



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS**  
**UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**  
**MESTRADO EM CIÊNCIAS MOLECULARES**

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DO FRUTO-DO-  
LOBO (*Solanum lycocarpum* St. Hil) E ELABORAÇÃO DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS**

**Adriana Pereira dos Santos**  
**Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri (orientador)**

**ANÁPOLIS, GO - BRASIL**  
**MARÇO 2009**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS  
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
MESTRADO EM CIÊNCIAS MOLECULARES

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DO FRUTO-DO-LOBO  
(*Solanum lycocarpum* St. Hil.) E ELABORAÇÃO DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS

Adriana Pereira dos Santos  
Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri (orientador)

Dissertação apresentada ao corpo docente  
do programa de mestrado em Ciências  
Moleculares da Universidade Estadual de  
Goiás. Área de concentração: Físico-  
Química Molecular.

ANÁPOLIS, GO - BRASIL  
MARÇO 2009

Catálogo na Fonte  
Biblioteca UnUCET – UEG  
Jerusa da Silva Alves Guimarães – CRB 1/1938

542.8 S237e	Santos, Adriana Pereira dos Extração e caracterização do amido do fruto-do-lobo ( <i>Solanum lycocarpum</i> St. Hil.) e elaboração de filmes biodegradáveis./ Adriana Pereira dos Santos – Anápolis: Universidade Estadual de Goiás, Curso de Mestrado em Ciências moleculares, 2009. 93. il. ; 31 cm. – (Monografia / Universidade Estadual de Goiás, Mestrado em Ciências Moleculares) I. Santos, Adriana Pereira dos II. Polímeros naturais, amido, filmes biodegradáveis III. Dissertação.
----------------	---

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DO FRUTO-DO-LOBO  
(*Solanum lycocarpum* St. Hil.) E ELABORAÇÃO DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS

**ADRIANA PEREIRA DOS SANTOS**

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Mestrado em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada por:

---

Prof.Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri  
(Orientador)

---

Prof. Dr. Olacir Alves Araújo  
(UnUCET/UEG - Membro)

---

Prof. Dr. José Luis Ramírez Ascheri  
(Embrapa Agroindústria de Alimentos-RJ - Membro)

ANÁPOLIS, GO - BRASIL  
MARÇO 2009

“Há homens que lutam um dia e são bons.  
Há outros que lutam um ano e são melhores.  
Há os que lutam muitos anos e são muito bons.  
Porém há os que lutam toda vida. Esses sim são  
os imprescindíveis.”

Bertolt Brecht

A Leila Pereira dos Santos

Que dedicou sua vida a minha, sendo eternamente grata;

A Claudio Adão Fernandes

Por sua atenção, paciência, compreensão, alvo de todo o meu amor e  
dedicação.

A Diego Palmiro Ramirez Ascheri

Que esteve comigo durante o desenvolvimento deste trabalho me incentivando,  
dando força, dividindo os momentos de alegria e sacrifício.

Dedico.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar oportunidade e força para lutar pelos meus ideais.

Ao meu orientador, professor Dr. Diego, pelo apoio, incentivo e carinho com que me recebeu e orientou na realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo suporte financeiro necessário ao desenvolvimento da pesquisa.

À Universidade Estadual de Goiás e ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares, aos professores do programa, pela oportunidade concedida.

À EMBRAPA Agroindústria de Alimentos do Rio de Janeiro, na pessoa dos pesquisadores Dr. José Luis Ramirez Ascheri e Dr. Carlos Wanderlei Piller de Carvalho.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás na pessoa dos técnicos Juvan e Fábio pelo apoio nas análises realizadas.

Ao meu esposo e familiares pelo incentivo nos momentos de dificuldades.

Aos amigos, professores, enfim as pessoas que foram motivos de grande felicidade e que compartilharam da magia do companheirismo, nas quais sempre me recordarei com carinho.

## *CURRICULUM VITAE*

Nome: Adriana Pereira dos Santos

Nome em citações: SANTOS, A.P.

### **Formação Acadêmica**

**2003-2006** – Graduação em Licenciatura Plena em Química.  
Universidade Estadual de Goiás

**2007-2008** – Formação tecnológica - Didática das Ciências Naturais e Didática para quem Ensina.  
Centro Tecnológico de Brasília.

### **Formação Complementar**

**2003** - Curso Seguranças e Técnicas no Manuseio de Produtos Químicos, Utensílios, Vidrarias e Aparelhos de Laboratório, UEG, Brasil.

**2004** - Fitoquímica, UEG, Brasil.

**2003** - Curso de Polímeros, UEG, Brasil.

**2006** - Análise Estrutural em Moléculas, UEG, Brasil.

**2006** - Flavorização, UEG, Brasil.

### **Atuação profissional**

#### **Universidade Estadual de Goiás**

**2004** – Monitora – Química Fundamental I

**2005** – Monitora – Matemática Aplicada a Química I

**2005** – Monitora – Física I

**2006** – Monitora – Físico Química I

**2006 – 2007** – Participação em Projeto

\*.Elaboração de Farinha de Bagaço de Cevada e sua Incorporação em Biscoitos.

\*Farinha de Bagaço de Jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba Berg*) e sua incorporação em biscoitos

#### **Colégio Américo Borges de Carvalho**

**2006 – 2009** – Professora – Disciplina – Química.

**Colégio São Francisco de Assis**

**2007 – 2009** – Professora – Disciplina: Química

**Instituto Galileu de Ensino**

**2008 – 2009** – Professora – Disciplina: Química

**Artigo publicado**

1 – SANTOS, Adriana Pereira dos ; ASCHERI, José Luis Ramírez ; ASCHERI, D. P. R. . Harina de bagazo de cebada y su incorporación en bizcochos. Alimentaria (Madrid), v. 393, p. 95-101, 2008.

**Resumos expandidos publicados em anais de congressos**

1 – SANTOS, A.P.; DIEGO P. R. ASCHERI; JOSÉ L. R. ASCHERI. Farinha de Bagaço de Cevada e sua incorporação em biscoitos. In: XXXVI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 2007 - Bonito - MS

**Participação em eventos**

1 – XXVII – Congresso Brasileiro de Química. XXVII - Congresso Brasileiro de Química. 2004 (Participações em eventos/Congresso).

2 – I Semana de Química da Universidade Estadual de Goiás. 2006. (Participações em eventos/Seminário).

3 – XLIV - Congresso Brasileiro de Química. XLVI - Congresso Brasileiro de Química. 2006. (Participações em eventos/Congresso).

# EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DO FRUTO-DO-LOBO (*Solanum lycocarpum* St. Hil.) E ELABORAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

## RESUMO

Uma vez que as embalagens produzidas com plástico sintético se tornaram um problema ambiental por serem não-biodegradáveis, a utilização de polímeros naturais na produção de materiais biodegradáveis tem sido uma alternativa. Os filmes biodegradáveis podem ser produzidos principalmente de polissacarídeos, em particular o amido. Os objetivos deste trabalho foram extrair o amido presente na polpa do fruto de *Solanum lycocarpum* St. Hil., caracterizá-lo e empregá-lo na elaboração de filmes biodegradáveis. As características físico-químicas do amido e dos filmes produzidos foram avaliadas quanto as suas propriedades físico-químicas. Os filmes foram elaborados de acordo com a técnica de espalhamento (*casting*), usando 2% de amido e glicerol (5, 10, 15 e 20% v/v, baseado na concentração de amido). Os filmes foram também caracterizados quanto à espessura, testes mecânicos (tração e compressão) e propriedades óticas. O amido apresentou elevado grau de pureza (99,39%) indicado pelo reduzido teor de outros constituintes. Os grânulos de amido apresentam-se de forma esférica, com formação cristalina do tipo B. A temperatura de gelatinização ocorre entre 67,20 e 69,50 °C. Possui estabilidade a quente (90 °C) e alta tendência à retrogradação (923,5 cP). A espessura dos filmes variou de 0,047 a 0,072 mm, em relação ao aumento da concentração de glicerol. O teor de água, a solubilidade e a deformação na ruptura também aumentaram com o incremento da concentração de glicerol, enquanto diminuíram a força na ruptura e módulo de elasticidade. Em relação à cristalinidade, os filmes apresentaram-se na sua maioria estrutura amorfa, com pequena formação cristalina pela presença de um pico a 21,35° (2 theta).

---

Palavras-chave: *solanum lycocarpum* St. Hil, polímeros naturais, propriedades físico-químicas e funcionais, soluções filmogênicas.

## EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF FRUIT-OF-WOLF (*Solanum lycocarpum* St. Hil.) STARCH AND ELABORATION OF BIODEGRADABLE FILMS

### ABSTRACT

Non biodegradable packing plastics have become an environmental problem and a new way of solving this problem is the use natural polymers in a production of biodegradable materials. Biodegradable films can be mainly produced from polysaccharides, particularly starch. The objectives of this work were to extract and characterize starch from *Solanum lycocarpum* and use it as a starchy source for biodegradable films. The characteristics of starch and films were evaluated according to their physicochemical properties. The films were elaborated according to the *casting* technique using 2% of starch and glycerol (5, 10, 15 and 20% v/v, based on starch concentration). Film samples were analyzed concerning its thickness, mechanical tests (traction and compression) and optical properties. Pure starch content is 99,39%. Concerning its morphology, starch granules presented spherical shape with angled edges and average of 12 a 15 $\mu$ m size showing crystalline type B. Gelatinization temperature ranged from 67,20 to 69,50°C and high thermal stability and considerable tendency of retrogradation. Film samples presented thickness varying from 0,047 a 0,072 mm according to glycerol concentration. The physical properties of films was influenced by glycerol content. In relation to starch crystallinity, films showed a typical amorphous structure, however it was observed a small crystal structure at 21,35° (2 theta).

---

Key words: natural polymers, fruit-of-wolf, starch, biodegradable films.

## SUMÁRIO

	Página
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	xiv
<b>LISTA DE TABELAS</b>	xvii
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b>	xviii
<b>RESUMO</b>	lx
<b>ABSTRACT</b>	X
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b>	3
2.1 Fruto-de-lobo	3
2.1.1 Ocorrência	5
2.1.2 Aproveitamento alimentar	5
2.1.3 Uso medicinal	6
2.2 Amido	7
2.2.1 Composição	8
2.2.1.1 Amilose	8
2.2.1.2 Amilopectina	9
2.2.1.3 Constituintes menores	11
2.2.2 Estrutura do grânulo	13
2.2.2.1 Forma e tamanho	13
2.2.2.2 Estrutura granular	14
2.2.3 Padrão de cristalinidade	17
2.2.4 Propriedades tecnológicas	22
2.2.4.1 Poder de inchamento (PI) e Índice de solubilidade (IS)	22
2.2.4.2 Gelatinização	23

2.2.4.3 Retrogradação	25
2.2.4.4 Propriedades da pasta	27
2.2.4.5 Claridade da pasta	31
2.3 Filme biodegradável a base de amido	32
2.3.1 O uso de plastificantes no processamento dos filmes	33
2.3.2 Aplicação dos filmes	37
2.3.3 Propriedades dos filmes	40
2.3.3.1 Solubilidade em água	40
2.3.3.2 Propriedades mecânicas	41
2.3.3.3 Difração de raios-x	43
2.3.3.4 Microscopia	44
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>45</b>
3.1 Matéria-prima	45
3.2 Métodos	46
3.2.1 Amido	46
3.2.1.1 Composição Química	46
3.2.1.2 Análise de imagem	47
3.2.1.3 Propriedades da pasta	47
3.2.1.4 Propriedades térmicas	48
3.2.1.5 Poder de inchamento (PI) e Índice de solubilidade (IS)	48
3.2.1.6 Caracterização do gel	48
3.2.1.7 Difração de raios-x	49
3.2.2 Biofilmes	49
3.2.2.1 Elaboração	49
3.2.2.2 Análise de imagem	50
3.2.2.3 Teor de água	50
3.2.2.4 Solubilidade em água	51
3.2.2.5 Propriedades mecânicas	51
3.2.2.5.1 Espessura dos filmes	52

3.2.2.5.2 Difração de raios-x	52
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>53</b>
4.1 Amido	53
4.1.1 Caracterização	53
4.1.2 Análise de imagem e tamanho dos grânulos	54
4.1.3 Propriedades de pasta	55
4.1.4 Análise das propriedades térmicas	56
4.1.5 Poder de inchamento (PI) e índice de solubilidade (IS)	59
4.1.6 Caracterização do gel de amido	61
4.1.6.1 Turbidez (claridade da pasta)	61
4.1.6.2 Sinerese (ciclo de congelamento e descongelamento)	63
4.1.7 Difração de raios-x	65
4.2 Biofilmes	67
4.2.1 Caracterização física	67
4.2.1.1 Análise de imagem	68
4.2.1.2 Teor de água	69
4.2.1.3 Solubilidade em água	70
4.2.1.4 Espessura	72
4.2.1.5 Teste de perfuração	73
4.2.1.6 Deformação na ruptura	74
4.2.1.7 Módulo de elasticidade	75
4.2.1.8 Difração de raios-x	76
<b>5 CONCLUSÃO</b>	<b>78</b>
<b>6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>79</b>
<b>APÊNDICE</b>	<b>91</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figuras	Página
1 fruto-do-lobo ( <i>solanum lycocarpum</i> St. Hil) (a) planta (b) fruto (c) flores	4
2 Equação da polimerização da glicose resultante da fotossíntese	7
3 Estrutura do amido	8
4 Estrutura da amilose	9
5 Estrutura da amilopectina	10
6 Estrutura ramificada da amilopectina	11
7 Representação esquemática do grânulo de amido de a) trigo, b) batata, c) milho e d) mandioca.	14
8 Representação esquemática do grânulo de amido	15
9 Modelo de um cristal de amido demonstrando os arranjo entre a amilose, a amilopectina e os ácidos graxos. a) hélice amilopectina; b) amilose livre; c) lipídeo livre; d) amilose em hélice; e) hélice híbrida de amilose/amilopectina.	16
10 Diferentes níveis de organização dos grânulos de amido: a) esquema do granulo de amido inteiro; b) camadas semi-cristalinas constituídas do empilhamento de lamelas amorfas e cristalinas; c) correspondência entre o modelo bioquímico das lamelas cristalinas e amorfas.	17
11 Esquema mostrando a forma com que as radiações incidem sobre as moléculas e são refletidas pelos cristais	18
12 Representação dos padrões de cristalinidade dos grânulos de amido	19
13 Empacotamento cristalino das hélices duplas no tipo A e no tipo B e projeção da estrutura no plano	20
14 Influência do tratamento hidrotérmico com excesso de água sobre o estado de amido	24

15 Curva de empastamento típica de RVA apresentando os parâmetros comumente medidos e viscosidade em unidade de RVU	29
16 Estrutura de alguns dos principais plastificantes usados em filmes poliméricos	34
17 Molécula de glicerol	35
18 Curva característica da relação tensão x deformação em testes de tração	41
19 Microfotografias do amido de <i>Solanum lycocarpum</i> a) varredura b) microscópio óptico	54
20 Viscosidade X Tempo X Temperatura obtido a partir das propriedades do amido de fruto-do-lobo	55
21 Viscosidade X Tempo X Temperatura obtido a partir das propriedades de pasta do amido do fruto-do-lobo	56
22 Termograma obtido em DSC para o amido de fruto-do-lobo	58
23 Poder de inchamento e índice de solubilidade do amido do fruto-do-lobo	60
24 Absorvância a 640nm para o gel de amido do fruto-do-lobo armazenado a 4°C durante 4 dias.	62
25 Perda de água do gel de amido do fruto-de-lobo, armazenado a 4°C após 5 ciclos de congelamento e descongelamento.	64
26 Difratoograma de raios-x de <i>Solanum lycocarpum</i>	66
27 Microfotografia do biofilme de amido do fruto-de-lobo, as setas indicam os fantasmas.	69
28 Microfotografia de microscopia eletrônica de varredura (SEM). a) superfície (200x); b) seção transversal (500x)	69
29 Teor de água dos biofilmes de amido do fruto-de-lobo, em diferentes concentrações de plastificantes.	70
30 Solubilidade dos filmes de amido do fruto-de-lobo, em diferentes concentrações de plastificantes.	71
31 Espessura dos filmes biodegradáveis	72

32 Efeito da força na ruptura com o aumento na concentração de glicerol	74
33 Deformação na ruptura versus espessura média	75
34 Módulo de elasticidade dos filmes biodegradáveis elaborados com 5, 10, 15 e 20% de glicerol	76
35 Difração de Raio-X para o ângulo $2\theta$ , dos diferentes filmes biodegradáveis de <i>Solanum lycocarpum</i> elaborados com diferentes concentrações de plastificantes a) 5%, b) 10%, c) 15% e d) 20%	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
1 Comparação dos nutrientes do fruto-do-lobo maduro com alguns frutos maduros	6
2 Campos de aplicações dos PADs em ambientes naturais	38
3 Campos de aplicações dos PADs em situações, onde recuperação e reutilização são difíceis e onde a compostagem de lixo orgânico é efetiva	39
4 Campos de aplicações dos PADs em setores específicos	39
5 Composição centesimal do amido do fruto-do-lobo	53
6 Propriedades de gelificação de amido de fruto-do-lobo e de outras fontes botânicas	57
7 Principais picos de intensidade de difração de raios-x do amido de <i>Solanum lycocarpum</i> e <i>Arracacia Xanthorrhiza</i>	67

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Símbolo

RVA – analisador rápido de viscosidade

Å – angstrom

$\alpha$  – alfa

b.s. – base seca

b.u. – base úmida

DSC – calorimetria diferencial de varredura

cP – centipoise

cm – centímetro

°C – graus Celsius

DP – grau de polimerização

g – gramas

g/cm<sup>3</sup> – gramas por centímetro cúbico

g/mol – gramas por mol

I.S. – índice de solubilidade

mm – milímetro

mg – miligrama

< – menor

> – maior

$\mu\text{m}$  – micrômetro

m – metro

mesh – tamanho da abertura da malha

mL – mililitro

mg/L – miligrama por litro

min – minuto

mA – miliampere

$\theta$  – metade do ângulo de Bragg

nm – nanômetro

N – Newtons

PADs – plásticos ambientalmente biodegradáveis

P.I. – poder de inchamento

% - porcentagem

kg – quilograma

kA – quiloampere

kV – quilovolt

kW – quiloWatts

rpm – rotações por minuto

## 1 INTRODUÇÃO

Os artefatos plásticos convencionais produzidos a partir de polímeros sintéticos são inertes ao ataque imediato de microorganismos. Embora esta propriedade faça com que esses materiais apresentem um tempo longo de vida útil, por outro lado, ocasionam sérios problemas ambientais após o seu descarte, devido ao grande tempo necessário para a sua degradação (SOUZA e ANDRADE, 2000).

Reconhecendo a necessidade de se reduzir à quantidade de material descartado, o interesse na utilização de produtos que tenham origem vegetal e a produção de materiais com caráter biodegradável tem se intensificado, principalmente a elaboração de embalagens biodegradáveis no sentido de diminuir o acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente dos qual a maior parte vai para lixões a céu aberto (RÓZ, 2003).

Dentre os materiais pesquisados, os biopolímeros naturais, como os polissacarídeos (amido e seus derivados, pectina, celulose e seus derivados, alginato, carragenana) se apresentam mais promissores, em razão de serem abundantes, renováveis, econômicos, e capazes de formar uma matriz contínua (GONTARD e GUILBERT, 1996). Esses biopolímeros, além de biodegradáveis, proporcionam embalagens comestíveis, quando não são sujeitos à modificações químicas e quando adicionados somente aditivos de grau alimentício. As características estruturais e a composição química do biopolímero utilizado na elaboração dos biofilmes são muito importantes.

Os filmes biodegradáveis podem ser de dois tipos: coberturas, quando são aplicadas diretamente nas superfícies dos alimentos, e filmes, que possuem a capacidade de formar estruturas próprias independentes. Coberturas e filmes comestíveis podem ser definidos como uma fina camada contínua formada ou depositada no alimento preparada a partir de materiais biológicos que agem como barreira a elementos externos (fatores como umidade, óleo e gases) e, conseqüentemente, protegem o alimento, aumentando a sua vida de prateleira. Algumas possíveis propriedades

funcionais dos filmes biodegradáveis são: reduzir a migração de umidade, de gases (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), de óleo ou gordura e de soluto; oferecer uma integridade estrutural adicional aos alimentos; reter compostos aromáticos e poder carregar aditivos alimentícios. A grande vantagem dos filmes biodegradáveis e coberturas comestíveis é que estes podem ser consumidos junto com o alimento, além de serem produzidos a partir de componentes biodegradáveis, e também por atuarem como suporte de nutrientes e/ou aditivos que melhoram as características nutricionais e sensoriais do alimento.

O desenvolvimento de tecnologias que revertam polímeros naturais em matéria-prima para a produção de materiais biodegradáveis de interesse industrial, é imprescindível para disponibilizar e valorizar novos produtos ou materiais, porque, como conseqüências promovem o aumento da eficiência da indústria, ampliam o mercado, melhoram a estabilidade econômica e fornecem incentivos para novos plantios, estimulando economias regionais, geralmente dependentes de produtos nativos.

O amido é um dos polímeros naturais com maior potencial de aplicação no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis, por ser renovável e obtido a partir de diversas fontes a baixo custo (OLIVEIRA, 2007).

O *Solanum lycocarpum* conhecido vulgarmente como lobeira ou fruto-do-lobo, é rico em amido e apresenta uma ampla utilização, principalmente farmacológica e fonte alternativa de alimento, no entanto, apesar do alto teor de amido na polpa, praticamente não se tem na literatura estudos sobre a utilização desse amido natural na elaboração de filmes biodegradáveis, tornando-se necessárias pesquisas sobre sua extração e caracterização química para a elaboração dos filmes.

Diante do exposto, o presente trabalho teve por objetivo estudar a extração, a caracterização físico-química do amido do fruto-do-lobo e a elaboração e caracterização dos filmes biodegradáveis de amido desta espécie vegetal.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Fruto-de-lobo

A espécie vegetal *Solanum lycocarpum* Saint Hilaire, da família Solanaceae, popularmente conhecida como fruto-do-lobo, lobeira, fruta-de-lobo, etc., cresce e se desenvolve em condições ambientais desfavoráveis, tais como terras ácidas e pobres em nutrientes. É capaz de suportar um clima árido e períodos de seca prolongados, resistindo ainda a ciclos anuais de queimadas feitas pelo homem (CAMPOS, 1994). De acordo com OLIVEIRA-FILHO e OLIVEIRA (1988), é uma espécie invasora em áreas devastadas pelo homem e em pastagens. Dentre os dispersores de suas sementes encontram-se o lobo-guará (*Chrysocyon brachyurus* Illiger), espécie de hábitos cursoriais (LOMBARDI e MOTTA-JUNIOR, 1993), e formigas do gênero *Atta*. Sua ampla distribuição em áreas alteradas e a dispersão das sementes por agentes comuns a ambientes abertos sugerem que a lobeira é espécie importante no processo de recolonização natural de clareiras e áreas perturbadas (OLIVEIRA, FERREIRA e BORGHETTI, 2004). As plantas podem apresentar de 40 a 100 frutos, cuja massa por fruto pode variar de 400 a 900 g, com época de colheita de julho a janeiro (SILVA *et al.*, 1994).

É uma planta com porte arbustivo, muito ramosa e revestida de densos pelos estrelados, ramos cilíndricos, lenhosos, fistulosos, um pouco tortuosos. Apresenta características medicinais. (CORRÊA, 1984) Seu fruto é uma baga globosa verde, amarelada quando madura é revestida de pilosidade. (CORRÊA, 1952; FERRI, 1969; GOMES, 1975). A vida do fruto, de modo geral, apresenta três fases distintas: desenvolvimento, maturação e senescência. A maturação envolve muitas mudanças metabólicas na síntese de degradação de inúmeros compostos (CORRÊA *et al.*, 2000).

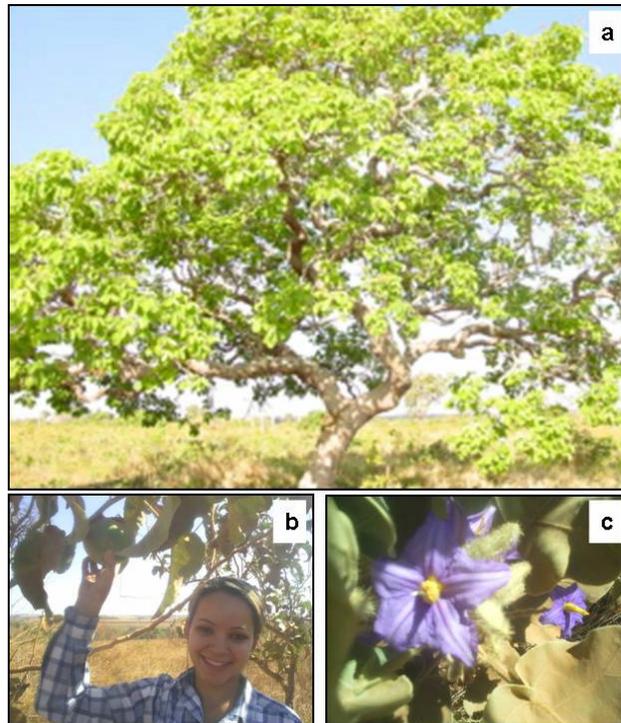


FIGURA 1 – fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil.). (a) Planta (b) Fruto (c) Flores. (CAMPOS, 1994)

As principais transformações químicas que ocorrem nos frutos durante o amadurecimento estão relacionadas aos teores de carboidratos, ácidos orgânicos, fenólicos e pectina (CHITARRA e CHITARRA, 1990; AWAD, 1993). Os carboidratos mudam tanto em qualidade quanto em quantidade durante o amadurecimento do fruto. O fruto da lobeira tem uma quantidade significativa de amido e segundo KONISHI *et al.* (1991), a degradação do amido é uma das características marcantes durante o processo de amadurecimento, produzindo açúcares redutores e /ou não redutores. Estes açúcares solúveis que contribuem para o sabor adocicado dos frutos maduros (AWAD, 1993). CORRÊA *et al.* (2000), estudando o amadurecimento do fruto-de-lobo, encontraram 9,98% de amido no fruto verde e 3,92% no final do amadurecimento.

### 2.1.1 Ocorrência

A espécie vegetal *Solanum lycocarpum* é encontrada em vários estados brasileiros inclusive, Goiás e preferencialmente em áreas onde não existe cobertura vegetal, como estradas e terrenos baldios (LORENZI, 1999). O fruto dessa espécie perene pode ser encontrado o ano inteiro e a planta cresce e desenvolve até em condições ambientais desfavoráveis (CAMPOS, 1994).

Ela possui alta capacidade de ocupar áreas descobertas e muitas vezes servem como poleiros para aves, o que incrementa a chegada de sementes e otimiza o processo de colonização (SANTOS e COELHO, 2002).

O fruto-do-lobo possui um período de florada que compreende o ano inteiro, todavia, ocorre com maior intensidade nos meses chuvosos e a época de colheita dos frutos vai de julho a janeiro (OLIVEIRA FILHO e OLIVEIRA, 1988; SILVA *et al.*, 1994). De acordo com SANTOS e COELHO (2002), uma espécie como o fruto-do-lobo de ampla distribuição geográfica pode ter populações geneticamente distintas, o que foi observado analisando-se essa espécie em diferentes biomas.

### 2.1.2 Aproveitamento alimentar

O fruto-do-lobo é uma espécie comestível e aromática, utilizada na preparação de geléias e doces e pode também ser misturada aos pêssegos para se fazer a pessegada ou aos marmelos, para a marmelada (CORRÊA, 1984; HOEHNE, 1946).

De acordo com estudo feito por OLIVEIRA-JÚNIOR (2002), os teores de vitamina C, sólidos solúveis totais, sacarose, fósforo e ferro do fruto-de-lobo, quando comparados com a banana, abacaxi, laranja e manga, mostraram-se equivalentes ou superiores a eles (Tabela 1), indicando que o fruto da lobeira pode ser usado como alimento alternativo.

Em relação à toxicidade do fruto-do-lobo, SILVA *et al.* (2006) analisaram anti-nutrientes e não encontraram nitratos, nem inibidor de tripsina e MOTTA *et al.* (2002) utilizaram o polvilho do fruto-do-lobo na alimentação de ratas em lactação e também não observaram nenhum efeito tóxico para as mães e nem alteração no desenvolvimento físico das crias.

