sample for analysis. Attempting to increase the yield of the process, the mulch obtained in the first extraction is further purified in the 10 mesh sieve.

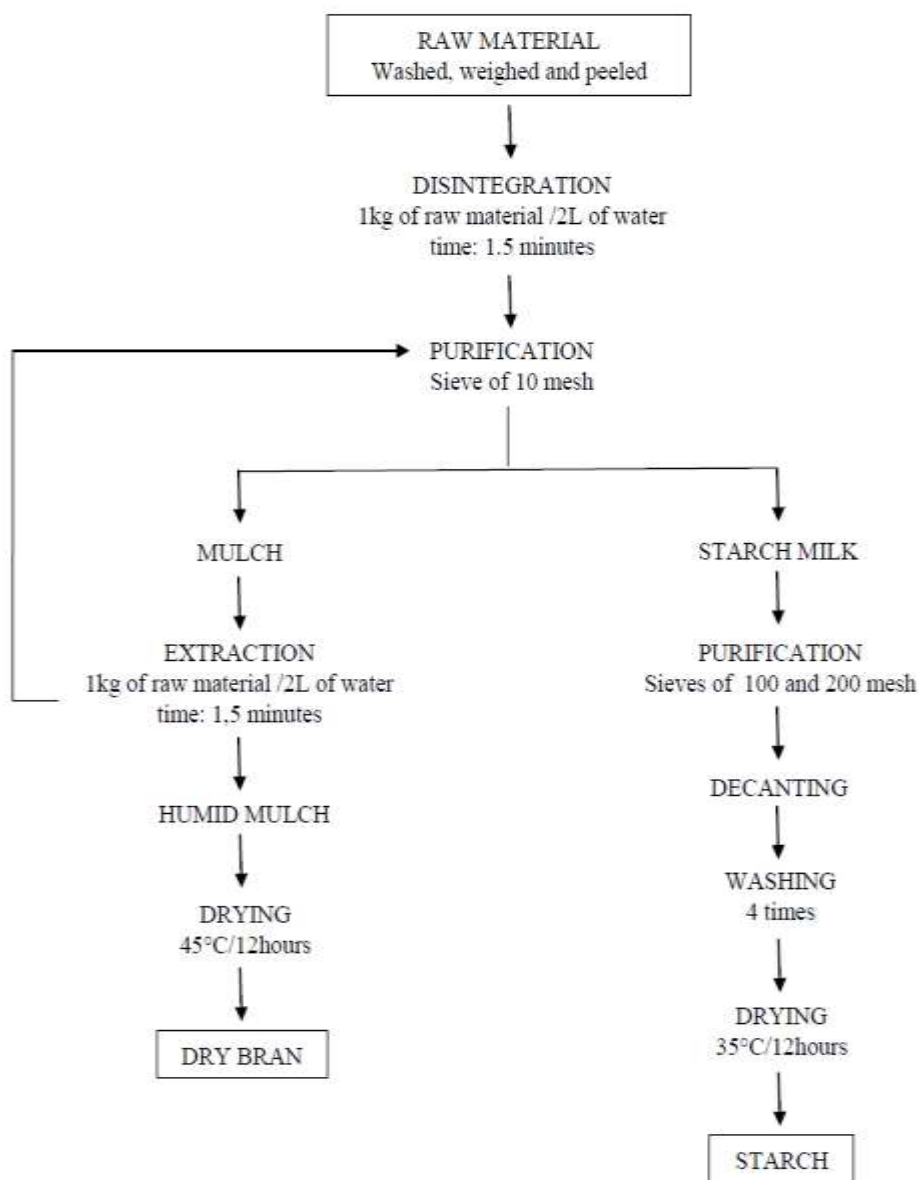


Figure 1. Flowchart of the processing of pupunha starch in laboratory.

### Chemical composition

The chemical composition was determined according to the Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 2002): humidity in oven at 105 °C, procedure n° 925.09 (32.1.03); ashes in muffle 550 °C, procedure n° 923.03 (32.1.05); protein by Kjeldahl, using a conversion factor of 6.25, procedure n° 991.20 (33.2.11). The content of total lipids was determined by the method from Bligh and Dyer (1959). The starch content was evaluated according to the methodology proposed by the Adolf Lutz Institute (IAL, 2004), which has as a principle the detection of glucose by the Lane-

Eynon method, produced by the hydrolysis of the starch molecule. The amylose was quantified by spectrometry according to the methodology proposed by Gilbert and Spragg (1964) and the amylopectin, by difference. The water activity was measured in a digital instrument Aqua-Lab, model CX-2, made by Decagon Devices Inc., EUA.

### **Gelatinization temperature (GT)**

The gelatinization temperature was established as proposed by Souza and Andrade (2000), which considers the rupture of 70% of granules as the gelatinization point. The temperature range around this value was considered a GT interval. About 5 grams of starch were weighed and diluted in a 100 ml - volumetric flask with distilled water. The sample was then put in a beaker and heated up in a water bath on a heater with a plate at 100°C. Samples were collected every 5°C from 40 up to 90°C. These samples were then diluted (0.1 g of sample for 9.9g of distilled water) and analyzed under an optical microscope (Olympus BX50, Tokyo).

### **Functional properties**

#### **Water absorption rate (WAR)**

The WAR was established as described by Anderson et al. (1969). In a test tube with a lid, 1.5g of sample were weighed, added to 15mL of water and stirred for 30 min. The solution was then transferred to a centrifuge tube Excelso II model 206 MP, and centrifuged at 3000rpm for 10min. The floating liquid was collected, transferred to a Petri dish and evaporated in a water bath at 100°C and, right afterwards, in an oven at 105°C for 3h. The remaining gel in the tube of the centrifuge was weighed. The WAR expressed in gram of gel per gram of gel of dry material (g.g-1) was determined starting from the residue of the evaporation of the floating liquid according to:

$$\text{WAR}(\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{\text{PRC}}{\text{PA} - \text{PRE}} \quad \text{Eq. 1}$$

where PRC is the mass of residue from the centrifugation (g), PA is the mass of the sample (g) and PRE is the mass of the evaporation residue (g).

### Rate of solubility in water (RSW)

The RSW value is calculated by the ratio between the mass of the evaporation residue (PRE), obtained from the procedures described above, and the mass of the sample (PA) according to:

$$\% \text{ RSW} = \frac{\text{PRE}}{\text{PA}} * 100 \quad \text{Eq. 2}$$

### Data analysis

The experiments were conducted using an Completely Randomized Design (CRD), with three replications. We determined the average and their standard deviation using the statistical program SAS (Statistical Analysis System).

## IV. 4 Results and discussion

### Chemical composition

Table 1 shows that the starch from the fruit of the pupunheira is basically formed by carbohydrate, starch, lipid, protein and ash.

Table 1. Chemical composition of the starch from the pupunheira fruit.

Component (%)	Average <sup>1</sup>	Deviation
Starch	79.00	±0.12
- Amylose	12.40	±0.18
- Amylopectin	66.60	±0.01
Total lipids	0.93	±0.01
Protein	0.54	±0.07
Ash	0.18	±0.008
Moisture	14.00	±0.15
Water activity	0.55	±0.001

<sup>1</sup>Results expressed on a wet basis.

The amylose content was lower than found by Rocha et al. (2008) in cassava-salsa (21.67%) and Weber et al. (2009) in normal corn (27.80%), but higher than registered for waxy maize (1.8%). According to Weber et al. (2009), the content of amylose in starch granules varies according to the plant source, but is generally found in the interval of 20-30%. However, low amylose contents indicate that the studied starch

needs less energy for its gelatinization, and that the formed paste has a higher maximum viscosity with fewer tendencies to a retrogradation, when compared with starch from cassava, potato and normal corn (ASCHEI et al., 2010).

The content of lipids was higher than verified for corn starch, 0.69%, wheat, 0.69% and banana, 0.02% (NAGULESWARAN et al., 2012; PELISSARI et al., 2012). According to Moura (2008), it is recommended that the amount of lipids in starch is lower than 1%, like in the case of the starch from pupunha, because this makes the starch more neutral and less prone to complexation.

In relation to the percentage of protein, the pupunha starch has low protein contents when compared to corn starch, 0.65% (BATISTA et al., 2010) and 0.86%, (NAGULESWARAN et al., 2012), rice bran, 0.66% (FABIAN et al., 2010), wheat starch, 0.57% (BATISTA et al., 2010) and banana, 0.97% (PELISSARI et al., 2012). However the contents were higher than found in yam bean starch, 0.10% (LEONEL et al., 2003), and parsley manioc, 0.12% (ROCHA et al., 2008). The content of ash found (0.18%) was lower than the one of apples, 2.49% (DEMIATE et al., 2003), corn, 0.21%, and wheat, 0.20% (NAGULESWARAN et al., 2012), and higher than in banana, 0.04% (TEIXEIRA et al., 1998) and cassava, 0.17% (DEMIATE et al., 2003). According to Rocha et al. (2008), the lower the amount of protein and ash, the higher is the quality of the starch indicating that the starch presented a high degree of purity and the extraction process in the laboratory was efficient, similarly to the studied pupunha starch.

In relation to moisture a percentage of 14% was found. The measured water activity was 0.55. The Brazilian legislation specifies that the maximum moisture of starch should not exceed 18%, thus the pupunha starch complies with the legislation (BRASIL, 2005). There are no legal parameters for water activity measurement, but the value found assures the product stability, hindering that several groups of deteriorative and pathogenic microorganisms may develop and spoil the starch and limit its potential applications (GUTKOSKI et al., 2007).

## **Functional properties**

### **Gelatinization temperature (GT)**

The temperature increase resulted in the growth of the pupunha starch granules. In the temperature range from 65 to 70°C, the occurrence of an excessive swelling was

verified, with structural disorganization of the granules, being this one considered the GT of the pupunha starch.

The GT of the starch extracted from pupunha is considered equivalent to other starch sources, such as corn, with a GT varying from 70 to 75°C (SOUZA and ANDRADE, 2000), potato, 65-70°C, and wheat, 70-75°C (RATNAYAKE and JACKSON, 2007), and pond lily, 73.10-78.70°C (ASCHERI et al., 2010). Therefore the pupunha starch has a GT close to the abovementioned raw materials, allowing their substitution in food industries.

The GT of starch occurs in general at temperatures above 60°C. The properties of gelatinization are controlled, in part, by the structure of the amylopectin. Since the crystalline regions of the starch granule are generally made of amylopectin and not of amylose, starches with high amylose content present lower gelatinization temperatures (YONEMOTO et al., 2007).

#### **Water absorption rate (WAR)**

Table 2 summarizes results of WAR for temperatures in the range of 25 to 90°C. The granules presented no high resistance to temperature increase, being subjected to rupture with prolonged heating. Below the gelatinization temperature range (65-70°C), the starch granule presented low swelling power. As the temperature increases, the swelling power of pupunha starch also increases.

Table 2. WAR values of the starch from the pupunha fruit as a function of temperature.

<b>Temp. (°C)</b>	<b>WAR (%)</b>	<b>Deviation</b>
25	1.8252	±0.0160
50	2.4373	±0.0257
60	4.5547	±0.0228
70	5.5141	±0.0226
80	6.3985	±0.0476
90	8.6587	±0.0349

At 90°C the WAR was 8.6587%. When compared with the WAR at room temperature (1.8252%), an increase of 374.42% was observed. Studies by Yuan et al. (2007), establishing the swelling power for cassava and potato starch at 90°C, found that WAR was 5.5g.g-1 and 8.7g.g-1, respectively, being the WAR of potato starch equivalent to the WAR of pupunha starch.



The WAR is related with the viscosity of the cold paste, since only the damaged starch granules absorb water at room temperature, resulting in a viscosity increase (CARVALHO et al., 2002). The higher the temperature, the higher the vibration of molecules of starch granule. As a consequence, there is a rupture of intermolecular links, which may then form hydrogen bonds with the water molecule (FENNEMA, 2000). According to Ciacco and Cruz (1982), the direct consequence of the heating of a starch suspension is the increase of solubility, clarity and viscosity of the paste.

