



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS

UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS MOLECULARES

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DO *Hedychium coronarium* E ELABORAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

WELLINGTON DE SOUZA MOURA

ORIENTADOR: DR. DIEGO PALMIRO RAMIREZ ASCHERI

Anápolis – GO

Novembro – 2008

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

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DO *Hedychium coronarium* E ELABORAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

WELLINGTON DE SOUZA MOURA

Orientador: Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri

Dissertação apresentada ao Corpo docente do programa de mestrado em Ciências Moleculares – Área de concentração: Físico-química

Anápolis – GO
Novembro – 2008

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FÉCULA DO *HEDYCHIUM CORONARIUM* E ELABORAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

WELLINGTON DE SOUZA MOURA

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.ºDr.º Diego Palmiro Ramirez Ascheri



Prof.º Dr.º Ademir João Camargo



Prof.ºDr.º. Carlos Wanderlei Piler de Carvalho

ANÁPOLIS, GO- BRASIL
NOVEMBRO 2008

*“Jesus, Fonte de misericórdia que jorra do templo,
Jesus, O filho da Rainha,
Jesus, rosto divino do homem,
Jesus, rosto humano de Deus.”*

Aos meus pais, Deusvaldo José de Moura e Terezinha Aparecida de Souza Moura, que com a graça de Deus sempre estiveram ao meu lado me apoiando e me ajudando,

À minha esposa, Eliza Alessandra Jacinto, que sempre me incentivou e buscou da melhor forma possível estar ao meu lado,

OFEREÇO

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pelo dom da vida, e por ter me oferecido um mínimo conhecimento para poder estar onde estou,

Ao meu orientador, Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri, que na verdade é um grande amigo, e por diversas vezes, desde os primeiros períodos ainda na graduação estive do meu lado, e por fim no desenvolvimento deste trabalho.

A todos meus familiares, tios, primos, avós, irmão Wanderson, que sempre estiveram me auxiliando nos momentos difíceis.

À UEG (Universidade Estadual de Goiás) e ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares, aos professores do programa, pela oportunidade dada para aperfeiçoamento e aprendizado.

À EMBRAPA – Agroindústria de Alimentos, na pessoa dos pesquisadores Dr. José Luiz Ramirez Ascheri e Dr. Carlos Wanderlei Piler de Carvalho.

Aos funcionários da UEG, dos Laboratórios, da biblioteca, secretaria e coordenação, Alunos de iniciação científica.

Aos técnicos e alunos de iniciação científica da Embrapa.

Ao IMA-UFRJ, na pessoa da professora Dra. Cristina Tristão de Andrade, e sua aluna de mestrado (Natália).

À Fazenda Mata Taquaral, na pessoa dos meus tios, Gilberto Marcos e João Nélío, e família, pela ajuda na obtenção da matéria prima.

Aos colegas do programa de mestrado, em especial, Guilhermina, Lilian, Maia, Marcos, Sérgio, Vítor, Eduardo, Valter.

Aos colegas, Leonardo, Diogo, Maria, Camila.

A todos aqueles que de alguma forma foram essenciais para realização e término deste trabalho,

Muito obrigado, que Deus possa iluminar as suas vidas!!!

CURRICULUM VITAE

Nome: Wellington de Souza Moura

Nome em citações: MOURA, W.S.

Formação Acadêmica

2007-2008 – Mestrado em Ciências moleculares

Universidade Estadual de Goiás

Orientador: Diego Palmiro Ramirez Ascheri

2002-2006 – Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Estadual de Goiás

2001-2002 – Formação Técnica

Corpo de Bombeiros Militar do Estado de Goiás

Formação Complementar

2008 - Biotecnologia de Produtos Naturais.

Universidade Estadual do Ceará, UECE, Brasil.

2007 - Isotermas de Adsorção de Água.

Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.

2006 - Adsorção.

Universidade Estadual da Paraíba, UEPB, Brasil.

2005 - Embalagens Biodegradáveis.

Universidade Federal do Pará, UFPA, Brasil.

Atuação profissional

Universidade Estadual de Goiás

2005 – Monitor – Análise Instrumental

2007 – Monitor – Química Quântica Avançada

2007 – Participação em Projeto

* Termodinâmica de Adsorção de água do amido de *Hedychium coronarium*.

* Elaboração de biofilme de amido de caroço de jaca (*Artocarpus heterophyllus*) e sua aplicação em embalagem de medicamentos

EMBRAPA – Agroindústria de Alimentos – RJ

2007 – Participação em projeto

* Desenvolvimento de biopolímeros de compósitos nanoestruturados de carboidratos e proteínas.

Escola Professor Sebastião Bueno

2007 – Professor – Disciplinas: Química, Física, Matemática

Revisor de Periódico

2008-Atual – Ciência e Tecnologia de Alimentos

Produção em C, T & A

Artigo Aceito para publicação

1 - MOURA, W. S.; JUNIOR, E.A.F.; ASCHERI, D.P.R.; ASCHERI, J.L.R. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água do amido de rizomas do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2008.

Artigo Submetido

2 - MOURA, W. S.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P. ; ASCHERI, D. P. R. Caracterização dos rizomas e do amido de *Hedychium coronarium*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2008.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1 - MOURA, W. S.; ASCHERI, D.P.R.; CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J.L.R. Caracterização do amido do rizoma do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). In: XXVII - ENEQUI, 2008, Fortaleza. Uma Visão de 360º do Clima, 2008.

2 - MOURA, W. S.; ASCHERI, D.P.R; CARVALHO, C. W. P. Propriedades mecânicas de biofilmes de amido de lírio do brejo (*Hedychium coronarium*). In: II Jornada de pesquisa e pós-graduação, 2007, Anápolis. Jornada de pesquisa e pós-graduação da UEG, 2007

3 - MOURA, W. S.; ASCHERI, D P R; CARVALHO, C. W. P. Elaboração de Biofilme de Amido do Lírio-do-Brejo (*Hedychium coronarium*). In: 7º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, 2007, Campinas. Ciência e Tecnologia de Alimentos em Benefício à sociedade: Ligando a agricultura à Saúde, 2007.

Participação em eventos

1 - XXVII - Encontro Nacional dos Estudantes de Química.Caracterização do amido do rizoma do lírio-do-brejo. 2008. (Participações em eventos/Encontro).

2 - I Seminário de Isotermas de Adsorção de Água: Determinação Experimental. 2007. (Participações em eventos/Seminário).

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

Extração e Caracterização do amido do *Hedychium Coronarium* e Elaboração de Filmes Biodegradáveis

Wellington de Souza Moura

Orientador: Prof. Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri

RESUMO

Uma vez que as embalagens flexíveis 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 nos rizomas da planta *Hedychium coronarium*, caracterizá-la e empregá-la 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 *casting*, utilizando diferentes concentrações de amido (1, 2, 3 e 4% p/v) e glicerol P.A. (10, 20, 30 e 40% v/v, baseado no peso do amido). Foram também caracterizados quanto à espessura, testes mecânicos (tração e compressão) e propriedades óticas. Foram selecionados quatro filmes para caracterizações e aplicação em embalagem de um fármaco. O amido apresentou elevado grau de pureza indicado pelo reduzido teor de outros constituintes e alto teor de amilose (37,2%). Os grânulos de amido apresentam-se de forma poliédrica irregular com tamanho médio de 38,2 µm com formação cristalina do tipo A. A temperatura de gelatinização ocorre entre 73,1 e 78,7°C, possui alta estabilidade a quente (95°C) e alta tendência à retrogradação. A espessura dos filmes variou de 0,042 a 0,3794 mm, em relação ao aumento da concentração de amido. A deformação na ruptura foi influenciada pela concentração de glicerol e de amido, porém as propriedades de cor, opacidade, módulo de elasticidade e força na ruptura, apresentaram variações relacionadas apenas com a concentração do amido. Em relação à sua cristalinidade, os filmes apresentaram-se na sua maioria uma estrutura amorfa, observou-se uma pequena formação cristalina pela presença de um pico a 29° (2 theta). Os filmes apresentaram degradação em torno de 45 dias. A aplicação dos filmes

de amido como veículo de vitamina C mostrou que as perdas de massa e de princípio ativo vão depender da composição dos filmes biodegradáveis.

Extraction and characterization of *Hedychium coronarium* starch and elaboration of biodegradable films

Wellington de Souza Moura

Supervisor: Prof. Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri

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 characterizing starch from *Hedychium coronarium* roots 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 different concentrations of starch (1, 2, 3 and 4% w/v) and glycerol (10, 20, 30 and 40% v/v, based on starch concentration). Film samples were analyzed concerning its thickness, mechanical tests (traction and compression) and optical properties. Starch presented low content of other constituents and also high amylose content (37.2%). Concerning its morphology, starch granules presented irregular shape with angled edges and average of 38.2 μm size showing crystalline type A. Gelatinization temperature ranged from 73.1 to 78.7°C and high thermal stability and considerable tendency of retrogradation. Film samples presented thickness varying from 0,042 a 0,379 mm according to starch concentration. Deformation at break was influenced by glycerol content and also by starch content, however color, opacity, elastic modulus and force at rupture presented variation related only to starch concentration. In relation to starch crystallinity, films showed a typical amorphous structure, however it was observed a small crystal structure at 29° (2 theta). Starch films were completely degraded in 45 days. The application of the starch films as vehicle for vitamin C showed that loss of active principle and mass depend will the biodegradable films composition.

Índice	Pg
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 <i>.H. coronarium (Hedychium coronarium)</i>	3
2.2 O Amido	5
2.2.1 Estrutura dos grânulos de Amido.....	8
2.2.1.1 Forma, tamanho e estrutura cristalina	8
2.2.1.2 Composição química dos Amidos	10
2.2.2 Propriedades funcionais	13
2.2.2.1 Índice de Absorção e Índice de Sobulidade em água	13
2.2.2.2 Viscosidade de Pasta	14
2.2.2.3 Propriedades de Pasta	15
2.3 Atividade de água	17
2.4 Filmes biodegradáveis	19
2.4.1 Plastificantes	21
2.4.2 Propriedades mecânicas	22
2.4.3 Solubilidade em água	23
2.4.4 Microestrutura	23
2.4.4.1 Microscopia	23
2.4.4.2 Cristalinidade	24
2.4.5 Análise calorimétrica	24
2.4.6 Propriedades de cor	25
3. MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1 Matéria-Prima	26
3.2 Métodos	26
3.2.1 Processo de extração e purificação do amido	26
3.2.2 Caracterização do amido	27
3.2.2.1 Análise de imagem	27
3.2.2.2 Análise de composição centesimal	27

3.2.2.3 Distribuição do tamanho de partículas	27
3.2.2.4 Viscosidade de Pasta	27
3.2.2.5 Análise calorimétrica	28
3.2.2.6 Análise cristalográfica	28
3.2.3 Elaboração e caracterização dos filmes biodegradáveis	29
3.2.3.1 Elaboração	29
3.2.3.2 Caracterização	29
3.2.3.3 Aplicação dos filmes biodegradáveis	33
3.2.3.4 Degradação dos filmes biodegradáveis	34
3.2.4 Análise estatística dos resultados	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Caracterização dos rizomas de <i>H. coronarium</i>	35
4.2 Caracterização do amido de <i>H. coronarium</i>	35
4.2.1 Composição centesimal	35
4.2.2 Microscopia óptica	36
4.2.3 Distribuição do Tamanho de partículas	37
4.2.4 Propriedades de pasta do amido	38
4.2.5 Propriedades térmicas	40
4.2.6 Análise cristalográfica	42
4.3 Caracterização dos filmes biodegradáveis	43
4.3.1 Espessura	45
4.3.2 Teste de perfuração	47
4.3.3 Deformação na ruptura	49
4.3.4 Propriedades de cor	51
4.3.5 Módulo de elasticidade	52
4.3.6 Filmes selecionados para maiores análises	52
4.3.6.1 Análise térmica	53
4.3.6.2 Análise cristalográfica	55
4.3.6.3 Microscopia óptica	57
4.3.6.4 Isotermas de adsorção dos filmes biodegradáveis	58

4.3.6.5 Solubilidade	59
4.3.6.6 Degradação em solo	61
4.3.7 Aplicação dos Filmes biodegradáveis.....	62
5. CONCLUSÕES	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
APÊNCIDE	78

LISTA DE FIGURAS	Pg
Figura 1: <i>H. coronarium</i> (<i>Hehychium coronarium</i>). (a) flores, folhas, hastes e rizomas. (b) caules e rizomas	4
Figura 2: Microfotografia do amiloplasto contendo grânulos de amido.	5
Figura 3: Estrutura da amilose	6
Figura 4: Estrutura da amilopectina	7
Figura 5: Estrutura ramificada da amilopectina	8
Figura 6: Representação esquemática do grânulo de amido de: a) trigo, b) batata, c) milho e d) mandioca.	9
Figura 7: Difratoograma de raio-x para amidos	10
Figura 8: Curva de empastamento típico, obtido em RVA apresentando os parâmetros comumente medidos e viscosidade em unidade RVU.	16
Figura 9: a) Diagrama da utilização da equação 1 b) Curva de força vs distância obtida em teste de perfuração	30
Figura 10: Curva de tensão vs deformação	31
Figura 11: Rizomas do <i>H. coronarium</i>	35
Figura 12: Microfotografia do amido dos rizomas de <i>H. coronarium</i> .	37
Figura 13: Distribuição do tamanho de partículas do amido dos rizomas de <i>H. coronarium</i>	38
Figura 14: Viscosidade de pasta do amido dos rizomas de <i>H. coronarium</i> utilizando o analisador rápido de viscosidade (RVA).	40
Figura 15: Gráfico de análise térmica do amido de <i>H. coronarium</i>	42
Figura 16: Difratoograma de raios-X de amido de <i>Hedychium coronarium</i>	43
Figura 17: Foto do filme biodegradável elaborado com amido de <i>H. coronarium</i> e glicerol (plastificante) condicionado em câmara hermética a umidade relativa de 52% à 22°C	45
Figura 18: Gráfico dos valores residuais versus os valores preditos da regressão linear aplicada a dados experimentais de espessura dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de rizomas de <i>H. coronarium</i> e glicerol.	46
Figura 19: Efeito das porcentagens de amido de rizomas de <i>H. coronarium</i> e glicerol na espessura dos filmes biodegradáveis elaborados.	47