TABELA 1 – Comparação dos nutrientes do fruto-do-lobo madura com alguns frutos maduros

	g/100g de polpa fresca		mg/100g de polpa fresca			
	AST <sup>1</sup>	Sacarose <sup>1</sup>	Vitamina C <sup>2</sup>	Ca	P	Fé
Abacaxi	13,5	61	61	18	8	0,5
Banana	15,4	14	14	15	26	2,0
Figo	15,6	4	4	50	30	0,5
Fruto-do-lobo	11,0	85	85	0	35,5	1,2
Goiaba	5,6	218	218	22	26	0,7
Laranja	9,6	59	59	34	20	0,7
Manga	21,0	53	53	12	12	0,8
Mamão	8,4	46	46	20	13	0,4
Pêssego	5,3	6	6	9	24	4,4
Tangerina	1,9	-	-	-	-	-
Tomate	2,5	23	23	7	24	0,6
uva	18,5	-	-	-	-	-

Fonte: OLIVEIRA-JÚNIOR (2002)

AST-Açúcares solúveis totais

1(g de glicose/100g de polpa fresca).

2(mg de ácido ascórbico/100g de polpa fresca).

### 2.1.3 Uso medicinal

As folhas do fruto-do-lobo são utilizadas para tratamento da epilepsia, espasmos abdominais e disfunções renais (CRUZ, 1982). As flores são empregadas no tratamento de hemorróidas e a raiz, no de hepatite (CORRÊA, 1984). Os frutos têm propriedades terapêuticas hipoglicemiantes, sedativas, calmantes e também atuam na redução da obesidade e do colesterol, além de

sua atividade antiinflamatória, devido à presença de alcalóides esteroídais (BEZERRA, 1993; CORRÊA, 1984; MOTTA *et al.*, 2002; VIEIRA *et al.*, 2003).

## 2.2 Amido

O amido constitui o mais abundante carboidrato de reserva das plantas superiores, presentes nos tecidos sob forma de grânulos intracelulares. As cinco principais espécies consideradas fontes de amido comercial são o milho, trigo, arroz, batata e mandioca (LEONEL *et al.*, 2002). Encontrado em excesso na natureza graças ao cultivo extensivo e intensivo de cereais, constitui um material renovável (RÓZ, 2003).

De todos os polissacarídeos, o amido é o único produzido em pequenos agregados individuais, denominados grânulos. São sintetizados nas células de cada planta, adquirem tamanhos e forma prescritos pelo sistema biossintético das plantas e pelas condições físicas impostas pelo contorno do tecido (FENIMAN, 2004).

O amido é sintetizado em estruturas vegetais denominadas plastídeos cromoplastos das folhas e amiloplastos de órgãos de reserva, a partir da polimerização da glicose, resultante da fotossíntese, conforme ilustra a equação representada na Figura 2 (FENIMAN, 2004).

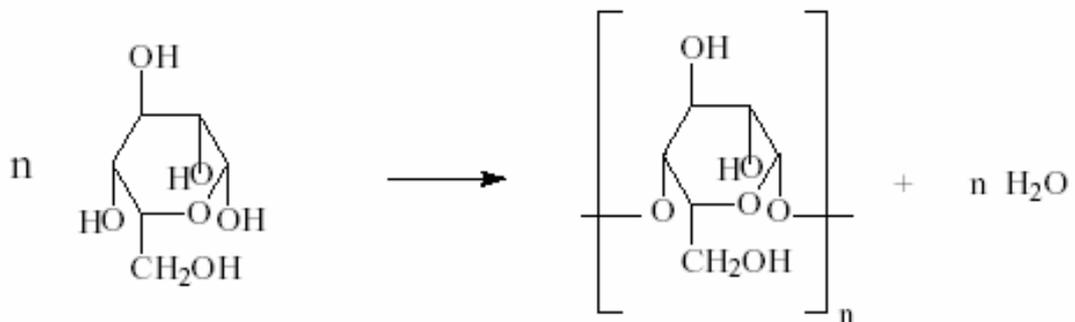


FIGURA 2 – Equação da polimerização da glicose resultante da fotossíntese (FENIMAN, 2004).

### 2.2.1 Composição

O amido é um polissacarídeo composto de amilose e amilopectina (Figura 3) e a proporção entre essas moléculas e sua organização dentro do grânulo estão diretamente relacionadas com a funcionalidade do amido (CEREDA *et al.*, 2002; PERONI, 2003).

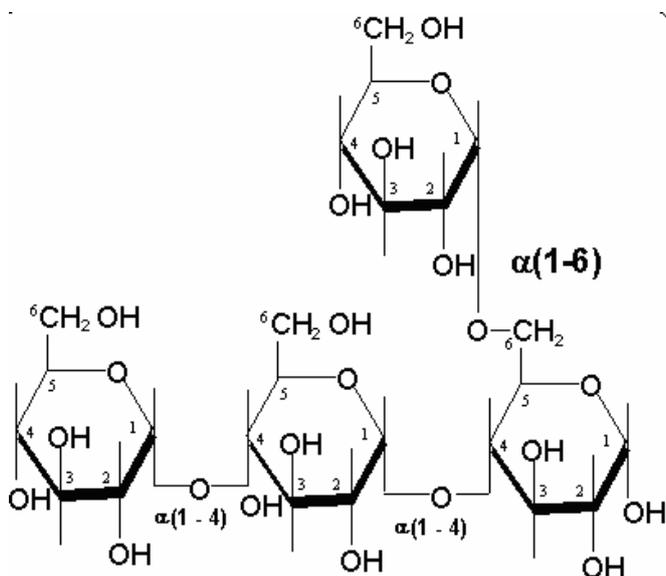


FIGURA 3 – Estrutura do amido (FENIMAN, 2004)

#### 2.2.1.1 Amilose

A amilose é uma molécula essencialmente linear formada por ligações D-glicose α(1-4) (Figura 4), com apenas algumas ramificações (BULÈON *et al.*, 1998), cerca de 2 a 8 pontos por molécula. Seu peso molecular é de  $1 \times 10^5$  a  $2 \times 10^6$  g/mol e seu comprimento pode variar de 4 a 100 unidades de glicose. (JAYAKODY, 2001). Representa em média 15 a 30% do amido (SRICHWONG *et al.*, 2005a) e esse conteúdo varia de acordo com a fonte botânica, maturidade fisiológica e condições de solo e clima (CEREDA *et al.*, 2002).

HUANG (2006) cita que o amido de leguminosas é caracterizado por possuir uma elevada quantidade de amilose em relação aos cereais.

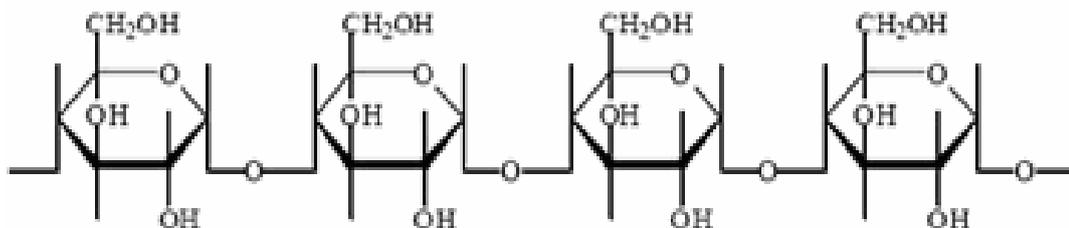


FIGURA 4 - Estrutura da amilose (FENIMAN, 2004)

A molécula geralmente se apresenta em uma conformação helicoidal e devido à disposição das unidades de glicose tem um interior hidrofóbico (LACERDA, 2006), dentro do qual podem se acomodar átomos de iodo formando um composto de cor azul intensa. A sua configuração e natureza linear permitem ainda algumas propriedades únicas, como a capacidade de formar filmes e complexos com álcoois, lipídeos e ácidos (WHISTLER e DANIEL, 1984).

Alguns lipídeos se ligam à hélice de amilose nas regiões hidrofóbicas, estabilizados por ligações de van der Waals. A parte alifática dos lipídeos fica dentro da hélice de amilose, enquanto as terminações polares ficam na parte de fora. Monoacil lipídeos, por exemplo, podem induzir a formação de complexos durante a gelatinização, dificultando a hidratação dos grânulos e influenciando seu inchamento, a lixiviação da amilose e a gelatinização (BULÉON *et al.*, 1998; JAYAKODY, 2001).

### 2.2.1.2 Amilopectina

A amilopectina é formada por moléculas de D-glicose em ligações  $\alpha(1\rightarrow4)$ , porém, diferentemente da amilose, é bastante ramificada devido a

unidades de glicose em ligações  $\alpha(1\rightarrow6)$  (Figura 5). A proporção entre amilose e amilopectina é variável e depende da origem botânica do amido. É considerada uma das maiores biomoléculas encontradas na natureza, com peso molecular podendo chegar a mais de  $10^9$  Daltons. Esta molécula apresenta em média 70 a 85% do grânulo.

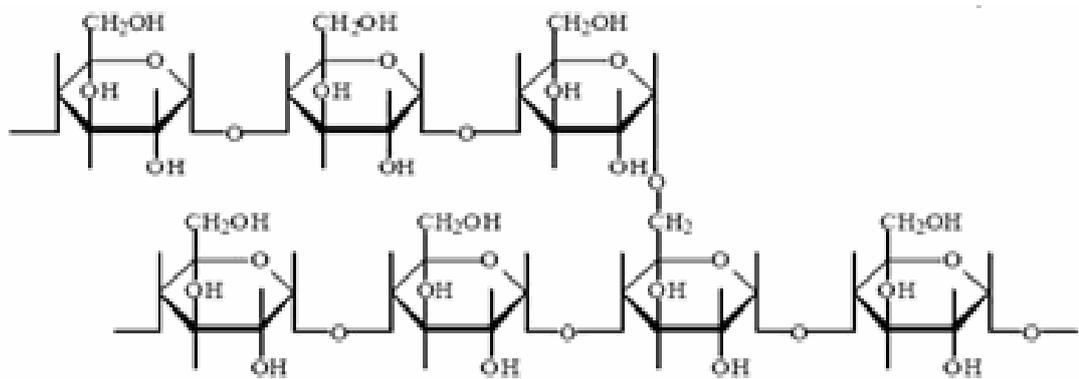


FIGURA 5 – Estrutura da amilopectina (FENIMAN, 2004)

As cadeias externas da amilopectina se organizam na forma de dupla hélice e algumas formam estruturas cristalinas (SRICHUWONG *et al.*, 2005 a). A dupla hélice não possui uma cavidade central, assim como acontece na conformação da amilose, devido à presença das ramificações no interior. Com isso, a habilidade de formar complexos com outras moléculas é muito menor na amilopectina (BULÉON *et al.*, 1998).

A molécula de amilopectina é constituída por uma cadeia principal “C” que contém um terminal redutor da molécula e numerosas cadeias ramificadas “A” e “B”. As cadeias “A” são mais externas, não ramificadas e são conectadas as cadeias “B” ou “C”, porem não se ligam a outras; e as cadeias “B” são mais internas e ramificadas, podendo se ligar a outras do tipo “A” ou “B” (Figura 6) (BULÉON *et al.*, 1998).

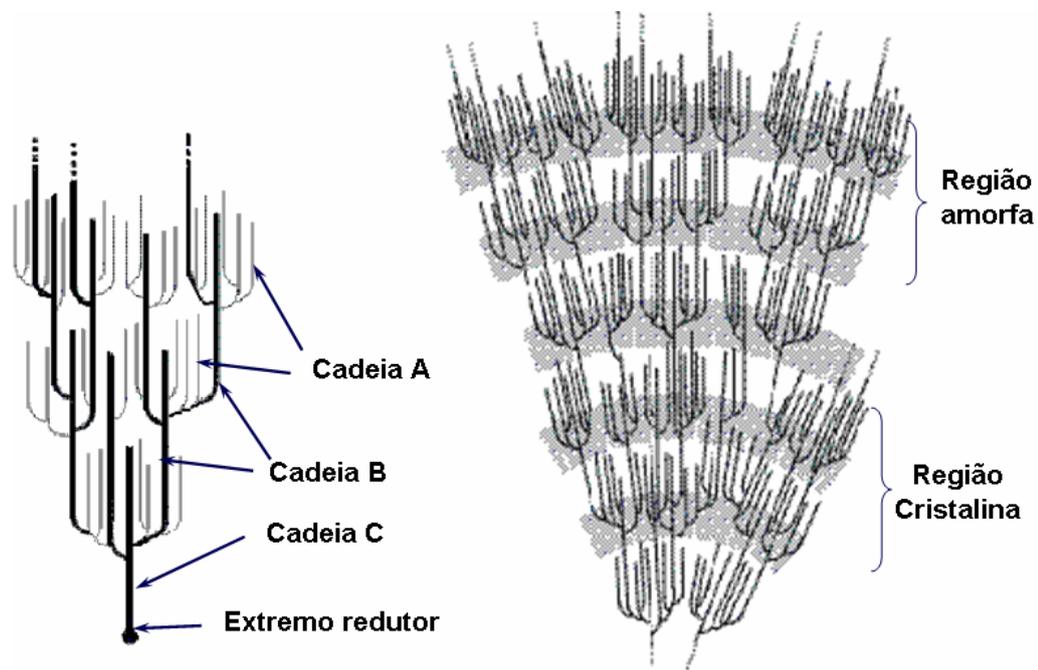


FIGURA 6 – Estrutura ramificada da amilopectina (BULÉON *et al.*, 1998).

### 2.2.1.3 Constituintes menores

Lipídeos, proteínas, fibras e minerais estão presentes nos grânulos de amido em pequenas quantidades e são geralmente denominados “constituintes menores” (BULÉON *et al.*, 1998). A presença desses constituintes resulta de uma ineficiência da purificação do amido durante o processo de extração e, mesmo em pequenas quantidades, desempenham um importante papel nas propriedades físico-químicas e tecnológicas do amido (YONEMOTO, 2006; JAYAKODY, 2001). É importante que a matéria-prima apresente baixos teores desses componentes e alto teor de amido, porque alguns componentes, como fibras, podem interferir no processo de extração do amido, alterando o rendimento final e contaminando o produto. (PERONI, 2003).

Segundo PERONI (2003), a fécula de inhame apresentou o menor teor de proteína encontrado na literatura (0,09%) enquanto que a fécula de gengibre

mostrou o maior (0,32%). Na determinação de cinzas os valores variam de 0,18 a 0,50% para os amidos de mandioca-salsa e gengibre, respectivamente (CEREDA e LEONEL 2002). Embora, amidos de cereais sejam conhecidos por apresentarem maiores teores de proteínas e cinzas, a fécula de milho, também mostrou baixa quantidade destes constituintes menores, que de acordo com HOOVER e MANUEL (1996), isto indica a ausência de lipídios associado ao endosperma da proteína no amido. REYES *et al.*, (1982), obtiveram para a fécula de gengibre teor de proteína de 0,18% e cinzas de 0,15%. LEONEL e SARMENTO (2004) encontraram para a fécula de araruta um teor de proteína de 0,19% e um teor de cinzas de 0,21%. RICKARD, ASAOKA e BLANSHARD (1991) encontraram para a fécula de mandioca um teor de proteínas variando de 0,03-0,60% e cinzas de 0,02-0,33%.

Os lipídios representam a fração mais importante associada ao grânulo de amido. Segundo BULÉON *et al.*, (1998), amidos de cereais apresentam elevados teores de lipídios, podendo variar de 0,8 a 1,2% para fécula de trigo, não podendo ser retirados com muita facilidade pelo processo de extração. Como consequência, partes dos lipídios permanecem nos amidos de cereais, sendo responsáveis pela fixação de cor, desenvolvimentos de aromas e complexações que não ocorrem nos amidos de tuberosas. Nestes, os teores de lipídios são naturalmente baixos, menores que 1%, o que faz destes amidos os mais neutros e menos sujeitos a complexações. Ainda segundo os autores, isto explica alguns comportamentos típicos dos amidos de cereais. Os amidos isolados das diferentes fontes amiláceas apresentaram teores de lipídios que não diferem estatisticamente entre si. Segundo CEREDA e LEONEL (2002) teores de lipídios presentes nos amidos de mandioca-salsa e batata doce foram: 0,13 e 0,14% respectivamente. O teor de lipídio da fécula de inhame apresentou o menor teor de lipídios, enquanto que a fécula de gengibre mostrou o maior valor (0,1 e 0,24% respectivamente). Estes valores estão de acordo com o que foi relatado por GUNARATNE e HOOVER (2002), em que amidos de raízes e tubérculos são geralmente caracterizados pelo seu baixo teor de

lipídios (< 1%), não tendo um efeito pronunciado nas propriedades funcionais comparado aos amidos de cereais (MOORTHY, 2001).

A fibra vegetal está relacionada fundamentalmente aos elementos fibrosos da parede da célula vegetal (LAJOLO e SAURA-CALIXTO, 2001). O processamento de matérias-primas com maior teor de fibras requer ajustes na moagem e extração, etapas em que ocorre o rompimento das células para a liberação dos grânulos e a lavagem do material, um alto teor de fibra pode interferir no processo de extração da fécula alterando o rendimento final. Nas literaturas os maiores teores de fibras foram observados nos amidos de açafraão (1,78%±0,08) e araruta (1,44%±0,12) e os menores valores de fibra são 0,38% ±0,06 e 0,74% ±0,05 para os amidos de mandioca-salsa e ahipa, respectivamente (CEREDA e LEONEL, 2002).

## 2.2.2 Estrutura do grânulo

### 2.2.2.1 Forma e tamanho

A amilose e a amilopectina não existem livres na natureza, mas como agregados semi-cristalinos organizados de amido. O tamanho, a forma e a estrutura desses grânulos variam, substancialmente, entre as fontes botânicas (Figura 7). Os diâmetros dos grânulos geralmente variam de menos de 1µm a mais do que 100µm, e os formatos podem ser regulares (por exemplo: esférico, ovóide ou angular) ou bastante irregulares. Os grânulos de trigo, cevada, e de centeio exibem duas distribuições diferentes de tamanho de grânulos e formas (THOMAS e ATWELL, 1999).

O amido de gengibre apresenta grânulos de tamanho médio na faixa de 21,1 a 24,4 µm (REYES *et al.*, 1982).

BERMUDEZ (1997) encontrou para o grânulo de mandioca-salsa as formas elipsóides e truncadas e diâmetro médio de 8-10µm e para os de batata-doce a forma esférica e diâmetro médio variando de 10-15µm. HOOVER

(2001) encontrou para a batata doce grânulos de formatos poligonal, oval e redondo, com uma faixa de diâmetro de 2-42 $\mu$ m, variável com a variedade e a idade da planta.

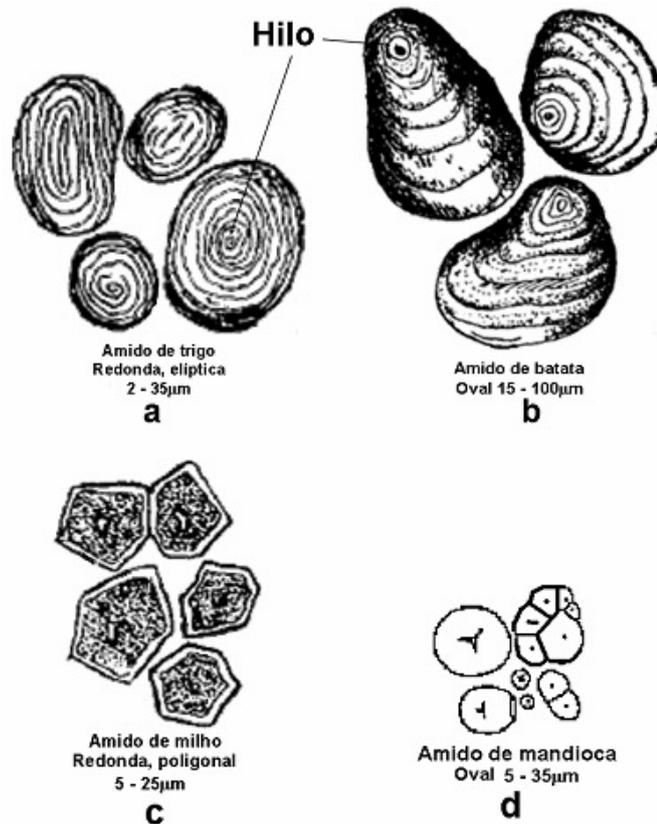


FIGURA 7 – Representação esquemática do grânulo de amido de: a) trigo, b) batata, c) milho e d) mandioca (HOOVER, 2001)

#### 2.2.2.2 Estrutura granular

O grânulo do amido é birrefringente, e sob a luz polarizada, apresenta uma típica cruz de malta, que pode ser cêntrica ou excêntrica. Entretanto, a birrefringência não implica necessariamente em uma forma cristalina e sim num alto grau de organização molecular dos grânulos (ZOBEL, 1988 c).

De acordo com GALLANT *et al.* (1997), os grânulos de amido são estruturas semi-cristalinas (Figura 9) compostas de macromoléculas arranjadas na direção radial, as macromoléculas formam pontes de hidrogênio por estarem associadas paralelamente o que resulta no aparecimento de regiões cristalinas ou micelas.

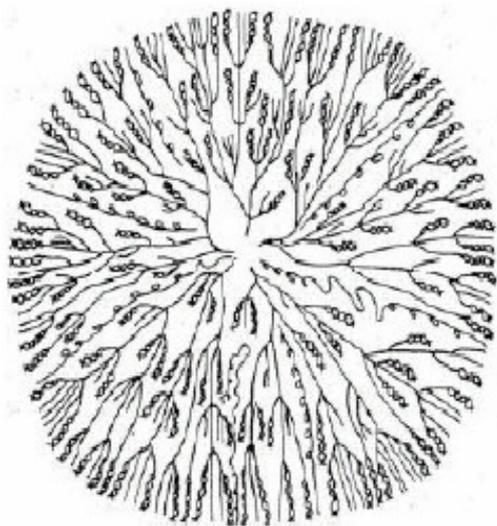


FIGURA 8 – Representação esquemática do grânulo de amido (FRENCH, 1984).

Os grânulos de amido são compostos por camadas diversas que se superpõem ao redor de um núcleo chamado hilo, que pode estar no centro do grânulo ou deslocado lateralmente (VAN der BURGT *et al.*, 2000).

De acordo com SCHOCH e MAYWALD (1956) a posição do hilo é usada como informação para a identificação do material vegetal de origem.

De acordo com BILIADERIS (1991), são as áreas cristalinas do amido que mantêm a estrutura do grânulo, controlam o seu comportamento na presença de água e os tornam mais ou menos resistentes aos ataques químicos ou enzimáticos. A fase gel ou zona amorfa dos grânulos é a região que é menos densa, mais suscetível aos ataques enzimáticos e absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização. Segundo esse autor não existe uma demarcação forte entre as regiões cristalina e amorfa. Há

evidências da existência de uma estrutura supramolecular onde as fases amorfa e cristalina são independentes (Figura 9).

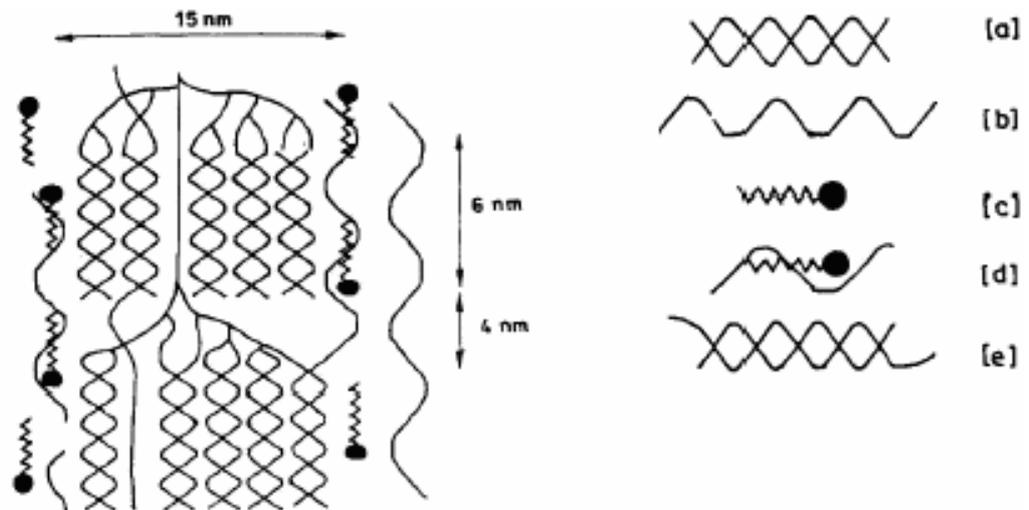


FIGURA 9 – Modelo de um cristal de amido demonstrando os arranjos entre a amilose, a amilopectina e os ácidos graxos. a) hélice amilopectina; b) amilose livre; c) lípido livre; d) amilose em hélice; e) hélice híbrida de amilose/amilopectina (FRENCH, 1984).

IMBERTY *et al.* (1991) propuseram modelo para a amilopectina, onde essa macromolécula é composta por cadeias curtas e ramificadas que formam organizações locais e isso é compatível ao modelo de “clusters” (Figura 9) proposto por ROBIN *et al.* (1974)

O grânulo de amido como mostrado na Figura 10, é formado por zonas alternadas, cristalinas e amorfas, sendo que a parte amorfa corresponde a 20 Å de espessura e a parte cristalina a 50 Å. A espessura do anel de crescimento (1200-400 Å) equivale ao comprimento da molécula de amilopectina (FRENCH, 1984).

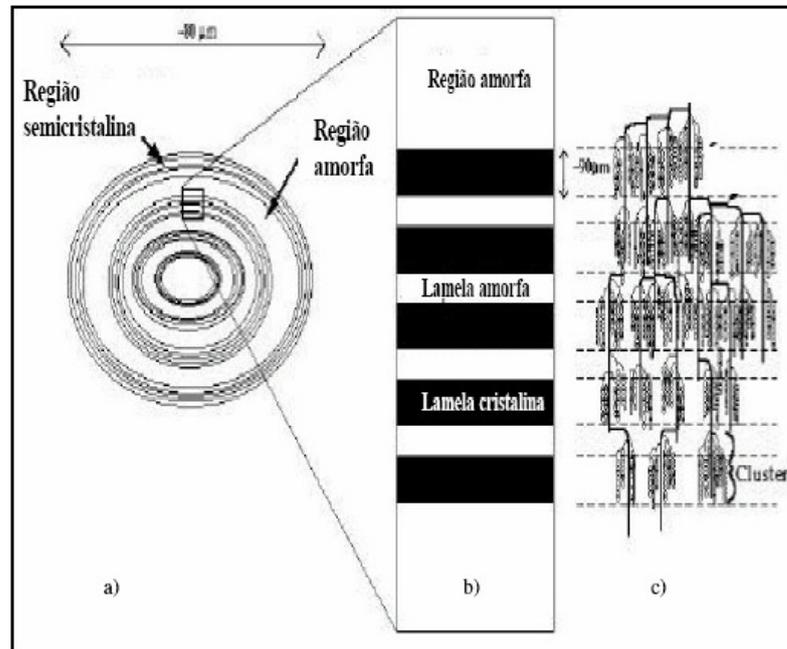


FIGURA 10 – Diferentes níveis de organização dos grânulos de amido: a) esquema do grânulo de amido inteiro; b) camadas semi-cristalinas constituídas do empilhamento de lamelas amorfas e cristalinas; c) correspondência entre o modelo bioquímico das lamelas cristalinas e amorfas (ROBIN *et at.*,1974)

### 2.2.3 Padrão de cristalinidade

Quando os raios-X interagem com um material cristalino eles geram um padrão de difração, sendo que cada substância têm o seu padrão, que é único e representa a sua identidade. Quanto maior o número de cristais em um plano de uma estrutura, mais intensos, pontiagudos e estreitos serão os picos na difração de raios-X. As partes amorfas geram picos mais largos e menores (THERMO ARL, 1999 e NETO, 2003).