#### **Rate of solubility in water (RSW)**

Table 3 lists the RSW of pupunha starch at temperatures from 25 to 90°C. At room temperature, RSW was 0.6119%, presenting a slight increase (2.799%) up to 80°C. However, between 80 to 90°C, an increase of 18.5507% was detected.

Table 3. RSW values of the pupunha fruit as a function of temperature.

<b>Temp. (°C)</b>	<b>RSW (%)</b>	<b>Deviation</b>
25	0.6119	±0.0004
50	0.7937	±0.0007
60	0.9149	±0.0002
70	1.4867	±0.0004
80	2.7996	±0.0001
90	18.5507	±0.0009

The RSW is related to the amount of soluble solids in a dry sample, allowing verifying the degree of the severity in the treatment, as a function of the degradation, gelatinization, dextrinization and consequent solubilization of the starch (CARVALHO et al., 2002). When the starch is heated with excess water, above the gelatinization temperature, the crystalline structure is ruptured due to the relaxation of hydrogen bonds and so, the water molecules interact with the hydroxyl groups of amylose and amylopectin causing an increase of the size of granules due to swelling, with a consequent partial solubilization (HOOVER, 2001).

#### IV. 5 Conclusions

In summary, starch granules presented low solubility in water and low resistance to temperature elevation and a temperature range for gelatinization similar to other sources of starch. This study provided a better understanding of the properties of the pupunha starch, indicating that this starch is compatible with several applications, from food industry to production of biodegradable packaging. Therefore, the polluting waste generated by pupunha fruit industry may be converted into a more valuable product.

#### IV. 6 Acknowledgements

The authors would like to thank Foundation for Research Support of the State of Bahia (FAPESB) for granting a scholarship to the first author.

#### IV. 7 References

- ALDANA, D. L. M.; GOMEZ, B. T.; MONTES DE OCA, M. M.; AYERDI, S. G. S.; MERAZ, F. G.; PEREZ, L. A. B. Isolation and characterization of Mexican jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* L.) seeds starch in two mature stages. **Starch/Stärke**, v. 63, p. 364-372, 2011.
- ANDERSON, R. A.; CONWAY, V. F. P.; GRIFFIN, E. L. Gelatinization of corn grits by roll and extrusion-cooking. **Cereal Science Today**, v. 14; n. 1; p. 4-7, 1969.
- APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 3, p. 478-484, 2007.
- ASCHERI, D. P. R.; MOURA, W. S.; ASCHERI, J.L.R.; CARVALHO, C.W.P. Caracterização física e físico-química de rizomas e amido do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v.40, n.2, p. 159-166, 2010.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. **Official methods of analysis of association of official analytical chemist international.** Food composition; Additives; Natural contaminants. 17 th edition, 4 th revision. AOAC Internacional, v. II, 2002.

BATISTA, W. P.; SILVA, C. E. M.; LEBERATO, M. C. Propriedades químicas e de pasta dos amidos de trigo e milho fosforilados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 88-93, 2010.

CARVALHO, R. V.; ASCHERI, J. R. A.; CAL-VIDAL, J. Efeito dos parâmetros de extrusão nas propriedades físicas de pellets (3 g) de misturas de farinhas de trigo, arroz e banana. **Ciências Agrotécnicas**, Lavras, v. 26, n. 5, p. 1006-1018., 2002.

BLIGH, E.G.; DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal Biochemistry Physiology**, Ottawa, n.37, p.911-917, 1959.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Resolução RDC n. 263, de 22 de setembro de 2005. **Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 23 set. 2005. Seção 1, p. 368-369.

CIACCO, C.F.; CRUZ, R. **Fabricação de amido e sua utilização.** (Série Tecnologia Agroindustrial). São Paulo: Secretaria de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982.

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E.M.; MARCONDES, J.A.M.; MATTOSO, L.H.C. **Amido Termoplástico.** São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 27p., 2007.

DENARDINI, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.39, n.3, p.945-954, 2009.

DEMIATE, I. M.; WOSIACKI, G.; NOGUEIRA, A. Características físicas e químicas de amido de maçã. **Semina**, Londrina, v. 24, n. 2, p. 281-287, 2003.

FABIAN, C. B.; HUYNH, L.H.; JU, Y.H. Precipitation of rice bran protein using carrageenan and alginate. **Food Science and Technology**. v. 43, p. 375–379, 2010.

FENNEMA, O. **Química de los Alimentos.** 2ª Ed. Editorial Acribia, p. 1258, 2000.

GILBERT, G. A.; SPRAGG, S. P. Iodometric determination of amylose. In: Whistler, R. L. (ed.) **Methods in carbohydrate chemistry starch.** New York: Academic Press, v.4, p. 168-169, 1964.

GUTKOSKI, L. C.; BONAMIGO, J. M. A.; TEIXEIRA, D. M. F.; PEDÓ, I. Desenvolvimento de barras de cereais à base de aveia com alto teor de fibra alimentar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, 355-363, 2007.

HERNANDEZ-URIBE, J. P.; AGAMA-ACEVEDO, E.; GONZALEZ-SOTO, R.; BELLO-PÉREZ, L. A.; VARGAS-TORRES, A. Isolation and characterization of Mexican chayote tuber (*Sechium edule* Sw.) starch. **Starch/Stärke**, v. 63, p. 32-41, 2011.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A review. **Carbohydrate polymers**. v. 49, p. 63-70, 2001.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. São Paulo, 2. ed, v. 1, p. 44-45, 2004.

LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; CEREDA, M. P.; CÂMARA, F. L. A. Extração e caracterização de amido de jacatupé (*Pachyrhizus ahipa*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 3, p. 362-365, 2003.

NAGULESWARAN, S.; LI, J.; VASANTHAN, T.; BRESSLER, D.; HOOVER, R. Amylolysis of large and small granules of native triticale, wheat and corn starches using a mixture of  $\alpha$ -amylase and glucoamylase. **Carbohydrate Polymers**, v.88, p. 864-874, 2012.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

PELLISSARI, F. M.; YAMASHITA, F.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E.; GROSSMANN, M. V. E. Constrained mixture design applied to the development of cassava starch-chitosan blown films. **Journal of Food Engineering**, v. 108, p. 262-267, 2012.

RATNAYAKE, W. S., JACKSON, D. S. A new insight into the gelatinization process of native starches. **Carbohydrate Polymers**, 67, p. 511-529, 2007.

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**, Campinas, v. 28, n. 3, p. 620-628, 2008.

SOUZA, R. C. R., ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros**, São Carlos, v. 10, p. 24-30, 2000.

TEIXEIRA, M. A. V., CIACCO, C. F., TAVARES, D.Q., BONEZZI, A. N. Ocorrência e caracterização do amido resistente em amidos de milho e de banana. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 2, p. 246-246, 1998.

YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. M. L. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 27, n. 4, p. 761-771, 2007.

YUAN, Y.; ZHANG, L.M.; DAI, Y.J.; YU, J.G. Physicochemical properties of starch obtained from *Dioscorea nipponica* Makino comparison with other tuber starches. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v.82, n.4, p.436-442, 2007.

WANG, S., COPELAND, L. Effect of alkali treatment on structure and function of pea starch granules. **Food Chemistry**. v. 135, p. 1635–1642, 2012.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 4, p. 748-753, 2009.

# CAPÍTULO V

## Thermal-morphological characterisation of starch from peach- palm (*Bactris gasipaes* Kunth.) fruit (pejibaye)

---

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização das propriedades térmicas e morfológicas do amido do fruto da pupunheira (*Bactris gasipaes* Kunth.). Esta caracterização foi baseada nas análises das curvas de TG/DTG e de DSC, dos espectros de FTIR e DRX, além das micrografias de MEV.

Este manuscrito original foi publicado pelo Periódico International Journal of Food Properties, ISSN 1532-2386, DOI: 10.1080/10942912.2016.1192645.

## V. 1 Abstract

The objective of this study was to characterise the starch of the peach-palm fruit. The starch was subjected to thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Xray diffraction (DRX) and scanning electron microscopy (SEM). The TGA showed 76.62 % of the weight loss in the temperature range from 251.7 °C to 380.6 °C. The peak in DSC was obtained at 70.0 °C. FTIR were obtained with a wavelength band of 528  $\text{cm}^{-1}$  to 3421  $\text{cm}^{-1}$ . The DRX corresponded to C-type crystals. Granule size ranged from 1.60  $\mu\text{m}$  to 8.48  $\mu\text{m}$ .

**Keywords:** Molecular characteristics, thermal properties, granule size, carbohydrate, scanning electron microscopy.

## V. 2 Introduction

Starch is the carbohydrate of plant reserves, extracted from the edible parts of cereals, tubercles, fruits, roots and rhizomes. It is mainly composed of two polysaccharides, both formed by repetitive units of  $\alpha$ -D glucose: amylose, an essentially linear molecule, and amylopectin, which has a highly branched structure. It occurs as small, semicrystalline granules (1). Many authors consider starch to be the main source of energy storage of higher plants, as well as the food source responsible for 70 to 80 % of the calories consumed by man. Due to its physicochemical and functional properties, this carbohydrate is very important in various industrial sectors.

The commercial extraction of starch is still restricted to cereals and tubercles. However, industry is interested in identifying and developing cultures that produce native starches with specific characteristics, such as starch pea (2), bean (3, 4), banana (57), ginkgo (8, 9), jackfruit seeds (10) and pejibaye (11, 12). The starch from the pejibaye represents a viable alternative for commercial application due to its chemical characteristics and functional properties of industrial interest. According to the literature (12), the fruit has high levels of amylose, low levels of lipids, proteins and ash, low

solubility in water, and a gelatinisation temperature similar to that of traditional starch sources. In particular, the amylose content in starch from pejibaye indicates that this powder could be used as raw material for films, coatings and packaging to be used in food products (11).

An understanding of the structure of starch granules and their physical, morphological and thermal properties are important because these factors determine starch behaviour in many different industrial processes (13, 14). During the agroindustrial harvesting of peach-palm, large volumes of wastes are generated, both in the field and in industrialised contexts. Despite the potential use of the pejibaye, mainly as human food, most of its production is devoted to obtaining seeds, since Brazil imposes strict sanitary barriers regarding importation, due to the risk of introducing quarantine pests, especially cocoa moniliasis. Thus, pejibaye pulp, rich in starch, is underutilised (12). The extraction of pejibaye starch, then, would add value to a product that is currently considered a waste product of heart of palm extraction from the peach-palm and would also contribute to a reduction of the environmental impact of such waste.

The utilisation of these wastes as a raw material is a rational alternative, because their source is abundant, renewable, and of great industrial interest. Considering that there is little information about this product, the objective of this work is to characterise pejibaye starch with respect to its morphological and thermal characteristics. Thus, pejibaye starch was analysed using the TGA and DSC to measure thermal behaviour, FTIR to determine the amount of different chemical bonds present in starch, DRX to determine the crystalline pattern and SEM to determine the size and shape of the granules.

### **V. 3 Materials and methods**

#### **Materials**

Plantations owned by the Baiano Federal Institute, Uruçuca Campus and by INACERES S.A. supplied the mature pejibaye. Additional materials were: iced water at



5 °C, sodium hydroxide (NaOH) P.A., sodium bisulphite (NaHSO<sub>3</sub>) P.A., and absolute ethyl alcohol. All analytical grade reactants were manufactured by the Synth Company.

## Methods

**Starch extraction:** Starch was obtained from the pejibaye fruit according to the methodology described in the literature (1, 12). The fruits were peeled, shredded and put into plastic containers, for five hours. A "Croton" type knife mill with a 10 mesh (2.0 mm) screen ground the samples in order to separate the mulch from the starch milk, which was purified in 100 and 200 mesh (0.149 and 0.079 mm) sieves. The mulch was then successively washed with running water in order to separate the starch by decanting into plastic containers. The decanted starch was purified with absolute alcohol, filtered and dehydrated at 35 °C for 12 hours in a dryer containing silica gel. The starch obtained was then reduced to powder and passed through a 48 mesh (0.389 mm) sieve in order to obtain the sample for analysis. The sample for analysis comprised starch at an amylose/amylopectin ratio of 1:5 (12).