Figura 20: Gráfico dos valores residuais versus os valores preditos da regressão linear aplicada a dados experimentais de força de ruptura dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de rizomas de <i>H. coronarium</i> e glicerol.	48
Figura 21: Efeito das porcentagens de amido de rizomas de <i>H. coronarium</i> na força de ruptura dos filmes biodegradáveis elaborados.	49
Figura 22: Gráfico dos valores residuais versus os valores preditos da regressão linear aplicada a dados experimentais de deformação na ruptura dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de rizomas de <i>H. coronarium</i> e glicerol.	50
Figura 23: Efeito das porcentagens de amido de rizomas de <i>H. coronarium</i> e glicerol na deformação na ruptura dos filmes biodegradáveis elaborados.	50
Figura 24: Gráfico da temperatura de transição vítrea de filmes biodegradáveis de amido de <i>H. coronarium</i>	55
Figura 25: Difração de Raio-X para o ângulo 2θ , dos diferentes filmes biodegradáveis de <i>H. coronarium</i>	56
Figura 26: Microfotografia (100x), sob microscopia ótica. As setas indicam os “fantasmas”	57
Figura 27: Microfotografia de microscopia eletrônica de varredura (SEM). a superfície (500x); b) e seção transversal (500x).	58
Figura 28: Isotermas de Adsorção de filmes de amido do <i>H. coronarium</i> .	59
Figura 29: Fotos de degradação em solo seco após a) 5 dias e b) 45 dias.	61
Figura 30: Taxa de degradação de vitamina C armazenada por 30 dias embalados em filmes biodegradáveis de amido do <i>H. coronarium</i> .	62
Figura 31: Taxa de perda de massa em comprimidos, armazenada por 30 dias embalados em filmes biodegradáveis de amido do <i>H. coronarium</i> .	62

LISTA DE TABELAS	Pg
Tabela 1: Atividade de água de distintos sais à temperatura de 25°C	33
Tabela 2: Composição química do amido dos rizomas de <i>H. coronarium</i> em porcentagem em base úmida.	36
Tabela 3: Propriedades de pasta de amido de <i>H. coronarium</i> e de amidos de diferentes fontes botânicas.	39
Tabela 4: Propriedades de gelificação de amido de <i>H. coronarium</i> e de outras fontes botânicas.	41
Tabela 5: Principais picos de intensidade de difração de raios-X de amido de <i>H. coronarium</i> e <i>Z. officinale</i> .	43
Tabela 6: Valores médios e respectivos desvios padrão das propriedades mecânicas em relação à formulação dos filmes biodegradáveis.	44
Tabela 7: Módulo de elasticidade e tensão, das propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis	53
Tabela 8: Temperatura de transição vítrea (Tg) obtidas por DSC de filmes biodegradáveis de amido do <i>H. coronarium</i> .	54
Tabela 9: Parâmetros da regressão linear aplicada às isotermas de adsorção dos filmes de amido do <i>H. coronarium</i> , coeficientes de determinação (R^2) e qui-quadrado (χ^2).	59
Tabela 10: Solubilidade em água de filmes de amido do <i>H. coronarium</i>	60
Tabela 11: Parâmetros de degradação de vitamina C e perda de massa aplicadas na equação: $Y = Y_0 + A.e^{(x/b)}$	63

1. INTRODUÇÃO

Recentemente, surgiu um grande interesse no desenvolvimento de filmes biodegradáveis, principalmente devido à demanda por alimentos de alta qualidade, preocupações ambientais sobre o descarte de materiais não renováveis de embalagem para alimentos e oportunidades para criar novos mercados para matérias-primas formadoras de filme, provenientes de produtos agrícolas. 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_2 , CO_2), 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. Os filmes biodegradáveis são geralmente produzidos com macromoléculas como polissacarídeos, proteínas, lipídios e derivados. Os filmes biodegradáveis produzidos a partir de polissacarídeos ou proteínas possuem boas propriedades mecânicas, mas alta permeabilidade ao vapor d'água. Ao contrário, os filmes de lipídios apresentam boas propriedades de barreira ao vapor d'água, mas são opacos e relativamente inflexíveis. 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. Daí a necessidade de utilização de novos materiais, neste estudo o *Hedychium coronarium*, também conhecido como Lírio-do-brejo. O *Hedychium coronarium* apresenta uma ampla utilização, principalmente farmacológica e ornamental, no entanto, apesar do teor de amido nos rizomas da planta, não se tem na literatura estudos sobre este amido natural, tornando-se necessárias pesquisas sobre sua extração e caracterização química.

Diante do exposto, o presente trabalho teve por objetivo a caracterização físico-química do amido e dos filmes biodegradáveis elaborados a partir do amido de rizomas de *Hedychium coronarium*.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. *H. coronarium* (*Hedychium coronarium*)

A palavra *Hedychium* vem do grego e significa 'neve doce'. A palavra *coronarium*, do latim 'corona', significa 'coroa'. *Hedychium coronarium* está classificada na ordem Scitaminae, pertencente à família Zingiberaceae, recebe os nomes comuns de *H. coronarium*, jasmim-do-brejo, são-josé e gengibre-branco. É uma macrófita aquática, pois seu habitat natural é em áreas alagadiças tipo brejo e mangue. A área de distribuição onde se pode encontrar a planta nativa vai desde o Himalaia até a China, na Ásia tropical. Ocorre nas Américas desde os Estados Unidos até a Argentina. Foi introduzida no Brasil em 1987, disseminando pelo país, sendo mais comum em toda zona litorânea (KISSMANN e GROTH, 1991 e MACEDO, 1997).

H. coronarium tem como características físicas uma aparência atrativa (Figura 1). Trata-se de uma monocotiledônea rizomatosa, de hábito herbáceo perene, e quanto ao seu porte pode chegar a medir de 90 cm a 210 cm. A inflorescência é única, terminal, paniculada e com flores brancas vistosas e extremamente perfumadas, sendo as flores zigomorfas, hermafroditas. Apresenta também, rizoma persistente de onde se origina a parte aérea formada pelo caule simples, cilíndrico e pelas folhas lanceoladas. A reprodução é do tipo sexuado pela produção de flores, frutos e sementes, e assexuada através da formação de hastes aéreas clonais a partir do rizoma. A morte das partes aéreas ocorre após a fase reprodutiva. A floração se inicia no mês de janeiro em meio à estação chuvosa e são abundantes os insetos pilhadores em suas flores. Não se observa, entretanto, insetos herbívoros atacando as plantas. Além disso, apresenta a renovação de suas partes aéreas e uma produção de matéria orgânica significativa que é utilizada pelas gerações subseqüentes, com crescimento dos brotos jovens onde indivíduos de anos anteriores já feneceram (SANTOS, PEDRALLI e MEYER, 2005).

O *H. coronarium* apresenta uma ampla dispersão nos trópicos e subtrópicos por propagação de sementes e ou de rizomas. Esta espécie foi apontada por SMITH (1985) como uma das 86 plantas exóticas invasoras com grande potencial invasor por causa de sua alta capacidade de proliferação pelos rizomas. Os fragmentos dos rizomas podem se dispersar pela água,

através das bacias hidrográficas e formar novas colônias com vários indivíduos de mesma característica genética (clones) pelo crescimento vegetativo. Por ser uma invasora, esta planta apresenta acentuados aspectos negativos (SANTOS; PEDRALLI e MEYER, 2005).



FIGURA 1 – *H. coronarium* (*Hedychium coronarium*). (a) flores, folhas, hastes e rizomas. (b) caules e rizomas

Atualmente vêm se estudando o manejo e o controle desta praga (RAMSAR, 2006; SANTOS; PEDRALLI e MEYER, 2005). Apropriada para margens de lagos e espelhos d'água, é uma planta palustre que pode invadir canais, riachos, solos agrícolas brejosos e infesta lavouras de cacau e de banana (PEDRALLI, 2003; PITELLI, 1998; RAMSAR, 2006). As consequências negativas sobre as espécies nativas tornam estas plantas daninhas nos locais onde proliferam (SANTOS; PEDRALLI e MEYER, 2005).

A forma de cultivo é através da raiz, e é muito consumido principalmente pelas floriculturas para ornamentação, sendo essa uma das suas atividades econômicas, além de ter sido usada para fazer papel, por possuir em sua haste de 43% a 48% de celulose (não tem uso atual), (AGARES, PEREIRA e ATIDIO, 1994). Quanto a sua possível atividade farmacológica, a raiz é utilizada em alguns locais, no tratamento de infecções em geral e inflamações na garganta, já na China onde esta é nativa, o uso pela medicina natural se dá como anti-reumatismo, tônico, afrodisíaco e antifebril, em outros locais usa-se

também para o tratamento de inflamações e dores agudas referentes a reumatismo (MOREIRA e FACUNDO, 2005).

O *H. coronarium* apresenta uma ampla utilização, principalmente farmacológica e ornamental, no entanto, apesar do elevado teor de amido nos rizomas da planta, não se tem na literatura estudos sobre este amido natural, tornando-se necessárias pesquisas sobre sua extração e caracterização química.

2.2. O Amido

O amido ou amido (amido extraído da parte subterrânea da planta) é a maior reserva de energia em todas as plantas, sendo abundante em sementes, raízes e tubérculos. 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). A biossíntese do amido ocorre em uma organela subcelular especializada, o amiloplasto (Figura 2).

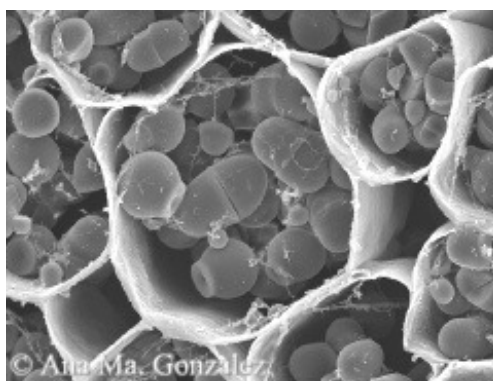


FIGURA 2 – Microfotografia do amiloplasto contendo grânulos de amido.

Os grânulos de amido são formados, basicamente, por dois polímeros a amilose e amilopectina. A funcionalidade dos amidos está diretamente relacionada a essas duas macromoléculas e também a organização física das mesmas, dentro da estrutura granular (FENIMAN, 2004).

A amilose é um polímero essencialmente linear composto quase que completamente de ligações α (1-4) de D-glucopirranose (Figura 3). A amilose

possui peso molecular de 10^5 a 10^6 unidades e com um número de resíduos de glicose por molécula que varia de 500 a 5000. As moléculas de amilose tendem a formar estruturas helicoidais, existindo evidências de que a amilose apresenta-se com uma dupla hélice em solução e que pode existir nesse estado nos grânulos de amido (FENIMAN, 2004).

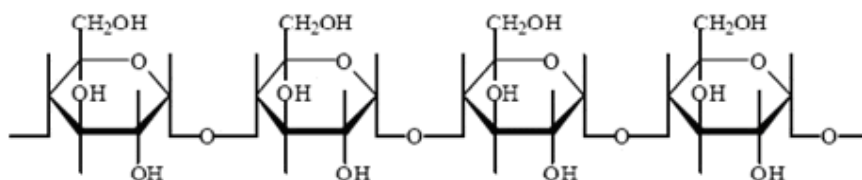


FIGURA 3 – Estrutura da amilose (FENIMAN, 2004)

A complexação com iodo é uma importante ferramenta de diagnósticos para caracterização dos amidos. A complexação com lipídios, particularmente mono e diglicerídios, é uma propriedade bem conhecida da hélice de amilose. A formação e a integridade estrutural dos complexos amilose-lipídeos variam em função de fatores como a temperatura, pH, o contato e/ou tempo de mistura entre o polímero de amilose (anfitrião) e a molécula visitante, a estrutura do ácido graxo ou glicerídeo. O resultado do complexo de inclusão, como é frequentemente chamado, pode alterar as temperaturas de gelatinização do amido, alterando a textura e o perfil da viscosidade da pasta resultante, e limitando a retrogradação* (VIEIRA, 2004).

Outro atributo bem conhecido da amilose é sua habilidade de formar um gel depois do grânulo de amido ter sido cozido, isto é, gelatinizado. Este comportamento é evidente em certos amidos que contém maiores teores de amilose: amido de milho, trigo, arroz e particularmente amido de milho com alto teor de amilose, isolado de plantas híbridas de milho. A formação do gel decorre principalmente da reassociação (chamado de retrogradação) dos polímeros de amido solubilizados depois de cozidos, e pode acontecer bem rapidamente com polímeros de cadeia linear (MUNHOZ, WEBER e CHANG, 2004).

Durante o aquecimento do grânulo de amido em meio aquoso a amilose contribui na viscosidade da fase contínua da dispersão amido-água (FENIMAN, 2004). Durante esse processo, parte da amilose de menor peso

* Retrogradação: Diferença de viscosidade mínima a 95°C e a viscosidade final, também chamado de setback.

molecular poderá ter passado à solução, tendo-se, então um sistema em que não há mais água livre, pois estará totalmente ligada às cadeias de amilose e amilopectina, ou presa nos espaços entre os grânulos. A viscosidade do sistema aumenta até o máximo e a transparência também (BOBBIO e BOBBIO, 1992).

A amilopectina foi descrita por ZAMBRANO e CAMARGO (2001) como uma grande molécula altamente ramificada. As moléculas de amido desenvolvem-se a partir de uma única unidade de α - D – glucopiranosil que são adicionadas seqüencialmente, doadas pelas moléculas de adenosina difosfato glicose para produzir uma cadeia de unidades - D – glucopiranosil unidas por ligações α (1-4), como pode ser observado na Figura 4. A ramificação da amilopectina se dá logo após uma cadeia linear de 40 a 50 unidades de glicose através de uma ligação α (1-6) e, depois disto, ambos os terminais não redutores podem continuar sendo alongados. Esses pontos de ligação das ramificações constituem 4 a 5% do total de ligações.

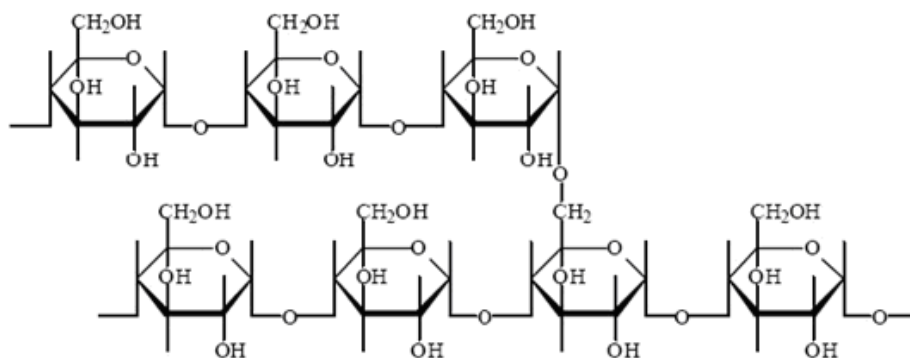


FIGURA 4 – Estrutura da amilopectina (FENIMAN, 2004)

A molécula de amilopectina é constituída por uma cadeia principal, chamada de cadeia C, que possui um grupamento final não redutor e numerosas ramificações, chamadas de cadeia B, nas quais o terceiro tipo de cadeia, as cadeias A, são fixadas (Figura 5). A amilopectina esta presente em todos os amidos conhecidos, constituindo em torno de 75% dos amidos mais comuns e possui peso molecular de 10^7 a 10^9 unidades, dependendo da sua origem (FENIMAN, 2004).