A radiação pode ser modelada e calculada considerando a sua reflexão pelos diferentes planos através da lei de Bragg (Equação 1).

$$2d.\text{sen}\theta = n.\lambda \quad (1)$$

Onde:

$n$  – ordem de difração

$\lambda$  – comprimento de onda da radiação incidente

$d$  – correspondente ao espaço interplanar do cristal

$\theta$  – ângulo de difração

O valor “ $d$ ” representa a distância entre planos adjacentes e paralelos da estrutura do polímero, contendo moléculas com a mesma orientação. Os cristais refletem a radiação de forma peculiar para cada valor de “ $d$ ” (Figura 11).

Macromoléculas e polímeros podem formar cristais da mesma forma que compostos inorgânicos e minerais. Para que um polímero cristalize, é necessário que ele apresente certas características moleculares, como alto nível de organização das unidades repetitivas (monômeros), tanto do ponto de vista de composição quanto de estereoquímica. As regiões cristalinas do polímero agem como reforçadoras da estrutura, porém um excesso de cristalinidade pode resultar em fragilidade (NETO, 2003).

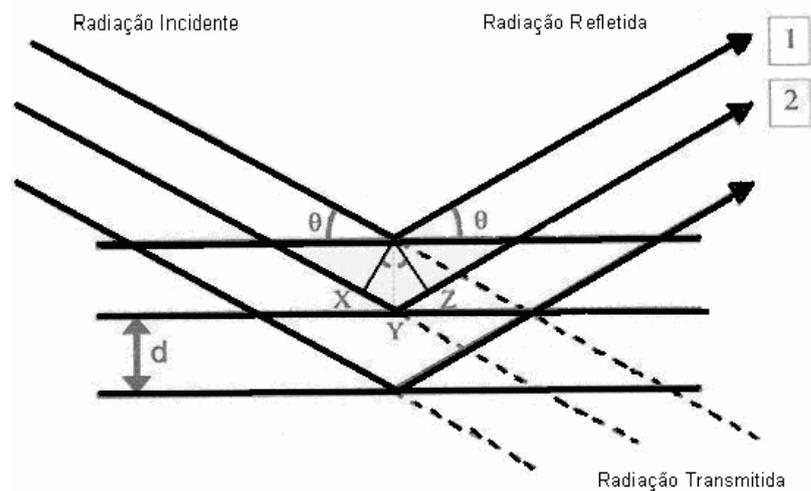


FIGURA 11 – Esquema mostrando a forma com que as radiações incidem sobre as moléculas e são refletidas pelos cristais (NETO, 2003).

Os grânulos de amido, devido à sua cristalinidade, revelam na análise de difração em raios-X diferentes formas de empacotamento das duplas hélices de amilopectina, chamados cristais dos tipos A, B ou C (Figura 12) (JACOBS e DELCOUR, 1998).

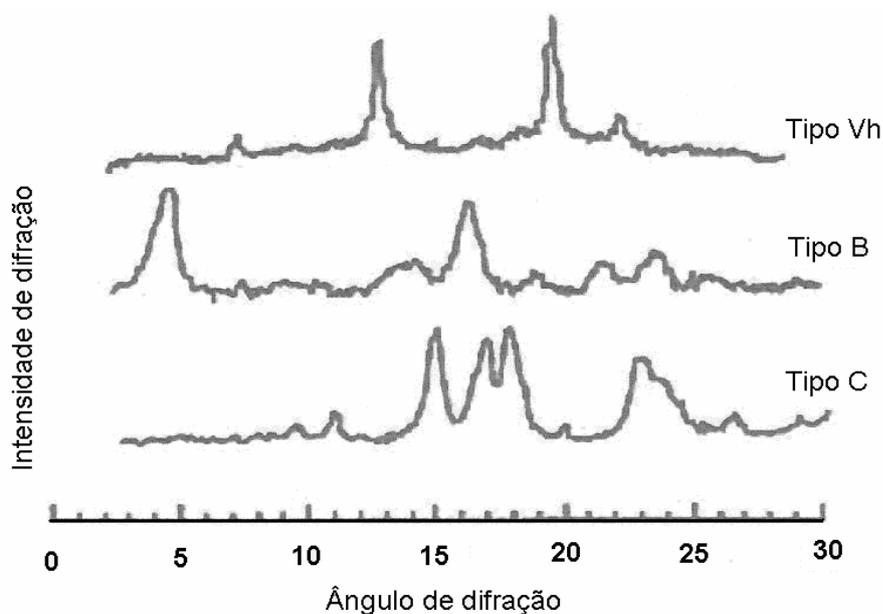


FIGURA 12 – Representação dos padrões de cristalinidade dos grânulos de amido (JAYAKODY, 2001)

O tipo A consiste de duplas hélices formadas por amilose e amilopectina compactadas, dispostas em arranjo monocíclico e é comum em cereais; o tipo B possui uma estrutura aberta e altamente hidratada com duplas hélices dispostas em arranjo hexagonal e é encontrado em amidos de tubérculos, variedades com alto teor de amilose e amidos retrogradados, o tipo C corresponde a uma forma polimórfica, podendo ser considerada como uma mistura dos tipos A e B. (PERONI, 2003; SAJILATA, SINGHAL e KULKARNI, 2006). Ainda pode haver um tipo V, quando o amido é recristalizado na presença de ácido graxo ou de álcool de cadeia longa. O padrão V é atribuído a um amido complexo, no qual as cadeias de resíduos de glicose formam uma

hélice com o exterior hidrofílico e um centro hidrofóbico, contendo uma molécula apolar como um lipídeo. Este tipo de estrutura é semelhante ao complexo iodo-amido (THOMAS e ATWELL, 1999).

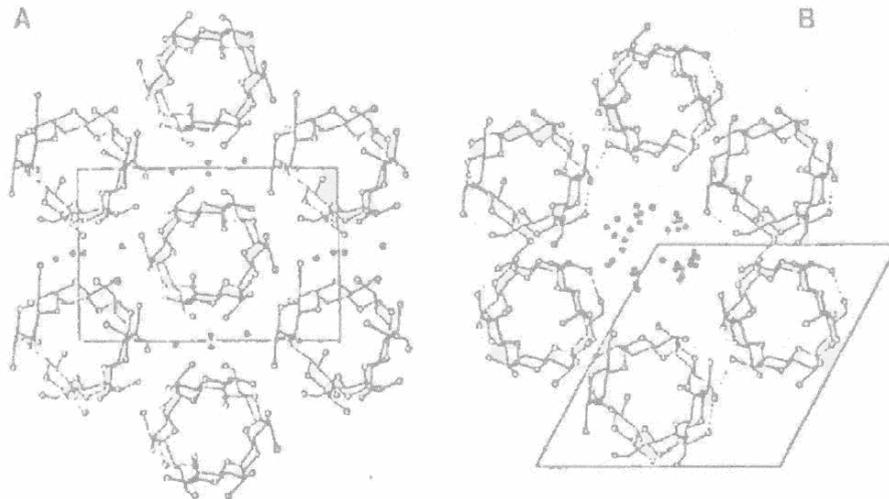


FIGURA 13 – Empacotamento cristalino das hélices duplas no tipo A e no tipo B e projeção da estrutura no plano (WU e SARCO, 1978b).

WU e SARCO (1978b) propuseram cristais tipo A e B (Figura 13), baseadas em hélices duplas, de fios paralelos voltados para o lado direito, com duas unidades glucosídicas por volta. Na unidade celular estas duplas hélices encontram-se empacotadas. A mesma conformação de duplas hélices de fios paralelos é encontrada nos polimorfos A e B. Entretanto, estes diferem no empacotamento cristalino das hélices e no teor de água. O amido tipo A apresenta uma unidade celular ortorrômbica, com 8 moléculas de água e a amilose B uma unidade celular hexagonal, com 36 moléculas de água ocupando um canal central. A estrutura C é simplesmente uma mistura das unidades celulares A e B e é, portanto, intermediária entre as formas A e B na densidade de empacotamento.

Nos difratogramas de raios-X, uma estimativa quantitativa das intensidades relativas das linhas de difração é dada pelas alturas dos picos. O

ângulo de difração  $2\theta$ , a partir do qual o espaço interplanar ( $d$ ) é calculado, também pode ser facilmente obtido pelos gráficos de difração resultantes (ZOBEL, 1964). Os padrões de difração podem ser classificados em:

1 Padrão A – segundo ZOBEL (1988a), esse padrão apresenta picos fortes nos espaços interplanares ( $d$ ) de 5,8; 5,2 e 3,8 Å. Para GALANT *et al.*, (1982), esse padrão apresenta dois picos entre 8 e 9 Å e um pico perto de 12 Å.

2 Padrão B – segundo ZOBEL (1988a), esse padrão apresenta pico forte de 15,8-16 Å, um pico com menor intensidade e mais largo a 5,9 c e um outro a 5,2 Å, e um par de picos com intensidade média a forte em 4,0-3,7 Å. Já segundo GALANT *et al.*, (1982) esse padrão apresenta um pico a 8,30 Å, dois picos a 11,30 e 12,0 Å e um pico a 2,52 Å.

3 Padrão C – é semelhante ao padrão A e apresenta um pico a mais em 16 Å. Segundo ZOBEL (1988a), o padrão C é uma estrutura distinta e não uma mistura dos padrões A e B. Já GERNAT *et al.* (1990) concluíram que o padrão C é uma mistura de A e B e sendo assim, eles apresentaram proporções de cada um nas partes cristalinas dos mesmos.

4 Padrão V – conhecido como padrão hidratado e os picos aparecem em 12,0; 6,8 e 4,4 Å, o pico de 4,4 Å é normalmente usado como a primeira indicação de que o complexo V está sendo formado (BILIADERIS, 1991; ZOBEL, 1988 a, b).

A cristalinidade exerce importante função na estrutura do grânulo e em suas características físico-químicas, como a susceptibilidade a enzimas e a insolubilidade em água fria (TANG, MITSUNAGA e KAWAMURA, 2006). O polimorfismo dos padrões de amido é influenciado por condições ambientais, tamanho das cadeias de glicose, concentração de amido na solução, presença de outros solventes e moléculas orgânicas (JAYAKODY, 2001).

De acordo com SRICHUWONG *et al.* (2005 a), o grau de cristalinidade para amidos tipo “A” (31 a 37,1%) é maior dos que para o “B” (27,2 a 29,8%) e C (27,8%). O tipo “A” é mais densamente empacotado em estruturas de hélices e também contém maior proporção de cadeias menores ramificadas e um maior número de cadeias por “cluster”.

Segundo ROSENTHAL *et al.* (1973) os amidos com padrão de difração de raios-X tipo B são os mais rapidamente atacados pelas enzimas, o que segundo os autores, sugere heterogeneidade dentro do grânulo com regiões resistentes separadas por áreas mais abertas e acessíveis. Isso tem sido explicado através da existência de micelas cristalinas fortemente associadas que são separadas por regiões intermicelares, amorfas. Segundo os mesmos autores, os amidos que apresentam tipo A ou C são mais resistentes ao ataque enzimático, o que sugere grânulos mais homogêneos com relação à distribuição de forças internas de ligação.

#### *2.2.4 Propriedades tecnológicas*

##### *2.2.4.1 Poder de inchamento (PI) e Índice de solubilidade (IS)*

O amido é insolúvel em água fria, porém pode absorver determinada quantidade de água reversivelmente a partir da região amorfa. Quando se fornece calor ao sistema, o grânulo absorve água de forma irreversível, perdendo sua estrutura cristalina (FRENCH, 1984), que é rompida devido ao relaxamento de pontes de hidrogênio e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina. Isso causa um aumento do tamanho dos grânulos em virtude do inchamento e também ocorre parcial solubilização (MATSUGUMA, 2006).

O PI é uma medida da capacidade de hidratação dos grânulos, porque a determinação é feita pelo peso do grânulo de amido intumescido (inchado ou expandido) e de sua água oclusa (ASAOKA, BLANSHARD e RICKARD, 1992). A qualidade de um alimento está freqüentemente associada com a retenção de água pelos grânulos de amido expandidos. A consequência direta do intumescimento é o aumento na solubilidade, transparência e viscosidade da pasta de amido (CIACCO, 1982). Amidos ricos em amilose mostram

inchamento e solubilidade restritos, mesmo após um período prolongado de aquecimento. (LEACH, McCOWEN e SCHOCH, 1959).

Alta capacidade de absorção de água é desejável para o preparo de sopas, mingaus e pudins instantâneos. Somente os grânulos de amido danificados, tendo grupos hidrofílicos disponíveis, podem absorver água em temperatura ambiente. Quando o amido é submetido à ação da energia mecânica e/ou térmica de maior grandeza, o índice de absorção de água decresce indicando destruição da integridade molecular do amido (SRIBURI e HILL, 2000).

TESTER e MORRISON (1990), propuseram que a propriedade de inchamento é atribuída a amilopectina, sendo que a amilose agiria como um solvente. A estrutura molecular da amilopectina, a composição do amido, a conformação do grânulo (relação de regiões cristalinas e amorfas) e a presença de componentes menores como fosfolipídios e fosfato monoéster influenciam essas propriedades.

#### 2.2.4.2 Gelatinização

O aquecimento de suspensões de amido em excesso de água (maior que 60%) causa uma transição irreversível denominada gelatinização (Figura 14). Quando as moléculas de água possuem energia cinética suficiente para superar as pontes de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina, a hidratação ocorre, o que causa o intumescimento do grânulo. Ao continuar a expansão, o grânulo se rompe, liberando a amilose para a fase aquosa e iniciando a gelatinização (ZHOU *et al.*, 2002).

Após a gelatinização, as moléculas de amilose, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para formar pontes de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes. Com isso, há diminuição de volume e a afinidade do polímero pela água é reduzida, o que

permite ao amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis (BOBBIO e BOBBIO, 1995).

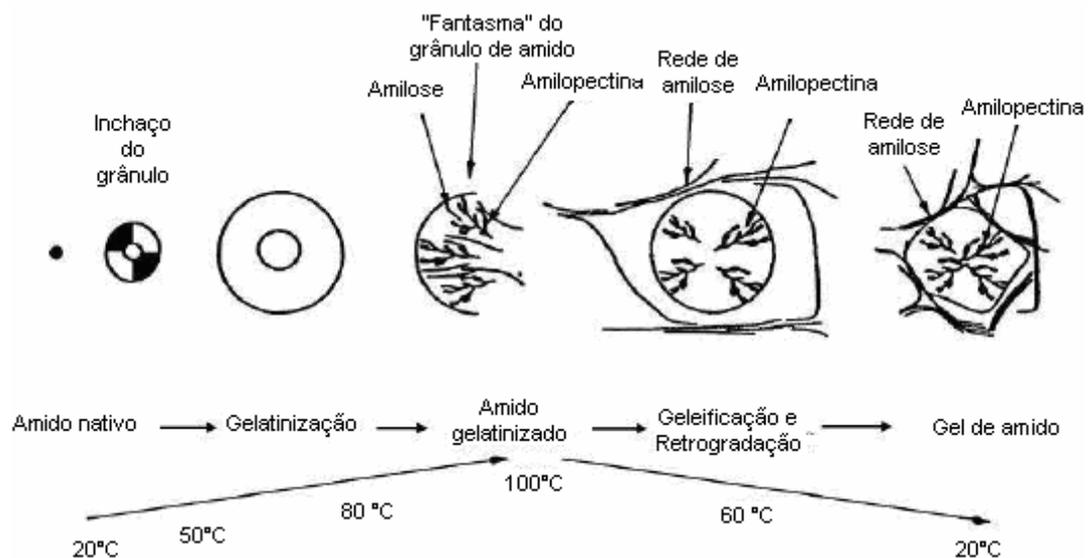


FIGURA 14 – Influência do tratamento hidrotérmico com excesso de água sobre o estado do amido (VICENTINI, 2003).

Com o inchaço do grânulo ocorre a perda da birrefringência ou da cristalinidade e aumento da claridade da pasta. No resfriamento a opacidade da pasta tende a aumentar e também sua firmeza, variando estes fatores de acordo com a origem do amido.

O comportamento térmico dos amidos envolve gelatinização, solubilização, transição vítrea, cristalização, mudança da estrutura cristalina, volume de expansão, degradação molecular e movimento de água (YU e CHRISTIE, 2000).

Os grânulos, devido à heterogeneidade dos seus cristais, não gelatinizam a mesma temperatura. Os grânulos maiores geralmente gelatinizam primeiro, portanto, a temperatura de gelatinização representa uma soma de eventos particulares e a gelatinização ocorre em uma faixa de temperatura.

Informações sobre temperatura de formação de pasta, resistência à ação mecânica dos grânulos inchados, viscosidade máxima e temperatura na qual ocorre e, também, influência do resfriamento sobre a viscosidade são obtidos a partir de curvas de viscosidade.

O instrumento tradicionalmente usado para construir estas curvas é chamado viscoamílografo Brabender, o qual registra a alteração da viscosidade de um sistema amido-água, sob agitação, em relação à temperatura e tempo (AMANTE, 1986; FRANCO *et al.*, 2001; MOORE, 2001; SOARES, 2003).

As características viscoelásticas determinam a potencialidade de uso do amido. O amido de cereais é mais consistente, pouco viscoso e de coloração mais opaca, com aplicação para pudins e sobremesas prontas. O amido de tubérculos apresenta géis mais fracos, pouco consistentes, porém mais viscosos e transparentes, características altamente vantajosas para utilização na industrialização de alimentos e outros usos industriais como engomagem de tecidos finos (CEREDA, 1995).

A gelatinização é influenciada por alguns fatores incluindo conteúdo de água no gel, conteúdo de amilose, grau de cristalinidade da fração de amilopectina e o comprimento das cadeias de amilopectina (ZHOU *et al.*, 2002).

#### 2.2.4.3 Retrogradação

Durante o armazenamento das pastas de amido, as moléculas gelatinizadas do polímero começam a se reassociar, fazendo com que ocorra a formação de cristais, favorecendo uma estrutura mais ordenada (ATWELL, 1988).

Com o resfriamento do gel, as cadeias do amido perdem energia e as pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila das moléculas de amilose adjacentes ficam mais fortes, proporcionando firmeza do gel e aumento da opacidade do mesmo. Este processo de cristalização das cadeias de amido recebe o nome de retrogradação (AMANTE, 1986; FRANCO *et al.*, 2001).

Com a formação de microcristais, em consequência da progressiva associação das moléculas em partículas maiores, ocorre a precipitação do amido da solução, parecendo voltar à condição de insolubilidade em água fria, característica típica do grânulo, daí o nome retrogradação (AMANTE, 1986; FRANCO *et al.*, 2001).

Segundo diversos autores, independente do cristal do amido nativo de origem do gel, os cristais formados no gel serão sempre do tipo B, formados de amilose e amilopectina. Porém, os cristais de amilose fundem-se entre 120 e 150°C enquanto que os de amilopectina fundem-se a temperaturas próximas de 50°C (FRANCO *et al.*, 2001).

A retrogradação da amilose ocorre em três estágios, iniciando com estiramento da hélice por quebra das pontes intramoleculares, em seguida ocorre a perda das pontes de água e a reorientação das moléculas com formação de pontes de hidrogênio entre moléculas adjacentes. Neste processo ocorre o fenômeno chamado sinerese, que corresponde à expulsão da água para fora do gel (FRANCO *et al.*, 2001).

ISHIGURO *et al.* (2000) afirmam que a retrogradação está correlacionada com teor de amilose e distribuição do tamanho da cadeia, ou seja, ela ocorre preferencialmente na amilose e nas cadeias mais longas de amilopectina.

Outros fatores exercem influência sobre a retrogradação, entre eles pH, temperatura e teor de fosfolipídios. Ácidos fortes em pequenas concentrações concorrem para o rompimento das ligações  $\alpha$ -1-6 das ramificações, facilitando a ocorrência da retrogradação. Este fenômeno é reduzido com o aumento do pH e inexistente em soluções alcalinas. Já a temperatura exerce seu efeito sobre o movimento *browniano* das moléculas. Temperaturas altas intensificam o movimento e em temperaturas muito baixas ele é praticamente inexistente, o que em ambos os casos, dificulta a associação molecular (FRANCO *et al.*, 2001).

LIN e CZUCHAJOWSKA (1998) afirmam que altos teores de fosfolipídios reduzem a retrogradação de amidos. A remoção dos fosfolipídios por desengorduramento das amostras torna o grupo hidroxila das unidades da glicose disponível para a formação de novas pontes de hidrogênio e, conseqüentemente, aumento da retrogradação.

ISHIGURO *et al.* (2000) confirmam que a amilopectina de amidos do tipo B retrograda mais que as do tipo A (cereais) e do tipo C (legumes), isto foi atribuído ao menor comprimento das cadeias de amilopectina de amidos do tipo A.

CEREDA (2001) observou que quanto maior a queda da viscosidade de uma pasta de amido em Viscograma Brabender, maior a retrogradação da pasta.

No amido retrogradado, além do aumento da firmeza do gel e da perda da solubilidade em água fria, observa-se também alta resistência ao ataque de enzimas amilolíticas e por ácidos minerais (AMANTE, 1986; FRANCO *et al.*, 2001).

#### *2.2.4.4 Propriedades de pasta*

O amido é largamente usado pela indústria de alimentos nacional e internacional como melhorador das propriedades funcionais em sistemas alimentícios. Relações entre as características estruturais de amidos e suas propriedades térmicas e de pasta tem recebido muita atenção.

Grânulos de amido são insolúveis em água fria, mas quando aquecidos, ocorre um inchamento irreversível dos grânulos, produzindo uma pasta viscosa (WHISTLER; BEMILLER, 1997). Este fenômeno é conhecido como gelificação do amido e depende de vários fatores como a fonte do amido, concentração deste e temperatura durante o aquecimento (MORIKAWA e NISHINARI, 2000). Gelificação é definida como o “colapso (ruptura) da ordem molecular dentro do grânulo de amido manifestada em mudanças irreversíveis nas propriedades tais

como aumento de tamanho granular, fusão de cristais, perda da birrefringência e solubilização do amido” (THOMAS e ATWELL, 1999). Ocorre acima de uma determinada temperatura, com grânulos maiores gelificando primeiro e os menores depois. A temperatura inicial de gelificação depende do método de medida e da relação amido-água, tipo de grânulo e heterogeneidade dentro do grânulo.

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelificação e retrogradação são os principais determinantes do comportamento de pasta desses amidos, as quais têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamentos como viscoamilógrafo Brabender e mais recentemente, o analisador rápido de viscosidade (RVA) (THOMAS e ATWELL, 1999).

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 (TSAI, LI e LII, 1997; WHISTLER e BEMILLER, 1997). 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 seguida de diminuição. Durante a fase de resfriamento, polímeros de amilose e amilopectina solubilizados começam a se reassociar e um outro aumento na viscosidade é registrado. Este segundo aumento da viscosidade é conhecido como tendência a retrogradação ou *set-back* (Figura 15).

Geralmente. Para aqueles amidos que são facilmente gelificados, quanto maior o teor de amilose, maior a retrogradação. Dependendo do tipo de amido (fonte botânica, amido natural ou modificado), do pH da suspensão

aquosa e da programação de aquecimento, vários perfis de gelificação e empastamento podem ser gerados (WHISTLER e BEMILLER, 1997).

Medidas numa curva típica de RVA incluem pico de viscosidade, tempo para atingir o pico de viscosidade, quebra e viscosidade final (Figura 14) (WHISTLER e BEMILLER, 1997).

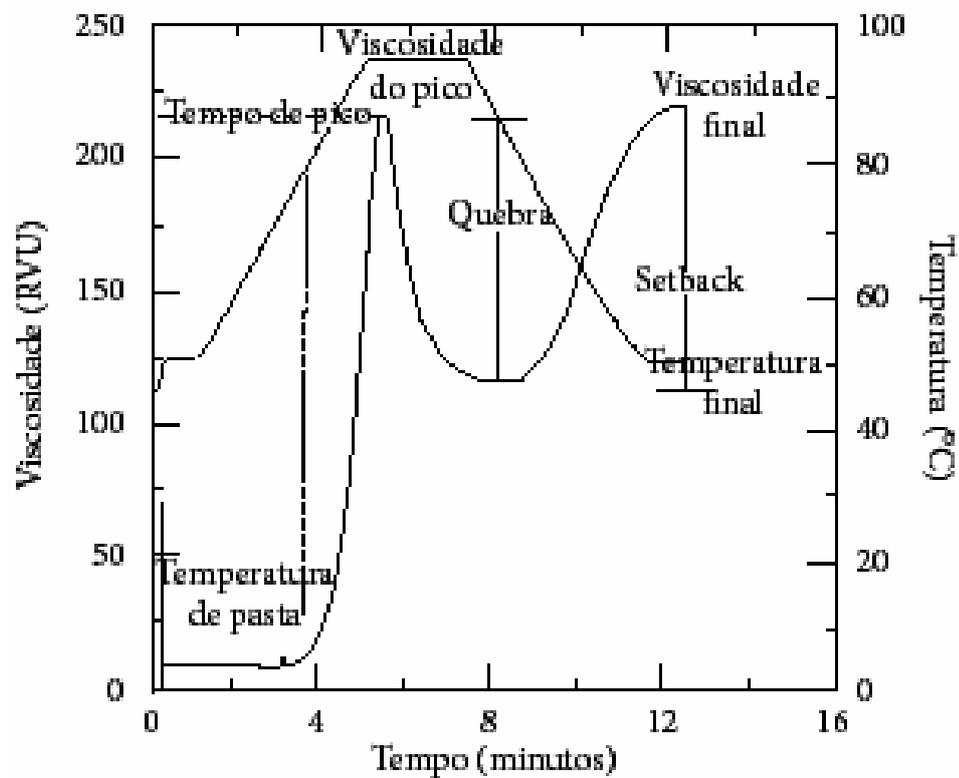


FIGURA 15 – Curva de empastamento típica de RVA apresentando os parâmetros comumente medidos e viscosidade em unidade RVU (THOMAS e ATWELL, 1999).

O perfil de viscosidade é extremamente útil na determinação do comportamento do amido sob várias condições e para comparar diferenças relativas entre amidos. Um dos mais importantes aspectos dos perfis de

viscosidade é a medida dos efeitos de reagentes ou processos que modificam os amidos sobre as suas propriedades de pasta.

De acordo com TESTER e MORRISON (1990), as propriedades de pasta de amidos são afetadas pelo teor de amilose e de lipídeos e pela distribuição dos comprimentos de cadeias ramificadas da amilopectina.

A amilopectina contribui para o inchamento do grânulo de amido e empastamento, enquanto que a amilose e lipídeos o inibem. Assim, os comprimentos de cadeias da amilopectina e peso molecular da amilose produzem efeitos sinérgicos na viscosidade de pasta de amidos. Em amidos cerosos, contendo principalmente amilopectinas, o inchamento do grânulo não é restringido ao complexo amilose-lipídeo (JANE e CHEN, 1992).

Amidos com elevados teores de amilose, lipídeos e fosfolipídios, apresentam elevadas temperaturas de pasta, baixo pico de viscosidade, maior resistência ao cisalhamento e alta tendência a retrogradação podendo ser atribuído ao complexo amilose-lipídeo (FRANCO *et al.*, 1999)

Entre os amidos de tubérculos, o de batata apresenta um alto pico de viscosidade como resultado da grande quantidade de grupos monoesterfosfato (0,089%, base seca) e de longas cadeias ramificadas (JANE *et al.*, 1999)

Comparando com amido de cereal normal, os amidos de raízes e tubérculos dão baixas temperaturas de pasta, baixa resistência ao atrito mecânico, e baixa tendência a retrogradação. Segundo LIM *et al.* (1994) essas propriedades foram atribuídas à ausência de lipídeos e fosfolipídios nesses amidos. Estudos realizados por FRANCO *et al.* (2002 b) com amidos de trigo de diversas linhagens, contendo amilopectinas com maiores proporções de cadeias ramificadas longas ( $DP \geq 37$ ) apresentam maior pico de viscosidade, menor temperatura de pasta e grande resistência ao cisalhamento quando comparados aos amidos com menores proporções destas cadeias.

Estudos realizados por SONI *et al.*, (1985), MOORTHY e NAIR (1989) e por HOOVER (2001), mostraram que amidos de *Dioscorea*, como o inhame, por exemplo, exibem uma alta temperatura de pasta ( $\approx 95^{\circ}\text{C}$ ) e estabilidade térmica

em relação a outros amidos, como batata-doce (66-68 °C), mandioca (60-70 °C), taro (70-75 °C), araruta (72-75 °C), entre outros. Isto pode ser atribuído à presença de fortes forças de ligação no interior do grânulo que resistem à quebra durante o período de cozimento. Com exceção do amido de inhame, todos esses amidos exibem um alto pico de viscosidade. A alta força do gel do amido de inhame é desejável em muitas aplicações na indústria alimentícia.