**TGA:** The thermal stability of the pejibaye starch was assessed utilising a Perkin Elmer model STA 6000 thermogravimetric analyser, assisted by Pyris Series software. The TGA thermogram was obtained in the temperature range of 35 °C to 600 °C, with a heating rate of 10 °C/min. The analyses were conducted in a nitrogen atmosphere, at a flow rate of 20 mL/min.

**DSC:** The thermal properties of the pejibaye starch were assessed using a Shimadzu model DSC60 differential scanning calorimeter. A 3.0mg sample of starch was weighed in an aluminium pan (capsule). The capsule was hermetically closed and temperature balanced at room temperature for 1 h. The calibration of the system was achieved with metallic indium, using an empty aluminium capsule as reference. The analysis was conducted at a temperature range of 10 °C to 300 °C, with a heating rate of 10 °C/min. The thermal transitions of the starch samples were defined as initial (original) temperature ( $T_0$ ), peak temperature ( $T_p$ ), final temperature ( $T_f$ ) and gelatinisation enthalpy ( $\Delta H_{gel}$ ).

**FTIR:** The FTIR spectra of the pejibaye starch were generated utilising a MidIR Thermo Electron Corporation model Nicolet 6700 spectrometer. The wavelength utilised was in the range of 4000 to 400  $\text{cm}^{-1}$ .

**DRX:** DRX of the pejibaye starch was performed using a Shimadzu diffractometer model XDR7000 with operating voltage of 30 kV, 10 mA. The assay was performed at room temperature (25 °C) with angle  $2\theta$  between 5 and 40° (0.5°  $\text{min}^{-1}$ ).

**SEM:** SEM images of the pejibaye starch were obtained with an FEI Company model QUANTA 400 scanning electron microscope, with a maximum operating voltage of 30 kV and nominal resolution of 1.2 nm, in a high vacuum at a voltage of 20 kV. The images were acquired with a secondary electron detector. The starch was affixed on a goldcoated specimen dish.

## V.4 Results and discussion

### TGA

Figure 1 shows the TGA and DTG thermograms of the pejibaye starch, which reveal two main thermal events.

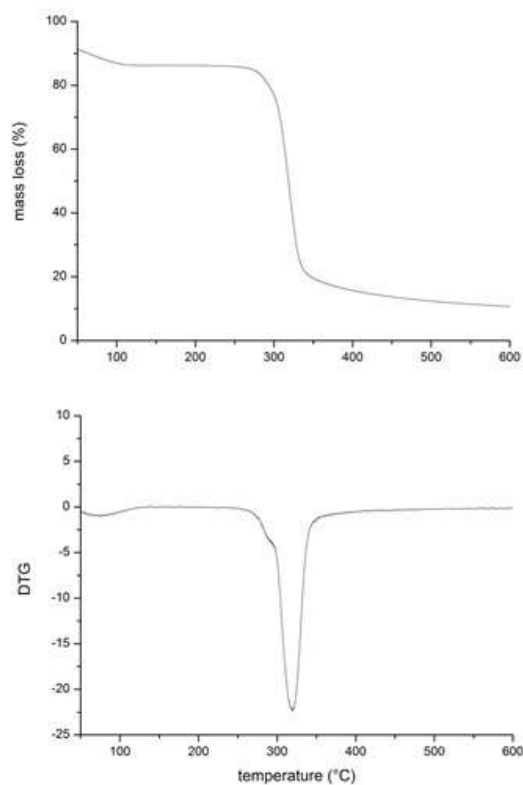


Figure 1. TGA and DTG curve of the starch from the pejibaye.

The first event is represented by a discrete peak, where 8.9 % of the initial mass is lost from the beginning of the analysis up to the temperature of 129.3 °C, while the maximum loss occurs at 74.7 °C (0.10 %/°C). That peak represents the evaporation of water present in the starch granules. The second peak event is represented by a sharp peak, where 76.6 % of the mass is lost in the temperature range from 251.7 °C to 380.6 °C, while the maximum loss occurs at 320 °C (2.2 %/°C). That peak likely represents degradation of the glucose ring in the polymers of the starch, amylose and/or amylopectin. A similar thermal degradation of the starch of the cashew nut was observed after oil removal, with the maximum degradation rate of the glucose ring occurring at 319 °C but starting at 174 °C. Found (16) reported the start of that degradation at 220 °C for starch from corn. Published reports, aside from finding the start of the degradation of the glucose from rice starch at 210 °C, found a third thermal event that ended at 540 °C (17). These results suggest that the starch from pejibaye has superior thermal stability compared to other starches and can be processed up to a temperature of 251.7 °C.

## DSC

The results of the DSC analysis of pejibaye starch are shown in Figure 3. It can be seen that starch gelatinisation occurred at 70 °C ( $T_p$ ).

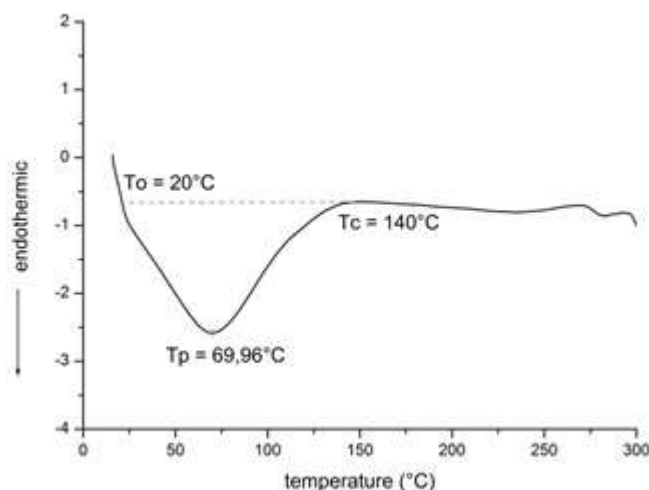


Figure 2. DSC thermogram of starch from the pejibaye.

The peak obtained represents the endothermic gelatinization reaction, which is an order–disorder phase transition of the starch that occurs when it is heated in the presence of excess water, during a temperature interval characteristic of the starch source. Table 1 compares peak temperature ( $T_p$ ) and gelatinisation enthalpy ( $\Delta H$ ) of the pejibaye starch with values reported for other starch sources. The thermal properties of the pejibaye starch are in accordance with others found in the literature ( $\Delta H = 15.7 \text{ J.g}^{-1}$ ).

Table 1. Thermal properties of the starch from the pejibaye and other starch sources studied in the literature.

Starch Source	$T_p$ (°C)	$\Delta H$ (J.g <sup>-1</sup> )
Peach-palm fruit (pejibaye)	69.96	15.70
String beans (HUANG et al., 2007)	75.40	15.20
Peruvian salsa (ROCHA et al., 2008)	60.90 - 62	15.20 - 16.10
Chickpea (GALDEANO et al., 2009)	64.71	7.11 - 7.90
Sago (NOR NADIHA et al., 2010)	73.70	16.20
Chayote (HERNANDEZ-URIBE et al., 2011)	63	12.10
Jackfruit (MADRIGAL-ALDANA et al., 2011)	77.70 - 78.30	13.50 - 14.40
Banana (PELLISSARI et al., 2012)	74.90	14.70
Rice (FABIAN et al., 2011)	72.60	9.50

Enthalpy of the pejibaye starch reflects the presence of short chains in the amylopectin, which comprises approximately 84.3 % amylopectin and 15.7 % amylose (12, 18). The starting temperature for gelatinisation occurs when water enters the amorphous region and becomes less ordered. Due to the high concentration of amylopectin, the structure limits the accessibility of water, thus delaying gelatinisation. This leads to a wider interval between initial and ending temperatures, due to the slow gelatinisation of the more crystalline regions (19, 20). Based on the DSC results, it can be said that the granules are resistant and less susceptible to breakage with prolonged heating (21).

## FTIR

The results obtained from the FTIR analysis of the pejibaye starch are shown in Figure 4. Because the starch comprises mainly amylose, amylopectin and water, the spectral bands are attributed to the bonds between the atoms of those molecules (22).

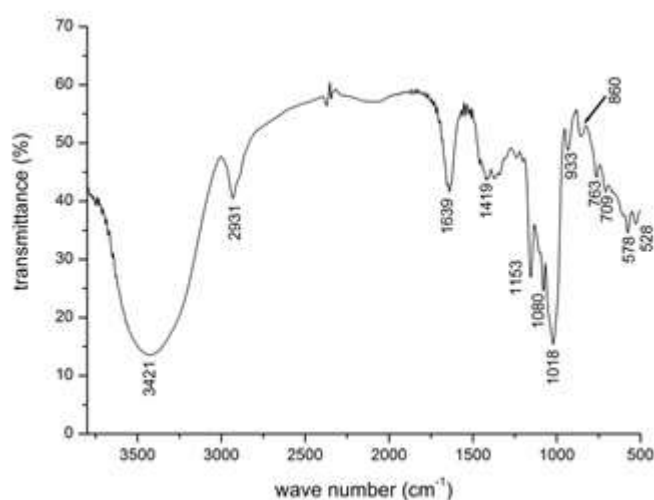


Figure 3. Absorption spectrum in the infrared region for starch from the pejibaye.

The presence of a strong band can be observed, wide and rounded, in the region of the 3400nm wavelength. A nearby band was observed in starch from *Cissus simsiana* Roem. & Schult. (3453.04 nm), which is characteristic of hydrogen bonds of the hydroxyl groups present in the D-glucose unit of starches from different botanical sources (11, 12, 23, 24). Bands corresponding to CH bonds of the ring and the stretching of the glycosidic CO bond were also identified, with band wavelengths of

2931 nm and 1150 nm, respectively. The value of the CH band was close to that found in the literature (23) (2923 nm) for manioc starch. The value of the CO band (1150 nm) in starch from Colombian pejibaye was previously reported (11). The literature includes evidence for detected peaks in the spectral bands of maximum absorbency between 854 nm and 1007.50 nm, similar to those found in the starch of this study (1080 nm and 1018 nm) (11, 22). Normally, the bands that appear in the region between 1080 nm and 990 nm are attributed to the asymmetrical axial vibration of COC, the axial vibration of CO, and the axial vibration of the main chain (24). The other peaks observed are associated with the deformation of lateral COH, CCH and OCH groups containing stretched CC bonds (950–700 nm), with the regions of the skeleton of the molecule containing exocyclic deformations (700–500 nm) (25).

## DRX

There are three types of X-ray diffraction patterns for starch: the A-type consists of double helices made by compressed amylose and amylopectin, often found in cereals; the B-type consists of structure highly hydrated with double helices arranged into a hexagon, typical of tubers and root starches (26, 27) and the C-type.

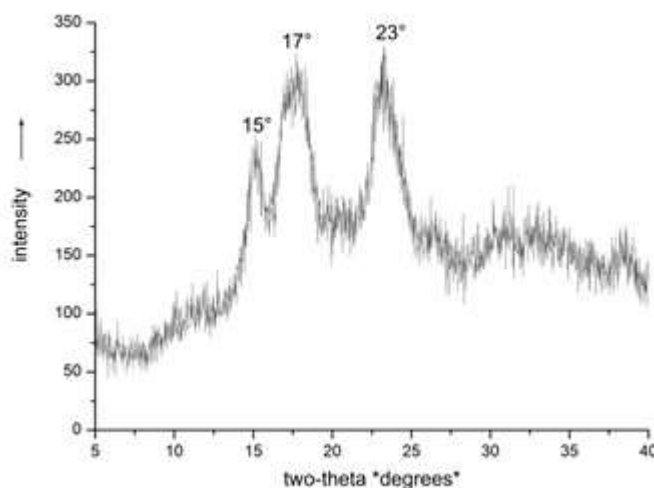


Figure 4. XRD patterns of starch from the pejibaye.