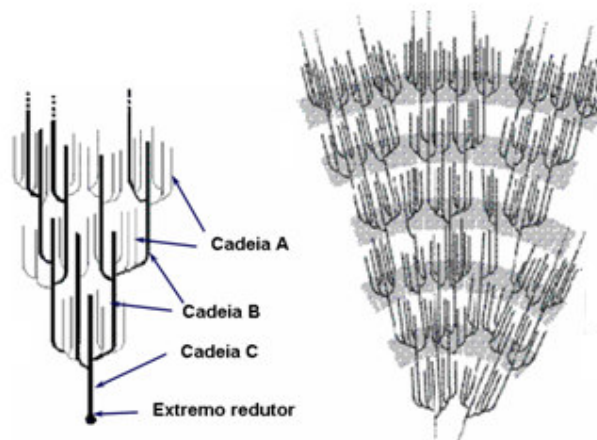


FIGURA 5 – Estrutura ramificada da amilopectina

Durante a cocção* a amilopectina a qual absorve muita água e é, em grande parte, responsável pela expansão do grânulo de amido. Assim, os grânulos ricos em amilopectina são mais fáceis de serem dissolvidos em água a 95° C que os que contêm muita amilose. Devido ao aumento esférico as moléculas de amilopectina não têm tendência à recristalização e, portanto, possuem elevado poder de retenção de água (LEONEL, SARMENTO e CEREDA, 2002).

2.2.1 Estrutura dos grânulos de amido

2.2.1.1 Forma, tamanho e estrutura cristalina

A amilose e a amilopectina não existem livres na natureza, mas como agregados semi-cristalinos em grânulos de amido. O tamanho, a forma e a estrutura desses grânulos variam, substancialmente, entre as fontes botânicas. 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 (Figura 6a), de batata (Figura 6b), de milho (Figura 6c) e de mandioca (Figura 6d) exibem diferentes tamanhos de grânulos e formas (THOMAS e ATWELL, 1999).

O amido de gengibre apresenta formato arredondado e achatado (VIEIRA, 2004) e grânulos de tamanho médio na faixa de 21,1 a 24,4 µm (REYES et al., 1982).

* Cocção: Técnica utilizada na preparação de alimentos crus, como assar, grelhar, cozer, etc.

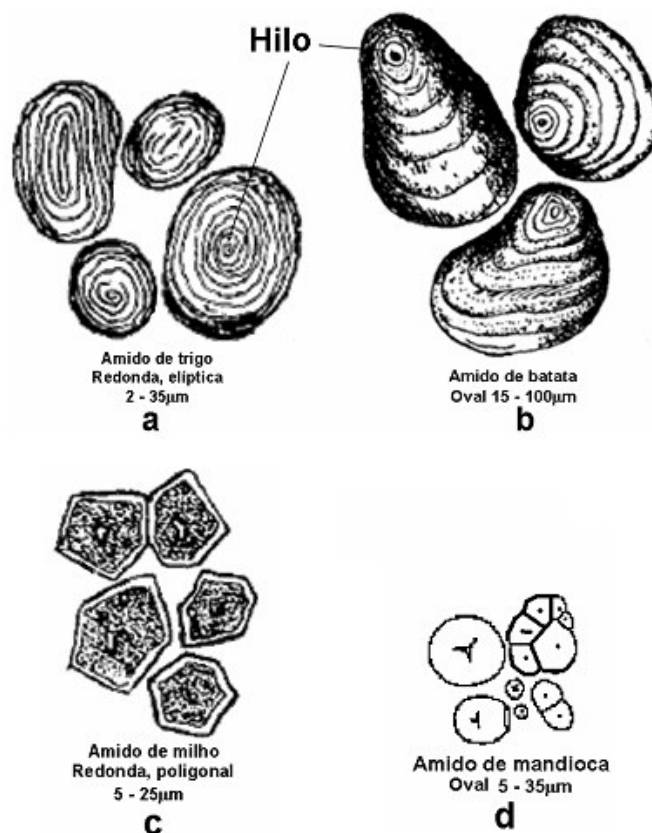


FIGURA 6 – Representação esquemática do grânulo de amido de: a) trigo, b) batata, c) milho e d) mandioca.

LEONEL *et al.*, (2002) encontrou grânulos de amido de biri de formas ovaladas, circulares e achatadas. Quanto ao tamanho, os grânulos apresentaram diâmetro maior variando de 9 a 65µm, diâmetro menor de 4 a 50µm e espessura de 2 a 11µm. SANTA CRUZ (2004), analisando a forma e tamanho de amidos de *Canna edulis*, observaram uma predominância do formato oval e tamanho variável de 35 a 101µm.

Considerando que os grânulos de amido são parcialmente cristalinos, foram estabelecidos padrões específicos (A, B e C) de difração de raios X, variáveis com a fonte botânica. 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). Segundo ZOBEL (1988), o padrão A apresenta picos fortes nos espaços interplanares (d) de 5,8; 5,2 e 3,8º. Para GALLANT *et al.* (1982), esse padrão apresenta dois picos entre 8 e 9º e um pico perto de 12º, mas para MESTRES (1996) apresenta picos para os ângulos

15, 17, 18 e 23°, como mostrado na Figura 7. Para o padrão B, ZOBEL (1988) relata que um pico forte está entre 15,8 e 16,0 16°, um pico com menor intensidade e mais largo a 5,9 2θ e outro a 5,2°, e um par de picos com intensidade de média a forte em 4,0-3,7°. Já segundo GALLANT *et al.* (1982), esse padrão apresenta um pico a 8,30°, dois picos a 11,30 e 12,0° e um pico a 2,52° e o padrão C é semelhante ao padrão A e apresenta um pico a mais em 16°.

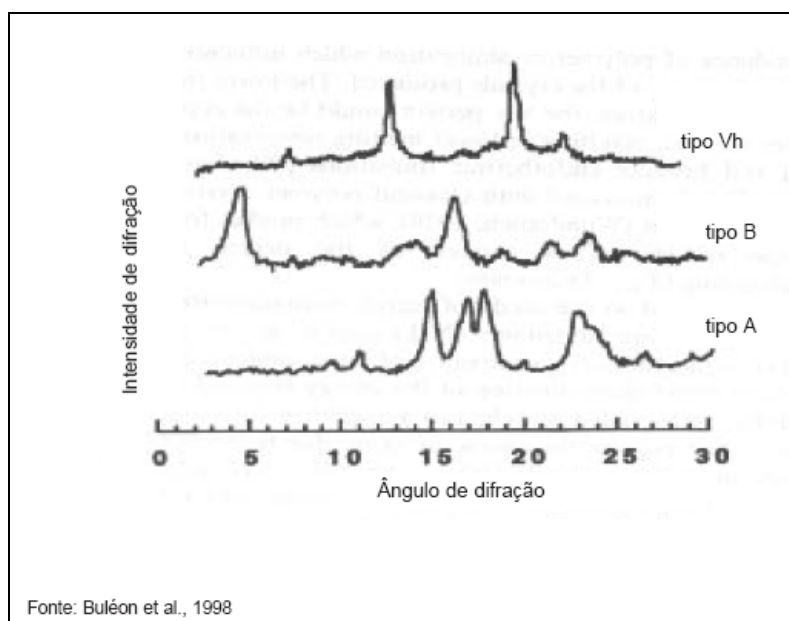


FIGURA 7 – Difratograma de raio-X para amidos

2.2.1.2 Composição química dos amidos

O amido é constituído praticamente de carboidratos, no entanto, a umidade e substâncias como lipídios, proteínas, cinzas, fibras estão presentes em sua composição. A quantidade destes constituintes no amido depende da composição da planta e do método de extração e purificação. Quanto menor o teor destas substâncias, melhor a qualidade do amido (PERONI, 2003).

O teor máximo de umidade de amido permitido pela legislação brasileira é de 14% (BRASIL, 1978). Em estudos realizados nos amidos extraídos de mandioquinha-salsa, batata doce e gengibre os teores de umidade apresentados foram de $12,4\% \pm 2,3$ para o amido de mandioquinha-salsa, de $9,9\% \pm 0,9$ para o amido de batata doce e de $10,1\% \pm 0,5$ para o amido de

gengibre (CEREDA e LEONEL, 2002).

As proteínas e cinzas também aparecem em menores quantidades nos amidos de raízes e tubérculos não tendo influência em suas propriedades funcionais, já que quantidades elevadas destes compostos podem também interferir no processo de extração do amido alterando seu rendimento final (HOOVER, 2001).

Segundo PERONI (2003), o amido de inhame apresentou o menor teor de proteína encontrado na literatura (0,09%) enquanto que o amido de gengibre mostrou o maior (0,32%). Na determinação de cinzas os valores variam de 0,18 a 0,50% para os amidos de mandioquinha-salsa e gengibre, respectivamente (CEREDA e LEONEL 2002). Embora, amidos de cereais sejam conhecidos por apresentarem maiores teores de proteínas e cinzas, o amido 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 amido. REYES *et al.*, (1982), obtiveram para o amido de gengibre teor de proteína de 0,18% e cinzas de 0,15%. LEONEL e SARMENTO (2004) encontraram para o amido de araruta um teor de proteína de 0,19% e um teor de cinzas de 0,21%. RICKARD, ASAOKA e BLANSHARD (1991) encontraram para o amido 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) e MESTRES apud FRANCO *et al.* (2001), amidos de cereais apresentam elevados teores de lipídios, podendo variar de 0,8 a 1,2% para amido 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 tuberosas apresentaram teores de lipídios que não diferem estaticamente entre si. Segundo CEREDA e LEONEL

(2002) teores de lipídios presentes nos amidos de mandioquinha-salsa e batata doce foram: 0,13 e 0,14% respectivamente. O teor de lipídio do amido de inhame apresentou o menor teor de lipídios, enquanto que o amido 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 do amido alterando o rendimento final. Na literatura os maiores teores de fibras foram observados nos amidos de açafrão ($1,78\% \pm 0,08$) e araruta ($1,44\% \pm 0,12$) e os menores valores de fibra são $0,38\% \pm 0,06$ e $0,74\% \pm 0,05$ para os amidos de mandioquinha-salsa e ahípa, respectivamente (CEREDA e LEONEL, 2002).

Os valores de pH decorrem da composição e pH natural de cada matéria-prima, considerando também o intervalo de tempo e o uso de produtos químicos para o processo de extração e purificação do amido (PERONI, 2003).

Segundo CEREDA e LEONEL (2002), o amido isolado de mandioquinha-salsa, batata-doce e gengibre apresentam valores de pH $7,5 \pm 0,1$; $7,4 \pm 0,1$ e $7,0 \pm 0,3$, respectivamente. O menor valor de pH foi observado por LEONEL et al. (2002), para o amido de ahípa ($5,52 \pm 0,05$).

Em revisão realizada por DIAS (2001), a oxidação do amido implica na transformação dos grupos hidroxilas, localizadas nos grupos com final não redutor da unidade glicopiranosil, em grupos carboxilas, cetona ou aldeído e dos grupos aldeídos do terminal redutor do amido em radical carboxila, isto resulta em grande aumento dos terminais redutores.

As plantas amiláceas com maior teor de matéria seca foram a araruta, batata-doce, biri e o inhame, contudo a batata-doce apresentou um elevado teor de açúcares totais e redutores (6,99 e 5,74%), o que a torna uma matéria

prima utilizável não somente para a extração do amido, mas para a produção de hidrolisados e fermentados. Elevado teor de açúcares também foi observado nas raízes de ahipa (4,24 e 2,68%) (CEREDA e LEONEL, 2002).

2.2.2 Propriedades funcionais

O termo propriedade funcional de um componente ou composição de um alimento tem sido definido como qualquer propriedade físico-química dos polímeros que afeta e modifica algumas das características de um alimento e que contribui para a qualidade do produto final (BADUI, 1999).

As propriedades funcionais dos amidos têm significativa importância para as indústrias de alimentos que buscam manter e/ou realçar as propriedades dos seus produtos mesmo após estocagens e refrigerações. Frequentemente nestes casos buscam-se amidos com propriedades diferenciadas, pois modificar formulações é mais viável economicamente do que alterar processos de fabricação (BOBBIO e BOBBIO, 1992).

As características estruturais dos biopolímeros que compõem os amidos são parcialmente conhecidas, e muitos estudos são elaborados visando compreender melhor semelhanças e diferenças apresentadas pela aplicação de amidos de diferentes fontes em alimentos. Supõe-se que muitas propriedades funcionais apresentadas pelos alimentos compostos por amidos são decorrentes dessas diferentes estruturas. A mais visível delas está associada às concentrações de relativas amiloses e amilopectinas apresentadas pelos amidos. Amidos com altos teores de amilopectina aplicados a alimentos conferem-lhes maior resistência a retrogradação quando estocados a baixas temperaturas.

Compreender as propriedades funcionais dos amidos, tais como temperatura de gelatinização, tamanho de partícula, retrogradação e etc., é importante para o efetivo uso de amidos em composição de alimentos e outras aplicações industriais (SILVA, ASSUMPÇÃO e VEGRO, 2000).

2.2.2.1 Índice de absorção e índice de solubilidade em água

A absorção de água, considerada como medida do grau de modificação de amido é outra propriedade indicativa das possibilidades de utilização de

amido. 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 IAA decresce indicando destruição da integridade molecular do amido (SRIBURI e HILL, 2000).

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, 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, 1982). Amidos ricos em amilose mostram inchamento e solubilidade restritos, mesmo após um período prolongado de aquecimento (LEACH, McCOWEN e SCHOCH, 1959).

2.2.2.2 Viscosidade de pasta

O amido é amplamente utilizado pela indústria de alimentos nacional e internacional para melhorar as propriedades tecnológicas em sistemas alimentícios. Relações entre as características estruturais de amidos e suas propriedades térmicas e de pasta têm recebido muita atenção (PERONI, 2003).

Nas aplicações de amido no processamento de alimentos é muito comum que seja suspenso em água e submetido ao aquecimento. Dependendo da severidade das condições do tratamento térmico (tempo, temperatura, pressão e cisalhamento), teor de umidade e presença de outros constituintes, a fase de separação da amilose e amilopectina pode iniciar ainda durante o processamento, resultando num composto heterogêneo (produto e estrutura) (VIEIRA, 2004).

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização 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 o viscoamilógrafo Brabender e mais recentemente, o viscoamilógrafo rápido ou analisador rápido de viscosidade (RVA, Newport Scientific, Narabeen, Austrália) (MATSUGUMA, 2006).

2.2.2.3 Propriedades de pasta

Os parâmetros normalmente determinados para interpretação das propriedades de pasta por meio da curva de empastamento (Figura 8) são (PERONI, 2003):

- Temperatura inicial de formação de pasta: temperatura em °C, calculada com base no tempo de funcionamento do RVA (6°C/min); correspondente ao ponto onde se inicia a formação da curva;
- Viscosidade de pico: valor de máxima viscosidade do amido, durante o ciclo de aquecimento;
- Quebra: diferença de viscosidade entre o pico máximo e a viscosidade mínima após 95°C;
- Viscosidade Final: valor da viscosidade à temperatura final de resfriamento (50°C);
- Retrogradação: diferença de viscosidade mínima a 95°C e a viscosidade final, também chamado de setback.