REYES *et al.* (1982), estudando as propriedades de pasta para o amido de gengibre, encontrou uma temperatura de pasta muito alta (80 °C), comparadas às temperaturas de amidos de cereais e de outras raízes, e um rápido aumento de viscosidade após ter atingido a temperatura de pasta inicial, confirmando a presença de forças de ligações homogêneas e um alto grau de associação entre os componentes do amido que mantém sua estrutura granular. A alta temperatura de pasta do amido de gengibre em conjunto com sua alta densidade absoluta (1,57 g/cm<sup>3</sup>) dá suporte a teoria de que ele possui um grânulo compacto. O amido de mandioca, estudado por RICKARD, ASAOKA e BLANSHARD (1991) mostrou alto grau de inchamento, resultando em alto pico de viscosidade seguido de rápida quebra no gel. Durante o período de resfriamento, sua consistência aumenta muito pouco, indicando baixo potencial para a formação do gel. A tendência a retrogradação do amido de mandioca pode ser determinada pela afinidade dos grupos hidroxilas de uma molécula para outra ocorrendo principalmente entre as moléculas de amilose, e que sua baixa tendência a retrogradação pode ser devido ao peso molecular da fração de amilose.

#### *2.2.4.5 Claridade da pasta*

A claridade de pasta é um atributo importante para a aplicação do amido em alimentos. Dependendo do produto, pode ser preferível a característica de transparência ou opacidade. De maneira geral, amidos com

alta tendência a retrogradação produzem pastas mais opacas (MATSUGUMA, 2006), pois a maior compactação das moléculas dificulta a passagem de luz.

Segundo CRAIG *et al.* (2005), as pastas podem ser classificadas em duas categorias, dependendo da sua estrutura. A pasta transparente possui pouca associação das cadeias após a formação de pasta, sem estrutura granular, o que favorece a passagem de luz através dela. A pasta opaca apresenta uma estrutura granular mais organizada, com maior associação entre as cadeias, o que dificulta a passagem de luz. Entre essas podem haver variações na claridade de acordo com a associação molecular.

### *2.3 Filme biodegradável a base de amido*

Filme biodegradável, biofilme ou simplesmente filme é definido neste trabalho como material produzido a partir de polímero biodegradável como, por exemplo, o amido.

O amido, recentemente, vem recebendo bastante atenção no campo de embalagens, por ser um material biodegradável, relativamente de baixo custo (PETERSEN *et al.*, 1999), renovável, não tóxico, disponível em grandes quantidades e que pode ser extraído com elevada pureza (CEREDA *et al.*, 2002). Como os plásticos confeccionados exclusivamente por amido são pouco flexíveis e quebradiços e apresentam baixa maquinabilidade, ou seja, se adequam com dificuldade aos processamentos convencionais para a produção de embalagens, a introdução de aditivos às matrizes poliméricas é necessária.

A questão de rigidez pode ser resolvida através de adição de plastificantes, que melhoram as propriedades mecânicas dos plásticos (GONTARD, GUILBERT e CUQ, 1993). O amido pode se tornar um termoplástico em processos de extrusão e moldagem, em combinação com plastificantes, como a água ou glicerol (NING *et al.*, 2007). Nessas condições, os grânulos de amido são fragmentados, a cristalinidade é perdida devido à ruptura de pontes de hidrogênio e uma parcial despolimerização ocorre (AVÈROUS, 2004; FANG *et al.*, 2005).

As pesquisas mais recentes têm focado em materiais compostos apenas de amido e um plastificante, sem adição de polímeros sintéticos (TAPIA-BÁCIDO, SOBRAL e MENEGALLI, 2005; MALI *et al.*, 2002, e 2005; LAROTONDA *et al.*, 2004; LAOHAKUNJIT e NOOMHORM, 2004). O uso desses materiais em embalagens para alimentos vai depender - além de parâmetros como custo e disponibilidade - de suas propriedades funcionais: dentre elas propriedades de barreira como permeabilidades ao vapor de água e solubilidade em água. O maior problema encontrado nesse filmes é a baixa resistência mecânica; os materiais são frágeis e se rompem facilmente. A alta hidrofiliabilidade também é um fator limitante, pois reduz a barreira ao vapor d'água além de afetar a permeabilidade a gases (FANG *et al.*, 2005).

Essas propriedades dependem do biopolímero usado (conformação, peso molecular, distribuição de cargas, polaridade), das condições de fabricação (pH, concentração de proteínas na solução filmogênica, tratamento térmico da solução, tipo e teor de aditivos, como os plastificantes) e das condições ambientais (temperatura e umidade relativa), importantes por causa da natureza higroscópica dos biopolímeros e do plastificante usados. Outro parâmetro que influencia as propriedades dos filmes biodegradáveis é a espessura (MAHMOUD e SAVELLO, 1992; CUQ *et al.*, 1996), a qual, geralmente, não é considerada em diversos estudos.

### *2.3.1 O uso de plastificantes no processamento de filmes*

Os plastificantes são substâncias incorporadas durante o processamento de filmes biodegradáveis visando aumentar sua flexibilidade ou capacidade de alongamento. Eles reduzem a viscosidade do material fundido, diminuem a temperatura de transição vítrea, bem como o módulo de elasticidade. Os plastificantes geralmente são líquidos, inodoros, incolores e de baixa volatilidade. Eles podem ser classificados em monoméricos, aqueles com massa molecular até 500 g/mol e poliméricos, com maior massa molecular,

como os poliésteres, ésteres complexos e óleos epoxidados. As características essenciais de um bom plastificante são baixa volatilidade e pouca ou nenhuma migração para a superfície, alta resistência à extração por água, óleos e solventes, compatibilidade com o polímero, baixa toxicidade e resistência térmica (NUNES e RODOLFO Jr, 2006). A adição de plastificantes reduz a fragilidade dos filmes, melhorando sua flexibilidade e extensibilidade (KROGARS, 2003). Plastificantes devem ser compatíveis com os polímeros formadores dos filmes, reduzindo as forças intermoleculares e aumentando a mobilidade das cadeias (LAOHAKUNJIT e NOOMHORM, 2004).

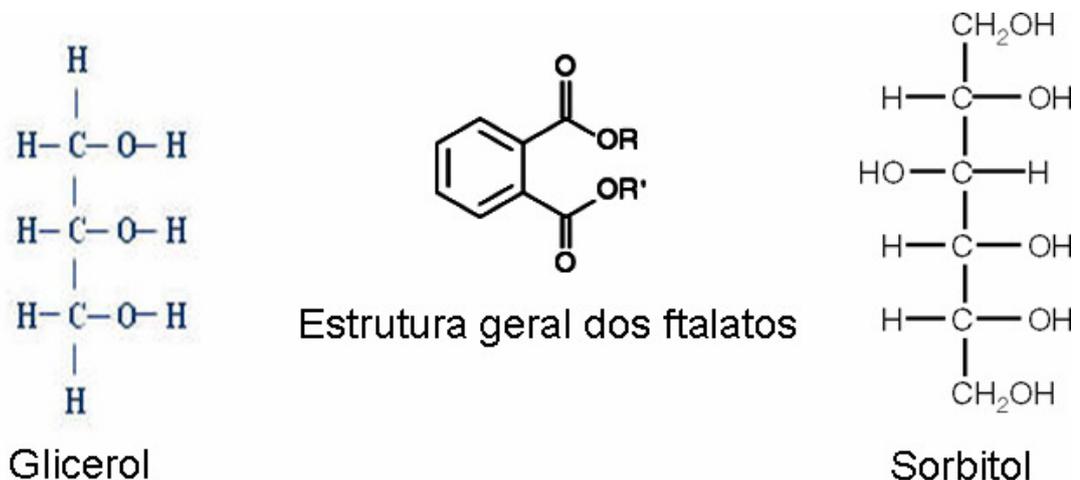


FIGURA 16 – Estrutura de alguns dos principais plastificantes usados em filmes poliméricos (KROGARS, 2003)

Os plastificantes devem ser compatíveis com o biopolímero e, os mais estudados em combinação com os filmes de amido são o glicerol e o sorbitol entre outros como o polietilenoglicol (pertencente à classe dos poliméricos), ftalatos, adipatos e citratos (Figura 16). Esses materiais interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade dos seus filmes. Outro efeito é o aumento da hidrofiliidade e

permeabilidade ao vapor de água dos filmes plastificados, já que a maioria dos plastificantes empregados em filme de amido tem caráter hidrofílico (MALI *et al.*, 2004).

Os plastificantes são geralmente adicionados na proporção de 10 a 60% dependendo do grau de rigidez do material (GONTARD, GUILBERT e CUQ, 1993). No entanto, dependendo da concentração em que são empregados, podem causar um efeito chamado antiplastificante, isto é, ao invés de aumentar a flexibilidade e hidrofiliicidade, podem causar um efeito contrário (GAUDIN *et al.*, 1999 e 2000). Geralmente, isto ocorre quando são empregados em pequenas concentrações de plastificante (abaixo de 20%), então o plastificante interage com a matriz polimérica, mas não está em quantidade suficiente para aumentar a mobilidade molecular, fenômeno também depende das condições de armazenamento (LOURDIN *et al.*, 1997).

Dentre os tipos de plastificantes citados, nesse trabalho destaca-se a ação do propano-1,2,3-triol (Figura 17), também chamado de glicerina ou glicerol.

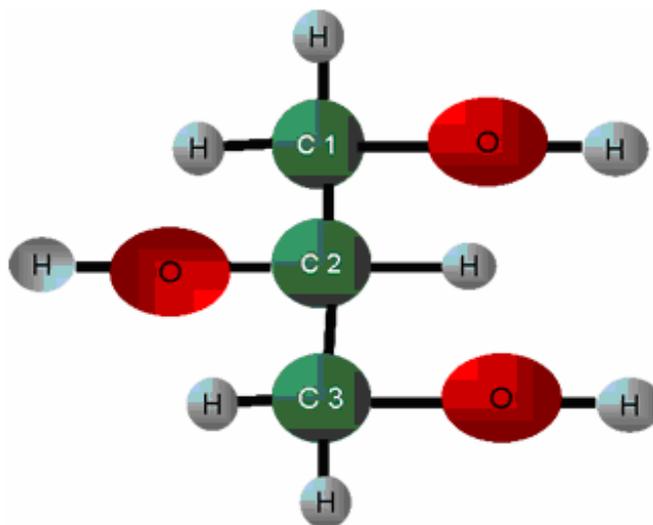


FIGURA 17 – Molécula de Glicerol (RAMOS *et.al.*, 2006)

O Propano-1,2,3-triol (IUPAC, 1993) é um composto orgânico pertencente à função álcool. É líquido à temperatura ambiente (25 °C), higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. O nome origina-se da palavra grega glykos (γλυκός), que significa doce. O termo Glicerina (Nº CAS: 56-81-5) refere-se ao produto na forma comercial, com pureza acima de 95%. (RAMOS *et al.*, 2006)

O glicerol está presente em todos os óleos e gorduras de origem animal e vegetal em sua forma combinada, ou seja, ligado a ácidos graxos tais como o ácido estereático, oléico, palmítico e láurico para formar a molécula de triacilglicerol. Os óleos de coco e de palma (dendê) contêm uma alta quantidade (70 - 80%) de ácidos graxos com cadeia carbônica de 6 a 14 carbonos. Estes rendem muito mais glicerol do que os óleos contendo ácidos graxos de 16 a 18 carbonos, tais como gorduras, óleo de algodão, soja, oliva e palma. O glicerol combinado está presente também em todas as células animais e vegetais, fazendo parte de sua membrana celular, na forma de fosfolipídios. Todo o glicerol produzido no mundo, até 1949, era proveniente da indústria de sabão. Atualmente, 70% da produção de glicerol nos Estados Unidos ainda provêm dos glicerídeos (óleos e gorduras naturais) e, o restante, da produção do glicerol sintético (subproduto da fabricação de propileno), da produção de ácidos graxos e também de ésteres de ácidos graxos (biodiesel). Em 2000, a produção mundial de glicerol foi de 800 mil toneladas, sendo que 10% disto foram oriundos de indústrias responsáveis pela produção de biodiesel. O glicerol é uma substância química que apresenta uma infinidade de aplicações, sendo utilizada na indústria cosmética, farmacêutica, alimentícia e química. Os processos de fabricação de glicerol são de baixa complexidade tecnológica, o que facilita seu uso, embora seu custo ainda seja proibitivo para várias aplicações (RAMOS *et al.*, 2006).

O glicerol é reconhecido como seguro para o consumo humano desde 1959, podendo ser utilizado em diversos produtos alimentícios para os mais diversos propósitos. Vários estudos mostraram que uma grande quantidade de

glicerol (sintético ou natural) pode ser administrada sem aparecimento de qualquer efeito adverso à saúde. É um precursor para a síntese de triacilgliceróis e de fosfolipídios, no fígado e no tecido adiposo. Quando o corpo usa a gordura acumulada como fonte de energia, glicerol e ácidos graxos são libertados na corrente sanguínea. O glicerol pode ser convertido em glucose pelo fígado, providenciando energia para o metabolismo celular.

A enzima glicerol quinase está presente apenas no fígado. Em tecidos adiposos, o glicerol 3-fosfato é obtido da dihidroxiacetona fosfato através da ação da enzima glicerol-3-fosfato desidrogenase. Soluções diluídas de glicerol estão sujeitas à fermentação bacteriana, formando glicóis, ácidos e/ou gases.

Atualmente o glicerol vem sendo estudado na elaboração de plásticos biodegradáveis nos trabalhos de THIRE *et al.*, (2004) no estudo de redução da hidrofobicidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polimerização por plasma. SOUZA e ANDRADE (2000) fazem a investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. MONTERREY-QUINTERO e SOBRAL (2000) estudam o glicerol no preparo e caracterização de proteínas miofibrilantes de tilápia-do-nilo para elaboração de biofilmes. RAMOS *et al.* (2006) faz o preparo de compósitos biodegradáveis a partir de fibras de bananeira plastificadas com amido e glicerina bruta derivada da alcoólise de óleos vegetais. GROSSMAN *et al.*, (2005) observam o efeito de plastificante do tipo polióis como o glicerol e sorbitol em filmes de amido e aveia.

### 2.3.2 Aplicações dos filmes

Atualmente, a produção de filmes comestíveis e/ou biodegradáveis tem despertado interesse em função das possíveis aplicações adicionais tais como: habilidade em funcionar como suporte de substâncias ativas (antioxidantes e agentes antimicrobianos), utilização no interior de alimentos heterogêneos funcionando como barreira seletiva ao transporte de gases e solutos (CHERIAN

*et al.*, 1995; HAN, 2000), além de ser uma alternativa para embalagens sintéticas e não biodegradáveis provenientes de matéria-prima não renovável.

Muitos plásticos ambientalmente degradáveis (PADs) estão em fase de desenvolvimento com o surgimento de aplicações importantes nas áreas de embalagem, alimento e na área médica. Atualmente, os PADs tem aplicações importantes em duas áreas principais: embalagens e outros usos, onde oferecem a conveniência, a segurança e a economia dos plásticos convencionais, minimizando as dificuldades no gerenciamento de lixo, o qual envolve grande volume e baixo custo de aplicação.

Aplicações médicas, onde novas tecnologias são apoiadas como: liberação controlada de medicamentos, implantes re-absorvíveis e engenharia de tecidos (pequeno volume e alto custo de aplicação). De modo mais amplo, podemos citar nas Tabelas 2, 3 e 4, os campos de aplicações dos PADs em andamento, e os possíveis de serem considerados para a aplicação em diversos setores (INNOCENTINI-MEI e MARIANI, 2005).

TABELA 2 – Campos de aplicações dos PADs em ambientes naturais.

<b>Ambientes naturais</b>	<b>Aplicações</b>
Agricultura e pesca	Mantas agrícolas, vasos para mudas, linha de pesca e rede.
Engenharia civil e construção	Isolante térmico e de cabos elétricos, paredes de contenção, sacolas, filmes e malhas protetoras para a plantação de arvores em regiões áridas.
Área de lazer	Acessórios de golfe, utensílios utilizados em pescaria, dispositivos para esportes aquáticos e alpinismo.
Marinha	Plásticos usados em navios (tratado de Marpol)

Fonte: (INNOCENTINI-MEI e MARIANI, 2005).

TABELA 3 – Campos de aplicações dos PADs em situações, onde recuperação e reutilização são difíceis e onde a compostagem de lixo orgânico é efetiva.

<b>Situações onde recuperação e reutilização são difíceis e onde a compostagem de lixo orgânico é efetiva</b>	<b>Aplicações</b>
Embalagem alimentícia	Bandejas de perecíveis, embalagens para “fast-food” e outros alimentos regulares.
Produtos higiênicos	Fraudas, papéis sanitários, luvas cirúrgicas.
Outras	Estojos barbeador descartável, escovas de dente, brinquedos, copos, sacos de lixo, utensílios de cutelaria, caixa de ovos e outros.

Fonte: (INNOCENTINI-MEI e MARIANI, 2005).

Tabela 4 – Campos de aplicações dos PADs em setores específicos.

<b>Setores específicos</b>	<b>Aplicações</b>
Liberação controlada de princípios ativos	Matrizes-reservatórios de drogas, fertilizantes e agro-químicos.
Retenção de água	Material para plantação de árvores desérticas.
Utilização médica	Fios de sutura, fixação óssea, membranas, telas.
Baixa permeação de oxigênio	Embalagens de alimento e recobrimento de cartonados para as embalagens de líquidos.
Materiais com baixa temperatura de fusão	Adesivos para embalagens em geral.

Fonte: (INNOCENTINI-MEI e MARIANI, 2005).

### 2.3.3 Propriedades dos biofilmes

O uso de biofilmes em embalagens para alimentos e também quando utilizados como recobrimento em vegetais visando aumentar a vida pós-colheita, vai depender de suas propriedades (solubilidade, propriedades mecânicas, cristalinidade e propriedades térmicas) que em princípio, dependem do polímero, do processo de obtenção e modo de aplicação, do condicionamento e da espessura do filme (MAHMOUD e SAVELLO, 1992; PARK *et al.*, 1993; CUQ *et al.*, 1995 a; GUILBERT, 1986). Os Métodos utilizados para a determinação das propriedades dos filmes são derivados dos métodos clássicos aplicados aos materiais sintéticos. Entretanto, estes métodos foram adaptados às características dos biofilmes, particularmente à sua grande sensibilidade à umidade relativa e à temperatura (GONTARD, 1991; CUQ *et al.*, 1998).

#### 2.3.3.1 Solubilidade em água

A solubilidade em água é uma importante propriedade dos filmes e coberturas comestíveis no que se refere às suas aplicações. Filmes com alta solubilidade podem ser interessantes para embalagens de alimentos desidratados que devam sofrer uma hidratação prévia ao consumo. Por outro lado muitas aplicações demandam embalagens resistentes à água, como no caso de alimentos com alta atividade de água, ou mesmo para se evitar a transpiração de produtos frescos (MONTERREY-QUINTERO, 1998). A solubilidade em água interfere na propriedade de barreira ao vapor de água dos filmes comestíveis. A obtenção de filmes com boas propriedades de barreiras ao vapor de água, isto é, com baixa permeabilidade dentro de uma grande faixa de umidade relativa, implica na utilização do material insolúvel ou de pouca solubilidade em água (CARVALHO, 1997).

### 2.3.3.2 Propriedades mecânicas

Os filmes devem ser resistentes à ruptura quando submetidos à tração, rasgamento, impacto e abrasão, para que possam proteger o alimento e facilitar sua manipulação. Os filmes também devem ser flexíveis, para que possam se adaptar às possíveis deformações sem sofrer uma ruptura (GONTARD e GUILBERT, 1996). As propriedades mecânicas dos biofilmes dependem da técnica de formação do filme e de sua estrutura coesiva. Coesão é o resultado da habilidade do polímero em formar fortes e numerosas ligações moleculares entre as cadeias, impedindo o rompimento (GONTARD e GUILBERT, 1996).

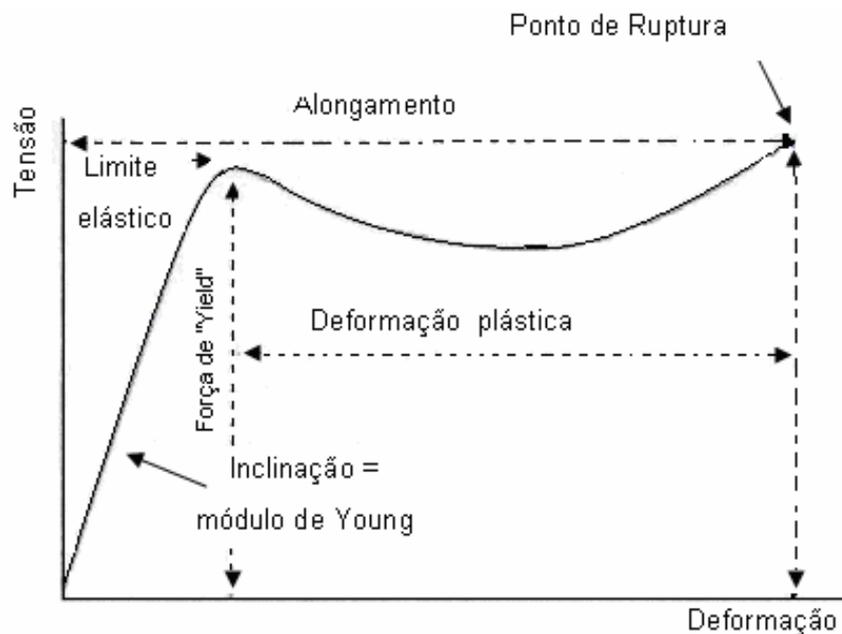


FIGURA 18 – Curava característica da relação tensão x deformação em testes de tração. (VICENTINI, 2003)

Os testes para se estudar as propriedades mecânicas de um filme são feitos através da aplicação de uma força ao material e as alterações resultantes são monitoradas pelo equipamento. Os testes de tração são bastante utilizados

para a determinação de propriedades mecânicas de filmes, e expressam a resistência do material ao alongamento e ao rompimento, quando submetido a uma força de tração. A Figura 18 apresenta uma curva característica da relação tensão versus deformação de filmes flexíveis sintéticos (VICENTINI, 2003).

De acordo com as características do polímero, ocorre uma variação no formato da curva da Figura 18 e o plástico pode ser classificado como:

- 1 Material quebradiço: aquele que quebra no estágio inicial da curva, próximo ao limite elástico;
- 2 Material duro: aquele que apresenta elevado valor de módulo “*young*” (declividade), ou seja, alta elasticidade;
- 3 Material macio: aquele que necessita pouca força para atingir o ponto “*yield*”;
- 4 Material forte: aquele que necessita muita força para atingir o a tensão máxima (ROBERTSON, 1993).

A deformação inicial ocorre é a da fase amorfa devido à pequena força requerida para o alongamento. A fase amorfa sofre uma orientação das moléculas devido à força aplicada nas duas direções e, no final, as duas fases (cristalinas e amorfas) tendem a estar completamente orientadas, com a contínua aplicação de força, as lamelas inter-moleculares vão ficando mais finas ate que ocorra a sua ruptura (PSOMIADOU *et al.*, 1997).

Materiais com grande teor de ligações cruzadas são fortes e duros, porém quebradiços. A parte inicial da curva de tensão x deformação, em que o material exibe perfeita elasticidade, representa o desenovelamento e alinhamento das cadeias macromoleculares longas e flexíveis. Extensão posterior do polímero acarreta deslizamento das macromoléculas com o rompimento de ligações secundarias entre cadeias adjacentes, podendo resultar em deformações permanentes (VILAR, 2004).

As propriedades mecânicas do filme estão diretamente relacionadas com a natureza do material utilizado e com a coesão da matriz polimérica (distribuição e estrutura das cadeias) (DAVANÇO, 2006).

Para os filmes, o fator mais importante é apresentar uma alta resistência à tensão, enquanto que o valor da alongação depende do tipo de aplicação do filme. É essencial que o filme mantenha sua integridade e propriedades de barreira, sob a tensão normal aplicada durante transporte e manuseio. Um filme com propriedades de barreira adequadas pode ser ineficiente se as propriedades mecânicas não permitirem a manutenção da integridade do filme durante o processo de manipulação, empacotamento e transporte. Os biofilmes devem ser resistentes à ruptura e à abrasão, fazendo com que o alimento não perca sua proteção por manuseio ou armazenamento (DAVANÇO, 2006).

#### *2.3.3.3 Difração de raios-X*

A cristalinidade de filmes biodegradáveis pode ser facilmente determinada através de difração por raios-X, que pode revelar detalhes de estrutura interna do material da ordem de  $10^{-8}$  cm de tamanho. Pela difração, pode-se determinar se um material é amorfo, semi-amorfo ou cristalino. Também permite avaliar a cristalização durante a estocagem do biofilme. Para os filmes semi-cristalinos ou cristalinos, a difração permite identificar qual ou quais elementos são responsáveis pela cristalinidade do material (CULLITY, 1978).

Embora existam bases de dados com o padrão de cristalinidade de muitos materiais, no caso de filmes biodegradáveis, especialmente os elaborados a partir de matérias-primas industriais que podem sofrer pequenas variações de um lote para outro, recomenda-se que também as matérias-primas sejam separadamente submetidas à análise de difração de raios-X, fornecendo padrões para uma comparação mais eficaz com o padrão de cristalinidade obtido pela análise do filme. Para a análise dos filmes, basta fixá-los em porta amostra de alumínio ou vidro, de maneira com que não apresente ondulações,

mas também sem distendê-los para que não haja possíveis distorções nos espaços intersticiais do material (MOURA, 2008)

#### *2.3.3.4 Microscopia*

A análise de microscopia mais utilizada para avaliar a microestrutura de filmes biodegradáveis é a microscopia eletrônica de varredura. Entretanto, se o filme é diretamente submetido ao feixe de elétrons, ele será degradado. Uma alternativa é utilizar um feixe de elétrons de intensidade bem baixa, 5 a 10 kV. Para melhor visualização da imagem é necessário metalizar a amostra com uma fina camada de ouro, já que a maioria dos materiais biodegradáveis é à base de carbono (MOURA 2008).

Embora a microscopia seja extremamente eficaz para avaliar a superfície dos filmes, para investigar a estrutura interna do material é necessário fazer um corte na amostra e olhar o perfil do corte no microscópio. Entretanto, para que ocorra o mínimo de alteração na estrutura do material, recomenda-se um corte crioscópico, geralmente utilizando-se nitrogênio líquido. O corte feito simplesmente com um material cortante como tesoura ou estilete pode mascarar eventuais falhas/defeitos na estrutura do filme (MOURA, 2008).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado entre agosto de 2007 a julho de 2008, usando as dependências dos laboratórios de Química da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual de Goiás (UnUCET/UEG), de Físico-Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ/UFG) e de Reologia da Embrapa Agroindústria de Alimentos do Rio de Janeiro (RJ).

#### 3.1 *Matéria-prima*

Os frutos foram colhidos no perímetro rural do Município de Anápolis, GO (latitude 16° 19' 36" S, longitude 48° 57' 10" O e altitude de 1.017 m). O clima da região caracteriza-se por uma forte sazonalidade, com a presença de uma estação seca e outra bem definida, com média anual de precipitação de 1.500 mm. O solo é classificado como Latossolo Vermelho-Escuro (IBGE, 2008).

Após a colheita e seleção (de vês, com bom aspecto visual), os frutos devidamente embalados em sacos papel foram transportados para o Laboratório de Análise Instrumental da UnUCET. Os frutos foram acondicionados em freezer até seu posterior uso para a extração do amido.

Os frutos foram lavados com água destilada, descascados, tendo suas polpas picadas e moídas em moinho de facas tipo "CROPON", modelo MA580. O amido contido na polpa foi extraído por peneiragem sucessiva usando peneiras BERTEL (São Paulo) de malhas finas com abertura por polegadas entre 35 e 400 mesh. Utilizou-se uma solução de metabissulfito de sódio (Synth) (5 g/L de água), numa proporção de 1 kg de matéria-prima/2L de solução de metabissulfito para prevenir o escurecimento do amido.