With regard to the C-type, the available literature is divergent. Some have reported the C pattern as a mixture of A-type and B-type, and thus crystals present proportions of each (28). In the literature (29), pattern C is a distinct structure and not a

mixture of patterns A and B. The DRX result of the analysis of starch granules from pejibaye is shown in Figure 5. It can be seen that the starch has a diffraction pattern of type C with peak  $2\theta$  angles near  $15^\circ$ ,  $17^\circ$  and  $23^\circ$ . The pejibaye starch studied (11) originated in Colombia and revealed standard type A, with similar peaks. According to the literature (30), starches that have type A or C are more resistant to enzymatic attack, suggesting more homogeneous granules with respect to the distribution of internal forces. C-Type standard diffractograms were also found in starches from other sources, as in starch ginkgo (*Ginkgo biloba* L.) (8), field pea (*Pisum sativum* L.) cultivars (2), in starch granules (6) from banana (*Musa* AABTerra), green cowpea (4) (*Vigna unguiculata* L. Walp.), chickpea (20) (*Cicer arietinum* L.), and *Trichosanthes kirilowii* Maxim. (31).

## SEM

The shape and size of the starch granules from the pejibaye are shown in Figure 6. The granules are predominantly spherical, with regular particles, smooth surfaces, and few cracks, where few particles show spherical deformation.

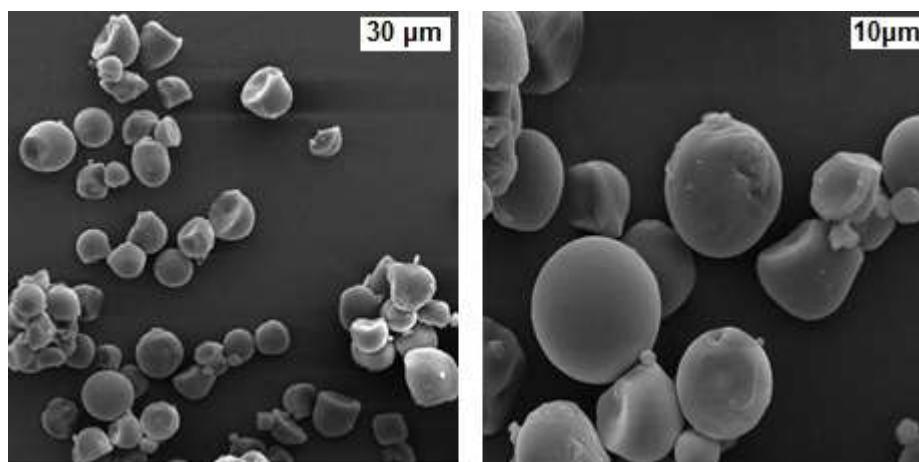


Figure 5. SEM micrograph of the starch from the peach-palm fruit (pejibaye).

These characteristics are similar to those observed in starch granules from chickpeas (*Cicer arietinum* L.) (20) and commercial potatoes (*Solanum tuberosum* L.) (32). However, these granules differ from the starch granules from other sources: saffron (*Curcuma longa* L. and *Curcuma zedoaria* (Christm.) Roscoe), which has a flattened triangular shape (33); granules of corn, which are polyhedral (6); granules of

wheat, which are lenticular (4); and granules of banana (*Musa × paradisiaca* L.), which are elongated (7). Concerning size, granule diameter varied from 1.6–8.5 µm. Such values are approximate, due to the irregularity and diversity of their natural shapes. The diameter of pejibaye starch granules is close to the size observed for: commercial corn starch (34), starch from commercial rice (1.5–9 µm) (4); starch from jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) pulp (1–18 µm) (7), and starch from jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) seeds (1–18 µm) (7). Starch with small granules has better digestibility after cooking, due to the higher surface area in relation to volume (4). For Aldana et al. (2011), the small size of starch granules can be important for several applications, such as encapsulation and products with high water retention.

## **V. 5 Conclusions**

This study compared the morphological and thermal properties of starch from the pejibaye. The starch has small granules with association components that form its matrix, thus explaining the transitions found. In general, properties were similar to those from other starch sources reported in the literature, but the granules were more resistant and less susceptible to breakage with prolonged heating. Characterisation of the pejibaye suggested its potential for industrial applications, including food and non-food uses, as in films and coatings, as well as in biodegradable packaging.

## **V. 6 Acknowledgements**

The authors thank Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), for the financial support required for this research.



## V. 7 References

- 1 LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S; CEREDA, M. P.; CÂMARA, F. L. A. Extração e Caracterização de Amido de Jacatupé (*Pachyrhizus Ahipa*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 362-365, 2003.
- 2 RATNAYAKE, W. S.; HOOVER, R.; SHAHIDI, F.; PERERA, C.; JANE, J. Composition, Molecular Structure, and Physicochemical Properties of Starches from Four Field Pea (*Pisum Sativum* L.) Cultivars. **Food Chemistry**, v. 74, p. 189-202, 2001.
- 3 MÉLO, E. A.; STAMFORD, T. L. M.; SILVA, M. P.C.; KRIEGER, N., STAMFORD, N. P. Functional Properties of Yam Bean (*Pachyrhizus Erosus*) Starch. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 103-106, 2003.
- 4 SALGADO, S. M.; GUERRA, N. B.; ANDRADE, S. A. C.; OLIVERA, A. V. S. Caracterização Físico-Química do Grânulo do Amido do Feijão-Caupi. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, p. 525-530, 2005.
- 5 ZHANG, P.; WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; HAMAKER, B. R. Banana Starch: Production, Physicochemical Properties, and Digestibility—A Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, p. 443-458, 2005.
- 6 FREITAS, M. C. J.; TAVARES, D. Q. Caracterização do Grânulo de Amido de Bananas (AAA Nanicão e AB Terra) Musa. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, p. 217-222, 2005.
- 7 PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C. Isolation and Characterization of the Flour and Starch of Plantain Bananas (*Musa Paradisiaca*). **Starch-Stärke**, v. 64, p. 382-391, 2012.
- 8 SPENCE, K. E.; JANE, J. Chemical and Physical Properties of Ginkgo (*Ginkgo Biloba*) Starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 40, p. 261-269, 1999.
- 9 MIAO, M.; JIANG, H.; JIANG, B.; CUI, S. W.; JIN, Z.; ZHANG, T. Structure and Functional Properties of Starches from Chinese Ginkgo (*Ginkgo Biloba* L.) Nuts. **Food Research International**, v. 49, p. 303-310, 2012.

10 ALDANA, M. D. L.; GÓMEZ, T. B.; OCA, M. M. M.; AYERDI, S. S. G.; MERAZ, G. F.; PÉREZ, B. L. A. Isolation and Characterization of Mexican Jackfruit (*Artocarpus Heterophyllus* L) Seeds Starch in Two Mature Stages. **Starch Stärke**, v. 63, p. 364-372, 2011.

11 VALENCIA, G. A.; MORAES, I. C. F.; LOURENÇO, R. V.; BITTANTE, A. M. Q. B.; SOBRAL, P. J. D. A. Physicochemical, Morphological, and Functional Properties of Flour and Starch from Peach Palm (*Bactris Gasipaes* K.) Fruit. **Starch-Stärke**, v. 67, p. 163-173, 2015.

12 MELO NETO, B. A.; BARBOSA, A. A.; SANTOS LEITE, C. X.; ALMEIDA, P. F.; BONOMO, R. C. F.; PONTES, K. V. Chemical Composition and Functional Properties of Starch Extracted from the Pejibaye Fruit (*Bactris Gasepaes* Kunth.). **Acta Scientiarum. Technology**, v. 37, p. 105-110, 2015.

13 BEMILLER, J. N. Starch Modification: Challenges and Prospects. **Starch-Stärke**, v. 49, p. 127-131, 1997.

14 ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características Estruturais e Físico-Químicas de Amidos de Mandioquinha-Salsa (*Arracacia Xanthorrhiza*). **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 620-628, 2008.

15 YULIANA, M.; HUYNH, L. H.; HO, Q. P.; TRUONG, C. T.; JU, Y. H. Defatted Cashew Nut Shell Starch as Renewable Polymeric Material: Isolation And Characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2576-2581, 2012.

16 LIU, X.; YU, L.; LIU, H.; CHEN, L.; LI, L. Thermal Decomposition of Corn Starch With Different Amylose/Amylopectin Ratios in Open and Sealed Systems. **Cereal Chemistry**, v. 86, p. 383-385, 2009.

17 FABIAN, C.; AYUCITRA, A.; ISMADJI, S.; JU, Y. H. Isolation and Characterization of Starch from Defatted Rice Bran. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, p. 86-91, 2011.

18 YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. M. L. Efeito do Tamanho dos Grânulos nas Características Estruturais e Físico-Químicas do Amido de Trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 761-771, 2007.

- 19 NODA, T.; TSUDA, S.; MORI, M.; TAKIGAWA, S.; MATSUURA-ENDO, C.; KIM, S.J.; HASHIMOTO, N.; YAMAUCHI, H. Determination of the Phosphorus Content in Potato Starch using an Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Method. **Food Chemistry**, v. 95, p. 632-637, 2006.
- 20 OLIVEIRA, T.M.D.; PIROZI, M.R.; BORGES, J.T.D.S.; GERMANI, R.; FONTES, M.P.F. Caracterização do Amido de Grão-de-Bico (*Cicer Arietinum* L). **Boletim do Centro Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v. 27, p. 27-42, 2009.
- 21 ASCHERI, D. P. R.; MOURA, W. S.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P. Caracterização Física e Físico-Química dos Rizomas e do Amido do Lírio-do-Brejo (*Hedychium Coronarium*). **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 4, p. 159-166, 2010.
- 22 ASCHERI, D. P. R.; MORAIS, C. C.; ASQUIERI, E. R.; CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J. L. R. Characterization of Starch Extracted from the Roots of *Cissus Simsiana* Roem. & Schult. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 2, p. 787-800, 2014.
- 23 WANG, P. X.; WU, X. L.; DONG-HUA, X.; KUN, X.; YING, T.; XI-BING, D.; WEN-BO, L. Preparation and Characterization of Cationic Corn Starch with a High Degree of Substitution in Dioxane–the– Water Media. **Carbohydrate Research**, v. 344, p. 851-855, 2009.
- 24 MINA, J.; GONZÁLEZ, V. A.; FRANCO, H. P.; ZULUAGA, F.; DELVASTO, S. Physicochemical Characterization of Natural and Acetylated Thermoplastic Cassava Starch. **Dyna**, v. 78, p. 661-731, 2011.
- 24 SANDLE, N. K.; VERMA, O. P. S.; VARMA, I. K. Thermal Characterization of Starch Acrylonitrile Copolymers. **Thermochimica Acta**, v. 115, p. 189-198, 1987.
- 25 MROZEK, M. F.; WEAVER, M. J. Detection and Identification of Aqueous Saccharides by using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 74, p. 4069-4075, 2002.
- 26 SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Resistant Starch – A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, p. 117. 2006.
- 27 DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos Grânulos de Amido e sua relação com Propriedades Físico-Químicas: [Revisão]. **Ciência Rural**, v. 39, p. 945-954, 2009.

28 GERNAT, C.; RADOSTA, S.; DAMASCHUN, G.; SCHIERBAUM, F. Supramolecular Structure of Legume Starches Revealed by X-Ray Scattering. **Starch-Stärke**, v. 42, p. 175-178, 1990.

29 ZOBEL, H. F. Starch Crystal Transformations and their Industrial Importance. **Starch/Stärke**, v. 40, p. 17, 1988.

30 ROSENTHAL, F. R. T.; NAKAMURA, T.; ESPINDOLA, A. M. C.; JOCHIMEK, M. R. Structure of Starch Granules. Part 3. Some Considerations on Leguminosae and Tuberosae. **Starch-Stärke**, v. 26, p. 50-56, 1974.