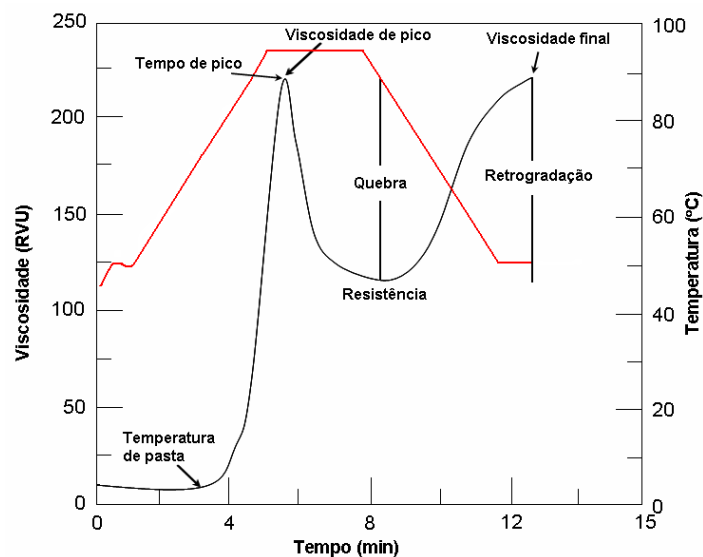


FIGURA 8 – Curva de empastamento típico, obtida em RVA apresentando os parâmetros comumente medidos e viscosidade em unidade RVU.

Fonte: THOMAS e ATWELL (1999).

No RVA (Rápido Visco Analisador), 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). Durante a fase de temperatura constante (95°C) os grânulos começam a se quebrar e a solubilização dos polímeros continua. Neste ponto ocorre uma quebra na viscosidade. Durante a fase de resfriamento, polímeros de amilose e amilopectina solubilizados começam a se re-associar e outro aumento na viscosidade é registrado. Este segundo aumento da viscosidade é conhecido como tendência a retrogradação ou set-back. (MATSUGUMA, 2006).

De acordo com JANE *et al.* (1999), as propriedades de pasta de amidos são afetadas pelos teores de amilose, lipídeos e fósforo e pela distribuição dos comprimentos de cadeias ramificadas da amilopectina. A

amilopectina favorece o inchamento do grânulo de amido e empastamento, enquanto a amilose e lipídeos os inibem.

Dentre os parâmetros do RVA analisados a viscosidade final é um parâmetro importante no uso de amido em alimentos porque corresponde à viscosidade a ser desenvolvida no produto final, portanto, apreciada pelo consumidor. Não se pode descartar um amido ou amido por sua característica de viscosidade de pasta, pois de acordo com o tipo de alimento uma viscosidade maior ou menor pode ser desejável. Uma sopa pronta, por exemplo, não deve apresentar viscosidade final muito elevada, o que causaria uma sensação desagradável. Mas para o recheio de tortas, uma maior viscosidade evitaria o transbordamento no transporte. Deve ser considerado também que o processamento industrial reduz a viscosidade e, portanto, essa queda deve ser considerada no cálculo da viscosidade desejada para o produto final. Outras características serão sempre desejáveis, tais como estabilidade a altas temperaturas sob acidez e estabilidade à ação mecânica, o que favorece o uso como ingrediente em diversos alimentos (DAIUTO, 2005).

2.3 Atividade de Água

A água é um dos mais importantes componentes dos compostos orgânicos, afetando todas as suas propriedades físicas. A forma como a água afeta a natureza física e as propriedades dos compostos orgânicos é complicada devido à interação entre a água e o meio, o que envolve a estrutura física, bem como a composição química dos diversos solutos, incluindo polímeros e colóides ou partículas diversas (PARK, BIN e BROD, 2001).

É possível estabelecer uma relação estreita entre o teor de água livre no composto orgânico e sua conservação. O teor de água livre é expresso pela atividade de água (A_w) que é dada pela relação entre a pressão de vapor de água pura ($A_w = \frac{P}{P_0}$), à mesma temperatura (MOHSENIN, 1986). A atividade de água também pode ser entendida como a umidade relativa em equilíbrio com o produto na temperatura considerada (PARK, BIN e BROD, 2001).

O estudo da curva de sorção, que relaciona esta atividade de água com a umidade relativa de equilíbrio, fornece informações relevantes para a adequação dos parâmetros de secagem, a determinação da atividade de água

é uma das medidas mais importantes no processamento e na análise os materiais biológicos, devido à sua importância no que diz respeito à qualidade e à estabilidade. A afinidade existente entre a água e os outros componentes de um produto, define sua higroscopicidade que é muito marcante nos produtos e torna-se uma característica fundamental a influenciar os processo de manuseio, estocagem e consumo de materiais biológicos (TEIXEIRA e QUAST, 1993).

Quando um material biológico é exposto a uma certa umidade, ele perde ou ganha água para ajustar a sua própria umidade a uma condição de equilíbrio com o ambiente. Isto ocorre quando a pressão de vapor d'água na superfície do material é igual à pressão de vapor d'água do ar que o envolve (TREYBALL, 1968).

As informações, acerca da umidade de equilíbrio, são importantes no processamento e no armazenamento de materiais orgânicos. No processo de secagem, a umidade de equilíbrio é a umidade final que o produto pode atingir se o processo for conduzido num longo período de tempo (PARK, BIN e BROD, 2001).

Segundo os mesmos autores, o estudo da atividade de água pode ser feito pelas isoterma de sorção. Uma isoterma é uma curva que descreve, em uma umidade específica, a relação de equilíbrio de uma quantidade de água sorvida por componentes do material biológica e a pressão de vapor ou umidade relativa, a uma dada temperatura. Esta relação depende da composição química dos alimentos (gordura, amido, açúcar, proteínas e outras). Para a determinação experimental de umidade de equilíbrio torna-se necessário um ambiente com umidade relativa controlada. O método de controle de umidade relativa mais usado é o que utiliza compostos químicos, tais como soluções aquosas de ácido sulfúrico ou soluções de sais saturados. Cada solução apresenta um grau de ajuste de umidade relativa que pode ser obtido variando-se a concentração das soluções a diferentes temperaturas.

VICENTINI (2003) em seus estudos com plásticos à base de amido de mandioca observou que os filmes de amido são higroscópicos apresentando umidade da monocamada (X_m) igual a 9,64%. GROSSMAN *et al.* (2005) observaram em seus estudos com filmes de aveia que os valores para água da monocamada (g de água /g de sólidos) de seus filmes foram de 0,0338, para

os plastificados com glicerol e, de 0,0311 para os plastificados com sorbitol, confirmando a maior hidroflicidade do grlicerol.

2.4. Filmes Biodegradáveis

Filmes são estruturas utilizadas para envolver produtos. Diferentemente dos revestimentos, que são aplicados sobre o produto anteriormente à sua própria formação, os filmes primeiramente formam lâminas e só então são utilizados como revestimento (GUILBERT; GONTARD e GOSSIS, 1996). Quando são completamente degradados por microorganismos são considerados biodegradáveis, sendo chamados de filmes biodegradáveis (KROCHTA e MULDER JOHNSTON, 1997). Em alguns casos, também podem ser comestíveis. Filmes são geralmente utilizados em alimentos com a finalidade de proteção, inibindo ou minimizando a permeação de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, aromas e a migração de lipídios. Podem também carregar compostos antimicrobianos e antioxidantes, conferir proteção mecânica ou auxiliar no aumento da vida de prateleira após a abertura da embalagem, envolvendo individualmente cada produto contido no seu interior (KROCHTA e MULDER JOHNSTON, 1997). Filmes são formados principalmente por forças coesivas entre moléculas de polímeros. A desnaturação ou a incorporação de aditivos que promovam a formação de ligações cruzadas resultam em maior ordenação molecular, e consequentemente, maior coesão e rigidez dos filmes (GUILBERT; GONTARD e GOSSIS, 1996). Os filmes feitos a partir de polímeros hidrofílicos são altamente impermeáveis a óleos e gorduras, e quando combinados com lipídios, podem apresentar melhor barreira à umidade (MARTIN-POLO e VOILLEY, 1990)

Para a formação de filmes, pode ser utilizado o método de secagem por moldagem, onde a suspensão formadora de filme é depositada sobre um molde ou superfície e, posteriormente, seca, geralmente em estufas ou secadores de bandeja (WARD e NUSSINOVITCH, 1997). É a forma mais recomendada para a produção de filmes flexíveis. Os filmes obtidos a partir de amido, secados por moldagem, resultam em um material com alta transparência. Entretanto, pela moldagem tradicional, os filmes devem ser

secados a baixas temperaturas para que não quebrem durante a etapa de secagem. Equipamentos envolvendo uma primeira etapa de secagem por extrusão* seguida de moldagem vêm sendo testados com sucesso, embora a transparência seja comprometida em muitos casos. A extrusão é outro método bastante utilizado, por ser mais rápido e requerer menor energia na remoção de água que o processo de moldagem, embora o equipamento seja de custo elevado. No caso de filmes à base de amido, que exigem ser pré-gelificados, os grânulos podem sofrer gelificação durante a extrusão, dispensando tratamentos térmicos anteriores (FISHMAN *et al.*, 2000). Filmes feitos inteiramente por extrusão resultam em materiais rígidos. Estes materiais, em geral, possuem boa resistência à permeabilidade de água.

Entre os primeiros filmes biodegradáveis e comestíveis estão os elaborados a partir do amido, por serem uma alternativa mais viável economicamente às resinas tradicionais (CHANDRA e RUSTGI, 1998) e por advirem de fontes renováveis. Tais filmes possuem moderada permeabilidade ao oxigênio, baixa barreira à umidade e baixa resistência mecânica. Adquirem propriedades termoplásticas** quando plastificantes, como a água, são adicionados (KROCHTA e MULDER JOHNSTON, 1997). A obtenção de filmes biodegradáveis a partir do amido do *H. coronarium* é baseada na sua gelatinização, que ocorre com aquecimento acima de 70°C, seguido de resfriamento. Ocorre então a retrogradação, com conseqüente formação de um filme transparente, com alto brilho, atóxico e de baixo custo (CEREDA; BERTOLINI e EVANGELISTA, 1992). No entanto, podem apresentar-se quebradiços (CHANDRA e RUSTGI, 1998).

A utilização de amido na produção de filmes biodegradáveis é geralmente associada à interação com outros materiais como plastificantes e materiais lipídicos na tentativa de melhorar suas características mecânicas e de permeabilidade à água.

A aditivação de filmes de amido com fosfatos pode resultar em ligações cruzadas entre as cadeias de amilose, especialmente sob pH básico (WHISTLER e DANIEL, 1985).

*Extrusão: processo de produção de componentes mecânicos de forma semi-contínua onde o material é forçado através de uma matriz adquirindo assim a forma pré determinada pelo projetista da peça.

** Termoplásticas: um plástico que, a uma dada temperatura, apresenta alta viscosidade podendo ser conformados e moldados

2.4.1. Plastificantes

Plastificantes são utilizados em filmes para reduzirem as forças de ligação entre moléculas em sistemas de baixa umidade, aumentando a flexibilidade do filme. No entanto, seu aumento pode resultar em redução nas propriedades mecânicas de tração dos filmes, e em alguns casos, também na redução da barreira ao vapor d'água (COUPLAND *et al.*, 2000).

A permeabilidade mínima de filmes de amido ocorre quando cerca de 10% de plastificantes são adicionados, o que está relacionado à forte interação entre o plastificante e o polímero, provavelmente devido a ligações de hidrogênio (LOURDIN *et al.*, 1997).

Acima de 15% de plastificante, observa-se uma diminuição na temperatura de transição vítrea, no módulo de elasticidade e na resistência à tração. No entanto, pode ser observado um aumento nas propriedades de alongamento (ARVANITOYANNIS, PSOMIADOU e NAKAYAMA, 1996; . ARVANITOYANNIS *et al.*, 1997)

Embora o sorbitol e o glicerol estejam entre os plastificantes mais utilizados (GAUDIN *et al.*, 2000). ARANITOYANNIS, PSOMIADOU e NAKAYAMA (1996) observaram que a sacarose também possui alta eficácia em filmes hidrofílicos.

A utilização de propileno glicol em filmes biodegradáveis também pode resultar em maior resistência mecânica e flexibilidade (LACROIX *et al.*, 1998), e por ser mais hidrofóbico que outros poliésteres (KESTER e FENNEMA, 1986), sua utilização também pode diminuir a hidrofilicidade dos filmes de amido, proporcionando menor permeabilidade ao vapor d' água. Água também é considerada um plastificante em filmes hidrofílicos, resultando em produtos com alto brilho (KUUTTI *et al.*, 1998; COUPLAND *et al.*, 2000). Em geral, sistemas plastificante-água-amido apresentam maior sensibilidade à umidade ambiente quando o plastificante está presente em altas concentrações (>27%), permitindo a formação de ligações de hidrogênio entre o plastificante e a água (LOURDIN *et al.*, 1997), sendo, portanto, recomendável a utilização de baixas concentrações.

2.4.2. Propriedades Mecânicas

Entre as maiores desvantagens dos filmes biodegradáveis quando comparados a embalagens convencionais são suas características mecânicas, que em geral, são inferiores (KESTER e FENNEMA, 1986; KROCHTA e MULDER JOHNSTON, 1997). As propriedades de tração expressam a resistência do material à deformação por alongamento quando submetido à tração. Observando uma curva característica de tensão de tração versus deformação de filmes flexíveis, inicialmente o material oferece resistência crescente à solicitação de tração, a qual provoca seu alongamento. A partir de certo ponto, o aumento de resistência passa a ser menor para um mesmo aumento de deformação até o ponto de escoamento, a partir do qual é possível alongar o filme sem que este responda com um aumento de resistência. Continuando o alongamento, o material resiste até que ocorra sua ruptura (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002). A resistência máxima à tração, como o próprio nome já diz, é a resistência máxima oferecida pelo material quando submetido à tração. A resistência à tração é a relação entre a força, medida pela área transversal inicial do corpo de prova. É comumente expressa em MPa. Já o fator de ruptura, é a relação entre a força máxima de tração por unidade de largura inicial do corpo de prova. É um parâmetro alternativo para caracterizar a resistência à tração de filmes cuja seção transversal não é homogênea, como em filmes cuja espessura com grande desvio e expresso em MPa (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002). A porcentagem ao alongamento é a relação entre o alongamento do corpo de prova e seu comprimento inicial, podendo ser determinada para a situação de ruptura (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002). A metodologia padrão para os ensaios de resistência mecânica segue as especificações ASTM D882-00 (2001). Deve-se lembrar a importância de se condicionar os filmes a uma umidade e temperatura controladas, não somente no momento da análise. Alguns filmes biodegradáveis podem levar dias para um acondicionamento uniforme. As análises também devem ser feitas sempre com o mesmo período de fabricação para que eventuais diferenças de degradação do material não alterem o resultado final de avaliação.