Do amido extraído foram retirados resíduos orgânicos fazendo lavagens sucessivas com uma solução de NaOH a 0,05 mol/L e com álcool etílico

absoluto, respectivamente, e posteriormente, este amido foi submetido à secagem em estufa MARCONI MA 030 a 45 °C até peso constante.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Amido

#### 3.2.1.1 Composição química

O amido foi caracterizado quanto a cinzas, extrato etéreo, fibras e proteína (AOAC, 2000)

O teor de amilose foi determinado segundo a metodologia descrita por McCREADY e HASSID (1943). A amostra foi preparada pesando-se 600 mg de amido desengordurado, o qual foi dissolvido em 0,5 ml de etanol e 100 ml de NaOH 0,5 mol/L. a um tubo contendo 0,5 ml NaOH 1mol/L foi adicionado 1,0 ml de amostra previamente preparada. Em seguida a mistura foi aquecida em banho-maria à ebulição por 3 minutos, resfriando-se em seguida. Foi adicionado então 0,5 ml de HCl 1mol/L e 20 ml de solução à 4% de bitartarato de potássio, completando-se com água destilada a 45 ml aproximadamente. Adicionou-se em seguida 0,5 ml de solução de iodo (dissolveu-se 0,2 g de iodo sublimado e 2 g de iodeto de potássio em 100 ml de água destilada). A solução foi agitada e completou-se a 50 ml com água destilada. A solução foi agitada e após 20 minutos foi feita a leitura de absorvância a 680 nm. O *Blue Value* foi determinado pela equação 2.

$$\text{Blue value} = \frac{\text{absorvância} \times 4}{\text{concentração (mg/dL)}} \quad (2)$$

No mesmo comprimento de onda determinou-se o *Blue Value* da amilose pura, cujo valor foi considerado 100%.

### 3.2.1.2 Análise de imagem

Foram tomadas microfotografias dos grânulos do amido para avaliação da sua morfologia segundo a técnica descrita por VIGNEAU *et al.* (2000), com modificações. Para este fim, amostras de amido foram coletadas com fio de platina e misturadas, sobre lâmina de vidro, com uma gota de lugol e, posteriormente, coberta com lamínula. As lâminas foram observadas em microscópio óptico LEICA (DME, Wetzlar, Alemanha) e as imagens selecionadas foram analisadas pelo software LAS EZ.

Para a análise por microscopia eletrônica de varredura utilizou-se microscópio eletrônico de varredura JSM 5900-LV ARP. A amostra em pó foi colocada sobre uma superfície de alumínio com ajuda de uma fita adesiva dupla face e coberta com ouro. O tamanho dos grânulos foi determinado pela escala de medida da fotografia eletrônica.

### 3.2.1.3 Propriedades de pasta

Para a análise da viscosidade, em duplicata, seguiu-se a metodologia de ASCHERI *et al.* (2006b). Foi utilizado o Rapid Visco Analyser (RVA) e suspensões de amido (2,5 g em 25 mL de água), corrigidas para 14% de umidade, foram analisadas de acordo com o seguinte regime tempo/temperatura: 50°C por um minuto, aquecimento de 50 a 95°C a uma taxa de 6°C/min, manutenção da pasta a 95°C por 5 minutos e resfriamento de 95 a 50°C a uma taxa de 6°C/minuto. A viscosidade foi expressa em cP. Do gráfico obtido foram avaliados os seguintes parâmetros: temperatura de empastamento, viscosidade máxima (pico), queda de viscosidade (diferença entre a viscosidade máxima e da pasta mantida a 95°C por 5min), viscosidade final e tendência à retrogradação (diferença entre a viscosidade final e da pasta a 95°C por 5min).

#### *3.2.1.4 Propriedades térmicas*

A análise calorimétrica foi realizada em um calorímetro diferencial de varredura DSC Q200 (TA Instruments, New Castle, EUA) de acordo com a metodologia (FAKIROV *et. al.*, 1997). O instrumento foi calibrado utilizando indium como padrão. Para determinação da temperatura de gelatinização da fécula, foram colocadas aproximadamente 5,0 mg de amostra de umidade conhecida em um cadinho de alumínio hermeticamente selado. O perfil de varredura utilizado foi equilíbrio a 5°C, aquecimento a 110°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de 50 mL de nitrogênio/minuto. A entalpia de gelatinização foi calculada com a ajuda do software Universal Analysis versão 4.3A.

#### *3.2.1.5 Poder de Inchamento (PI) e índice de solubilidade (IS)*

O PI do amido foi determinado de acordo com o método descrito por SCHOCH e LEACH (1964), com algumas modificações. Para esta análise pesou-se 0,2 g (b.u) de amido em tubos de plástico de 15 mL, próprios para centrifuga e previamente tarados, e acondicionou-se 9 g de água destilada. A suspensão foi agitada algumas vezes e levada ao banho, secos por fora e pesados, adicionando-se água destilada para se obter o peso de 10 g, considerando o peso inicial de água de cada amostra. Os tubos foram fechados, invertidos várias vezes para a homogeneização, e centrifugados por 15 min a 3200 rpm. Uma alíquota de 5 mL foi retirada do sobrenadante e colocada em béquer previamente tarado e lavados á estufa a 105 ° C por 12 h, para a determinação do peso de amido solúvel.

#### *3.2.1.6 Caracterização do gel*

O gel de amido foi caracterizado segundo a técnica escrita por OLIVEIRA (2007), onde uma suspensão contendo 8% de amido em água foi

aquecida até a obtenção de um gel translúcido, sendo este distribuído em recipientes de 100mL e, após resfriamento, armazenados à temperatura de 4°C. Medidas da turbidez do gel foram realizadas utilizando-se análise da absorvância a 640nm em espectrofotômetro (GBC UV/VIS 918) no mesmo dia de preparo dia gel ( $t_0$ ) e a cada 24 horas totalizando 4 dias ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  e  $t_4$ ). Para a análise de sinerese mediu-se a porcentagem de água liberada dos géis, em relação ao peso total, após centrifugação a 3000rpm por 15 minutos durante os quatro dias da análise ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  e  $t_4$ ). Amostras de géis foram também congeladas à temperatura de -15°C para determinação da porcentagem de água liberada após 4 ciclos de congelamento e descongelamento.

#### 3.2.1.7 Difração de raios-X

Para a análise cristalográfica seguiu-se o método de RINDLAV *et. al.* (1997). A análise cristalográfica foi feita com as amostras sendo fixadas em suporte de alumínio e analisadas, a temperatura ambiente, utilizando-se um difratômetro de raios-X Rigaku (modelo RU 200 R, Osaca, Japão), operando com filtro monocromático, radiação  $K\alpha$  de cobre, potência de 0,8 kW, corrente de 50 mA e voltagem de 40 kV. O comprimento de onda utilizado foi de 1,54 Å. As análises foram feitas entre  $2\theta = 5^\circ$  e  $2\theta = 40^\circ$ , sendo a velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ . A intensidade (I) foi expressa em contagem de picos por segundo. O espaço interplanar d foi calculado fazendo uso da equação de Bragg:  $n\lambda = 2 \text{ sen}\theta$ , onde  $\theta$  é a metade do valor do ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) lido pelo difratômetro e  $n = 1, 2, 3...$

#### 3.2.2 Biofilmes

##### 3.2.2.1 Elaboração

Os biofilmes foram elaborados baseando-se na técnica de *casting*. Soluções filmogênicas foram preparadas com dois gramas de amido para 100g

de água destilada com concentrações de plastificante que variaram de 5, 10, 15 e 20% em relação à massa de amido. As soluções foram aquecidas até a temperatura e tempo de gelatinização previamente estabelecidos no item 3.2.1.4. Em seguida, 25g da solução filmogênica foram aplicadas em placas de petri acrílicas com 8 cm de diâmetro (VICENTINI, 2003). O plastificante utilizado foi o glicerol.

As soluções filmogênicas foram desidratadas em estufa MARCONI MA 030 a 30°C até peso constante. Os biofilmes secos foram condicionados em dessecadores, antes de serem caracterizados (VICENTINI, 2003).

#### *3.2.2.2 Análise de imagem*

Foram observados os filmes biodegradáveis em microscópio óptico Leica DME (Heerbrugg, Germany) e as imagens analisadas pelo software LAS EZ. (VIGNEAU *et al.*, 2000)

Para a análise por microscopia eletrônica de varredura, as membranas foram colocadas em um suporte metálico e recobertas com ouro, utilizando um metalizador Sputter Coater Bal-Tec SCD 050. Em seguida, foram observadas no microscópio eletrônico de varredura JSM 5900-LV ARP.

#### *3.2.2.3 Teor de água*

Para a determinação do teor de água dos filmes pesou-se amostra em diâmetro 2 x 2cm em pesa-filtros utilizando-se balança analítica (SCIENTECH AS-210), com precisão de 0,0001g. Deixou-se em estufa MARCONI MA 030 a 105°C por 12 horas e calculou-se a umidade por diferença de massa (MOURA, 2008).

#### 3.2.2.4 Solubilidade em água

Foram retiradas duas amostras com 2 cm de diâmetro, de umidade conhecida, pesadas e mergulhadas em 50 mL de água destilada. O sistema foi agitado lentamente por uma mesa agitadora orbital (MARCONI) por 24 horas, a 25°C. Após este período as amostras foram retiradas da água e secas (105°C por 24h) para determinar o peso do material que não foi solubilizado. A solubilidade foi expressa pela porcentagem do material seco através da Equação 3:

$$\text{Material seco solubilizado (\%)} = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100 \quad (3)$$

onde:  $P_i$  é o peso inicial do material seco; e  $P_f$  é o peso do material seco não solubilizado (VICENTINI, 2003).

#### 3.2.2.5 Propriedades mecânicas

Os testes mecânicos foram realizados de acordo com o método de GONTARD *et. al.* (1992), em um texturômetro Texture Analyser Model TA-Hdi (Surrey, Inglaterra) equipado com célula de carga de 50 kg, em sala climatizada à 23°C e umidade relativa entre 33-45%. Os filmes de dimensão de 2,0 cm x 1,5 cm foram fixados e perfurados com um cilindro de 2 mm de diâmetro, deslocando-se a 1 mm/s. A força de ruptura ( $F_r$ ) expressa em N, e o deslocamento (d), expresso em mm, foram obtidos diretamente das curvas de força em função do deslocamento. A deformação na ruptura foi calculada utilizando a Equação 4:

$$F_r = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (4)$$

Onde:  $\Delta L$  é a variação da espessura do filme.

A tensão e a deformação na ruptura e o módulo de elasticidade foram determinados baseando-se no método padrão D 828-95a da American Society for Testing and Materials (ASTM, 1995), com modificações. Os filmes foram cortados em tiras com 3,0 x 1,5 cm e fixados no aparelho. A distância inicial entre as garras foi de 2,0 cm e a velocidade de tração foi de 1 mm/s. A tensão na ruptura, calculada através da relação entre a força e a área de seção transversal inicial do filme, e a deformação na ruptura, considerada como deformação linear, foram determinadas diretamente da curva de tensão contra deformação. O módulo de elasticidade foi calculado como sendo a inclinação da curva tensão x deformação na região de deformação elástica.

#### *3.2.2.5.1 Espessura dos filmes*

A espessura dos filmes foi medida com micrômetro manual Tesa Isomaster® ( $\pm 0,01$  mm) modelo Swiss, com sensor de medida de 0,25 mm de diâmetro em nove pontos diferentes, considerando-se a espessura dos filmes como uma média entre as nove leituras (VICENTINI, 2003).

#### *3.2.2.5.2 Difração de raios-X*

Para análise de raio-X as amostras condicionadas a 56% UR foram fixadas em suporte de alumínio e analisadas, a temperatura ambiente, utilizando-se um difratômetro de raios-X RU 200 R (Rigaku, Osaca, Japão), operando com filtro monocromático, radiação  $K\alpha$  de cobre, potência de 0,8 kW, corrente de 50 mA e voltagem de 40 kV. O comprimento de onda utilizado foi de 1,5418 Å. As análises foram feitas entre  $2\theta = 5^\circ$  e  $2\theta = 40^\circ$ , sendo a velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ . A intensidade foi expressa em contagem de picos por segundo. (RINDLAV *et al.*, 1997)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Amido

#### 4.1.1 Caracterização

Tendo em consideração que amidos de origens botânicas diferentes possuem propriedades diferentes, tornou-se necessário o conhecimento das propriedades funcionais do amido do fruto-do-lobo utilizado neste estudo.

O rendimento do amido extraído foi de 5,86 gramas de amido por 100 gramas de fruto-do-lobo em base úmida, inferior ao encontrado por JUNIOR *et al.* 2004 para frutos verdes (19,53 g de amido/100 g de polpa fresca) e superior para frutos maduros (1,82 g de amido/100 g de polpa fresca), o que caracteriza os frutos selecionados no presente estudo como semi-maduros.

De acordo com a Tabela 5 observa-se que o amido extraído possui alto grau de pureza (99,39%) uma vez que apresenta baixos teores de fibras, cinzas e extrato etéreo e proteínas.

TABELA 5 – Composição química do amido do fruto-do-lobo.

<b>Constituintes</b>	<b>Média ± Erro padrão (% em base seca)</b>
Cinzas	0,19 ± 0,01
Extrato etéreo	0,07 ± 0,00
Proteínas	0,32 ± 0,01
Fibras	0,03 ± 0,01
Amilose	29,16 ± 0,09

Cada valor representa a média e o erro padrão de três repetições.

O teor de amilose foi de 29,16%. MARCIANO (1997) em seus estudos com amido de fruto-do-lobo encontrou valor superior ao obtido nesta análise (38,6%).

#### 4.1.2 Análise de imagem e tamanho dos grânulos

As análises de imagem mostram grânulos do amido do fruto-do-lobo com formas esféricas, alguns sendo formados, onde se verifica a presença do hilo, e poucos danificados (Figura 19), o que pode ter decorrido do processo de moagem ou até mesmo tempo de estocagem. As dimensões de diâmetro maior e menor não mostraram diferenças estatísticas pelo teste t ( $t = 0,134$ ) para uma significância de 5% de probabilidade variando de  $16,59 \pm 3,68$  e  $16,52 \pm 3,36$   $\mu\text{m}$ , para diâmetro maior e menor, respectivamente.

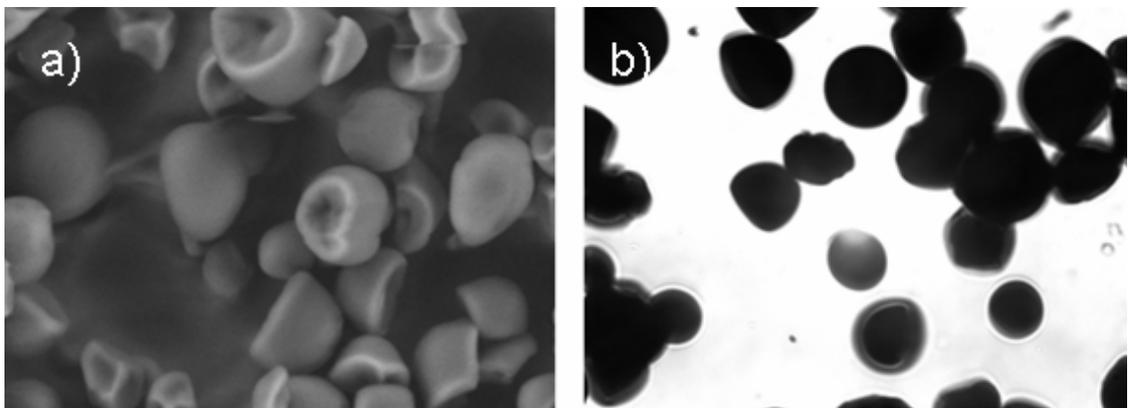


FIGURA 19 – Microfotografias do amido de *Solanum lycocarpum* a) varredura e b) microscópio óptico.

Comparando com outras fontes botânicas o amido do fruto-do-lobo, apresentou tamanho intermediário. CEREDA *et al.* (2002) encontraram em literaturas os menores grânulos de amido em taioba e cará (2 a 5  $\mu\text{m}$ ) e os maiores em biri e inhame (25 a 50  $\mu\text{m}$ ). BERMUDEZ (1999) reportou para

amido de batata doce forma esférica e tamanho dos grânulos de 15  $\mu\text{m}$  para diâmetro maior e 12  $\mu\text{m}$  para o diâmetro menor.

#### 4.1.3 Propriedades de pasta

O perfil de viscosidade da pasta de amido do fruto-do-lobo está na Figura 20.

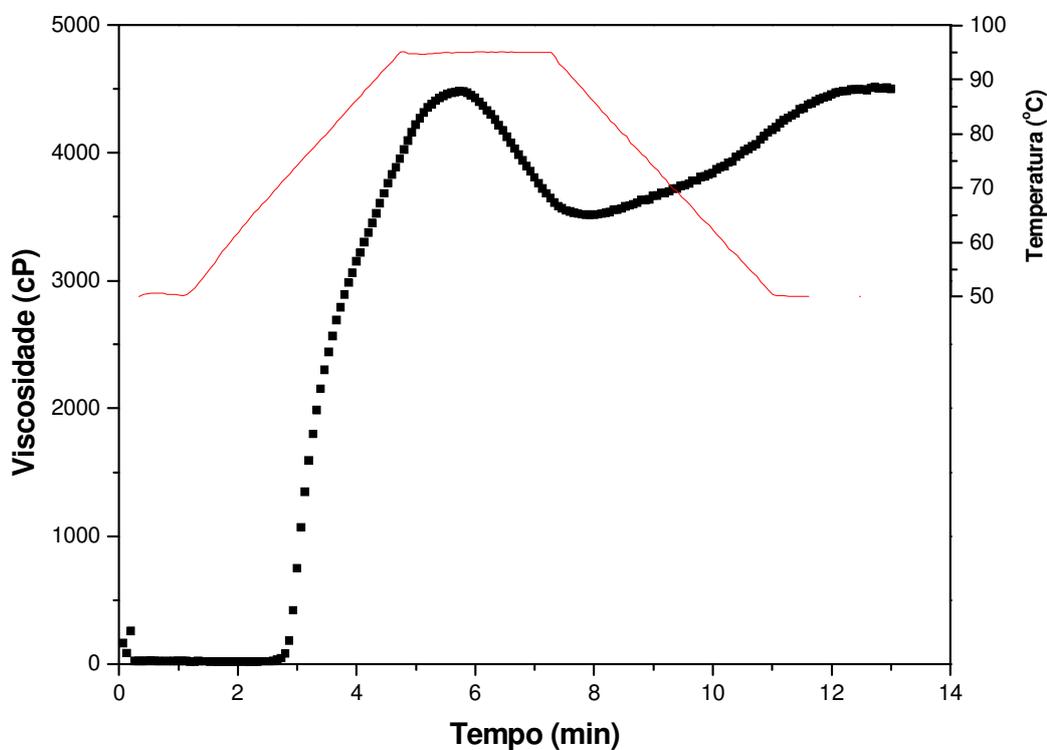


FIGURA 20 – Viscosidade X Tempo X Temperatura obtido a partir das propriedades de pasta do amido de fruto-de-lobo.

A temperatura de pasta e o pico de viscosidade do amido do fruto-do-lobo foram de 69,5°C 4.461 cP, atingido em tempos de 2,6 min e 5,7 min, respectivamente. A viscosidade a quentes se mostra estável, pois, apresentou pequeno decréscimo após atingir o pico máximo de viscosidade.

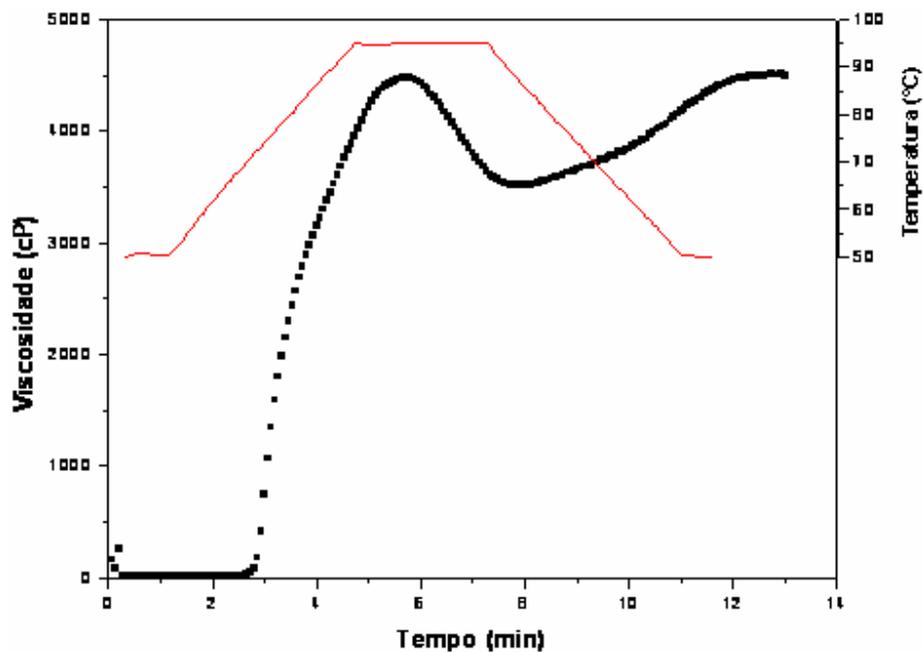


FIGURA 21 – Viscosidade X Tempo X Temperatura obtido a partir das propriedades de pasta do amido de fruto-de-lobo.

O pico de viscosidade deste amido apresentou formato mais arredondado, indicando heterogeneidade dos grânulos. Após a quebra de viscosidade, com o resfriamento, foi observada tendência à retrogradação de 923,5 cP, atingindo uma viscosidade final de 4438 cP.

De acordo com a Figura 21, o amido de fruto-do-lobo mostrou um perfil de viscosidade com características desejáveis para a elaboração de filmes biodegradáveis, como boa estabilidade à alta temperatura e estabilidade mecânica.

#### 4.1.4 Análise das propriedades térmicas

A Tabela 6 apresenta os valores de temperatura de gelificação do amido do fruto-do-lobo e de outras fontes botânicas.

Comparando as temperaturas iniciais de gelificação ( $T_o$ ) obtidas do DSC com as temperaturas de pasta do RVA (Figura 20), observa-se que a temperatura inicial de gelificação do amido do fruto-do-lobo apresentou valor menor em relação à temperatura de pasta ( $69,5^\circ\text{C}$ ). Mesma observação foi feita por PERONI (2003) para amidos de mandioca (*Manihot esculenta*), biri (*Canna edulis*), açafrão (*Curcuma longa*) e gengibre (*Zingiber officinale*) que apresentam valores de empastamento maiores do que os obtidos pelo DSC. De acordo com PÉRET; BREENE e BAHNASSEY (1998), a temperatura de pasta obtida pelo RVA apresenta-se maior devido à sensibilidade em detectar os primeiros acréscimos na viscosidade de pasta dos amidos, diferente da temperatura inicial de gelificação, que é detectada quando os primeiros grânulos começam a se desorganizar. Os valores do DSC são mais precisos, enquanto os do RVA apresentam uma faixa de temperatura.

TABELA 6 – Propriedades de gelificação de amido do fruto-do-lobo e de outras fontes botânicas.

	Gelificação			
	$T_o$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_p$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H$ (J/g)
Fruto-do-lobo	$63,68 \pm 0,27$	$67,20 \pm 0,06$	$77,81 \pm 0,28$	$13,08 \pm 0,72$
mandioca ( <i>Manihot esculenta</i> )*	$61,15 \pm 0,18$	$67,73 \pm 0,35$	$73,95 \pm 0,17$	$13,73 \pm 1,33$
biri ( <i>Canna edulis</i> )*	$65,44 \pm 0,05$	$70,08 \pm 0,01$	$74,84 \pm 0,09$	$14,24 \pm 0,72$
açafrão ( <i>Curcuma longa</i> )*	$78,78 \pm 0,18$	$82,68 \pm 0,25$	$89,04 \pm 0,55$	$13,73 \pm 0,24$
gengibre ( <i>Zingiber officinale</i> )**	$81,77 \pm 0,28$	$87,41 \pm 0,35$	$93,28 \pm 0,56$	$20,23 \pm 1,30$

\* Fonte: PERONI (2003),  $T_o$  = temperatura inicial,  $T_p$  = temperatura de pico,  $T_c$  = temperatura de conclusão e  $\Delta H$  = variação de entalpia.

Segundo KRUEGER *et al.* (1987) e YOO e JANE (2002), uma única endoterma apresentada para todos os amidos, significa que não há amilose complexada com lipídios, já que estes, se existentes, poderiam fundir proporcionando uma endoterma na faixa de temperatura de 91-100°C. Isso era de se esperar uma vez que amidos de raízes e tubérculos apresentam quantidades muito baixas de lipídios. Como citado acima, a presença de matéria graxa no amido do fruto-do-lobo foi bem baixa 0,075%. O valor dessa endoterma foi de 13,08 J/g (Figura 21) mostrando-se inferior ao valor da endoterma da mandioca (*Manihot esculenta*), biri (*Canna edulis*), açafrão (*Curcuma longa*) e gengibre (*Zingiber officinale*).

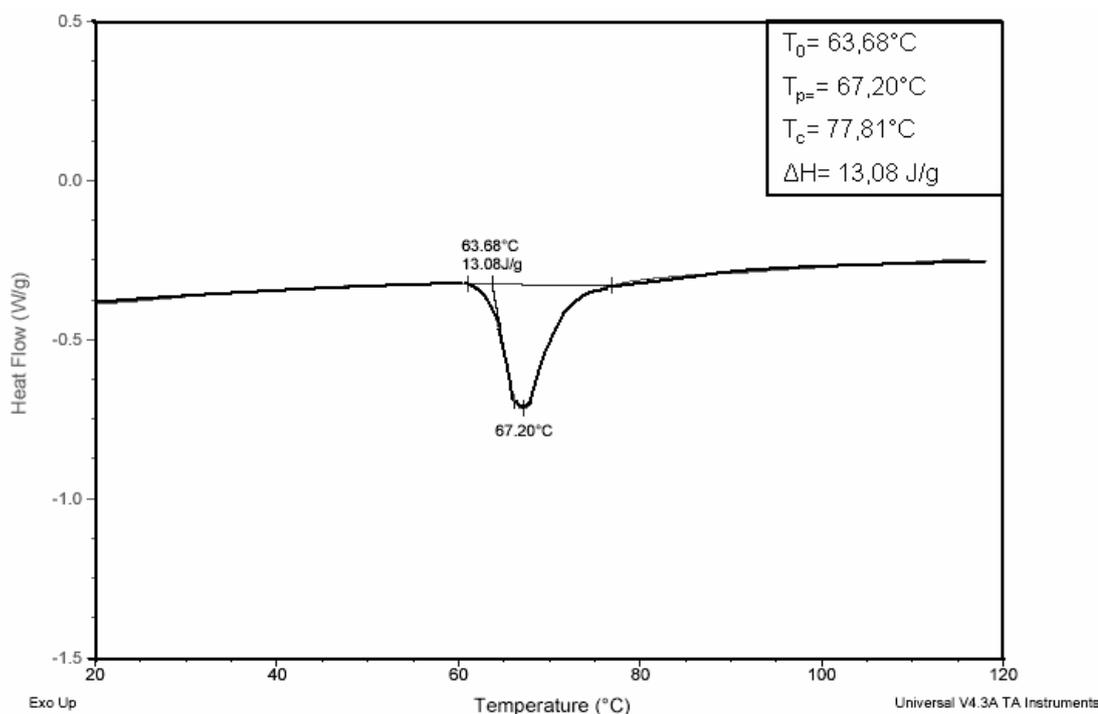


FIGURA 22 - Termograma obtido em DSC para o amido do fruto-de-lobo

A depressão mostrada no termograma da Figura 22 é representativa da reação endotérmica de gelatinização, que envolve a fusão dos grânulos. De acordo com NODA *et al.* (1992), T<sub>0</sub>, T<sub>p</sub> e T<sub>c</sub> são influenciados pela estrutura

molecular da região cristalina, que corresponde à distribuição das cadeias curtas de amilopectina.