31 MA, X.; CHANG, P. R.; ZHENG, P.; YU, J.; MA, X. Characterization of new Starches Separated from several traditional Chinese Medicines. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 148-152, 2010.

32 URIBE, H. J. P.; ACEVEDO, E. A.; SOTO, G. R. A.; PÉREZ, B. L. A.; TORRES, V. A. Isolation and Characterization of Mexican Chayote Tuber (*Sechium Edule* Sw.) Starch. **Starch-Stärke**, v. 63, p. 32-41, 2011.

33 LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de Grânulos de Amidos de diferentes fontes Botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 579-588, 2007.

34 WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização Físico-Química, Reológica, Morfológica e Térmica dos Amidos de Milho Normal, Ceroso e com Alto Teor de Amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, p. 748-753, 2009.

## CAPÍTULO VI

# Biodegradable thermoplastic starch of peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth.) fruit: production and characterization

---

Este capítulo apresenta os resultados obtidos da produção e caracterização do termoplástico biodegradável de amido do fruto da pupunheira (*Bactris gasipaes* Kunth.) plastificado com glicerol e sorbitol. Para tanto, foi realizado um planejamento Doehlert para duas variáveis (glicerol e sorbitol), com 9 experimentos, sendo 3 repetições no ponto central. O termoplástico foi caracterizado através do ensaio de tração (tensão -  $\sigma$ , deformação -  $\epsilon$  e módulo de Young -  $E$ ), análise termogravimétrica (TG), análise térmica (DSC), difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de biodegradação.

Este manuscrito original foi encaminhado para publicação no Periódico Journal of Polymers and the Environment, com avaliação A1 - Engenharia II, pela Plataforma Sucupira. Os resultados sobre as propriedades térmicas do termoplástico originaram o trabalho completo “Propriedades térmicas de biocompósito do amido do fruto da pupunheira” publicado no 3º Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros, realizado em Fortaleza - CE, realizado entre 28 e 30/11/2016. Os resultados sobre as propriedades mecânicas e estruturais do termoplástico originaram o trabalho completo “Propriedades Mecânicas e Estruturais de Termoplástico de Amido do Fruto da Pupunheira”, publicado no XI Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação, Maceió - AL, realizado entre 06 e 09/12/2016.

## VI. 1 Abstract

The objective of this study was to produce and characterize biodegradable thermoplastic starch of the peach palm (*Bactris gasepaes* Kunth.) fruit (pejibaye) with high mechanical and thermal resistance. Therefore, composites were developed following desing Doehlert, with the definition of optimum point given the desirability function. The thermoplastic showed the following mechanical properties: stress ( $\sigma$ ) of  $1.3 \pm 0.2$  MPa, strain ( $\epsilon$ ) of  $9.4 \pm 1.6$  % and Young modulus ( $E$ ) of  $191 \pm 72.0$  MPa. The thermal analysis showed a loss of mass of 61.14 % in 290 - 388°C and an endothermic peak at 130 °C. With regard to crystallinity, presented peaks type Vh at 19.4° and type V at 22.6°. From the micrographs, it was possible to observe a homogeneous surface, without separation of phases and without cracks, with few granules not gelatinized. The analysis of biodegradation in soil after 18 weeks showed a loss of total mass of  $84.4 \pm 4.4$  %. The thermoplastic obtained was resistant to traction and to the thermal degradation, being a promising alternative for the manufacture of biodegradable materials.

**Keywords:** bioplastics, pejibaye, thermal-morphological properties.

## VI. 2 Introduction

There is a worldwide demand to reduce the amount of plastic materials discarded in the environment, in addition to a great incentive to recycling. As an alternative, the use of biodegradable thermoplastics in substitution of conventional plastics has received considerable attention in the industry, being the object of several studies (MIRANDA and CARVALHO, 2011; MOŚCICKI et al., 2012).

Bioplastics can be used in garbage bag, films to protect food, infant diapers, flexible stems, films of cover for soil, containers for plants, preparation of capsules, in replacement of the expanded polystyrene (ISOPOR®), in the production of cutlery, plates and disposable cups, in the manufacture of pens, pencils, toys and other applications, for which the biodegradable character is desirable (SHIMAZU et al., 2007; HENRIQUE et al., 2008).

The use of starch as the raw material of biodegradable thermoplastics is a promising alternative, since the same is abundantly found in nature, which is renewable and has relatively low production cost (ROCHA, 2008; MALI et al., 2010). The technology of the use of native starch for production of thermoplastic materials is a trend in the market of disposable, because the starch confers to composite the character of biodegradation, without significantly lessening its functionality (HENRIQUE et al., 2008; AVÉROUS et al., 2014; ZHANG et al., 2014).

The thermoplastic starch (TP), also known as cockle starch or plasticized starch, is a bioplastic product of fusion of the granule of the starch with a plasticizer agent (water/glycerol/sorbitol/other), under pressure, shear and temperatures range of 90-180°C. In this condition, the chains of amylose and amylopectin of the starch become interleaved and the semi-crystalline original structure of the bead is destroyed (CORRADINI et al., 2005; CAMPOS et al., 2011; MIRANDA and CARVALHO, 2011). The processing of TP promotes changes that allow its use as a raw material that improves the degradability of packages.

Among the existing starches, the of peach palm (*Bactris gasepaes* Kunth.) fruit (pejibaye) presents itself as an alternative to produce bioplastics, since its chemical, functional properties, thermal and morphological characteristics allow the processing of thermoplastic. This starch has 12.4 % of amylose and 66.6 % of amylopectin, low solubility in water and a temperature of gelatinization in the range of 65 °C to 75 °C (MELO NETO et al., 2015). In addition, it presents oval beads with sizes of 8.40 µm, a high degree of association between its components that form the matrix and pseudoplastic rheological behavior (VALENCIA et al., 2015).

Considering that the starch of the pejibaye has great potential for applications in various industrial sectors, the objective of this work was to produce and characterize biodegradable thermoplastic of starch of the pejibaye with high resistance mechanical and thermal. To maximize these properties, Doehlert experimental design for two variables are used: concentrations of plasticizers glycerol and sorbitol. The thermoplastic was characterized by the tensile test (stress -  $\sigma$ , strain -  $\epsilon$  and Young's modulus -  $E$ ), thermal gravimetric analysis (TG), thermal analysis (DSC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) analysis and biodegradation.

### **VI. 3 Material and methods**

#### **Materials**

It was used of the pejobaye starch with approximately 66.6 % of amylopectin, 12.4 % amylose, 0.5 protein and 11 % humidity, produced and assigned by the Baiano Federal Institute. The other reagents were the glycerol P.A. bi-distilled and sorbitol (70 % solution), both supplied by Shynth, Brazil.

#### **Methods**

##### **Preparation of the thermoplastic**

Thermoplastic were prepared from the pejobaye starch added to a mixture of plasticizer comprises glycerol and sorbitol. For this, the components were mixed at a ratio of 30 g of plasticizer to starch 100 g.

The obtained material was sieved in mesh with the opening of 1 mm so that it achieved a homogeneous mixture in the form of dust. This mixture was placed into a mold of stainless steel, as shown in the instructions of ASTM D638 (ASTM, 2000), in order to obtain the bodies of evidence. These were processed through term compression in hydraulic press with heating/cooling system. The processing conditions were: temperature  $150^{\circ}\text{C} \pm 2.5^{\circ}\text{C}$ , 10 minutes of pressing time and 8 t of pressing, later being demolded to a temperature of  $40^{\circ}\text{C}$ .

##### **Experimental delineation**

The effect of the mixture of plasticizers (glycerol + sorbitol) in the thermoplastics was evaluated by a Doehlert delineation with 9 experiments, being 3 repetitions at the central point as described by Ferreira et al. (2004). We opted for the Doehlert planning to be a useful experimental alternative to second-order models, easily applied to optimize variables, in addition to offering advantages over central composite and Box-Behnken designs, as fewer experiences and ability to move through the experimental area (MASSART et al., 2003; BARROS et al.; 2013).

Based on the literature and in preliminary tests, were selected the following variable responses: maximum force of rupture ( $F_{\text{max}}$ ), given by the tensile test, and the thermal properties, given by the thermogravimetric analysis (temperature of degradation -  $T_{\text{deg}}$ ) and by



the exploratory calorimetry differential (fusion temperature of -  $T_{\text{fusion}}$ ) (CORRADINI et al., 2005; SHIMAZU et al., 2007; MALI et al., 2010; CAMPOS et al., 2011). The studied compositions, coded and decoded values provided for the planning and the actual values adjusted proportionately to 30g of plasticizer are presented in Table 1.

The planning was used to investigate the effects of the independent variables on the responses investigated. It was held also the Analysis of Variance (ANOVA) to test the statistical significance of the following linear model in the parameters:

$$Y = \beta_0 + \sum_i \beta_i X_i + \sum_i \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \sum_j \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad \text{Eq.1}$$

where  $Y$  is the output variable,  $\beta_0$  is the average,  $\beta_i$  are the linear coefficients;  $\beta_{ii}$  are the quadratic coefficients,  $\beta_{ij}$  are the coefficients of interaction,  $X_i$  and  $X_j$  represent the independent variables coded (glycerol and sorbitol).

Since determined statistical models, it was necessary to optimize the process conditions in order to produce a thermoplastic with higher thermal and mechanical resistance. For simultaneous optimization of these properties, we used the desirability function proposed by Derringer and Suich (1980):

$$D = (d_1^{r_1} x d_2^{r_2} x \dots x d_n^{r_n})^{\frac{1}{\sum r_i}} = (\prod_{i=1}^n d_i^{r_i})^{\frac{1}{\sum r_i}} \quad \text{Eq.2}$$

where  $d_i(Y_i) \in [0,1]$  is the individual desirability function  $i$  answer,  $r_i$  is the weight of each response in relation to the other and  $n$  is the total number of responses. For  $d_i(Y_i) = 0$ , there is an unacceptable value, while for  $d_i(Y_i) = 1$ , has become a more desirable or optimum value. If no response is quite undesirable  $Y_i$ , then the overall desirability is equal to zero. Thus, the simultaneous optimization of several responses reduces to a single value maximizing the overall desirability. We used the same  $r_i$  weight for three responses evaluated since all have the same importance in relation to others. All results were evaluated using the software Statistica® 8.0 (Statsoft, USA).

Table 1. Coded values, predicted by the model and adjusted proportionately to 30g plasticizers (actual values) and results of the dependent variable  $F_{max}$  (N),  $T_{deg}$  (° C) and  $T_{fusion}$  (° C) for Doehlert design.

Samples	Coded values		Decoded values			Adjusted real values (proportional in grams)*			Results		
	Glycerol	Sorbitol	Glycerol $X_1$	Sorbitol $X_2$	Total	Glycerol	Sorbitol	Total	$F_{max}$ (N) $Y_1$	$T_{deg}$ (°C) $Y_2$	$T_{fusion}$ (°C) $Y_3$
TP1	1	0	30	15	45	20	10	30	21.35	279	117.0
TP2	0.5	0.866	22.5	30	52.5	12.9	17.1	30	24.41	257	115.0
TP3	-1	0	0	15	15	0	30	30	20.55	263	118.0
TP4	-0.5	-0.866	7.5	0	7.5	30	0	30	23.32	275	108.7
TP5	0,5	-0,866	22,5	0	22.5	30	0	30	5.55	270	103.5
TP6	-0.5	0.866	7.5	30	37.5	6	24	30	7.24	271	110.0
TP7	0	0	15	15	30	15	15	30	31.14	294	122.0
TP8	0	0	15	15	30	15	15	30	30.90	290	122.5
TP9	0	0	15	15	30	15	15	30	30.70	291	122.3

### **Characterization of the thermoplastic**

**Tensile test:** the test of tensile of the thermoplastic was performed in a universal testing machine EMIC model - Equipment and Test Systems Limited model DL-3000N, according to ASTM D638 (ASTM, 2000), with test speed of 1.5 mm/min. The tests were conducted at ambient temperature.