2.4.3 Solubilidade em água

A solubilidade em água de filmes biodegradáveis é de grande importância, uma vez que a grande maioria dos filmes elaborados a partir de carboidratos e proteínas possuem grande afinidade com a água.

Para determinar a solubilidade de materiais biodegradáveis, uma das metodologias mais utilizadas é a proposta por GONTARD, GUILBERT e CUQ (1992). A solubilidade em água é avaliada pela porcentagem de peso seco não solubilizado, após a imersão da amostra em água por 24 horas. Pela diferença entre o peso seco inicial da amostra e peso seco após a etapa de solubilização, calcula-se a porção solúvel da amostra. Embora a metodologia original sugira a “agitação esporádica da amostra”, VEIGA-SANTOS *et al.* (2004) sugeriram a padronização da agitação utilizando-se agitação constante (100 rpm) e temperatura controlada (30 °C), através da utilização de shaker*.

2.4.4 Microestrutura

2.4.4.1 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 luz, 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 a base de carbono.

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. VEIGA-SANTOS *et al.*, 2004, investigaram a microestrutura de filmes biodegradáveis por observação direta em microscópio óptico de lente polarizada, sem preparo prévio, através de transmitância. Foi possível observar heterogeneidade de

*Shaker: Aparelho utilizado para fazer misturas através de agitação mecânica.

fase e cristalização. Também foi possível, através de luz polarizada, identificar grânulos de amido não gelificados, através da observação da “cruz de malta”, que é somente encontrada em amidos não gelificados. A utilização da microscopia óptica para observar materiais biodegradáveis é uma ferramenta bastante útil, rápida e de relativo baixo custo.

2.4.4.2 Cristalinidade

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 cristalinidade, 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 distende-los para que não haja possíveis distorções nos espaços intersticiais do material.

2.4.5 Análise Calorimétrica

A calorimetria diferencial de varredura (DSC, Differential scanning calorimetry) é a técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à amostra em relação a um material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A medida de temperatura é feita por meio de termopares fixados à base do suporte da amostra e da referência. Alterações de temperatura da amostra são devidas a

variações de entalpia endotérmicas ou exotérmicas, decorrentes de transições físicas ou de reações químicas. A área contida sob o pico é representativa da variação de entalpia (ΔH) sofrida pela amostra. As variações de entalpia são chamadas transições de primeira ordem (fusão, cristalização, vaporização, solidificação e adsorção). As transições térmicas ditas de segunda ordem são acompanhadas de variação da capacidade calorífica da amostra, juntamente com variações dimensionais e viscoelásticas (como, por exemplo, a transição vítrea T_g), mas não apresentam variações de entalpia, não gerando picos nas curvas de DSC e sim, alterações na linha de base (COUPLAND *et al.*, 2000). Embora sejam comuns duas varreduras para a análise de DSC, para filmes biodegradáveis obtidos de amido, ao final da primeira varredura, o amido presente no material se expande, impossibilitando uma segunda varredura. Também quando se utilizam plastificantes como a sacarose ou outro açúcar, após o final da primeira varredura já ocorreu uma acentuada deterioração deste componente, inviabilizando uma segunda varredura.

2.4.6 Propriedades de Cor

A cor de um filme pode ser avaliada tanto por transmitância como por absorvância, dependendo do tipo do material. Uma forma de avaliar por transmitância é através da transmitância total, com ou sem brilho. A leitura de cor segue o sistema Hunter, onde “L” ($\pm$) é a luminosidade, “b” varia de vermelho (+) a verde (-) e “a” varia de amarelo (+) a azul (-). Se a cor for avaliada através de transmitância, pode-se também avaliar o haze*. Um objeto observado através de um filme com haze elevado possui sua visibilidade e distinção de cores comprometidas porque a dispersão de luz transmitida provoca uma perda de contraste da imagem. Pode-se também calcular a diferença total de cor em relação à amostra avaliada e um controle (E %), que geralmente é o ar ou um outro filme com o qual deseja-se comparar a amostra.

A opacidade dos filmes também pode ser determinada, embora para tal deva ser utilizada luz refletida. Para a avaliação dos parâmetros de cor também é recomendado que todas as amostras sejam avaliadas com a mesma data de fabricação para que possíveis degradações do material não interfiram nos resultados.

*Haze: Tipo de fumaça que causa embaçamento, diminuindo a visibilidade.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Matéria-prima

Os rizomas do *H. coronarium* foram obtidas de plantas sadias das margens do córrego Restinga da fazenda Mata Taquaral (Orizônia-GO), sendo colhidas em fevereiro de 2007. O clima da região é tropical úmido, caracterizado por duas estações bem definidas: a seca quando a precipitação média fica abaixo de 10 mm mensais e a estação úmida com média mensal acima de 250 mm, com uma temperatura média de 22°C. A latitude é de 17°1'51" S, longitude 48°17'45" O e altitude de 1.000 metros acima do nível do mar.

Os rizomas foram selecionados de acordo com o estado de maturação sendo estes reconhecidos pela cor amarelada quando fisiologicamente desenvolvidos (maduros), lavados com água corrente, arejados e transportados em sacos de polietileno para minimizar perdas de umidade até seu posterior uso.

3.2. Métodos

3.2.1. Processo de extração e purificação do amido

Para a extração do amido os rizomas foram descascados fazendo uso de facas de aço inoxidável, picados e recebidos em baldes plásticos contendo uma solução de metabissulfito (5 g/L de água), numa proporção de 1 kg de matéria-prima/2 L de solução de metabissulfito. A moagem foi feita fazendo uso de um moinho de facas tipo "CROTON", modelo MA580 (MARCONI, Piracicaba, Brasil) com malha de 2,0 mm, obtendo-se uma massa. Esta foi passada em peneiras de 0,149 e 0,044 mm, com sucessivas lavagens com água corrente para separação do amido e posterior decantação em bacias plásticas.

A purificação do amido foi realizada utilizando álcool absoluto para remoção de matéria graxa, seguida de filtrado á vácuo e desidratada a 45°C por 12 h. O amido desidratada permaneceu 12 h em dessecador contendo sílica-gel como agente dessecante e em seguida foi reduzida a pó utilizando

gral e pistilo e, peneirada em peneira de 0,350 mm, obtendo-se assim a amostra seca para análise.

3.2.2. Caracterização do amido

3.2.2.1. Análise de imagem

Foram tomadas microfotografias dos grânulos do amido do rizoma do *H. coronarium* para avaliação da sua morfologia e análise visual de amido danificado 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.

3.2.2.2. Análise da composição centesimal

O amido foi caracterizada quanto ao pH, acidez titulável, umidade, cinzas, amido, açúcares totais, fibras, matéria graxa e proteína (AOAC, 2000). O teor de amilose foi determinado segundo a metodologia de WILLIAMS, KUZINA e HLYNKA (1970).

3.2.2.3. Distribuição do tamanho de partícula

A análise da distribuição do tamanho das partículas do amido foi realizada na unidade de dispersão líquida do equipamento Laser Particle Sizer Analysette 22 (Fritsch, Idar-Oberstein, Alemanha), o qual utiliza o princípio da difração a laser, produzindo laser hélio-neon no comprimento de onda de 632 nm. As frações granulométricas foram adicionadas lentamente usando água deionizada como agente dispersor, sob agitação constante, até que 8% de obscuridade do feixe de laser fossem alcançadas para início da leitura (ASCHERI *et al.*, 2006a).

3.2.2.4. Viscosidade 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 (base úmida), foram analisadas de acordo com o seguinte regime tempo/temperatura: 50°C por 1 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 RVU. 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).

3.2.2.5. Análise calorimétrica

A análise calorimétrica foi realizada em um calorímetro diferencial de varredura DSC Q200 (TA Instruments, New Castle, EUA) de acordo com a metodologia descrita por FAKIROV *et al.* (1997). O instrumento foi calibrado utilizando indium como padrão. Para determinação da temperatura de gelatinização do amido, 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.

3.2.2.6. Análise cristalográfica

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, Osaka, Japão), operando com filtro monocromático, radiação Ka 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. Foi utilizada a equação de Bragg: $n\lambda = 2.d.\sin\theta$, onde θ é a metade do valor do ângulo de Bragg (2θ) lido pelo difratômetro.

3.2.3. Elaboração e caracterização dos filmes biodegradáveis

3.2.3.1. Elaboração

Os filmes biodegradáveis foram elaborados no Laboratório de Reologia da Embrapa Agroindústria de Alimentos do Rio de Janeiro (RJ) de acordo com a técnica de *casting*, com adaptações.

Foram preparadas soluções filmogênicas misturando soluções de amido e glicerol em esquema fatorial inteiramente casualizado, 4^2 , quatro concentrações de amido ($A = 1, 2, 3$ e 4 g/100 g de água) e quatro concentrações de glicerol ($G = 10, 20, 30, 40$ g/100g de amido), com duas repetições.

As soluções filmogênicas foram agitadas e aquecidas utilizando um Analisador Rápido de Viscosidade (RVA) permanecendo um minuto à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido de aquecimento até $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantendo-se essa temperatura por cinco min e, posteriormente, resfriado até 50°C na taxa $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Da solução preparada, 25 g foram adicionadas em placa de acrílico de 850 mm de diâmetro e desidratada a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando uma estufa com circulação de ar (ELKA, Alemanha) com umidade relativa entre 55-65% medida com higrômetro RH401 da Extech Instruments (Waltham, EUA), por 26 h. Os filmes foram acondicionados em dessecador à vácuo controlando a umidade relativa a 56% utilizando uma solução saturada de nitrato de magnésio.

3.2.3.2. Caracterização

a) Espessura

A espessura dos filmes biodegradáveis foi determinada em cinco pontos diferentes fazendo uso de um micrômetro digital Mitutoyo (Osaka, Japão) com precisão de 0,001 mm.

b) Testes mecânicos

b1 – Teste de perfuração

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.

$$F_r = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1)$$

Onde: ΔL é a variação da espessura do filme; L_0 é posição inicial do filme.

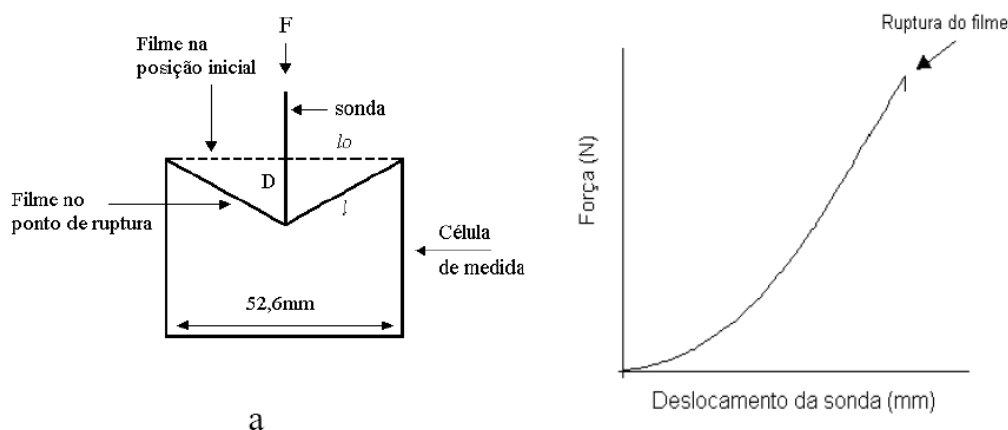


FIGURA 9 . (a) Diagrama de uso da equação 1. (b) Curva de força vs distância obtida em teste de perfuração

b2 – Teste de tração

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 região linear na curva de tensão em função da deformação.

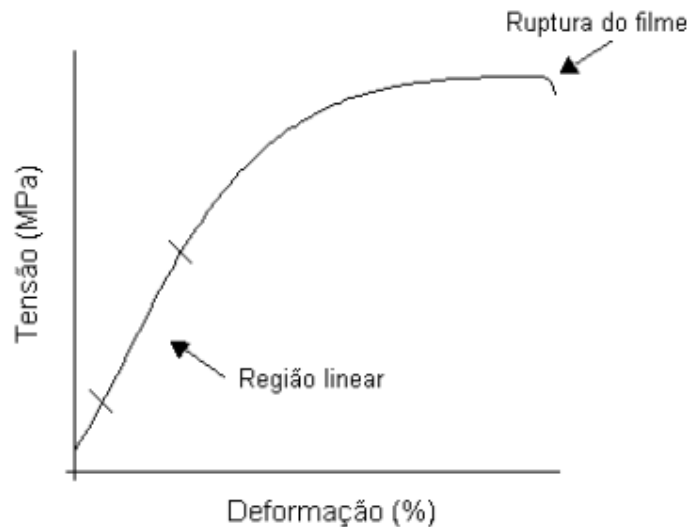


FIGURA 10. Curva de tensão vs deformação

c) Análise instrumental de cor

A análise instrumental de cor foi realizada por transmitância no S & M Colour Computer modelo SM - 4 - CH da Suga, no sistema Hunter com abertura de 12mm de diâmetro (GENNADIOS *et al.*, 1996).

Os parâmetros de cor medidos em relação à placa branca ($L = 100,01$; $a = -0,02$; $b = -0,00$) foram:

- L = luminosidade (0 = preto e 100 = branco)
- a (-80 até zero = verde, do zero ao +100 = vermelho)
- b (-100 até zero = azul, do zero ao +70 = amarelo)
- ΔE (diferença total de cor ($= \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$))

As amostras foram colocadas diretamente sobre o orifício de 12 mm para avaliação da cor e opacidade.

Todos os filmes foram escaneados utilizando Scanner HP scanjet 3500 c com resolução de 300 MPixels, em um quadrante de 9,0x9,0 cm, as imagens foram utilizadas para análise visual.

Por meio das análises das médias e dos desvios padrão, dos resultados dos testes mecânicos foram selecionados quatro biofilmes que apresentaram valores maior e menor, para a relação Força/deformação (F/d), que é o módulo de elasticidade e, Tração/Deformação (T/D), para cálculo da tensão. Nesses

biofilmes se realizaram as demais análises físico-químicas e aplicação como embalagem de fármaco.

d) Análise calorimétrica

Para análise calorimétrica, de acordo com (WANG *et al.*, 2003), foram separadas amostras da ordem de 5,0 mg, foram pesadas diretamente em cápsulas herméticas de alumínio e analisadas em um calorímetro diferencial de varredura DSC Q200 (TA Instruments, New Castle, EUA). Sendo que a amostras foi resfriada e estabilizada a -60°C e, posteriormente, aquecida a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 200°C , sob um fluxo de 50 mL de N_2/min .

e) Análise cristalográfica

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 Ka 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)

f) 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, os filmes foram colocadas em um suporte metálico e recobertas com ouro, utilizando um metalizador Sputter Coater Bal-Tec SCD 050. Em seguida, foram observados no microscópio eletrônico de varredura JSM 5900-LV ARP.

g) Isotermas de adsorção dos filmes biodegradáveis

As isotermas de adsorção de água foi determinada segundo o Projeto COST 90 (ASCHERI, NASCIMENTO e ASCHERI, 2003), à temperatura de 25

°C. Os sais saturados utilizados e suas atividades de água estão descritas na Tabela 1.