O  $\Delta H$  gel pode ser correlacionado com a cristalinidade da amilopectina e com a força com que as duplas hélices formadas por suas cadeias estão associadas com o grânulo do amido. Assim, quanto maior esse valor maior será a força necessária para o rompimento da estrutura dos grânulos, resultando em gelatinização. O valor encontrado de 13,08J/g para amido de fruto-do-lobo pode ser considerado alto, indicando forte associação da amilopectina.

Um valor razoável para a faixa de gelatinização ( $R = (T_c - T_o)$ ), foi observado para o amido do fruta-de-lobo, o que sugere a presença de cristais com estabilidade diferenciada dentro da zona cristalina (SINGH, SANDHU e KAUR, 2004), que são rompidos em diferentes temperaturas.

#### *4.1.5 Poder de inchamento (PI) e índice de solubilidade (IS)*

Para se obter informação fundamental sobre o inchamento do grânulo é necessário que a gelatinização do amido seja conduzida em excesso de água, permitindo que os grânulos possam inchar livremente e sem desintegração mecânica (CIACCO *et al.*, 1982).

O poder de inchamento é uma medida da capacidade de hidratação dos grânulos, porque a determinação é feita pelo peso do grânulo de amido intumescido (inchado ou expandido) e de sua água oclusa (ASAOKA; BLANSHARD; RICKARD, 1992). A qualidade de um alimento está freqüentemente associada com a retenção de água pelos grânulos de amido expandidos. A consequência direta do intumescimento é o aumento na solubilidade, transparência e viscosidade da pasta de amido (CIACCO; CRUZ, 1982).

Amidos ricos em amilose mostram inchamento e solubilidade restritos, mesmo após um período prolongado de aquecimento. (LEACH; McCOWEN; SCHOCH, 1959).

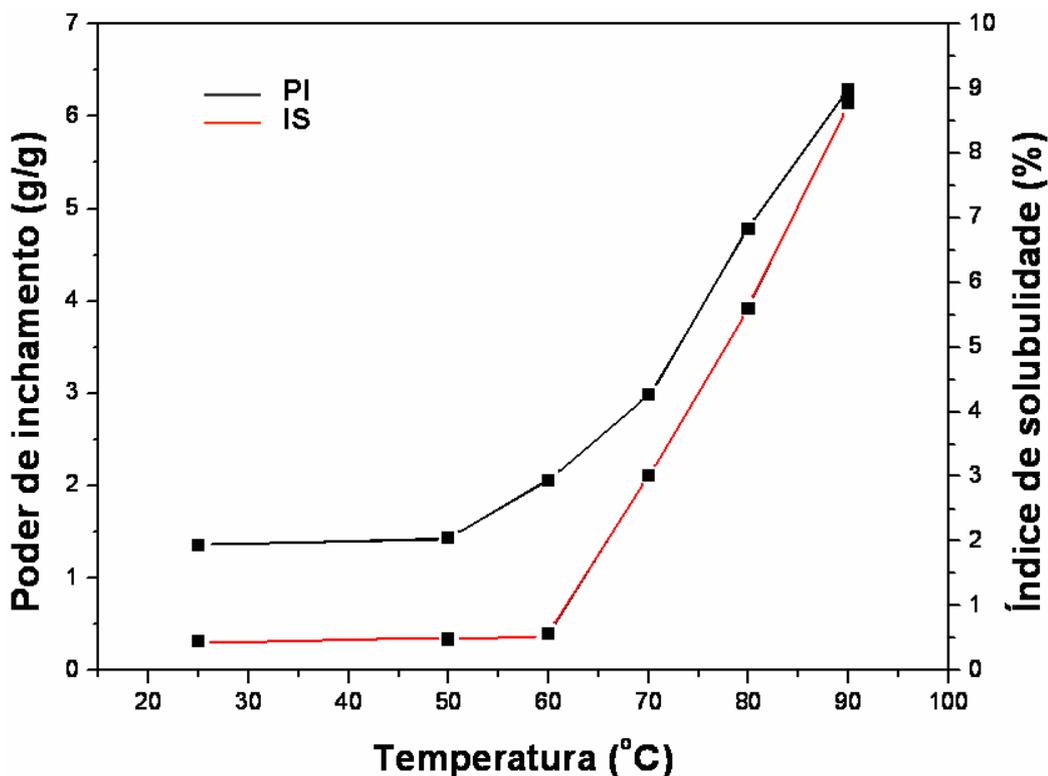


FIGURA 23 - Poder de inchamento e índice de solubilidade do amido de fruto-do-lobo.

O amido do fruto-do-lobo não apresentou grande variação no PI e IS até 60°C, porém, acima desta temperatura as variações foram grandes (Figura 23), indicando ruptura das ligações internas do grânulo. Esse comportamento era esperado, uma vez que a temperatura inicial de gelatinização observada no DSC foi também maior que 60°C. Tanto o PI quanto o IS dependem do arranjo das moléculas de amilose e amilopectina nos grânulos de amido, e por isso os dois índices mostraram comportamento similar. A força do arranjo micelar é que controla o comportamento do amido em água (AMANTE 1986). O aumento da temperatura provoca o rompimento de ligações intermoleculares e a abertura das cadeias permite a entrada de água (AGUNBIADE e LONG, 1999).

À temperatura de 90°C, o amido do fruto-do-lobo apresentou valores de PI de 8,97g/g e IS de 6,14%. PERONI (2003) estudou várias fontes de amido,

encontrou os mais baixos valores de PI e IS para amido de gengibre, 9,06g/g e 2,13% a 90°C, e os maiores para mandioca, 78,33g/g e 30,47% respectivamente. RATNAYAKE *et al.*, (2001) encontraram um valor de IS de 27,2% para amido de lentilha a 95°C. A comparação desses dados indica que o amido do fruto-do-lobo possui inchamento limitado, ou seja, baixa absorção de água e baixa solubilidade.

O inchamento do grânulo ocorre simultaneamente com a perda de birrefringência e precede a solubilização. O PI geralmente é influenciado pela força de ligação entre as moléculas e pela estrutura molecular da amilopectina. Um baixo PI pode ser atribuído à presença de vários cristais formados pela associação de longas cadeias de amilopectina. Maior cristalinidade implica em maior estabilidade granular o que conseqüentemente reduz a capacidade de inchamento do grânulo (SING, SANDHU e KAUR, 2004). Amidos ricos em amilose mostram inchamento e solubilidade restritos, mesmo após um período prolongado de aquecimento (CEREDA *et al.* 2002). SANDHYA, RANI e BHATTACHARYA (1989) mostraram que grânulos de amido com baixa quantidade de amilose são menos rígidos e absorvem mais água quando aquecidos.

#### *4.1.6 Caracterização do gel de amido*

##### *4.1.6.1 Turbidez (claridade da pasta)*

A transparência/opacidade da pasta de amido é um atributo importante de qualidade deste produto e varia consideravelmente com a fonte botânica. Maiores teores de amilose no amido resultam em pastas mais opacas enquanto que teores menores propiciam pastas mais claras.

Segundo KARAM (2003), que trabalhou com amidos nativos de mandioca, milho e cará, a claridade de pasta pode ser explicada não apenas pelo teor de amilose, mas também pelo menor tamanho das cadeias de

amilose, característica que sugere uma maior facilidade de alinhamento das cadeias lineares. A baixa estabilidade e claridade da amilose, em solução, ocorrem pela interação molecular, devido à associação de cadeias lineares através da formação de pontes de hidrogênio.

Pastas mais opacas seriam ideais na aplicação para confecção de pudins e sobremesas prontas, já pastas transparentes poderia ser aplicado na cobertura de tortas (HOOVER, 2001).

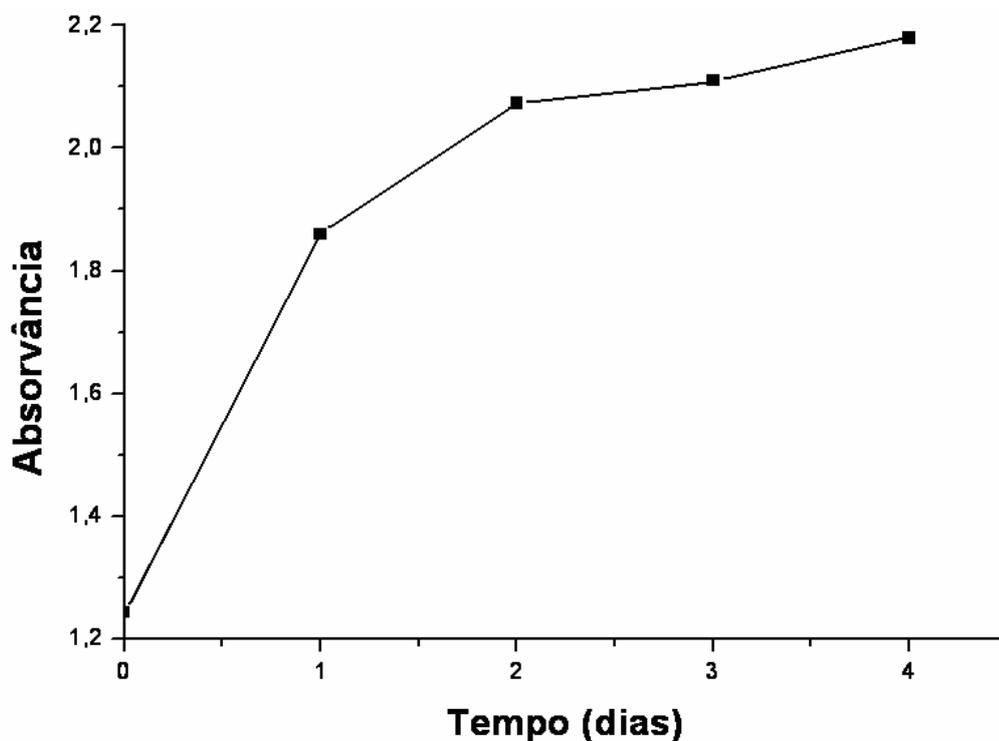


FIGURA 24 – Absorvância a 640 nm para o gel de amido de fruto-do-lobo armazenado a 4°C durante 4 dias.

O amido de fruto-do-lobo apresentou absorvância de 2,18 a 640nm, após 4 dias de armazenamento a temperatura de 4°C (Figura 24). À medida que se aumentou o tempo de estocagem observou-se o aumento da turbidez, fato também reportado por SING, SANDHU e KAUR (2004). O aumento da

turbidez pode estar relacionado com o arranjo das moléculas de amilose e amilopectina, o que provoca a dispersão da luz.

CRAIG *et al.*, (2005) encontraram a 650 nm valores de absorvância para pastas de amido de batata de 0,036, mandioca de 0,48, trigo de 0,92 e milho de 1,22. Isso indica menor transparência do gel de amido de fruto-do-lobo comparado a essas outras fontes, como consequência do maior teor de amilose. De acordo com esses autores a pasta opaca apresenta uma estrutura granular mais organizada, com maior associação entre as cadeias, o que dificulta a passagem de luz.

Amidos com maior teor de amilose e com alta tendência a retrogradação apresentam géis opacos e mais firmes (SILVA *et al.*, 2006 e MATSUGUMA, 2006), o que pode ser comprovado pelos resultados obtidos com o amido de fruto-de-lobo.

#### *4.1.6.2 Sinerese (ciclo de congelamento e descongelamento)*

No presente estudo, foi medida a sinerese da pasta pelo peso do líquido liberado em relação ao peso total da amostra e expresso em porcentagem.

O preparo e armazenamento das pastas influenciaram na sinerese, ocorrendo um aumento conforme o aumento do número do ciclo de armazenamento, o que é explicado por YUAN; THOMPSON (1993), que citam que numa pasta de amido ocorre separação de fases com a formação de cristais de gelo. No descongelamento, a pasta de amido continua sendo composta de uma fase aquosa rica em amido e outra deficiente. Para os autores, esta separação de fases é evidenciada com o aumento do número de ciclos de congelamento/descongelamento devido o aumento da quantidade de amilopectina retrogradada, na fase aquosa, rica em amido.

A propriedade funcional de resistir a sinerese tem sido relacionada com diferentes componentes ou características dos amidos. A sinerese foi

primeiramente atribuída às moléculas de amilose, agregadas através das pontes de hidrogênio intra ou intermoleculares (DREHER *et al.*, 1983). HOOVER; SOSULSKI (1991) sugerem que a intensidade da sinerese pode ser atribuída a combinação do conteúdo de amilose, ao grau de associação entre os componentes do amido, ao comprimento das cadeias de amilopectina e ao grau de polimerização da amilose e amilopectina.

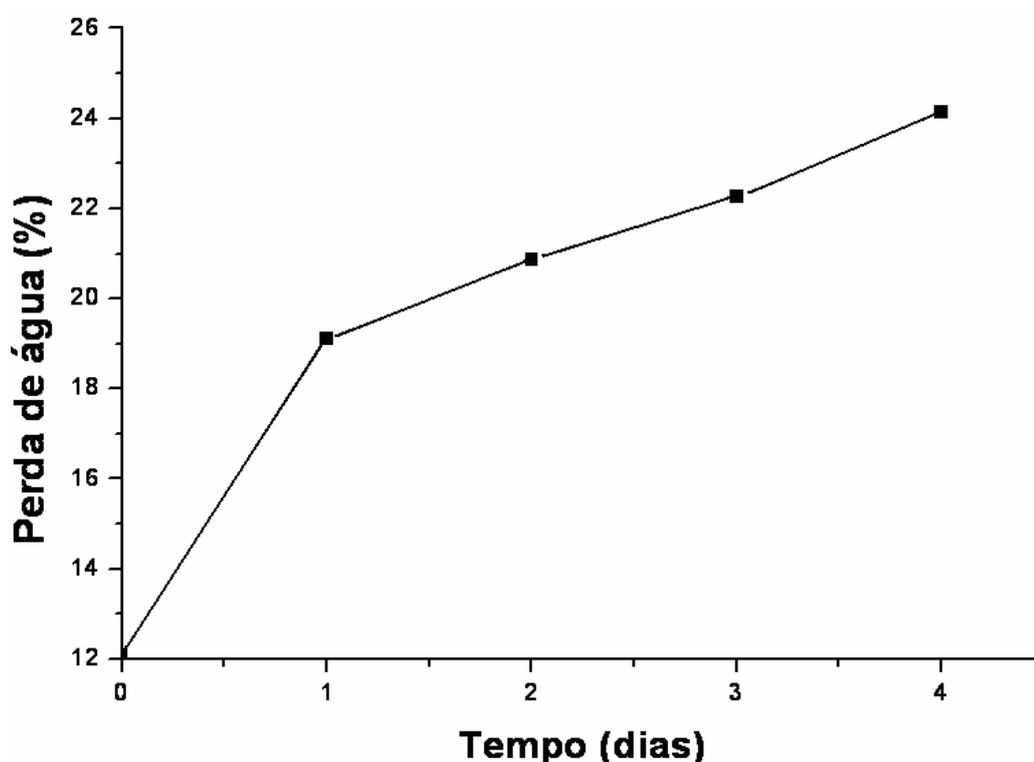


FIGURA 25 – Perda de água do gel de amido de fruta-de-lobo, armazenado a 15°C após 4 ciclos de congelamento e descongelamento.

Na Figura 25, observa-se a perda de água, ou sinerese, do gel de amido de fruto-do-lobo com o tempo de estocagem, chegando a 26,1% após 5 dias. É uma taxa relativamente alta, que está associada à elevada reassociação molecular durante o resfriamento e estocagem, fazendo com que as moléculas de água sejam liberadas em maior quantidade. As pastas de amido formadas

não são estáveis e sofrem transformações estruturais por resfriamento e/ou armazenamento que, no conjunto, são relatadas como retrogradação. A retrogradação ocorre quando as moléculas de amido se re-associam e formam uma estrutura ordenada. Sob condições favoráveis, uma ordem cristalina aparece e ocorre separação da fase líquida. Durante essa re-associação, há liberação de água, processo que recebe o nome de sinerese (ATWELL; HOOD; LINEBACK 1998).

Os valores de sinerese do amido de fruto-do-lobo estão abaixo dos de lentilha encontrados por RATNAYAKE *et al.*, (2001) de 18,6; 23; 24; 24; 25,5 para os cinco ciclos de congelamento/descongelamento, com exceção no último ciclo.

A metodologia de congelamento e descongelamento visa simular o que ocorre no ciclo da produção industrial no consumo final. No entanto, o comportamento da pasta de amido é de interesse, pois maior liberação de água prejudica a textura do produto, sendo características indesejáveis, ao contrário do que se espera em molhos de alimentos, molhos de saladas e sobremesas pouca ou até mesmo nenhuma tendência a liberação de água.

#### 4.1.7 Difração de raios-x

Os padrões de cristalinidade são definidos com base nos espaços interplanares ( $d$ ) e na intensidade relativa das linhas de difração dos raios-x (ZOBEL, 1964). O difratograma de raios-x dos grânulos do amido do *S. lycocarpum* pode ser observado na Figura 26. O amido de *S. lycocarpum* apresentou seis picos principais em torno dos ângulos de difração de 4,2°, 6,5°, 14,8°, 17,2°, 21,5° e 23,8°, picos estes característicos dos grânulos de estrutura tipo B, com baixas quantidades de cadeias ramificadas e maiores proporções de cadeias longas.

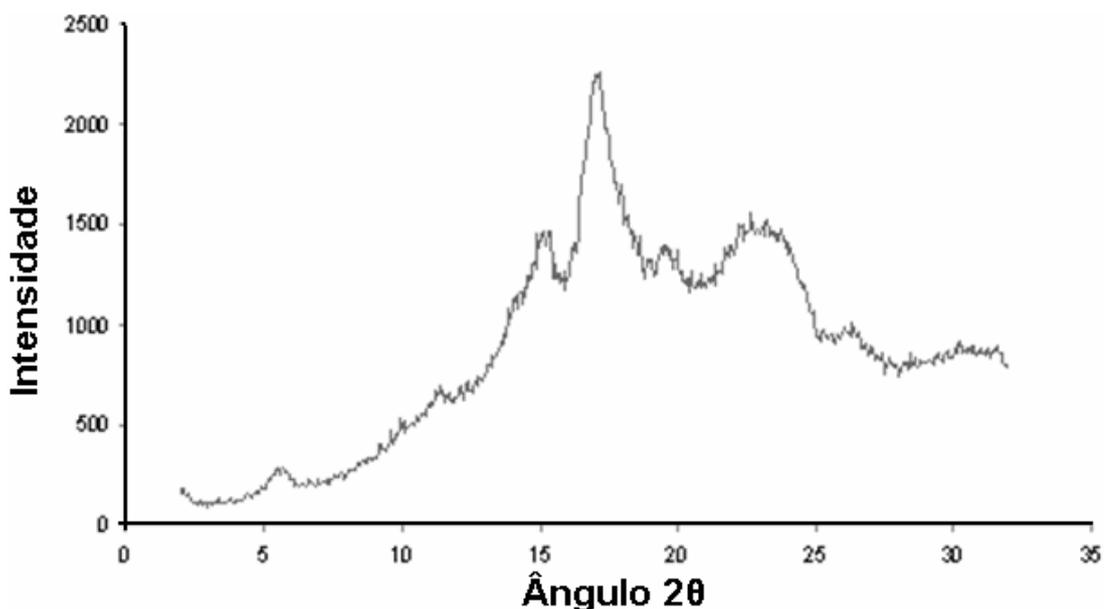


FIGURA 26 – Difratoograma de raios-x de amido de *Solanum lycocarpum*.

Na Tabela 7 estão os valores do ângulo  $2\theta$  e respectivos valores de espaço interplanar e intensidade dos amidos de *Solanum lycocarpum* e de *Arracacia xanthorrhiza*.

VIEIRA (2004) estudando a difração de raios-x para amido de *A. xanthorrhiza* (mandioquinha-salsa), verificou valores semelhantes aos reportados neste trabalho para os seis picos principais em torno dos ângulos de difração, o que faz com que o amido também seja do tipo B, porém as intensidades encontradas para os respectivos picos foram bem menores.

De acordo com PERONI, 2003; SAJILATA, SINGHAL e KULKARNI, 2006 o cristal de amido tipo B, possui uma estrutura aberta e altamente hidratada (36 moléculas de água ocupando um canal central) com duplas hélices dispostas em arranjo hexagonal e é encontrado em amidos de tubérculos, variedades com alto teor de amilose e amidos retrogradados. O tipo A consiste de duplas hélices formadas por amilose e amilopectina compactadas, dispostas em arranjo monocíclico e é comum em cereais, o tipo C corresponde a uma forma polimórfica, podendo ser considerada como uma

mistura dos tipos A e B. Segundo este mesmo autor ainda pode haver um tipo V, quando o amido é recristalizado na presença de ácido graxo ou de álcool de cadeia longa. O padrão V é atribuído a um amido complexo, no qual as cadeias de resíduos de glicose formam uma hélice com o exterior hidrofílico e um centro hidrofóbico, contendo uma molécula apolar como um lipídeo. Este tipo de estrutura é semelhante ao complexo iodo-amido (THOMAS e ATWELL, 1999).

TABELA 7 – Principais picos de intensidade de difração de raios-X do amido de *S. lycocarpum* e *A. Xanthorrhiza*.

<i>Solanum lycocarpum</i>			<i>Arracacia Xanthorrhiza</i> *		
2 $\theta$	Intensidade	d	2 $\theta$	Intensidade	d**
6,55	192	13,48	5,55	146	15,90
14,8	1272	5,98	14,9	266	5,94
17,15	2253	5,16	17,02	635	5,20
19,1	1239	4,64	19,27	240	4,60
21,45	1219	4,14	22,03	331	4,03
23,75	1479	3,74	24,0	256	3,70

\* Fonte: VIEIRA (2004)

\*\* Calculado de acordo com a equação de Bragg.

## 4.2 Biofilmes

### 4.2.1 Caracterização física

De maneira geral, os filmes produzidos com o amido de fruta-de-lobo, nas diversas concentrações, apresentaram-se transparentes, incolores, com

bom aspecto e manuseáveis, assim como os elaborados com fécula de mandioca (VICENTINI, 2003)

#### 4.2.1.1 Análise de imagem

A Figura 27 mostra a análise de imagem do biofilme de amido do fruto-de-lobo. A superfície do filme mostrado por microscopia óptica mostra a presença de fantasmas, que corresponde aos grânulos de amido que não foram desintegrados durante a gelatinização, fato também reportado por MOURA (2008), para biofilme produzido com fécula de lírio-do-brejo e glicerol.

Segundo CONDE-PETIT *et al.*, (1998) durante o aquecimento da solução felogênica ocorre a lixiviação da amilose para o espaço intergranular. Durante a secagem as cadeias de amilose tendem a aproximar-se (retrogradação) e unirem-se por ligações de hidrogênio (BILIADERIS, 1991).

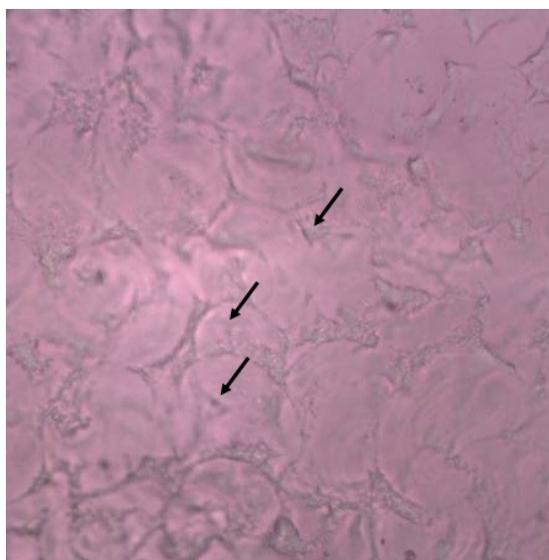


FIGURA 27 - Microfotografia do biofilme de fruta-de-lobo, as setas indicam os fantasmas.

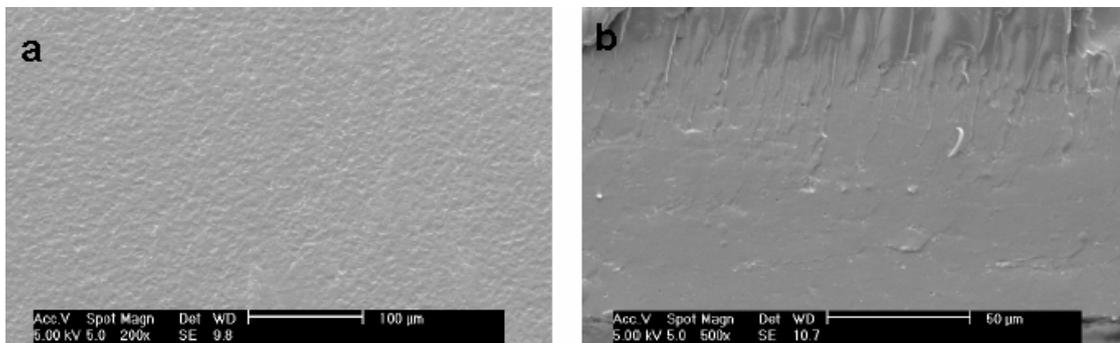


FIGURA – 28 Microfotografia de microscopia eletrônica de varredura (SEM). a) superfície (200x); b) seção transversal (500x).

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura dos filmes de amido do fruto-do-lobo da superfície (a) e da seção transversal (b) estão apresentados na Figura 28. A superfície dos filmes apresentou uma estrutura fina, lisa e quase sem imperfeições, a seção transversal mostrou algumas imperfeições como poucos relevos decorrentes do processo de gelatinização, o que não o deixa de ser caracterizado como homogêneo.

#### 4.2.1.2 Teor de água

A Figura 29 mostra a variação do teor de água nos biofilmes de amido de fruto-do-lobo em relação à concentração de glicerol adicionada na solução filmogênica.

Os resultados obtidos neste trabalho para o teor de água foram semelhantes aos observados por LOURDIN *et al.*, (1997), onde se observa um aumento linear no teor de água dos filmes com o incremento de plastificante. Os parâmetros da equação da reta foram significativos ( $P < 0,05$ ), apesar da visível dispersão dos pontos com o aumento da concentração de glicerol, o que resultou em um coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,947$ ) (Apêndice 1). O filme elaborado com adição de 5% de glicerol apresentou o menor valor para

umidade 17,78%, enquanto que o filme elaborado com 20% de glicerol o maior, 21,35%. VICENTINI (2003), analisando biofilmes de fécula de mandioca verificou um comportamento análogo, onde os filmes elaborados com 20% e os elaborados com 40% de plastificante apresentaram teor de água de 14,5 e 18,4% respectivamente.

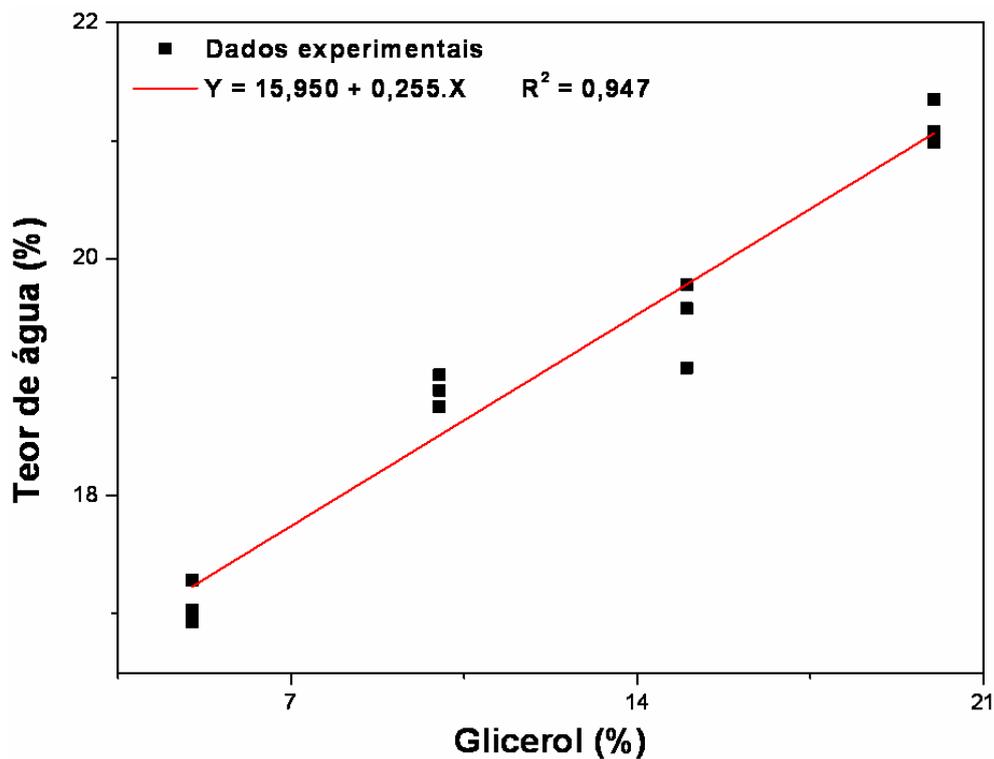


FIGURA 29 – Teor de água dos biofilmes de amido da fruta-de-lobo, em diferentes concentrações de plastificantes.