**Thermogravimetric (TG):** the thermal stability of the thermoplastic was evaluated by the technique of thermogravimetric analysis, using a thermogravimetric analyzer Perkin Elmer 6000 STA, assisted by software Pyris Series. The thermograph of TGA was obtained within the interval of temperature range of 20 °C to 600°C, applying a heating rate of 10 °C/min. The analysis was conducted in an atmosphere of nitrogen, at a flow rate of 20 mL/min.

**Differential scanning calorimetry (DSC):** the thermal property of thermoplastic was evaluated using a calorimeter Shimadzu CSD-60 model. The analysis was performed in the temperature range of 10°C to 250 °C, with a heating rate of 10 °C/min. The thermal transitions of the samples were defined as the initial temperature ( $T_{\text{onset}}$ ), fusion temperature ( $T_{\text{fusion}}$ ) and the enthalpy ( $\Delta H$ ).

**X-ray diffraction (DRX):** the X-ray diffractogram of the thermoplastic was obtained with a diffractometric Shimadzu Xdr-7000 model, regulated in voltage of 30 kV, 10 mA. The test was performed at ambient temperature (25 °C) and at angles  $2\theta$  between 5 and 40° (0.5 °. min<sup>-1</sup>).

**Scanning electron microscopy (SEM):** the images of SEM of the thermoplastic were obtained with an electronic microscope, model FEI COMPANY QUANTA 400, with a maximum operating voltage of 30 kV, resolution rating of 1.2 nM, in a high vacuum, and voltage of 20 kV.

**Analysis of biodegradation:** the test of biodegradability in soil simulation was performed according to ASTM G160 (ASTM, 2009), controlling soil moisture (range between 20 to 30%) and the temperature of the system. This test was conducted for a period of 16 weeks. The samples were stored in different systems to be removed during periods of 2, 4, 8, 10, 12, 14, 16 and 18 weeks, and each system contained a sample of each composition. The system was formed by beakers with a capacity of 600 mL which were added to the soil prepared and plates of each thermoplastic coating. The beakers

were placed in a greenhouse (with air circulation and cooling) maintained at a temperature of 30 °C ( $\pm 2$  °C) and the systems were removed after each period, when they were cleaned and weighed (LEITE et al., 2010).

## **VI. 4 Results and discussion**

### **Optimization of production of the thermoplastic**

The results of 9 experiments performed on thermoplastic (TP) of starch in the pejobaye for the Doehlert delineation are presented in Table 1. The effect of each plasticizer, their respective mixtures and ANOVA are shown in Tables 2, 3 and 4 for maximum strength responses disruption ( $F_{max}$ ) degradation temperature ( $T_{deg}$ ) and melting temperature ( $T_{fusion}$ ), respectively.

With respect to  $F_{max}$ , it is noted that both the glycerol and the sorbitol had a positive effect on linear TP's, glycerol having less effect. This behavior may be associated with the hygroscopic nature of the glycerol which tends to provide additional water to its matrix composite (MALI et al., 2005). For Shimazu et al. (2007), in general, thermoplastic plasticized with glycerol are more fragile and flexible than sorbitol. In general, the presence of the sorbitol has the TP's more resistant to tensile.

Table 2. Estimated regression coefficients and ANOVA ( $p \leq 0.05$ ) for  $F_{max}$  (N) of pejibaye starch thermoplastic.

Factor	Regression coefficients	Standard Error	t - value	p - value
Mean	-0.647917	0.334257	-1.938	0.192154
1Glycerol(L)	1.056889	0.031727	33.312	0.000900
Glycerol(Q)	-0.031326	0.000894	-35.047	0.000813
2Sorbitol(L)	2.632000	0.025963	101.375	0.000097
Sorbitol(Q)	-0.068794	0.000670	-102.623	0.000095
1L x 2L	-0.005533	0.000979	-5.651	0.029913

ANOVA					
Source of variation	Quadratic sum	Degrees of freedom	Mean square	F <sub>calculated</sub>	F <sub>tabulated</sub>
Regression	784.9272	5	156.985	4540.07	9.01
Residue	0.1037	3	0.03457	-	-
Lack of fit	0.0067	1	0.00666	0.137	18.51
Pure error	0.0971	2	0.04853	-	-
Total	785.0310	8	98.12887	-	-

**R<sup>2</sup> = 99.9%**

Regarding  $T_{deg}$ , it was observed that there was a positive linear effect so as glycerol sorbitol, however, there was no interaction effect. The lack of effect of interaction between the plasticizers used may be associated with decreased stability of glycerol, since it tends to loss during processing by extrusion (RÓZ et. al., 2006).

Table 3. Estimated regression coefficients and ANOVA ( $p \leq 0.05$ ) for  $T_{deg}$  ( $^{\circ}$  C) of pejobaye starch thermoplastic.

Factor	Regression coefficients	Standard Error	t - value	p - value
Mean	251.2500	3.158432	79.5490	0.000158
1Glycerol(L)	3.4222	0.299794	11.4152	0.007587
Glycerol(Q)	-0.1141	0.008446	13.5067	0.005437
2Sorbitol(L)	2.5167	0.245327	10.2584	0.009369
Sorbitol(Q)	-0.0644	0.006334	-10.1739	0.009523
1L x 2L	-0.0378	0.009252	-4.0833	0.055069

ANOVA					
Source of variation	Quadratic sum	Degrees of freedom	Mean square	F <sub>calculated</sub>	F <sub>tabulated</sub>
Regression	1528.3167	5	305.6633	90.195	9.01
Residue	10.1667	3	3.388889	-	-
Lack of fit	1.5000	1	1.5	0.346	18.51
Pure error	8.6667	2	4.333333	-	-
Total	1538.4833	8	192.3104	-	-

**R<sup>2</sup> = 97.9%**

With respect to the  $T_{fusion}$ , we can verify that both glycerol and sorbitol have exerted positive linear effects, however, the effect of interaction between them was negative. This negative effect may be associated with the phenomenon known as anti-plasticization that occurs when they are used as a plasticizer glycerol, sorbitol and water in small quantities (SCHLEMMER et al., 2010). The causes of this effect on materials based on starch has not been clearly elucidated, but molecular mobility has a preponderant role in the mechanisms involved.

Table 4. Estimated regression coefficients and ANOVA ( $p \leq 0.05$ ) for  $T_{\text{fusion}}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) of pejibaye starch thermoplastic.

Factor	Regression coefficients	Standard Error	t - value	p - value
Mean	92.83750	0.381836	243.1346	0.000017
1Glycerol(L)	1.79556	0.036243	49.5417	0.000407
Glycerol(Q)	-0.04630	0.001021	-45.3423	0.000486
2Sorbitol(L)	1.54667	0.029659	52.1491	0.000368
Sorbitol(Q)	-0.03350	0.000766	-43.7462	0.000522
1L x 2L	-0.01222	0.001118	-10.9274	0.008271

ANOVA					
Source of variation	Quadratic sum	Degrees of freedom	Mean square	$F_{\text{calculated}}$	$F_{\text{tabulated}}$
Regression	408.2038	5	81.64077	667.96	9.01
Residue	0.3667	3	0.122222	-	-
Lack of fit	0.24	1	0.24	3.789	18.51
Pure error	0.1267	2	0.063333	-	-
Total	408.5705	8	51.07131	-	-

**$R^2 = 99.7\%$**

Both the tensile ( $F_{\text{max}}$ ) and thermal properties ( $T_{\text{deg}}$  and  $T_{\text{fusion}}$ ) were affected by the proportions used in the mixture of plasticizers, corroborating described in the literature for other thermoplastic starch-based (SHIMAZU et al., 2007; MALI et al. 2010; SCHLEMMER et al, 2010). From the ANOVA, it was found that the regression models generated by Doehlert design were significant at 95 % confidence for all three responses investigated. The lack of adjustment was not significant for any of the variables, confirming the significance of the model. Based on the significant and considering a 95% statistical confidence, the proposed mathematical models are given by the following equations:

$$Y_1 = 1,07(X_1) - 0,03(X_1^2) + 2,63(X_2) - 0,07(X_2^2) - 0,005(X_1).(X_2).....\text{Eq. 3}$$

$$Y_2 = 251,25 + 3,42(X_1) - 0,11(X_1^2) + 2,52(X_2) - 0,06(X_2^2) \quad \text{Eq. 4}$$

$$Y_3 = 92,83 + 1,80(X_1) - 0,05(X_1^2) + 1,55(X_2) - 0,03(X_2^2) - 0,01(X_1).(X_2) \quad \text{Eq. 5}$$

The graphics of contours to  $F_{\max}$ ,  $T_{\text{deg}}$  e  $T_{\text{fusion}}$  are illustrated in Figure 1. It can be observed that the excellent values encoded to  $F_{\max}$  were  $X_1 = 13,5$  g and  $X_2 = 16,5$  g; for  $T_{\text{deg}}$  is in  $X_1 = 13,1$  g and  $X_2 = 16,9$  g and for  $T_{\text{fusion}}$  is in  $X_1 = 12,1$  g and  $X_2 = 17,9$  g. Considering that all models were valid, the desirability for the variables studied was obtained, and the excellent values of 13.2 g of glycerol and 16.8 g of sorbitol.

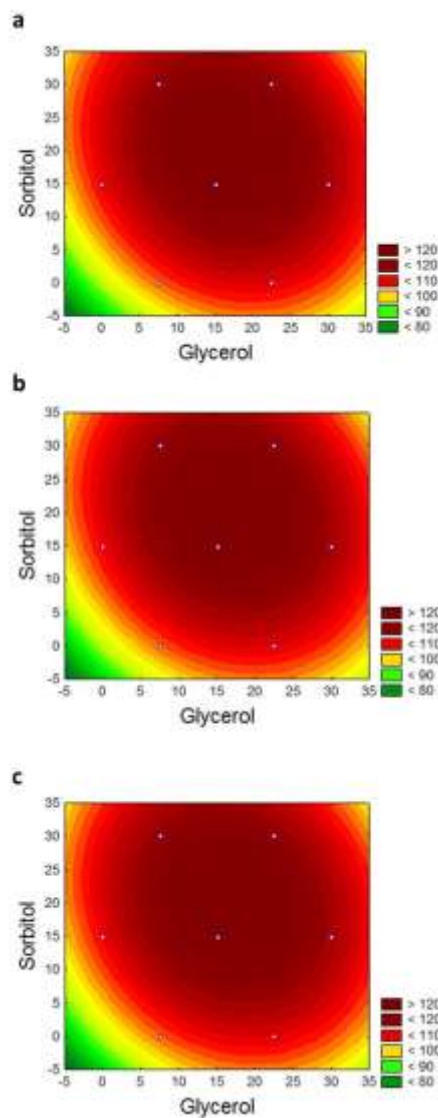


Figure 1. Contour graphs: a)  $F_{\max}$  (N); b)  $T_{\text{deg}}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) and c)  $T_{\text{fusion}}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ).

### Characterization of the thermoplastic



## Tensile Test

It can be observed in Table 5 that were obtained values of stress ( $\sigma$ ) of  $1.3 \pm 0.2$  MPa, strain ( $\epsilon$ ) of  $9.4 \pm 1.6$  % and Young's modulus ( $E$ ) of  $191 \pm 72.0$  MPa. For  $\sigma$ , similar value was found by Campos et al. (2011), in thermoplastic starch from maize (0.8 MPa). Gaudin et al. (1999), in thermoplastic starch from wheat, Mali et al. (2006), in thermoplastic starch from cassava and Corradinni et al. (2008), in thermoplastic starch from maize found higher values (4.5 MPa; 4.0 MPa and 3.5 MPa, respectively) and Mali et al. (2006), studying thermoplastic starch from maize and yam (17 MPa and 30 MPa, respectively).