TABELA 1 – Atividade de água de distintos sais à temperatura de 25°C.

Sal	Atividade de água (A_w)
LiCl	0,113
CH ₃ COOK	0,216
MgCl ₂	0,324
K ₂ CO ₃	0,432
Mg(NO ₃) ₂	0,514

Fonte: GREENSPAN (1977) e PALIPANE e DRISCOLL (1992).

A determinação da massa seca (m_i) foi realizada colocando-se aproximadamente 0,5 g da amostra em pesa-filtro de 25 mL, previamente tarado e transferido para a estufa a 75°C por aproximadamente 4 h, segundo o método da AOAC (2000). Em seguida, os pesa-filtros foram colocados, sobre suporte, nos dessecadores contendo as soluções saturadas. O processo foi acompanhado até não haver mais variação de massa (m_e). Os valores de umidade de equilíbrio (X_e) em kg de água por 100 kg de matéria seca (kg água/100 kg m.s.) foram calculados através da seguinte equação:

$$X_e = \frac{m_e - m_i}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

3.2.3.3. Aplicação dos filmes biodegradáveis

Os quatro filmes biodegradáveis já citados foram utilizados para embalar comprimidos de vitamina C, composto de 500 mg de vitamina C, 600 mg de carbonato de cálcio (CaCO₃) e material excipiente. O material foi embalado com os filmes biodegradáveis sendo colocado no centro do filme e lacrado com fita adesiva, sendo os saquinhos acondicionados em dessecador com umidade relativa de 56%, utilizando-se sal saturado nitrato de magnésio, em temperatura ambiente (25°C ± 2°C). Foi analisada a perda de massa e de vitamina C durante 30 dias.

3.2.3.4. Degradação dos filmes biodegradáveis

Para análise de degradação, foram utilizados os quatros filmes já citados. Em uma bacia de poli-propileno foi colocado solo seco do tipo de cerrado, obtido na região de Anápolis, de modo que o mesmo cobrisse todo o fundo da bacia. Os filmes foram colocados separadamente sobre essa primeira camada de solo, sendo analisada anteriormente sua estrutura através de imagens. Os mesmos foram então recobertos totalmente com outra camada do mesmo solo seco, analisando-se a cada 5 dias sua estrutura visualmente.

3.2.4. Análise estatística dos resultados

Para os resultados de espessura e testes mecânicos dos biofilmes se aplicou análise de variância usando o programa *Statistica 6.0* (Stat Soft, Inc., Tulsa, OK, USA). Realizaram-se análises de regressão para estimar as variáveis quantitativas significativas. O critério para eleger o modelo de regressão foi o que apresentou menor quadrado médio do erro (MSE) e maior coeficiente de determinação, R^2 (GOMES, 1987). Quatro filmes foram selecionados por meio de análise das médias e desvios padrão dos testes mecânicos, sendo calculados módulo de elasticidade e tensão. Os resultados de perda de massa e de princípio ativo (vitamina C) foram avaliados por meio de regressão não-linear do tipo $Y = Y_0 + a.e^{(x/b)}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos rizomas de *H. coronarium*

Os rizomas do *H. coronarium* se caracterizaram por ter forma alongada e contorcida, de comprimento e diâmetro diferentes (Figura 11). Na sua superfície apresenta uma película fina de cor amarelada quando fisiologicamente desenvolvidos (maduros) ou de cor rósea quando não alcançam o estado de maturação. A polpa é clara que se oxida em contato com o ar pelo que há necessidade do uso de metabissulfito de potássio durante o processo de extração do amido. Possui fibras longas que dificultam a moagem e a película possui um látex que bloqueia os furos das peneiras dificultando a passagem do amido.



FIGURA 11 – Rizomas do *H. coronarium*

4.2 Caracterização do amido

4.2.1 Composição centesimal

A Tabela 2 mostra que a purificação do amido foi bem sucedida uma vez que possui baixo teor de outras frações em sua composição química de acordo com os estabelecidos pela Legislação Brasileira (Brasil, 1978) para amidos comerciais sendo, 14% de umidade, mínimo de 80% de amido, máximo de 0,5% de cinzas, 0,6% de fibras, 0,5% de matéria graxa e 0,1% de proteína.

TABELA 2 – Composição química do amido dos rizomas de *H. coronarium* em porcentagem em base úmida.

Análises	Composição química (%)	Legislação (%)
Umidade	6,95 ± 0,04	14
Amido	87,25 ± 1,00	80
Cinzas	0,50 ± 0,02	0,5
Matéria graxa	0,01 ± 0,01	0,1
Fibra bruta	0,24 ± 0,02	0,6
Proteínas	0,03 ± 0,01	0,2
Açúcares totais	0,05 ± 0,01	-
Amilose	37,20 ± 1,35	-
pH	6,37 ± 0,01	-
Acidez titulável (mL NaOH 1N)	0,73 ± 0,06	-

O teor de amilose foi de 37,2%, maior do que de outras plantas, a exemplo, *Zingiber officinale*, 22,2% (REYES *et al.*, 1982), *Manihot esculenta*, 18,6% (HOOVER, 2001), *C. edulis*, 28,6 a 33,0% (LEONEL *et al.*, 2002), *Amaranthus cruentus*, 3,5 a 4,8% (HOOVER, SINNOTT e PEREIRA, 1998), *Castanea sativa*, Mill, 21,5% (DEMIATE, OETTERER e WOSIACKI, 2001), *Oriza sativa*, 29,7% (VERWIMP *et al.*, 2004) e *Cicer arietinum* L. 28,6 a 34,3% (SINGH *et al.*, 2004).

De acordo com LACOURSE e ALTIERI (1989), amidos com maior teor de amilose apresentam melhores características para formação de filmes, pois suas estruturas apresentam maior capacidade de reorganização no período de secagem.

4.2.2 Microscopia Óptica

Os grânulos de amido extraídos de *H. coronarium* podem ser visualizados pela microfotografia da Figura 12, obtida pelo microscópio óptico a 100x. Os grânulos apresentaram a forma elipsóide, truncada, pentagonal e irregular, diferente a dos de *Z. officinale* (CEREDA e LEONEL, 2002), porém, parecida a dos da *Curcuma longa* (MOORTHY, 2002), ambas espécies da mesma família do *H. coronarium*.

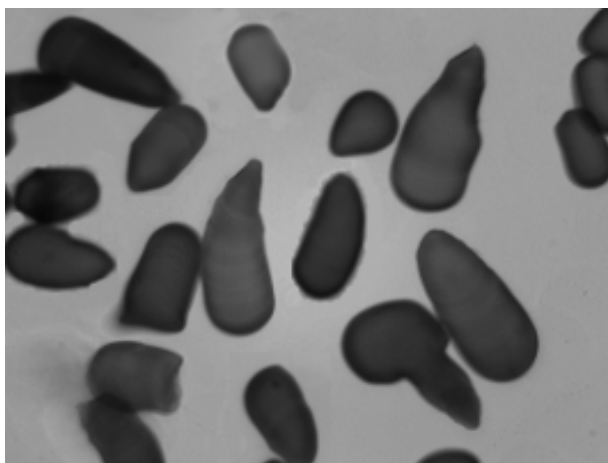


FIGURA 12 – Microfotografia do amido dos rizomas de *H. coronarium*.

Considerando a irregularidade encontrada para os formatos dos grânulos de amido desse rizoma, na mensuração dos mesmos foram considerados os diâmetros mínimos e máximos. Os tamanhos médios dos grânulos de amido foram $21,77 \pm 9,97 \mu\text{m}$ e $49,52 \pm 3,21 \mu\text{m}$, respectivamente para diâmetro médio mínimo e máximo.

4.2.3 – Distribuição do tamanho de partículas

De acordo com VIEIRA (2004), o tamanho dos grânulos e sua distribuição estão entre os fatores que influenciam as propriedades funcionais dos amidos, além disto, é um importante parâmetro para se definir etapas do processo de extração deste polissacarídeo. Os grânulos de amido do *H. coronarium* apresentaram a distribuição do tamanho das partículas, variando de 2 a $70,4 \mu\text{m}$, alcançando uma média de $38,2 \mu\text{m}$ (Figura 13).

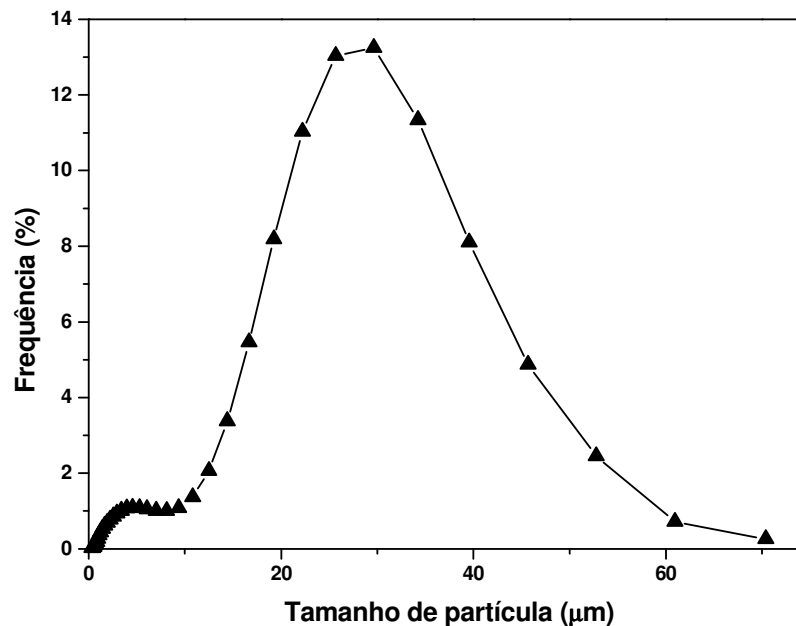


FIGURA 13 – Distribuição do tamanho de partículas do amido dos rizomas de *H. coronarium*.

4.2.4 Propriedades de pasta do amido

A importância da determinação da viscosidade de pasta do amido está em conhecer as suas propriedades relacionadas à produção de biofilmes, sendo bastante estudada a sua influência.

De acordo com AICHOLZER e FRITZ (1998), a cristalinidade e posterior formação da matriz estrutural do filme biodegradável estão relacionadas com sua viscosidade, sendo que amidos de maiores viscosidades apresentarão melhor reorganização, pois o tempo de secagem será maior, proporcionando um maior tempo para organização molecular.

O perfil de RVA (Tabela 3 e Figura 14) mostrou as modificações dos grânulos em função do tempo e da temperatura. Nos primeiros 4,8 min a 50°C (tempo de empastamento) os grânulos de amido não sofreram modificação e a viscosidade mostrou-se muito baixa (0,5 RVU). A alta temperatura de empastamento (78,7 °C) sendo característica de amido de alta resistência à expansão e ruptura (SINGH, *et al.*, 2004). Após o tempo de formação de pasta, os grânulos começaram a intumescer aumentando a viscosidade até 328 RVU (viscosidade de pico no ciclo de aquecimento), em um tempo de 6,3 min à 95°C. Durante o período de aquecimento, o perfil de viscosidade apresentou

um formato arredondado indicando, ainda, certa resistência entre as forças de ligação dos grânulos (FENIMAN, 2004) que uma vez rompidas sob agitação contínua liberando amilose para o meio até ocorrer queda da viscosidade de 25 RVU (quebra), diminuindo até 303 RVU em 7,9 min à 87,5 °C, dando início ao fenômeno da retrogradação. Durante o período de resfriamento, o aumento da viscosidade foi de 245 RVU (*set back*), alcançando uma viscosidade final de 548 RVU.

TABELA 3 – Propriedades de pasta de amido de *H. coronarium* e de amidos de diferentes fontes botânicas.

Amostra	Viscosidade (RVU)				Temp. pasta (°C)	Tempo de pico (min)
	Pico	Quebra	Visc. Final	Set back		
<i>H. coronarium</i>	328	25	548	245	78,7	6,3
<i>M. esculenta</i> *	263	160	164	61	67,4	5,8
<i>M. arundinacea</i> *	339	204	197	62	71,7	6,4
<i>C. edulis</i> *	413	198	335	120	71,2	7,3
<i>C. longa</i> *	506	10	779	283	84,5	11,6
<i>Z. officinale</i> **	78-98	-0,2-0,48	119-140	41-43	>94	12,8-12,9

* Fonte: PERONI (2003).

** Fonte: PERONI (2003) e VIEIRA (2004), respectivamente.

De acordo com a Tabela 3, o amido de *H. coronarium* apresentou maior pico de viscosidade do que os apresentados pelos amidos de *M. esculenta* e *Z. officinale* e bem próximo do pico de viscosidade do amido de *M. arundinacea*, porém, menor pico dos de amidos de *C. edulis* e *C. longa*, podendo então ser utilizada com facilidade para produção dos filmes. O amido de *H. coronarium* apresenta-se mais estável quando mantido a 95°C sob agitação, isto é, apresenta menor quebra de viscosidade quando comparado aos amidos de *M.*

esculenta, *M. arundinacea* e *C. edulis*, porém, maior quando comparado com os amidos das espécies *C. longa* e *Z. officinale*. Possui alta tendência a retrogradação se comparado com os amidos das espécies *M. esculenta*, *M. arundinacea*, *C. edulis* e *Z. officinale*, porém, esta tendência é menor do que o amido de *C. longa*. Provavelmente o alto teor de amilose do amido *H. coronarium* foi o responsável pela alta retrogradação, sendo esta uma das mais importantes propriedades indicado pelo alto valor do setback..