#### 4.2.1.3 Solubilidade em água

A solubilidade do filme em água indica sua integridade em ambientes muito úmidos ou aquosos. Uma alta solubilidade indica uma baixa resistência à água (VICENTINI 2003).

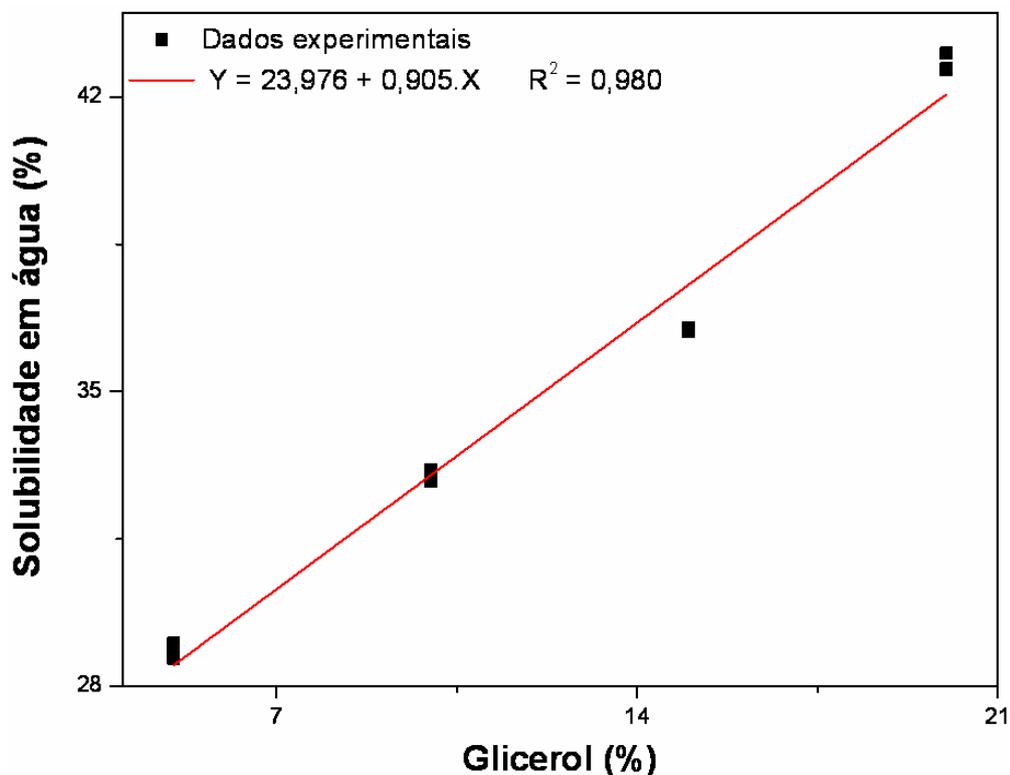


FIGURA 30 – Solubilidade dos biofilmes de amido da fruta-de-lobo, em diferentes concentrações de plastificantes.

A concentração de glicerol influenciou na solubilidade dos filmes. De acordo com a Figura 30, a solubilidade aumentou linearmente de 28,96 para 42,36%, com variação da concentração de glicerol. Os parâmetros da reta apresentados no Apêndice 2 foram significativos ( $P < 0,05$ ) e o coeficiente de determinação ótimo. TAPIA-BÁCIDO (2003) encontrou solubilidade entre 40 e 60% em filmes biodegradáveis elaborados com farinha de amaranto e glicerol e também observou que quanto maior a concentração do plastificante maior é a solubilidade dos filmes biodegradáveis.

#### 4.2.1.4 Espessura

Os filmes elaborados de acordo com diferentes concentrações de plastificante apresentaram variação em sua espessura de 0,047 a 0,072 mm, sendo o de menor espessura o filme de concentração de glicerol de 5% e, o de maior espessura o de 25% de glicerol (Figura 31). Todos os parâmetros foram significativos ( $P < 0,05$ ) (Apêndice 3) com um coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,089$ ).

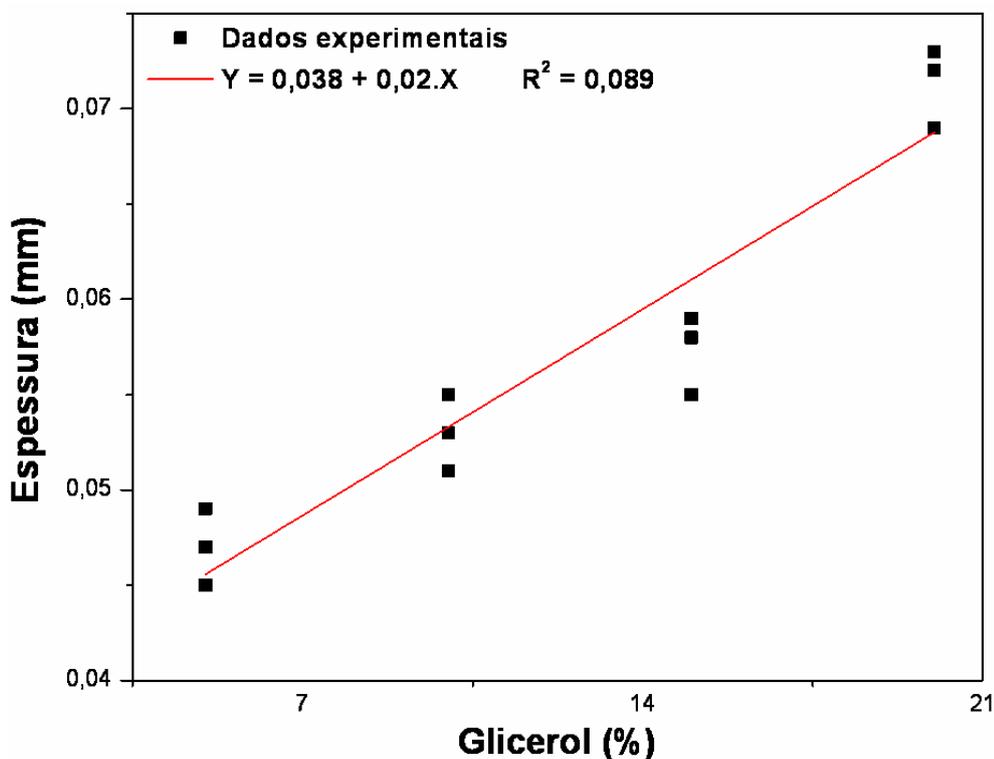


FIGURA 31 - Espessura dos filmes biodegradáveis

LAOHAKUNJIT E NOOMHORM (2004) observaram em seu trabalho que em filmes a base de fécula de arroz, o plastificante usado (glicerol) não influencia na espessura dos filmes, sendo que apenas as concentrações de fécula influenciaram em tal propriedade.

MOURA (2008) reportou que biofilmes produzidos a partir de fécula de lírio-do-brejo (*Hehychium coronarium*) e glicerol tem sua espessura influenciada pela porcentagem de fécula e de glicerol adicionado. Este autor verificou que quanto maior a concentração de fécula e de glicerol na solução filmogênica, maior a espessura dos filmes, com maior efeito quando misturados as porcentagens de 4% de fécula e 40% de glicerol.

#### 4.2.1.5 Teste de perfuração

O teste de perfuração, que serve para medir a força necessária para se romper o corpo de prova de um filme (tração), mostra uma diminuição da força de ruptura em todos os casos no aumento da concentração de glicerol (Figura 32).

A diminuição da força na ruptura (tração) com o aumento da concentração de plastificante é um fenômeno bastante relatado na literatura (PARK *et. al.*, 1994; ANKER *et. al.*, 1998). O plastificante diminui a tensão entre as ligações químicas existentes entre a amilose e amilopectina.

O aumento da concentração de glicerol faz com que a força de ruptura seja menor, variando linearmente de 7,151 a 3,085 N. Os parâmetros da reta foram significativos ( $P < 0,05$ ) e o coeficiente de determinação  $R^2 = 0,941$  apresentou-se mais baixo devido a dispersão dos pontos (Apêndice 4).

GIBSON e ASHBY (1988) em seu trabalho notaram que as propriedades mecânicas estão relacionadas com a estrutura do material.

VICENTINI (2003) observou uma redução na força de ruptura com aumento de glicerol de 10 para 25% de 7,25 para 4,28 N, utilizando concentração de filmes a 2g de amido/100 g de água.

MALI *et al.* (2002), utilizando fécula de cará com 3,3 g de plastificante/100 g de amido, com aumento de glicerol de 1,3 para 2%, provocou uma redução na força de ruptura de 8,02 para 6,03 N.

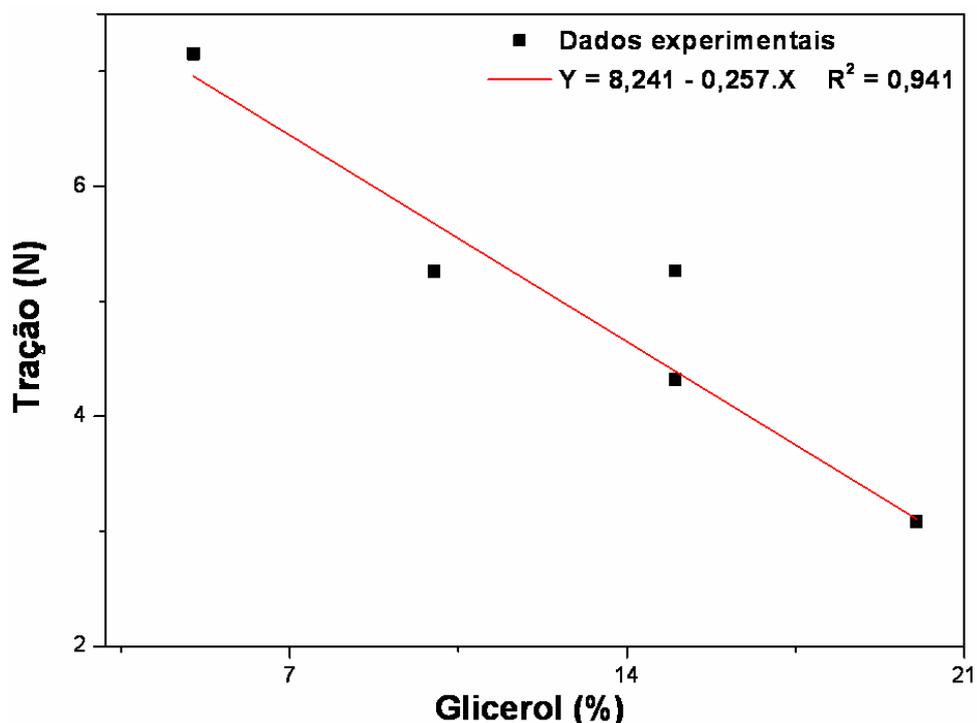


FIGURA 32 – Efeito da força na ruptura com o aumento na concentração de glicerol.

#### 4.2.1.6 Deformação na ruptura

A reta apresentada na Figura 33 foi calculada pelo ajuste da equação da reta aos pontos experimentais. Todos os parâmetros foram significativos ( $P < 0,05$ ) e o coeficiente de determinação  $R^2 = 0,95$  (Apêndice 5). A maior e menor deformação na ruptura foi observada em filmes biodegradáveis elaborados com 5 % e 25 % de glicerol, respectivamente com espessura variando de 0,047 e 0,072 mm. De maneira geral os filmes mais resistentes são menos flexíveis, ou seja, apresentam menor deformação na ruptura (SOUZA *et. al.*, 1997; OCUNO *et. al.*, 1998). MALI (2002) também observou aumento na deformação ao aumentar o incremento de glicerol, sendo que o aumento de 1,3 para 2 % de glicerol aumentou a deformação de 1,47 para 2,82 % em filmes com 3,3 g/100g de água para fécula de cará.

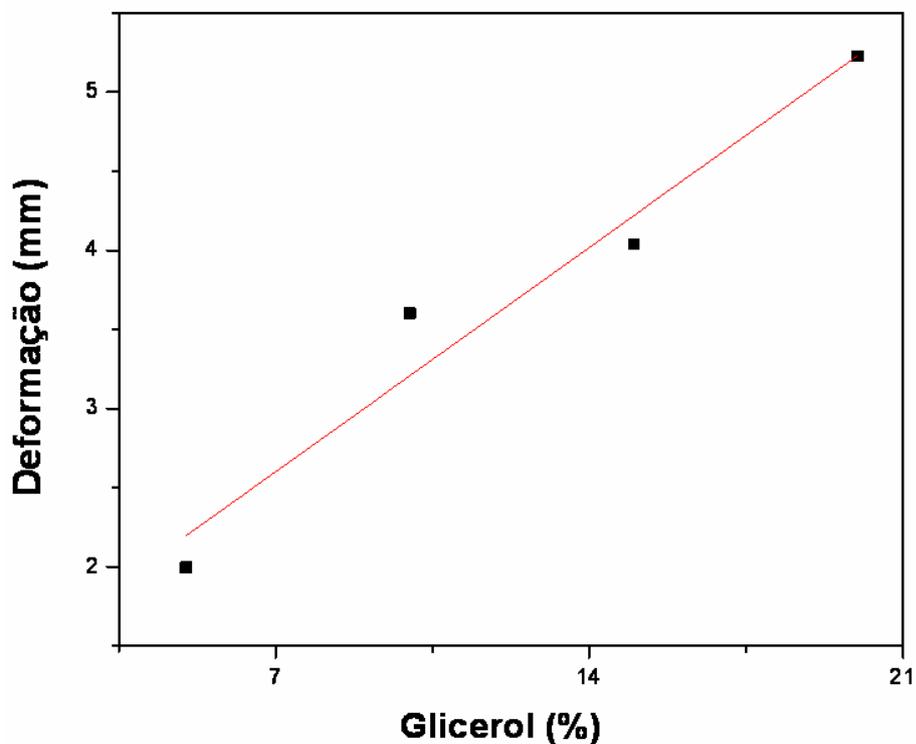


FIGURA 33 – Deformação na ruptura versus espessura média.

#### 4.2.1.7 Módulo de elasticidade

O módulo da elasticidade é a relação existente entre a tensão na ruptura e a deformação do filme, sendo que o valor é característico de cada material. Este módulo não varia com a variação das dimensões da amostra, enquanto que a força se apresenta menor para deformação se menor for o corpo de prova (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

A Figura 34 mostra a relação entre a tensão na ruptura e a deformação para os biofilmes produzidos com amido de fruta-de-lobo. Observa-se um aumento nas propriedades viscoelásticas de 26,45 para 37,31 MPa nos biofilmes de 5 e 10% de glicerol respectivamente, logo após observou-se uma redução dessa propriedade de 21,93 para 9,19 MPa para os filme de 15 e 20%

de glicerol. Os parâmetros da reta apresentados no Apêndice 6 foram significativos ( $P < 0,10$ ).

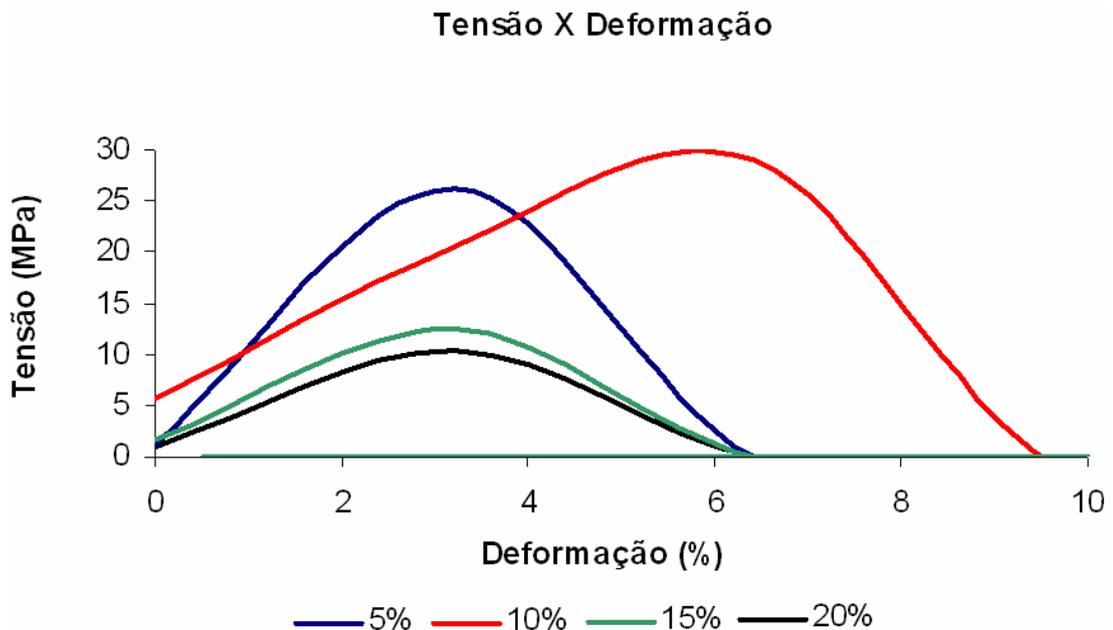


FIGURA 34 – Módulo de elasticidade dos filmes biodegradáveis elaborados com 5,10,15 e 20% de glicerol.

#### 4.2.1.8 Difração de raios-x

Todos os filmes biodegradáveis apresentaram cristalinidade residual, ou seja, não se apresentaram totalmente amorfos (Figura 35).

Todos os quatro filmes apresentaram um pico em torno de  $21,35^\circ$ , que pode estar associado à interação existente entre o amido e o plastificante. RINDLAV *et al.* (1997) observaram que o aumento da taxa de secagem diminuiu a cristalinidade de filmes de amido de batata e dos filmes de amilose e amilopectina. Segundo esses autores, o grau de cristalinização de um polímero depende da habilidade de suas cadeias em formar cristais, bem como da mobilidade da cadeia durante a recristalização, sendo que em baixas taxas de

secagem as cadeias poliméricas tem mais tempo de se arranjam em uma conformação mais estável, favorecendo a formação de cristais.

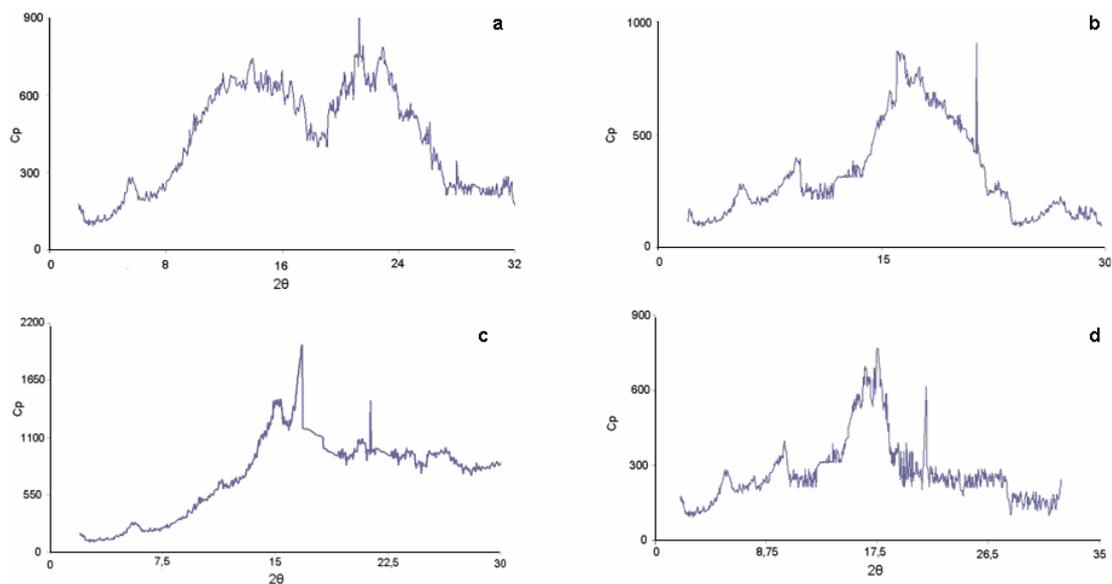


FIGURA 35 - Difração de Raio-X para o ângulo  $2\theta$ , dos diferentes filmes biodegradáveis de *S.lycocarpum* elaborados com diferentes concentrações de plastificante a) 5%, b) 10%, c) 15% e d) 20%.

Os filmes elaborados com 15 e 20% de glicerol apresentaram picos próximos dos obtidos para o amido *in natura*, não perdendo totalmente sua cristalinidade inicial, enquanto os outros 2 filmes (5 e 10% de glicerol) não apresentam os principais picos do amido.

## 5 CONCLUSÃO

A polpa do fruto de *Solanum lycocarpum* é considerada como matéria-prima amilácea por seu alto teor de amido. Durante a extração se faz necessária à utilização de inibidores de oxidação, obtendo-se amido 87% de pureza, com considerado teor de amilose (29,16%), fator muito importante na produção de filmes biodegradáveis. O amido de *Solanum lycocarpum* apresenta estrutura cristalina do tipo B e seus grânulos apresentam forma esférica com tamanhos variando entre 16,52 a 19,59  $\mu\text{m}$  para diâmetro menor e maior respectivamente. Possui uma temperatura de gelatinização entre 69,5 e 67,2°C, é estável a quente (90°C) com alta tendência à retrogradação, sugerindo o seu uso na indústria de sopas instantâneas e na indústria de colas.

A espessura dos biofilmes sofre influência da adição de glicerol, variando de 0,042 a 0,072mm.

Os parâmetros: teor de água, solubilidade em água e teste de perfuração sofre influência significativa ( $p < 5\%$ ) pela adição de plastificante. Mostrando aumento linear à medida que adiciona-se glicerol. No teste de perfuração observa-se uma redução significativa linear ( $p < 5\%$ ) para a força necessária para se romper o corpo de prova do filme. Os filmes apresentaram perda de cristalinidade em relação ao amido inicial, com exceção dos filmes elaborados com 15 e 20% de glicerol, sendo que todos apresentaram um pico em torno de 21°.

## 6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- AGUNBIADE, S. O.; LONGE, O. G. The physico-functional characteristics of starches from cowpea (*Vigna unguiculata*), pigeon pea (*Cajanus cajan*) and yambean (*Sphenostylis stenocarpa*). Food Chemistry, v.65, n.4, p.469-474, 1999.
- AMANTE, E.R. Caracterização de amidos de variedades de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) e de Batata-doce (*Ipomoea batatas*). Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Viçosa. Minas Gerais. 1986.
- ANKER, M.; STADING, M.; HERMANSSON, A. M. Mechanical properties, water vapor permeability, and moisture contents of b-lactoglobulin and whey protein films using multivariate analysis. Journal of Agric. Food Chem., v. 46, p. 1820-1829, 1998.
- AOAC. Oficial methods of analysis. Association of official analytical chemists. Inc. Washington, D.C. EUA, 2000.
- ASAOKA, M.; BLANSHARD, J.M.V; RICKARD, J.E. The effects of cultivar and growth season on the gelatinisation properties of cassava (*Manihot esculenta*) starch. J. Sci. Food agric., v.59, n.5, 1992. p.53-58.
- ASCHERI, D.P.R.; ANDRADE, C.T.; CARVALHO, C.W.P.; ASCHERI, J.L.R. Obtenção de farinhas mistas pré-gelatinizadas a partir de arroz e bagaço de jabuticaba: efeito das variáveis de extrusão nas propriedades de pasta. B. CEPPA, Curitiba, v.24, n.1, p.115-144, 2006b.
- ATWELL, W.A.; HOOD, L.F.; LINEBACK, D.R. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. Cereal Food World, v.33, n.3, p. 306-311, 1998.
- AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. Journal of Macromolecular Science – Polymer Reviews. v.C44, n.3, p.231-274, 2004.
- AWAD, M. Fisiologia pós-colheita de frutos. São Paulo: Nobel, 1993. 114 p.
- BERMUDEZ, J.J.H Valorización de las Amiláceas “ No -Cereals” Cultivadas en los Países Andinos: Estudio de las Propiedades Físicoquímicas y Funcionales de sus Almidones y de la Resistencia a Diferentes Tratamientos Estresantes. Trabajo de Grado, Facultad de Ingeniería de Alimentos, Universidad de Bogotá, Colombia, 1997. 150p.
- BILIADERIS, C.G.; The structure and interactions of starch with food. Can. J. Physiol. Pharmacol. V. 69, p. 60-78. 1991.
- BEZERRA, W. M. Pó da fruta cura diabetes. Revista Manchete Rural, Rio de Janeiro, n.66, p.38, 1993.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Química do processamento de alimentos. 2. ed. São Paulo: Varela, 1995. 151 p.

- BULÉON, A., COLONNA, P., PLANCHOT, V. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 23, n. 2, 1998. p. 85-112.
- CAMPOS, J. M. O eterno plantio: um reencontro com a natureza. São Paulo: Pensamento, 1994. p.250.
- CARVALHO, R. A. de. Desenvolvimento e caracterização de biofilmes a base de gelatina. 1997. p. 128. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- CEREDA, M.P.;VILPOUX, O.; DEMIATE, I.M. Amidos modificados. In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas. São Paulo: Fundação Cargill, 2002, v.3, Cap.12, p. 246-332.
- CEREDA, M.P.Potencial de tuberoses sul americanas em uso culinário e uso industrial. In: SIMPOSIO LATINO AMERICANO DE RAICES Y TUBERCULOS, 2., 2001, Lima. Anais... Lima: 2001. Presentación Magistral.
- CEREDA, Marney P.; GUERREIRO, Lizielle M. R.; LEONEL, Magali.; SARMENTO, Silene B. S. Extration and Characterization of Biri Starch (*Canna edulis*). *Brazilian Journal of food technology*. 5. p. 27-32. 2002.
- CEREDA, M.P.; LEONEL, M. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.22, n.1, p.65-69, 2002.
- CEREDA, M.P.; NUNES, O.L.G.; VILPOUX, O. Tecnologia da produção de polvilho azedo. Botucatu. Centro de Raízes Tropicais (CERAT). Universidade Estadual Paulista. 1995.
- CHERIAN, G.; GENNADIOS, A.; WELLER, C.L.; CHINACHOTI, P. Thermomechanical behavior of wheat glúten films: effect of sucrose, glycerin, and sorbitol. *Cereal Chem.*, v.72, n.1, p.1-6, 1995.
- CHITARRA, M. I. F. ; CHITARRA, A. B. Pós colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio. Lavras: ESAL/FAEPE, 1990. 320 p.
- CIACCO, C.F. et al. – Fabricação de amido e sua utilização. São Paulo: Secretária de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982 (Tecnologia Agroindustrial, 7).
- CONDE-PETIT, B. et al.Comparative characterization of aqueous starch dispersion by light microscopy, reometry and iodine binding behaviour. *Starch/Stärke*, v. 50, n. 5, p. 184-192, 1998.
- CORRÊA, A. D.; ABREU, C. M. P. de.; SANTOS, C. D.; RIBEIRO, L. J. Determinação de alguns constituintes químicos de interesse nutricional do fruto-de-lobo (*Solanum lycocarpum* St.Hil.). *Ciências e Agrotécologia*, Lavras, v. 24, n. 1, p. 130-135, jan./mar. 2000.
- CORRÊA, M. P. Dicionário de plantas úteis do Brasil. 3. ed. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1952. p. 325-327.