Table 5. Mechanical properties of the thermoplastic pejibaye starch.

Properties	Results
Tensile strength ( $\sigma$ - MPa)	$1.3 \pm 0.2$
Strain ( $\epsilon$ - %)	$9.4 \pm 1.6$
Young's Modulus ( $E$ - MPa)	$191 \pm 72.0$

Thermoplastics plasticized with glycerol have lower  $\sigma$  due to the hygroscopic character which tends to provide additional water to the system (MALI et al., 2005). For Gaudin et al. (1999), plasticized thermoplastics with sorbitol in concentrations below of 27%, are usually rigid and brittle, however, the  $\sigma$  are superior. The increase in the concentration of sorbitol above this limit makes the plastic material, reducing the  $\sigma_{\text{máx}}$ . This behavior can be observed in the thermoplastic starch in the pejibaye.

In relation to strain  $\epsilon$ , the values found in this study were similar to those found by Tapia-Blácido al. (2013) in thermoplastics of *Amaranthus cruentus* dried at a temperature of 40 °C and 50 °C, being 8.9 and 10.6 %. However, were lower than that reported by Thunwall et al. (2008) for thermoplastic starch from modified potatoes, where the strain reached 27 %.

With respect to  $E$ , the value found was less than 800 MPa, suggesting that the material was not fully in vitreous state (OLLETT et al, 1991; CHANG et al., 2006). Similar behavior was also observed by Mali et al. (2006) in the thermoplastic starch from cassava, where  $E$  ranged between 9 and 737 MPa. However, Chang et al. (2006) also studied thermoplastic of cassava, found  $E$  equal to 2600 MPa. For these authors, the effect of plasticizers, especially the glycerol, in  $E$  is difficult to understand,

however, they believe that they suffer direct influence of moisture / water activity present in the material. In spite of not being totally common, a similar phenomenon has been described for thermoplastics of wheat starch with a small amount of sorbitol incorporated (GAUDIN, et al.; 1999).

### TG/DTG

It is observed from the curve of the TG (Figure 2) three thermal events. The first event occurred between the temperatures of 23 and - 290 °C, with loss of mass of 18.50 %. The initial event presented loss of mass gradually and constantly coming from the water outlet and the plasticizers (glycerol and sorbitol).

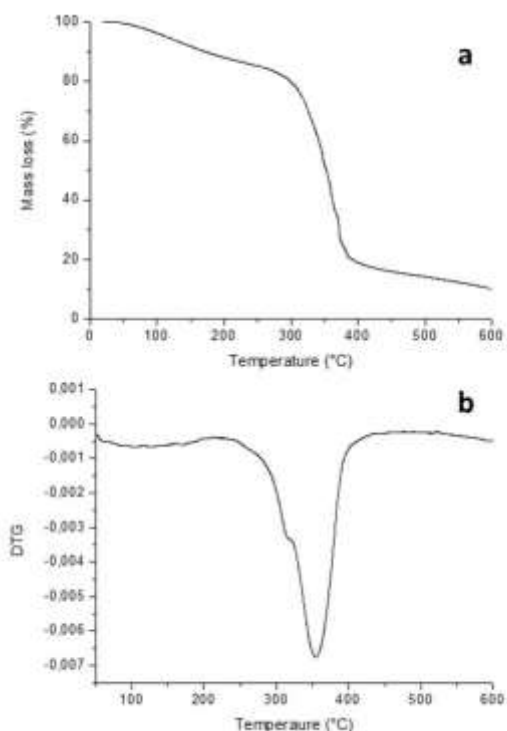


Figure 2. TG curves and DTG starch thermoplastic pejobaye fruit.

According to Campos et al. (2011), this loss is the loss of volatile compound, mostly water and plasticizers components. The second event occurred between the temperatures of 290 and - 388 °C, with loss of mass of 61.14 %. This event is considered as the main stage of decomposition of the material (thermoplastic starch) and presents intense weight loss. The third event was observed between the temperatures 388 and - 600°C, with loss of mass of 20.35 %. This event was related to the

degradation of waste (residual material). Curvelo et al. (2001), Thiré et al. (2006), Lai et al. (2006) and Yuliana et al. (2012) observed the same thermogravimetric profile in thermoplastics based on starch.

## DSC

It is observed in the curve of DSC (Figure 3) the presence of a very large peak of endothermic fusion, with a temperature interval of 55 to 245 °C, Tonset of 55 °C and  $T_{\text{fusion}}$  of 130 °C, with a change of enthalpy ( $\Delta H$ ) of 22.5 J. g<sup>-1</sup>. Similar to that observed by Róz et al. (2006), it was not possible to detect the vitreous transition temperature ( $T_g$ ) in the range of analysis established. In accordance with Mothé and Azevedo (2002) and Innocentini-Mei et al. (2003),  $T_{\text{fusion}}$  found is directly related to the water outlet and the glycerol, demonstrating the semi crystalline character of the thermoplastic starch processing of the of pejobaye.

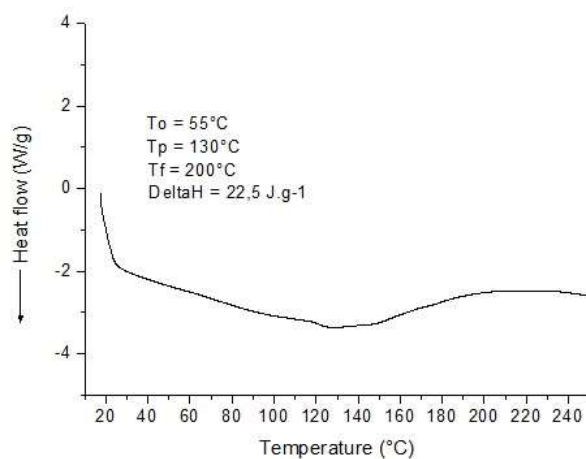


Figure 3. DSC curve of the thermoplastic pejobaye starch.

The evaluation of TG corroborates with this observation since the material presented a loss of mass in the same lane of temperature. The presence of an interval of extended temperature can be associated with the presence of plasticized sorbitol, which promoted the formation of more resistant links during the heating process. A similar thermal behavior was also observed by Schlemmer et al. (2010) in thermoplastic starch from cassava.

## DRX

The Figure 4 presents the X-rays diffract gram of the thermoplastic pejibaye starch. The pejibaye starch of the presents standard native crystalline with the corresponding diffraction angle of Bragg ( $2\theta$ )  $15^\circ$ ,  $17^\circ$  and  $23^\circ$ , which are characteristic of type A (VALENCIA et al., 2015). The result shows that the conditions applied in the preparation of the thermoplastic were sufficient for the rupture of the granular structure of the starch.

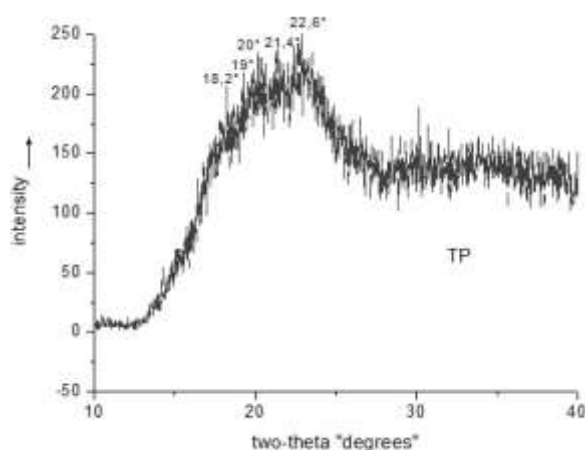


Figure 4. Diffractogram of X-ray thermoplastic pejibaye starch-based.

According to Brito and Tavares (2013), the starch has two typical components, amylose and amylopectin. In granular starch, the crystallinity is attributed to the amylopectin, since the amylose is found in the amorphous state. However, in the bioplastics, the amylose crystallizes itself rapidly into structures called of Type B and V. Crystal Structure Type B, and is associated with the crystallization of amylose due to its linear structure and the amylopectin during long periods of storage (HULLEMAN et al., 1998; CORRADINI et al., 2005). Crystalline structures of type V are formed only by amylose, directly after processing (VAN SOEST and ESSER, 1997). It can be observed in the bioplastics for the presence of a peak near to  $19^\circ$  ( $2\theta$ ). This peak is attributed to the crystallinity of the amylose uni-helical and denotes as Vh. Similar peak was observed by Marengo et al. (2013) and Brito et al. (2013) in bioplastics based on cassava and potatoes, respectively. There were not observed crystalline structures Type B. However, the literature reports that bioplastics based on starch are sensitive to storage conditions, and therefore, tend to suffer recrystallization,

consequently, formation of crystalline structure type B, due to the amylose and amylopectin (CORRADINI et al., 2005; MALI et al., 2010).

## SEM

The micrographs of fracture of the thermoplastic are observed in Figure 5. Under extension of 400x, it is observed a homogeneous surface, without separation of phases and cracks, as noticed by Jesen (2007), in analyzes of bioplastics on the basis of cassava starch and emulsifier.

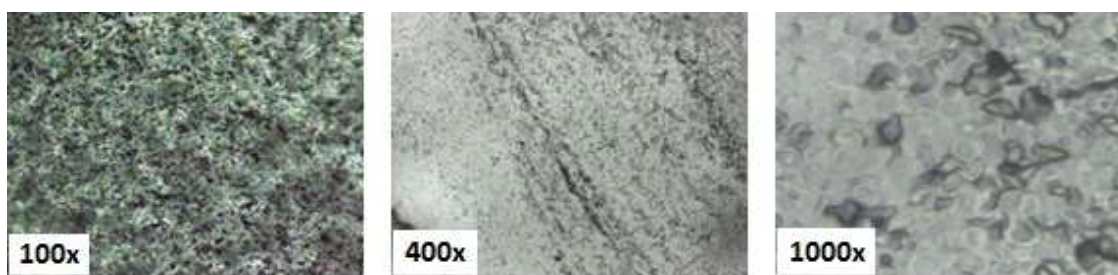


Figure 5. Bioplastic fracture micrographs of pejobaye starch-based, glycerol and sorbitol under increased 100x, 400x e 1.000x.

Under extension of 1.000x, it is possible to view the presence of granules not gelatinized and partially gelatinized (not broken completely), in addition to the presence of tiny pores in the material. These pores may have originated from the expulsion of air during processing, as reported by Rosa et al. (2001) in bioplastics based on maize and cassava. Meuser et al. (1989), observed the same characteristics in relation to total non-gelatinization of the starch granules of maize in bioplastics and concluded that this fact may be associated to the parameters of this process, such as: the temperature of gelatinization and the concentration of water which may have reduced the effect of shear. According to Biliaderis (1991) and Conde-Petit et al. (1998), it may also have occurred, the swelling of the granules and the leaching of amylose to the intergranular space, and consequently, the approximation of the chains of amylose well enough to join through hydrogen bonds, forming "ghosts" of granules that were not disintegrated during the process of gelatinization. Thus, through the analysis of the micrographs, it can be concluded that the conditions applied were not efficient to cause the rupture of the majority of starch granules, however, no compromise of other properties studied has occurred.

### Analysis of biodegradation

The weight loss percentage was analyzed in the period of the test of biodegradability in soil and the results are shown in Figure 6. As expected, it was observed that the weight loss during the biodegradation test increased as time passed. It was verified that the thermoplastic suffered degradation over the 18 weeks, with loss of linear mass with the course of the weeks of biodegradation test, being in agreement with the literature (MACHADO et al., 2014).