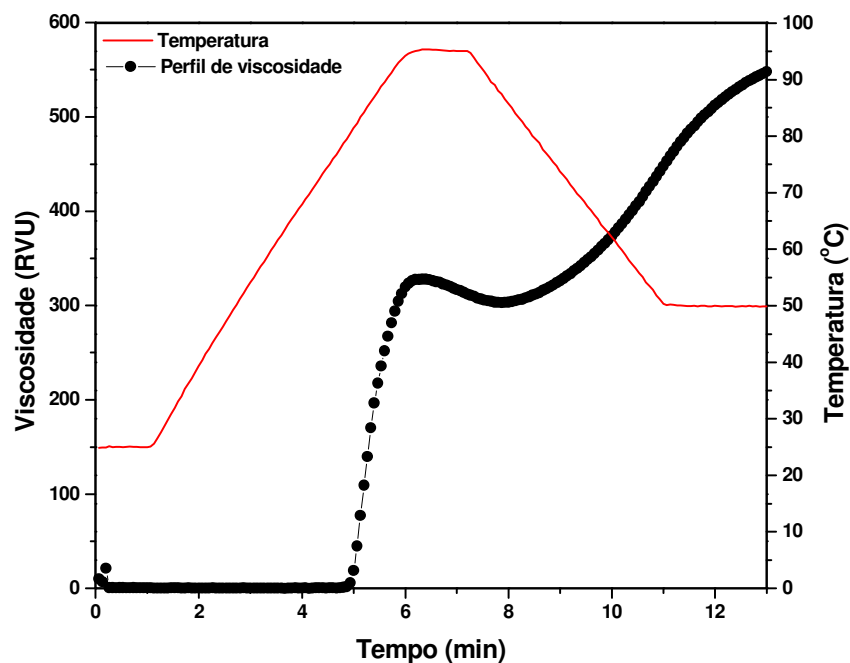


FIGURA 14 – Viscosidade de pasta do amido dos rizomas de *H. coronarium* utilizando o analisador rápido de viscosidade (RVA).

4.2.5 Propriedades Térmicas

De acordo com KRIEGER *et al.* (1997) as propriedades térmicas de gelificação do amido são muito importantes para a determinação de sua funcionalidade e sua utilização na indústria. A Tabela 4 apresenta os valores de gelificação do amido de *H. coronarium* e de outras fontes botânicas.

TABELA 4 – Propriedades de gelificação de amido de *H. coronarium* e de outras fontes botânicas.

Fonte de amido	Gelatinização			
	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)
<i>H. coronarium</i>	73,10 ± 0,27	79,22 ± 0,06	99,90 ± 0,28	16,16 ± 0,72
<i>M. esculenta</i> *	61,15 ± 0,18	67,73 ± 0,35	73,95 ± 0,17	13,73 ± 1,33
<i>C. edulis</i> *	65,44 ± 0,05	70,08 ± 0,01	74,84 ± 0,09	14,24 ± 0,72
<i>C. longa</i> *	78,78 ± 0,18	82,68 ± 0,25	89,04 ± 0,55	13,73 ± 0,24
<i>Z. officinale</i> **	81,77 ± 0,28	87,41 ± 0,35	93,28 ± 0,56	20,23 ± 1,30

* Fonte: PERONI (2003)

To = temperatura inicial, Tp = temperatura de pico, Tc = temperatura de conclusão e ΔH = variação de entalpia.

Comparando-se as temperaturas iniciais de fusão do amido (To) obtidas do DSC com as temperaturas de pasta do RVA (Tabela 3), observa-se que a temperatura inicial de formação de pasta do amido de *H. coronarium* apresentou valor menor em relação à temperatura de formação de pasta (78,7°C). Mesma observação foi feita por PERONI (2003) para amidos de *M. esculenta*, *C. edulis*, *C. longa* e *Z. officinale* que apresentam valores de empastamento maiores do que os obtidos pelo DSC (Tabela 4 e Figura 15). De acordo com PÉREZ, BREENE e BAHNASSEY (1998), a temperatura de pasta obtida pelo RVA apresenta-se maior devido a menor sensibilidade em detectar os primeiros acréscimos na viscosidade de pasta dos amidos, diferente da temperatura inicial de gelatinização, 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. 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 de *H. coronarium* foi bem baixa, em torno de 0,1%. O valor dessa endoterma foi de 16,16 J/g superando às endotermas de *M. esculenta*, *C. edulis* e *C. longa*, porém, mostrou ser inferior ao valor da endoterma da *Z. officinale*.

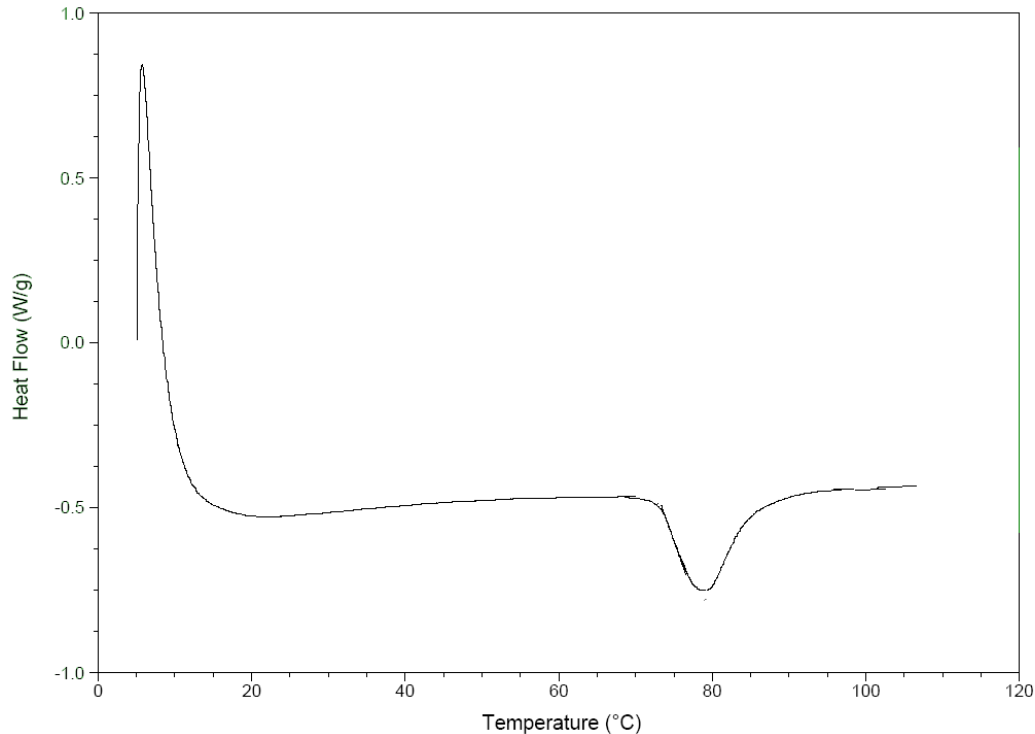


FIGURA 15 – Gráfico de análise térmica do amido de *H. coronarium*

4.2.6 Análise Cristalográfica

Considerando que os grânulos de amido são parcialmente cristalinos, são estabelecidos padrões específicos (A, B e C) de difração de raios X, variáveis com a fonte botânica. 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 de amido do *H. coronarium* pode ser observado na Figura 16. Na Tabela 5 estão os valores do ângulo 2θ e respectivos valores de espaço interplanar e intensidade dos amidos de *H. coronarium* e de *Z. officinale*. O amido de *H. coronarium* apresentou seis picos principais em torno dos ângulos de difração de 14,7, 17,5, 19,6, 22,7, 24,2 e 26,8°, picos estes característicos dos grânulos de estrutura tipo A.

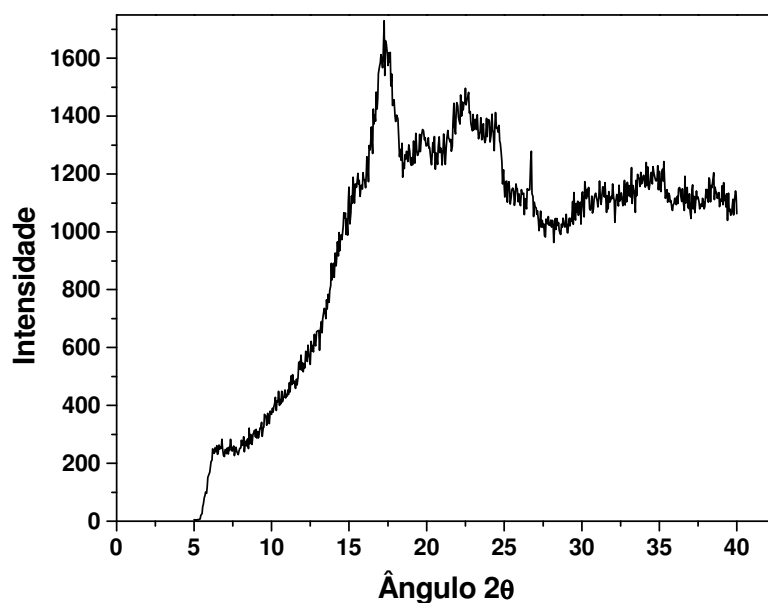


FIGURA 16 – Difratoograma de raios-X de amido de *Hedychium coronarium*.

TABELA 5 – Principais picos de intensidade de difração de raios-X de amido de *H. coronarium* e *Z. officinale*.

<i>H. coronarium</i>		<i>Z. officinale</i> *	
2θ	d	2θ	d**
14,70	6,02	14,92	5,93
17,47	5,07	17,92	4,95
19,63	4,52	19,85	4,47
22,72	3,91	22,84	3,89
24,17	3,68	26,45	3,37
26,78	3,33	30,17	2,96

* Fonte: PERONI (2003); ** Calculado de acordo com a equação de Bragg.

4.3 Caracterização dos filmes biodegradáveis

Os dados experimentais das medidas de espessura, força na ruptura e deformação, diferença de cor e opacidade dos filmes biodegradáveis estão descritos na Tabela 6.

TABELA 6 – Valores médios e respectivos desvios padrão da espessura, força na ruptura e deformação, diferença de cor e opacidade dos filmes biodegradáveis elaborados com amido de rizomas de *H. coronarium* usando como plastificante o glicerol.

A	G	Espessura (mm)	Força na ruptura (N)	Deformação (mm)	Diferença de cor	Opacidade
1	10	0,043±0,002	3,718±0,955	0,785±0,139	4,665±1,754	4,653±1,757
	20	0,056±0,008	3,735±0,352	1,172±0,088	4,658±0,527	4,645±0,530
	30	0,061±0,001	1,938±0,658	1,962±0,013	9,745±0,771	9,597±0,952
	40	0,116±0,004	1,879±0,689	2,408±0,569	8,438±0,633	8,380±0,693
2	10	0,083±0,011	7,452±0,946	1,183±0,309	3,505±0,346	3,482±0,343
	20	0,091±0,001	6,909±0,606	1,496±0,039	3,838±0,329	3,795±0,311
	30	0,094±0,007	6,671±0,644	1,797±0,011	4,675±0,240	4,658±0,237
	40	0,116±0,004	6,749±2,514	2,002±0,429	4,258±0,251	4,225±0,240
3	10	0,099±0,017	10,864±2,926	0,861±0,047	3,033±0,286	3,008±0,293
	20	0,137±0,003	11,936±0,248	0,997±0,102	4,288±0,329	4,253±0,357
	30	0,215±0,123	11,291±0,840	1,735±1,069	6,983±3,886	6,923±3,836
	40	0,230±0,082	6,642±0,754	2,274±0,132	10,273±7,053	10,168±1,089
4	10	0,174±0,044	11,25±1,371	1,570±0,693	15,175±15,026	15,148±1,022
	20	0,306±0,085	17,343±5,779	2,235±0,013	8,915±1,245	8,835±1,181
	30	0,340±0,056	13,964±2,950	2,004±0,153	15,025±6,569	14,950±0,597
	40	0,231±0,008	9,499±0,072	2,200±0,095	11,925±8,980	11,788±0,998

* A = g de amido/100 g de água. G = g de glicerol/100 g de amido.

As variações de concentração de amido e glicerol não influenciaram no aspecto visual, apresentando-se em geral, transparentes, incolores, flexíveis, porém, alguns se apresentaram mais quebradiços e de difícil manuseio. A Figura 17 mostra o filme condicionado a 56% de umidade relativa e temperatura de 22°C.

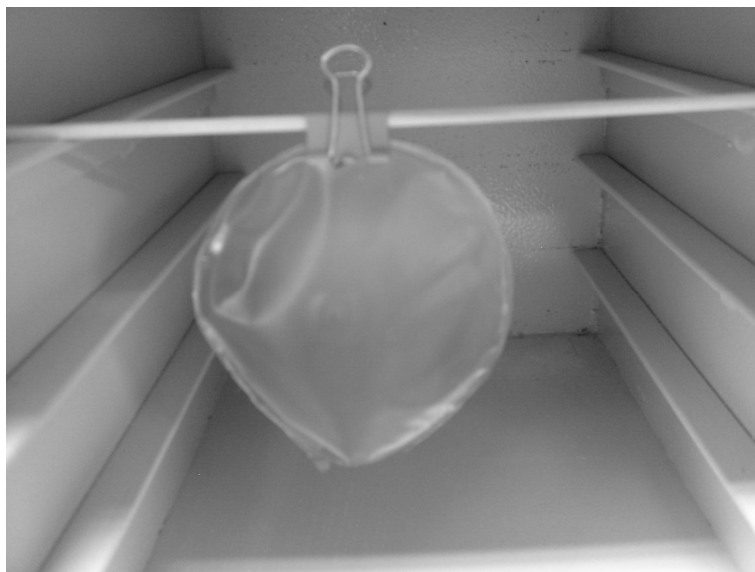


Figura 17. – Foto de um filme biodegradável elaborado com amido de *H. coronarium* e glicerol (plastificante), condicionado em câmara hermética a umidade relativa de 52% à 22°C.

4.3.1 Espessura

Os filmes elaborados de acordo com diferentes concentrações apresentaram variação em sua espessura de 0,044 a 0,379 mm, sendo o filme de menor espessura, A1G1 e o de maior espessura, A4G3. LAOHAKUNJIT E NOOMHORM (2004) observaram em filmes a base de amido de arroz, o plastificante usado (glicerol) não influenciou na espessura dos filmes, sendo que apenas as concentrações de amido influenciaram em tal propriedade. Entretanto, pela ANOVA (apêndice 1), no presente trabalho observou-se que, assim como o amido, o plastificante afetou na espessura dos filmes ($P < 0,01$). Estas variáveis independentes não mostraram interação ($P > 0,05$), indicando que uma não depende da outra para afetar a variação da espessura dos filmes analisados.

O modelo de regressão linear não mostrou falta de ajuste aos dados de espessura ($P > 0,05$). Embora, que o coeficiente de determinação da regressão quadrática possua maior valor, os seus coeficientes de regressão não foram significativos ($P > 0,05$), pelo contrário, os coeficientes da regressão linear foram altamente significativos o que mostra que este modelo é preditivo para a variação da espessura dos filmes biodegradáveis elaborados com amido

extraído do rizoma de *H. coronarium* e glicerol. O gráfico dos resíduos da Figura 18 mostra em que o modelo de regressão linear é adequado, os resíduos se distribuem aleatoriamente em torno da média zero.