- CORRÊA, M. P. Dicionário de plantas úteis do Brasil e exóticas cultivadas. Brasília: Ministério da Agricultura/ Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 1984. 6v.
- CRAIG, S.S.S.; MANINGAT, C.C.; MEDEIROS, E.S.; CARVALHO, A.A.S.; MATTOSO, L.H.C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. *Polymeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, n.4, p.268-273, 2005.
- CRUZ, G.L. Dicionário das plantas úteis do Brasil. 2. ed. Rio de Janeiro: Civilização Brasileira, 1982.
- CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Massachusetts, 1978.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Edible films and coatings as active layers. In: ROONEY, M.L. (Ed.). Active food packagings. Glasgow: Blackie Academic e Professional, 1995a. p.111-142.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness. *J.Food Sci.*, v.61, n.3. p580-584, 1996.
- CUQ, B.; CHARLIER, P.; COEFFIC, M.; COUARRAZE, G.; CUCCO, G.; DEBEAUFORT, F.; GONTARD, N.; PORRIAS, M.; REDL, A.; GUILBERT, E. Les substances alimentaires filmogènes. *Industries Alimentaires et Agricoles*, v. 115, n. 11, p. 15-23. 1998.
- DAVANÇO, T. Desenvolvimento e caracterização de biofilmes à base de gelatina, triacetina, ácido esteárico ou ácido caprício e surfactantes. 2006. 130 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- DREHER, M.I., et al., Buffalo gourd root starch.II.Reologic behaviour, freeze-thaw stability for use in food products. *Starche/Stärke*, Weinheim,v.35, p.157-162, 1983.
- FANG, P.; HUNT, C.W.; PRITCHARD, G.T. et al. Effect of enzyme preparations on in situ and in vitro degradation and in vivo digestive characteristics of mature cool-season grass forage in beef steers. *Journal of Animal Science*, v.74, p.1349-1357, 2005.
- FAKHOURI, F. M.; TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Characterization of composite biofilms of wheat gluten and cellulose acetate phthalate *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 2 p. 261-264, 2004.
- FAKIROV, et al. Mechanical properties and transition temperatures of crosslinked-oriented gelatin, *Colloid Polym Sci.* V. 275, p. 307-314, 1997.
- FENIMAN, C. M. Caracterização de raiz de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) do cultivar JAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Piracicaba, jul. 2004.
- FERRI, M. G. Plantas do Brasil de do cerrado. São Paulo: Edgard Blucher, 1969. p.186-188.
- FRANCO, C. M. L et al. Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas:

- Propriedades Gerais do amido. Fundação Cargill, v.1.224p. Campinas, 2001.
- FRANCO, C. M. L. *et al.* Structural and functional characteristics of selected soft Wheat starches. *Cereal Chemistry*. v.79, p.243-248, 2002b.
- FRENCH, D. organization of starch granules. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N.; PASCHAL, E.F. *Starch: chemistry and technology*. 2.ed.London: Academic Press, 1984. cap.7, p.183-247. 1984.
- GALLANT, D. J.; BEWA, H.; BUY, Q. H.; BOUCHET, B.; SZYLIT, O; SEALY, L. On ultrastructural and nutritional aspects of some tropical tuber starches. *Starch/ Stärke*, v.34, n.8, p.255-262, 1982.
- GALLANT, D.J.; BOUCHET, B.; BADWIN, P.M. Microscopy of starch : evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*, v.32, p.177-191, 1997.
- GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; LE BOTLAN, D.; ILARI, J. L.; COLONNA, P. Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. *Journal of Cereal Science*, London, v.29, p.273-284, 1999.
- GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSELL, P. M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v.43, p.33-37, 2000.
- GERNAT, C.; RODOSTA, S.; DAMASCHUN, G.; SCHIERBAUM, F. Supramolecular structure of legume starches revealed by x-ray scattering. *Starch/starke*, v.42, n.5, p.175-178, 1990.
- GIBSON, L. J.; ASHBY, M. F. *Cellular solids: Structure and properties*. Oxford: Pergamon Press. 1988.
- GOMES, P. *Fruticultura Brasileira*. São Paulo: Nobel, 1975. p.235-236.
- "Guia IUPAC para a Nomenclatura de Compostos Orgânicos" Tradução Portuguesa na variantes Européia e Brasileira de "A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds - Recommendations 1975", original em inglês preparado por R. Pânico, W. H. Powell e J.-C. Richer.
- GONTARD, N. *Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten*. 1991. 174 f. Thèse (Docteur en Biochimie, Biologie Cellulaire et Moléculaire – Science des Aliments) – Université Montpellier Montpellier, 1991.
- GONTARD, N; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *J. Food Sci.* V. 57 (1), p. 190-199. 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*. V. 58(1), p. 206-211. 1993.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. *Boletim SBCTA*, v. 30, p. 3-15, 1996.
- GROSSMANN, M. V. E.; JENSEN, SUELLEN ; GALDEANO, M. C. ; MALI, S. ;. Isotermas de adsorção de filmes biodegradáveis de fécula de aveia plastificados com glicerol e com sorbitol. In: V Congresso Iberoamericano

- de Ingeniería de Alimentos, 2005, Puerto Vallarta, México. V Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos. Puerto Vallarta, México : INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL-MÉXICO. v. IX. p. 1-1. 2005.
- GUILBERT, S. Technology and application of edible protective films, In: MATHLOUTHI, M. (Ed.). Food packaging and preservation, theory and practice. New York: Elsevier Applied Science Publishing, 1986. p.371-394.
- GUNARATNE A.; HOOVER R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. Carbohydrate Polymers, v. 49, n. 4, p. 425 – 437, 2002.
- HAN, J.H. Antimicrobial food packaging. Food Technology, v.540, n.3, p. 56-65, 2000.
- HOEHNE, F. C. Frutas indígenas. São Paulo: Secretaria de Agricultura, Indústria e Comércio, 1946. 429 p.
- HOOVER, R.; MANUEL, H. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of legumes starches. Food Research International, v. 29, n.8, p.731-750, 1996.
- HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. Carbohydrates Polymers, v.45, 2001. p. 253-267.
- HOOVER, R., SOSULSKI, F.W. Composition, structure, functionality and chemical modification of legume starches: a review. Canadian Journal of Physiology and Pharmacology, v.69,p. 79-72, 1991.
- HUANG, J. Function- Structure Relationships of Acetylated Pea Starches. The Netherlands, 2006. 152p. Ph.D. thesis. Wageningen University.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 3. ed. São Paulo, 2005. 202p.
- IMBERTY, A.; BULEON, A.; TRANS, V.; PÉREZ, S. Recent advances in knowledge of starch structure. Starch/Starke, v.43, n.10, p.374-375, 1991.
- INNOCENTINI-MEI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C. Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs. 2005. 27p.
- ISHIGURO, K.; NODA, T.; KITAHARA, K. Retrogradation of sweetpotato starch. Starch/Stärke. V.52, n.1, p.13-17. 2000.
- JACOBS, H.; DELCOUR, J.A. Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: A review. Journal of agricultural and food chemistry, v.46, n.8, p.2895-2905, 1998.
- JANE, J., CHEN, Y. Y., LEE, L. F., McPHERSON, A. E., WONG, K. S. Effects of amylose branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. Cereal Chemistry, v.76, n.5, p.629-637, 1999.
- JANE, J., CHEN, J.F. Effect of amylose molecular size and amylopectin branch chain length on paste properties of starch. Cereal Chemistry, v.69, n.1, p.60-65.1992.
- JAYAKODY, J.A.L.P. The effect acid hydrolysis on granular morphology and physicochemical properties of native cereal starch granules.

- Newfoundland, Canada, 2001. 141p. Thesis (Máster of Science). Department of Biochemistry. Memorial University of Newfoundland.
- JUNIOR, E., N., O.; SANTOS, C., D.; ABREU, C., M., P.; CORRÊA, A., D.; SANTOS, J., Z., L. alterações pós-colheita da “fruta-de-lobo” (*Solanum lycocarpum* st. hil.) durante o amadurecimento: Análises físico-químicas, químicas e enzimáticas. Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP, v. 26, n. 3, p. 410-413, Dezembro 2004.
- KARAM, L.B. Propriedades funcionais de multi-misturas de amidos de milho, mandioca e cará e sua relação com as características físicas e moleculares. 2003, 133f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- KONISHI, Y.; KITAZATO, S.; ASANO, R. *et al.* Polymorphism of acid and neutral  $\gamma$ -glucosidases in banana pulp: changes in apparent pIs and affinity to Con A of the enzymes during ripening. Agricultural Biological Chemistry, Tokyo, v. 55, n.4, p.1089-1094, 1991.
- KRUEGER, K.M.; DUVICK, S.A.; POLLAK, L.M.; WHITE, P.J. Thermal properties of corn starches extracted with different blending methods: micro blender and homogeneizer. Cereal Chemistry, v.74, n.5, p.553-555, 1987.
- KROGARS, K. Aqueous-based amylose-rich maize starch solution and dispersion: a study on free films and coatings. Helsinki, 2003. 46p. Academic Dissertation. Faculty of Science of the University of Helsinki.
- LACERDA, L. G. Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais. Ponta Grossa, 2006. 81p. Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia de alimentos). Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- LAJOLO, F. M., SAURA-CALIXTO, F. Fibra dietética en iberoamérica: tecnología y salud. São Paulo: Livraria Varela, 2001, Cap. 30, p. 411-430.
- LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. Starch/Sarke, v.56, p.348-356, 2004.
- LAROTONDA, F.D.S.; MATSUI, K.N.; SOLDI, V.; LAURINDO, J.B. Biodegradable Films Made from Raw and Acetylated Cassava Starch. Brazilian archives of biology and technology. v.47, n.3, p.477-484, 2004
- LEACH, H.W.; McCOWEN, L.D.; SCHOCH, T.J. Structure of starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. Cereal Chemistry, v.36, n.6, p.534-544, 1959.
- LEONEL, M.; CEREDA, M. P, Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.22, n.1, jan/abr.2002. p. 65–69.
- LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S. Características dos rizomas e fécula de araruta (*Maranta arundinacea*) em diferentes estágios de desenvolvimento da planta. Brazilian Journal of Food Technology, v. 8, p. 93 - 98, 2004.
- LIM, S.T; KASEMSUWAN, T.; JANE, J.L. Characterization of phosphorus in starch by  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic spectroscopy. Cereal Chemistry, v.71, p. 468-472, 1994.

- LIN, P-Y.; CZUCHAJOWSKA, Z. Role of phosphorus in viscosity, gelatinization and retrogradation of starch. *Cereal Chemistry*. V.75, p. 705-709. 1998.
- LOMBARDI, J.A. MOTTA JR., J.C. Seed dispersal of *Solanum lycocarpum* St. Hil. (Solanaceae) by the maned wolf, *Chrysocyon brachyurus* Illiger (Mammalia, Canidae). *Ciência e Cultura* 45: 126-127. 1993.
- LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Nova Odessa: Plantarum, 1999. v. 2, 354 p.
- 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. *Polymers: The Chemistry, Physics And Technology Of High Polymer*, London, v.38, n.21, p.5401-5406, Oct. 1997.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros. Rio de Janeiro, e-papers, 2001.
- MAHMOUD, R. e SAVELLO, P.A. Mechanical properties of water vapor transferability through whey protein films. *Journal of Dairy Science*, Champaign, v.75, n.4, p.942-946, 1992.
- MALI, S. Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará. 2002. 150p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2002.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, p. 129-135, 2004.
- 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*, Barking, v.60, p.283-289, 2005.
- MARCIANO, C. S. Efeito do amido da fruta da lobeira (*Solanum lycocarpum* St. Hil) no controle da diabetes Mellitus. 1997. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- MATSUGUMA, L., S. Caracterização do amido de mandioca salsa (*Arracacia Xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação. 2006. p. 112. Dissertação: (Mestrado de Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa. 2006.
- McCREADY, R. M. HASSID, W.Z. The separation and quantitative estimation of amylose and amylopectin in potato starch. *J. Am. Soc.* 65: 1154, 1943.
- MONTERREY-QUINTERO, E. S. Caracterização físico-química de proteínas miofibrilares e elaboração de biofilme. 1998. p.83. Dissertação: (Mestrado em Zootecnia/Qualidade e Produtividade Animal) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 1998.
- MONTERREY-QUINTERO, E. S.; SOBRAL, P. J. A. *Pesq. Agropec. Bras.* 2000, 39p

- MOORE, G.R.P. Amido de milho e mandioca na produção de maltodextrinas. Tese de Mestrado em Ciência dos Alimentos. UFSC. Florianópolis. 2001.
- MOORTHY, S. N. Tuber crop starchers. Thiruvananthapuram: Central Tuber Crops Research Institute, 2 ed, p. 52, 2001.
- MOORTHY, S. N.; NAIR, S.G. Studies on *Discores Rotundata* starch. *Starch/Starke*, v.41, n.3, p.81-83, 1989.
- MORIKAWA, K.; NISHINARI, K. Effects of concentratios dependende of retrodradation behaviour of dispersions for native and chemically modified potato starch. *Food Hydrocolloids*, v. 14, p. 386-401, 2000.
- MOTTA, S.; GUERRA, M. de OLIVEIRA; PETERS, V. M.; REIS, J. E. de PAULA. Administração de polvilho de lobeira (*Solanum lycocarpum* St. Hil) a ratas lactando: desenvolvimento físico a crias. *Lecta, Bragança Paulista*, v. 2, n. 1, p. 53-60, jan/jun. 2002.
- MOURA, W.S. Extração e Caracterização da Fécula do *Hedychium Coronarium* e Elaboração de Filmes Biodegradáveis. 2008. 80p, Dissertação: (Mestrado em Ciências Moleculares) Universidade Estadual de Goiás. Anápolis 2008.
- NETO, R.B. Raio-X *In*. CANEVAROLO JR., S.V., ed. Técnicas de Caracterização de polímeros. São Paulo: Artiber Editora, 2003, p.41-60.
- NING, S.P.; XU, L.B.; LU, Y.; HUANG, B.Z.; GE, X.J. Genome composition and genetic diversity of *Musa* germplasm from China revealed by PCR-RFLP and SSR markers. *Scientia Horticulturae*, v.114, p.281-288, 2007.
- NODA, T.; TAKAHATA, Y.; NAGATA, T. Properties of sweet potato starches from different tssue zones. *Starch/Starke*, v.44, n.10, p. 365-368, 1992.
- NUNES, L.R.; RODOLFO Jr. Tecnologia do PVC. São Paulo: Proeditores/Braskem, 2006
- OCUNO, D.; SOBRAL, P.J.A.; SAVASTANO JÚNIOR, H. Preparo de proteínas miofibrilares de carne e elaboração de biofilmes com dois tipos de ácidos: propriedades mecânicas. *Braz. Jour. Food Techn.* V. 1(1-2), p. 44-52. 1998.
- OLIVEIRA-FILHO, A. T.; OLIVEIRA, L. C. A. Biologia floral de uma população de *Solanum lycocarpum* St Hil. (solanaceae) em Lavras, MG. *Revista Brasileira de Botânica*, São Paulo, v. 11, n. 1/2, p. 23-32, dez. 1988.
- OLIVEIRA-JÚNIOR, E. N. Análise Nutricional do fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* St.Hil), durante o amadurecimento. 2002. 71 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.
- OLIVEIRA, S. C. C.; FERREIRA, A. G.; BORGHETTI, F. Efeito alelopático de folhas de *Solanum lycocarpum* A. St.-Hil. (Solanaceae) na germinação e crescimento de *Sesamum indicum* L. (Pedaliaceae) sob diferentes temperaturas. 2004.
- PARK, J.M.; TESTIN, R.F.; PARK, H.J.; VERGANO, P.J.; WELLER, C. L. Fatty acid concentration effect on tensile strength, elongation, and water permeability of laminated edible films. *Journal of Food Science*. Chicago, v.59, n.4, p.916-919, 1994.

- PARK, J.M.; WELLER, C. L; VERGANO, P.J; TESTIN, R.F. Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *J. Food Sci.*, v.58, n.6, p.1361-1364, 1993.
- PÉRET, E.E.; BREENE, W.M.; BAHNASSEY, Y.A. Variations in the gelatinization profiles of cassava, sagu and arrowroot native starches as measured with different thermal and mechanical methods. *Starch/Starke*, v.50, n.2-3, p.70-72, 1998.
- PERONI, F. H. G. Características estruturais e físico-químicas de amido obtido de diferentes fontes botânicas. 2003. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2003. p. 107.
- PETRSEN, K.; NIELSEN, P. V.; BERTELSEN, G.; LAWTHOR, M.; OLSEN, M.B.; NILSSON, N.H. E MOERTESEN, G. Potencial of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Science e Technology*, v. 10, n° 2, p.52-68, 1999.
- RAMOS, L. P. GUIMARÃES, J. L. ; SATYANARAYANA, K. G. WYPYCH, F. Preparo de Compósitos Biodegradáveis a Partir de Fibras de Bananeira Plastificadas com Amido e Glicerina Bruta Derivada da Alcoólise de Óleos Vegetais. Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná – UFPR – C.P. 19081, Curitiba, PR, 81531-990, 28-29 p. 2006.
- RATNAYAKE, W.S.; HOOVER, R.; SHAHID, 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, n.2, p.189-202, 2001.
- REYES, F.G.R.; DÁPPOLONIA, B.L.; CIACCO, C.F.; MONTGOMERY, M.W. Characterization of starch from ginger root (*Zingiber officinale*). *Starch/Starke*, v.34, p.40-44, 1982.
- RICKARD, J.E.; ASAOKA, M.; BLANSHARD, J.M.V. The physicochemical properties of cassava starch. *Tropical Science*, v.31, p.189-207, 1991.
- RINDLAV, A.; HULLEMAN, S.H.D; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydr. Polym.* V. 34 (1-2), p. 25-30. 1997.
- ROBERTSON, G.L. *Food Packaging. Principles and Practice*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993, 676p.
- ROBIN, J.P.; MERCIER, C.; CHARBONNIÉRE, R ; GUILBOT, A. Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chem.*, v.51, n°, p.389-406, 1974.
- ROSENTAL, F.R.T.; MELLO, A.P.; PELEGRINI, S.L.; NAKAMURA, T. Amidos de mandioca. 2. estudos de estrutura, em variedades de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Tecnologia*, v.4, p.7-17, 1973.
- RÓZ, Alessandra Luiza da. O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. *Polímeros.*, São Carlos, v. 13, n. 4, 2003.

- SAJILATA, M.G.; SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R. Resistant Starch: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. v.5, p.1-16, 2006.
- SANDHYA RANI, M.R.; BHATTACHARAYA, K.R. Rheology of rice-flour pastes: effect of variety, concentration, and temperature and time of cooking. *Journal of texture Studies*, v.20, n.2, p.127-137, 1989
- SANTOS, M. O.; COELHO, A. D. F. Variabilidade Genética entre populações de lobeira (*Solanum lycocarpum*. St. Hil). 2002. 162 p. Dissertação (Mestrado em Biologia) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.
- SCOCH, T. J.; LEACH, H. W. Determination of absolute density-liquid displacement. In: WHISTLER, R. L. (Ed). *Methods in carbohydrate chemistry*. New York: Academic Press, 1964. v. 4. p. 101-103.
- SCHOCH, T.J.; MAYWALD, E.C. Microscopy examination of modified starches. *Analytical Chemistry*, v.28, n.3, p.382-387, 1956.
- SILVA, J. A. de; SILVA, D. B. da; JUNQUEIRA, N. T. V.; ANDRADE, L. R. M. de. *Frutas nativas dos cerrados*. Brasília: EMBRAPA, 1994. 166 p.
- SILVA, J.R.; ASSUMPÇÃO, R.; VEGRO, C.L.R. A inserção da fécula de mandioca no mercado de amido. *Informações Econômicas*, v. 30, 2006. p. 31-41.
- SINGH, N.; KAUR, M.; SANDHU, K.S.; GURAYA, H.S. Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties of starches from some indian black gram (*Phaseolus mungo* L.) Cultivars. *Starch/stärke*, v.56, n.11, p.535-544, 2004.
- SOARES, R.M.D. Caracterização parcial de amido em cultivares brasileiros de cevada (*Hordeum vulgare* L.). Tese de mestrado em Ciência dos Alimentos. UFSC. Florianópolis. 2003.
- SONI, P.L. *et AL*. The Starches of *Discorea ballophylla* and *Amorphophallus campanulatus*. *Starch/Starke*, v.37, n.1, p.6-9, 1985
- SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 10, nº 1, p. 24-30, 2000.
- SOUZA, S. M. A.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Desenvolvimento de filmes comestíveis à base de proteínas miofibrilares extraídas de carne bovina. In: SOBRAL, P. J. A.; CHUZEL, G. (Eds.). *Anais do Workshop sobre Biopolímero*. Pirassununga, SP, p. 102-106. 1997.
- SRIBURI, P.; HILL, S. E. Extrusion of cassava starch with either variations in ascorbic acid concentration or pH. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 35, n. 2, p. 141-154, 2000.
- SRICHUWONG, S.; SUNARTI, T.C.; MISHIMA, T.; ISONO, N.; HISAMATSU, M. Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. *Carbohydrate Polymers*, v.60, n.4, p.529-538, 2005a.
- TANG, H.; MITSUNAGA, T.; KAWAMURA, Y. Molecular arrangement in blocklets and starch granule architecture. *Carbohydrate Polymers*, v.63, nº4, p.555-560, 2006.

- TAPIA-BLACIDO, D. Biofilmes a base de farinha de amaranto. A fórmula - guia de negócios industrial, São Paulo, p. 38 – 39. 2003.
- TAPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of biofilms base on amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). Journal of Food Engineering, v. 67, p. 215-223, 2005.
- THERMO ARL-CH PUBLICATION. Basics of X-ray diffraction, USA, 1999.
- TESTER, R.F.; MORRISON, W.R. Swelling an gelatinization of cereal starches. I. effects of amylopectin, amylose, and lipids. Cereal Chemistry, v.67, p.551-557, 1990.
- THIRÉ, R.M.S.M.; SIMÃO, R.A.; ARAUJO, P.J.G.; ACHETE, C.A.; ANDRADE, C.T. Redução da hidrofiliçidade de Filmes Biodegradáveis à bse de Amido por meio de polimerização por Plasma. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14, n.1, p.57-62, 2004.
- THOMAS, D.J., ATWELL, W. Starches: Pratical Guides for the Food Industry. Minessota:Eagan Press, 1999. p. 94.
- TSAI, M.L.;LI, C.F.; LII, C.Y. Effects of granular structures on the pasting behaviors of starches. Cereal Chemistry, v.74, n.6, p. 750-757, 1997.
- VAN DER BURGT, Y.E.M.; BERGSMA, J.; BLEEKER, I.P.; MIJALAND, P.J.H.C.; KAMERLING, J.P.; VLIEGENHART, J.F.G. Structural studies on methylates starch granules. Starch/starke, v.52, n.2-3, p.40-43, 2000.
- VICENTINI, N. M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. 2003. 198p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista “ Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, Campus de Botocatu, Botocatu. 2003.
- VIEIRA JR. G.; FERREIRA, P. M.; MATOS, L. G.; FERREIRA, E. C.; RODOVALDO, W.; FERRI, P. H.; FERREIRA, H. D.; COSTA, E. A. Phytotherapy Research, Sussex, v. 17, n. 8, p. 892-896, Sept. 2003.
- VIEIRA, F.C. Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre características físicas e funcionais dos amidos de mandiocinha-salsa (*arracacia xanthorrhiza*), de batata-doce (*ipomoea batatas*) e de gengibre (*zingiber officinale*). 2004. 122p. Dissertação (mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, São Paulo.
- VIGNEAU, E.; LOISEL, C.; DEVAUX, M.F.; CANTONI, P. Number of particles for the determination of size distribution from microscopic images. Powder Technology, v.107, n.3, p.243-250, 2000.
- VILAR, M.T.R. Qualidade pós-colheita de goiaba ‘Pedro Sato’ armazenados sob refrigeração e atmosfera modificada por biofilme de fécula de mandioca. 2004, 66p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.
- WANG, Y. J.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. Carbohydrate Polymers, v. 52, p. 207-217, 2003.

- WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N. Starch. In WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N. Carbohydrate Chemistry for Food Scientists. AACC. St Paul: Eagan Press, 1997. p. 117-151.
- WHISTLER, R.L., DANIEL, J.R. Carbohydrates. In: FENNEMA, O.R. Food Chemistry. 10 ed. New York: Mareei Dekker, 1984. cap.3. p. 69-137.
- WU, H.H.; SARKO, A. The double-helical molecular structure of crystalline B-amylose. Carbohydrate Research, v.61, p.27-40, 1978b.
- YONEMOTO, P.G. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. São José do Rio Preto (SP), 2006. 101p. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho".
- YOO, S.H.; JANE, J.I. Structural and physical characteristics of waxy and other wheat starches. Carbohydrate Polymers, v.49, n.3, p.297-305, 2002.
- YU, L.; CHRISTIE, G. Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. Carbohydrate Polymers, v.46, p.179-184, 2000.
- YUAN, R.C.; THOMPSON, D.B. Fine structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behaviour of maize starches from three wx-containing genotypes in to inbreadlines. Cereal Chemistry, v.75, n.4, p.81-89, 1993.
- ZHOU, M. *et al.* Structure and Pasting Properties of Oat Starch. Cereal Chemistry, v.75, n.7, p 273-281, 2002.
- ZOBEL, H.F.; YOUNG, S.N.; ROCCA, L.A. Starch gelatinization: an X-ray diffraction study. Cereal Chemistry, v.65, n.6, p.443-446, 1988c.
- ZOBEL, H.F.; X-ray analysis of starch granules. In: Whistler, R.L. Methods in carbohydrates chemistry. London: Academic Press, 1964. v.4, p.109-143.
- ZOBEL, H.F. Starch crystal transformations and their industrial importance. Starch/starke, v.10, n.1, p.1-7. 1988a.
- ZOBEL, H.F. Molecules to granules; a comprehensive starch review. Starch/starke, v.40, n.2, p.44-50, 1988b.

## APÊNDICE

APÊNDICE 1 – Teste F, coeficientes do modelo de regressão, coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e seus respectivos valores da probabilidade estatística (P) aplicados aos resultados de teor de água dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de *Solanum lycocarpum* St. Hil e glicerol.

Fonte da variação	SQ	gl	QM	F	Valor-P
Teor de água	24,474	1	24,474	199,37	6,24E-08
Erro	1,2276	10	0,1228		
Total	25,701	11			

APÊNDICE 2 – Teste F, coeficientes do modelo de regressão, coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e seus respectivos valores da probabilidade estatística (P) aplicados aos resultados de solubilidade dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de *Solanum lycocarpum* St. Hil e glicerol.

Fonte da variação	SQ	gl	QM	F	Valor-P
Solubilidade	306,817	1	306,817	538,51	4,99E-10
Erro	5,69756	10	0,569		
Total	312,515	11			

APÊNDICE 3 – Teste F, coeficientes do modelo de regressão, coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e seus respectivos valores da probabilidade estatística (P) aplicados aos resultados de Espessura dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de *Solanum lycocarpum* St. Hil e glicerol.

Fonte da variação	SQ	gl	QM	F	Valor-P
Espessura	8,97E-04	1	8,97E-04	89,17164	2,68E-06
Erro	1,01E-04	10	1,01E-05		
Total	9,98E-04	11			

APÊNDICE 4 – Teste F, coeficientes do modelo de regressão, coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e seus respectivos valores da probabilidade estatística (P) aplicados aos resultados de perfuração dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de *Solanum lycocarpum* St. Hil e glicerol.

Fonte da variação	SQ	gl	QM	F	Valor-P
Perfuração	24,70288	1	24,70288	177,49	1,09E-07
Erro	1,39183	10	0,13918		
Total	26,09471	11			

APÊNDICE 5 – Teste F, coeficientes do modelo de regressão, coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e seus respectivos valores da probabilidade estatística (P) aplicados aos resultados de Perfuração dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de *Solanum lycocarpum* St. Hil e glicerol.

Fonte da variação	SQ	gl	QM	F	Valor-P
Tração	15,3976	1	15,3976	236,4342	2,75E-08
Erro	0,65124	10	0,06512		
Total	16,04884	11			

APÊNDICE 6 – Teste F, coeficientes do modelo de regressão, coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e seus respectivos valores da probabilidade estatística (P) aplicados aos resultados de Módulo de elasticidade dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de *Solanum lycocarpum* St. Hil e glicerol.

Fonte da variação	SQ	gl	QM	F	Valor-P
Módulo de elasticidade	663,80308	1	663,80308	12,30949	0,0057
Erro	539,26114	10	53,92611		
Total	1203,06423	11			