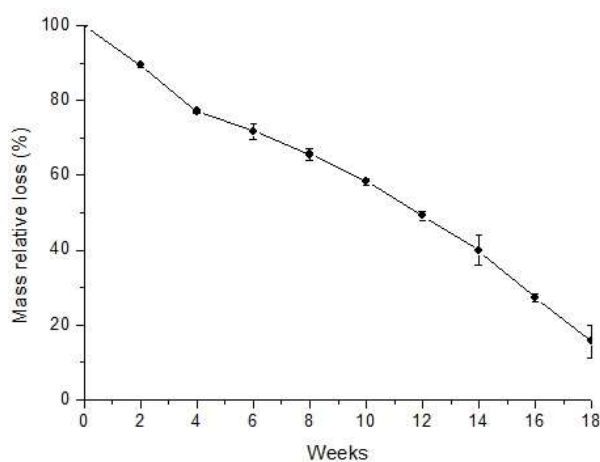


Figure 6. Weight loss values of the thermoplastic pejobaye starch throughout the biodegradability test.

The thermoplastic presented a loss of total mass of  $84.4 \% \pm 4.4 \%$ , with residual mass of  $15.6 \% \pm 1.2 \%$  after after 18 weeks. According to JAYASEKARA et al. (2005), the main change that a polymer degradable suffers is the decrease in molecular weight as smaller products are being formed. The starch can be degraded by fungi and/or bacteria due to the action of enzymes, resulting the formation of  $\text{CO}_2$ , water and sugar (FRANCHETTI and MARCONATO, 2006). According to LEITE et al. (2010), the starch degrades quickly, favoring the degradation of synthetic matrix to facilitate access to micro-organisms, or to other components of this mixture, which can be fully or partially biodegradable. In this study all components added to the polymeric matrix of starch are biodegradable, this is, the plasticizer glycerol and sorbitol.

## VI. 5 Conclusions

The application of the pejobaye thermoplastic production was efficient because the material obtained showed good tensile strength and thermal degradation, with properties similar to thermoplastics traditional starches such as cassava and corn. From the standpoint of processability, the results showed that, despite the presence of non-gelatinized starch granules completely, it can be produced by the extrusion process. With respect to biodegradation of the thermoplastic, the results were positive, as presented total mass loss of 84.4 % after 18 weeks. This property indicates the potential for very broad use of the produced thermoplastic and can be introduced in the starch industry for the preparation of biodegradable composites.

## VI. 6 Acknowledgements

The authors acknowledge the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for funding this research.

## VI. 7 References

- AMORIM, F. A.; COSTA, V. C.; GUEDES, W. N.; DE SÁ, I. P.; DOS SANTOS, M. C.; DA SILVA, E. G.; LIMA, D. D. C. Multivariate Optimization of Method of Slurry Sampling for Determination of Iron and Zinc in Starch Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Food Analytical Methods**, p. 1-7, 2015.
- AVÉROUS, L. Formulation and Development of Biodegradable and Bio-Based Multiphase Materials: Plasticized Starch-Based Materials. **Environmental Impact of Polymers**, p. 155-199, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 638 – **Standard test method for tensile properties of plastics**, Philadelphia: 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM G 160. **Standard practice for evaluating microbial susceptibility of nonmetallic materials by laboratory**, Soil Burial: 2009.

BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food. **Canadian journal of physiology and pharmacology**, v. 69, n. 1, p. 60-78, 1991.

BRITO, L. M.; TAVARES, M. I. B. Desenvolvimento de nanocompósitos à base de amido de batata. **Polímeros**, v. 23, n. 6, p. 771-7, 2013.

CAMPOS, A. D.; TEODORO, K. B.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 217-222, 2011.

CANDIOTI, L. V.; DE ZAN, M. M.; CAMARA, M. S.; GOICOECHEA, H. C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123-138, 2014.

CHANG, Y. P.; KARIM, A. A.; SEOW, C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties on tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v.20, p.1-8, 2006.

CONDE-PETIT, B.; NUSSLI, J.; HANDSCHIN, S.; ESCHER, F. Comparative characterization of aqueous starch dispersion by light microscopy, reometry and iodine binding behaviour. **Starch/Stärke**, v. 50, n. 5, p. 184-192, 1998.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.

COUTINHO, B. C.; MIRANDA, G. B.; SAMPAIO, G. R.; DE SOUZA, L. B. S.; SANTANA, W. J.; COUTINHO, H. D. M. A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável). **Holos**, v. 3, p. 76-81, 2007.

CURVELO, A. A. S.; DE CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 2, p. 183-188, 2001.



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, 2006.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; LE BOTLAN, D.; ILARI, J. L.; COLONNA, P. Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. **Journal of Cereal Science**, v. 29, n. 3, p. 273-284, 1999.

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

HULLEMAN, S. H. D.; JANSSEN, F. H. P.; FEIL, H. The role of water during plasticization of native starches. **Polymer**, v. 39, n. 10, p. 2043-2048, 1998.

INNOCENTINI-MEI, L. H.; BARTOLI, J. R.; BALTIERI, R. C. Mechanical and thermal properties of poly (3-hydroxybutyrate) blends with starch and starch derivatives. **Macromolecular Symposia**, v. 197, p. 77-88. 2003.

JAYASEKARA, R.; HARDING, I.; BOWATER, I.; LONERGAN, G. Biodegradability of a selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 3, p. 231-251, 2005.

LAI, S. M.; DON, T. M.; HUANG, Y. C. Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/poly (hydroxy butyrate) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 3, p. 2371-2379, 2006.

LEITE, M. C.; FURTADO, C. R.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, F. L.; CORREIA, T. R. Avaliação da Biodegradação de Compósitos de Poli ( $\epsilon$ -Caprolactona)/Fibra de Coco Verde. **Polímeros**, v. 20, n. 5, p. 339-344, 2010.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 3, p. 283-289, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food**

**Engineering**, v. 75, n. 4, p. 453-460, 2006.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. S1, 2013.

MELO NETO, B. A.; BARBOSA, A. A.; SANTOS LEITE, C. X.; ALMEIDA, P. F.; BONOMO, R. C. F.; PONTES, K. V. Chemical composition and functional properties of starch extracted from the pejobaye fruit (*Bactris gasipaes* Kunth.). **Acta Scientiarum. Technology**, v. 37, n.1, p. 105-110, 2015.

MEUSER, F.; WITTIG, J.; HUSTER, H. Effects of high pressure disintegration of steeped maize grits on the release of starch granules from the protein matrix. **Starch-Stärke**, v. 41, n. 6, p. 225-232, 1989.

MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F. Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 353-360, 2011.

MOŚCICKI, L.; MITRUS, M.; WÓJTOWICZ, A.; ONISZCZUK, T.; REJAK, A.; JANSSEN, L. Application of extrusion-cooking for processing of thermoplastic starch (TPS). **Food Research International**, v. 47, n. 2, p. 291-299, 2012.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. Análise térmica de materiais. **São Paulo: Editora**, p. 113-115, 2002.

OLLETT, A.-L.; PARKER, R.; SMITH, A. C. Deformation and fracture behaviour of wheat starch plasticized with glucose and water. **Journal of materials science**, v. 26, n. 5, p. 1351-1356, 1991.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 620-628, 2008.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n.

2, p. 82-88, 2001.

RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; GANDINI, A.; CURVELO, A. A. S. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 3, p. 417-424, 2006.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros**, v. 20, p. 6-13, 2010.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.

TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; DO AMARAL SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Effect of drying conditions and plasticizer type on some physical and mechanical properties of amaranth flour films. **LWT-Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 392-400, 2013.

THIRÉ, R. M.; RIBEIRO, T. A.; ANDRADE, C. T. Effect of starch addition on compression-molded poly (3-hydroxybutyrate)/starch blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 6, p. 4338-4347, 2006.

THUNWALL, M.; KUTHANOVA, V.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic starch. **Carbohydrate polymers**, v. 71, n. 4, p. 583-590, 2008.

VALENCIA, G. A.; MORAES, I. C. F.; LOURENÇO, R. V.; BITTANTE, A. M. Q. B.; SOBRAL, P. J. D. A. Physicochemical, morphological, and functional properties of flour and starch from peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth.) fruit. **Starch-Stärke**, v. 67, n. 1-2, p. 163-173, 2015.

VAN SOEST, J. J. G.; ESSERS, P. Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastic sheets. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 34, n. 9, p. 1665-1689, 1997.

YULIANA, M.; HUYNH, L. H.; HO, Q. P.; TRUONG, C. T.; JU, Y. H. Defatted cashew nut shell starch as renewable polymeric material: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2576-2581, 2012.

ZHANG, Y.; REMPEL, C.; LIU, Q. Thermoplastic starch processing and characteristics—a review. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 54, n. 10, p. 1353-1370, 2014.

753, 2009.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

Com base nos resultados obtidos e apresentados neste trabalho de tese pode-se estabelecer as seguintes considerações:

- A metodologia de planejamento de experimentos utilizado foi eficaz para o aumento do rendimento de extração do amido do fruto da pupunheira, com manutenção da qualidade final do produto. O planejamento indicou que o  $\text{NaHSO}_3$ , considerado um agente de clarificação do amido, na verdade reduziu o rendimento na presença de  $\text{NaOH}$ . O planejamento também mostrou que o tempo de decantação (TD) e o  $\text{NaOH}$  são fatores predominantes no aumento do rendimento da extração. O máximo rendimento obtido foi de 23,90% em 0,1325 M de  $\text{NaOH}$  / 120 min;
- A composição química do amido do fruto da pupunheira mostrou que o mesmo possui quantidades de amilopectina superiores ao de amilose (relação de 4:1), indicando maior resitência à retrogradação em baixas temperaturas de armazenamento. O amido avaliado apresentou também baixas concentrações de lipídeos, proteínas e cinzas, significando que a metodologia de extração aplicada resultou em alto grau de pureza do grânulo. No tocante às propriedades funcionais, o amido apresentou baixa solubilidade em água, baixa resistência à elevação da temperatura e uma ampla faixa de temperatura de gelatinização, características estas compatíveis com diversas aplicações industriais;
- Com relação às propriedades termo-morfológicas, o grânulo de amido do fruto da pupunheira apresentou morfologia predominantemente esférica, com partículas regulares, superfícies lisas e poucas fissuras, o que explica as transições térmicas encontradas. Verificou-se também bandas espectrais atribuídas às ligações entre os átomos das moléculas de amilopectina, amilose e água, compatíveis com amidos nativos tradicionais, além de cristalinidade padrão tipo C, que são mais resistentes ao ataque enzimático, sugerindo grânulos mais homogêneos no que diz respeito à distribuição de forças internas, além de maior resistência e menos susceptibilidade à ruptura com aquecimento prolongado. Estas propriedades corroboram com a potencial aplicação do amido do fruto da pupunheira em embalagens biodegradáveis;
- No tocante à aplicação do amido do fruto da pupunheira em termoplástico biodegradável, o planejamento Doehlert permitiu otimizar as concentrações de glicerol

e sorbitol de forma a maximizar a função de desejabilidade indicar as três respostas simultaneamente. O termoplástico biodegradável obtido apresentou alta resistência à tração e à degradação térmica, sendo similar a termoplásticos de amidos tradicionais, como mandioca e milho. Do ponto de vista da processabilidade, os resultados mostraram que, apesar da presença de grânulos de amido não gelatinizados completamente, o mesmo pode ser produzido por processo de extrusão;

- A análise de biodegradação do termoplástico biodegradável mostrou que após 18 semanas o mesmo apresentou uma perda de massa total de 84,4 %, similar a de outros termoplásticos de amido convencionais, como mandioca, milho e batata. Esta propriedade indica o potencial de aplicação bastante amplo, podendo ser aproveitado na indústria para a produção de materiais onde o caráter biodegradável seja desejável;

- Como sugestões para novos trabalhos, pode-se realizar o estudo da incorporação de nanomateriais, fibras naturais ou sílica, e/ou outros polímeros naturais (PLA, PHB, PHBV, quitosana, glúten de trigo e isolado protéico de soja, etc.), bem como outros plastificantes e aditivos a fim de melhorar suas propriedades; produção de termoplásticos a partir do amido modificado do fruto da pupunheira, avaliando o efeito das modificações em suas propriedades químicas, funcionais e estrutural e estudar a viabilidade de aplicação do amido e do termoplástico em sistemas de liberação controlada de fármacos e agrotóxico.