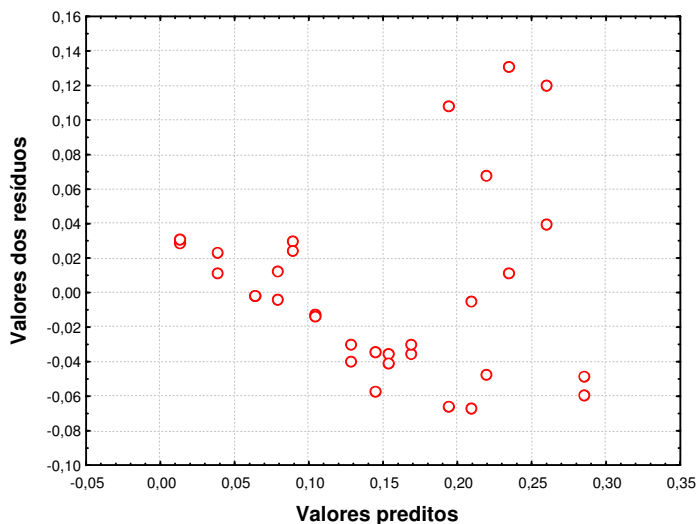


FIGURA 18 – Gráfico dos valores residuais versus os valores preditos da regressão linear aplicada a dados experimentais de espessura dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de rizomas de *H. coronarium* e glicerol.

Na Figura 19 se observa a influência das porcentagens de amido de rizoma de *H. coronarium* e do glicerol na espessura dos filmes biodegradáveis elaborados. Nesta Figura se observa que à medida que se aumentando a as porcentagens de amido e de glicerol na solução filmogênica a espessura dos filmes fica maior, com maior efeito quando misturado as porcentagens de 4% de amido com 40% de glicerol. De acordo com a Tabela do Apêndice 1, a equação da regressão da superfície de resposta da Figura 16 é:

$$\text{Espessura (mm)} = -0,077 + 0,065 A + 0,003 G \quad (3)$$

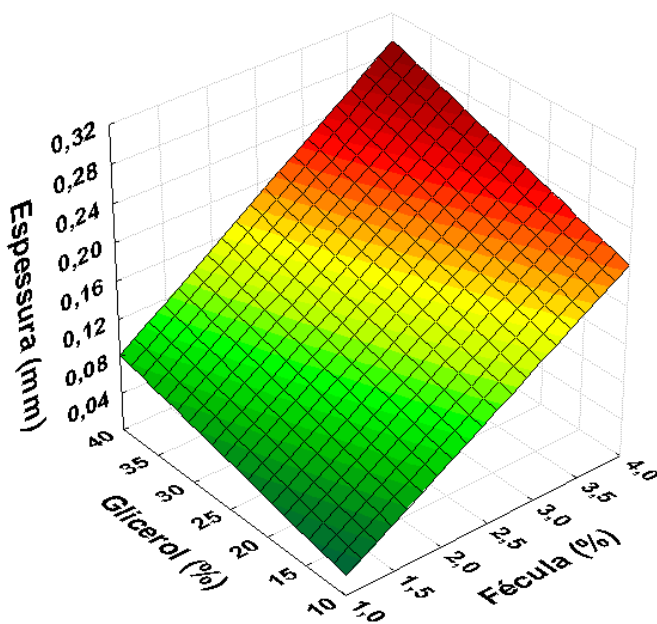


Figura 19. Efeito das porcentagens de amido de rizomas de *H. coronarium* e glicerol na espessura dos filmes biodegradáveis elaborados.

4.3.2 Teste de Perfuração

O teste de perfuração, que serve para medir a força necessária para se romper o filme, mostrou uma diminuição da força de ruptura em todos os casos no aumento do incremento da concentração de glicerol na transição de 10 para 40% (Tabela 6), porém este aumento não é significativo ao nível de 5 % (Apêndice 2). A diminuição da força na ruptura com o aumento da concentração de plastificante é um fenômeno bastante relatado na literatura (THOMAZINE *et al.*,2005). O plastificante diminui a tensão entre as ligações químicas existentes entre a amilose e a amilopectina, no entanto, apenas a concentração de amido do *H. coronarium* influenciou a variação da força de ruptura ($p < 0,01$).

O efeito da porcentagem de amido na variação da força de ruptura dos filmes foi positivo, isto é, quanto maior a porcentagem de amido maior é a força de ruptura do filme. O gráfico de resíduos da Figura 20 indica que o modelo de regressão linear foi adequado para ajustar os dados experimentais da força de ruptura dos filmes biodegradáveis de amido de *H. coronarium*. De acordo com o Apêndice 2, a equação da regressão linear expressa-se como:

$$\text{Força de ruptura (N)} = 1,75 + 3,383 A$$

(4)

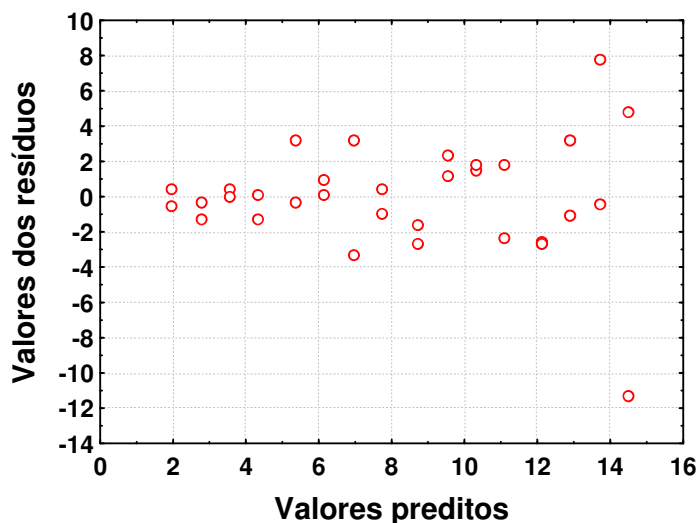


FIGURA 20 – Gráfico dos valores residuais versus os valores preditos da regressão linear aplicada a dados experimentais de força de ruptura dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de rizomas de *H. coronarium* e glicerol.

O aumento da concentração de amido faz com que a força de ruptura seja maior (Figura 21), variando de 2,82 a 4,52 N. Em seu trabalho GIBSON e ASHBY (1988) notaram que as propriedades mecânicas estão relacionadas com a estrutura do material e principalmente com a temperatura de transição vítrea. 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, sendo que estes valores foram significativos ($p < 0,05$) para o aumento de glicerol.

MALI (2002), utilizando amido 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.

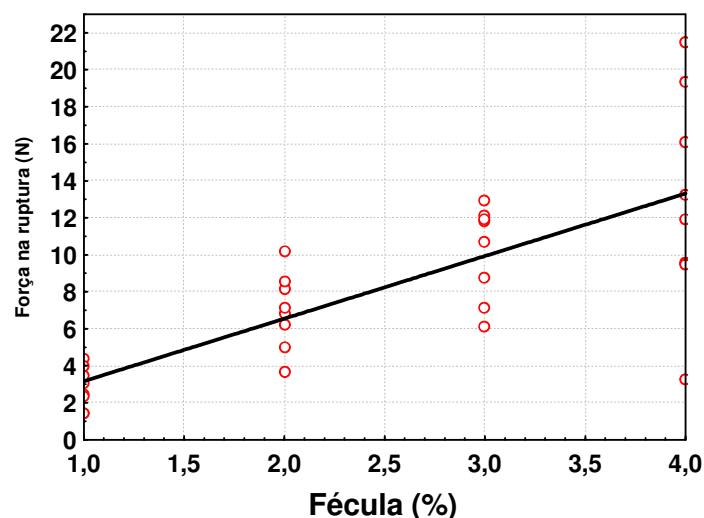


FIGURA 21 – Efeito das porcentagens de amido de rizomas de *H. coronarium* na força de ruptura dos filmes biodegradáveis elaborados.

4.3.3 Deformação na ruptura

A deformação na ruptura mede a porcentagem de extensão sofrida pelo filme antes da sua ruptura. Baseando-se na análise do teste F (Apêndice 3) observa-se a variação da resposta deformação de ruptura dos filmes biodegradáveis devido aos efeitos da adição de amido de rizomas de *Hedychium coronarium* ($P < 0,10$) e do plastificante glicerol ($P < 0,01$) na solução filmogênica. Os resultados experimentais se ajustam melhor a uma regressão polinomial de segundo grau (Apêndice 3), porém, os coeficientes do intercepto e da variável porcentagem de amido não são significativos, portanto, optou-se por ajustar ditos resultados por meio do modelo de regressão linear. Embora o seu coeficiente de regressão ($R^2 = 0,57$) explique pouco mais da metade da variação devido à regressão, o gráfico dos resíduos (Figura 22) mostra que o modelo regressão linear é adequado para ajustar os dados experimentais uma vez que estes se distribuem aleatoriamente em torno à média zero.

Ambas variáveis independentes exerceram efeito positivo, isto é, enquanto as porcentagens de glicerol e de amido aumentam a deformação na ruptura aumenta, sendo que o plastificante glicerol exerceu maior efeito na variação da deformação na ruptura (Figura 23). A relação destas variáveis com a deformação na ruptura fica expressa como:

$$\text{Deformação (mm)} = 0,449 + 0,111 A + 0,038 G \quad (5)$$

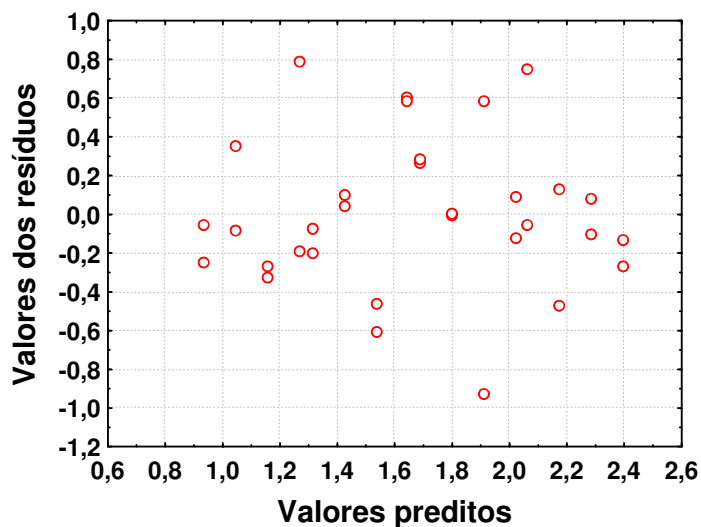


FIGURA 22 – Gráfico dos valores residuais versus os valores preditos da regressão linear aplicada a dados experimentais de deformação na ruptura dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de rizomas de *H. coronarium* e glicerol.

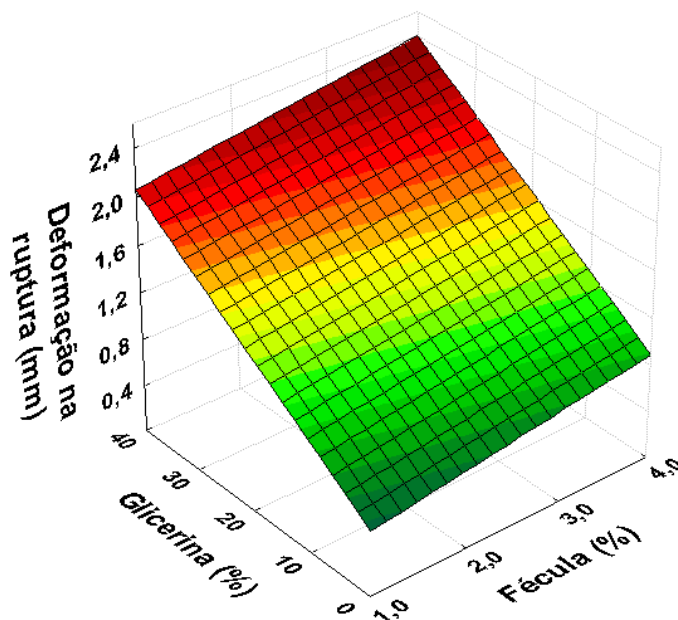


FIGURA 23 – Efeito das porcentagens de amido de rizomas de *H. coronarium* e glicerol na deformação na ruptura dos filmes biodegradáveis elaborados.

A maior e menor deformação na ruptura foi observada em filmes biodegradáveis elaborados com 1 % de amido e 40 % e 10 % de glicerol, respectivamente. 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 amido de cará.

4.3.4 Propriedades de Cor

A cor e opacidade, dos diferentes filmes biodegradáveis de amido de *H. coronarium* e glicerol foram influenciadas apenas pelo aumento da concentração de amido ($P < 0,05$) (Apêndice 4 e 5). A variação desta resposta não foi suficiente para ser representada por um modelo de regressão polinomial uma vez que ambos modelos, linear e quadrático, possuíam coeficientes de determinação inferiores de 0,5 ($R^2 < 0,5$), sugerindo que mais da metade dessa variação foi devido aos resíduos. No entanto, pela Tabela 5 observou-se diferença de cor e opacidade entre as amostras, com maiores valores acima de 10% para A4G1, A4G3 e A4G4.

A diferença de cor e opacidade diminuem com o aumento da concentração de amido adicionada na solução filmogênica. Este fato provavelmente está relacionado com a organização molecular do amido. Sendo que apenas o aumento de amido foi decisivo para variação dessas variáveis respostas, tendo em vista que o glicerol é um plastificante incolor e não influencia tal propriedade. IRISSIN-MANGATA *et al.* (2001), observou em seu trabalho que a opacidade de filmes a base de glúten de trigo não foi influenciada pelo aumento da concentração de plastificante, apresentando em todos os casos valores superior a 10 %. SILVA *et al.* relataram que as propriedades de cor e opacidade de filmes de amido de milho, batata e mandioca, não sofreram influência significativa da concentração de amido, apesar do filme de mandioca apresentar maior coloração que os demais.

4.3.5 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). No presente estudo se constatou que o módulo de elasticidade dos filmes biodegradáveis de amido de *H. coronarium* não foi influenciado pela variação da concentração de amido nem da concentração do plastificante utilizado ($P > 0,05$) (Apêndice 6). ARVANITOYANNIS *et al.* (1996), observou em seu trabalho uma redução linear do módulo de elasticidade com o aumento da concentração glicerol em filmes produzidos com amido de milho.

4.3.6 Seleção de filmes para determinadas análises

Os filmes que apresentaram características diferenciadas em relação às suas propriedades mecânicas, com valores obtidos através da relação Tração/deformação para módulo de elasticidade e, Força/deformação para a tensão, estão representados na Tabela 7. Foram selecionados os maiores e menores valores para as duas propriedades para outras análises e aplicação como embalagem de vitamina C. Os filmes A3G3 e A1G2, apresentaram 187,30 e 0,008, respectivamente, no módulo de elasticidade, enquanto que os filmes A3G1 e A1G4, apresentaram os valores 12,63 e 0,78 Mpa, nos testes de tensão, respectivamente.

TABELA 7 – Módulo de elasticidade e Tensão das propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis.

		Módulo de Elasticidade	Tensão
Amido (%)	Glicerol (%)		
1	10	52,706 ± 1,004	5,017 ± 1,002
	20	0,008 ± 0,001	3,398 ± 0,009
	30	0,017 ± 0,004	0,989 ± 0,235
	40	0,013 ± 0,002	0,784 ± 0,125
2	10	0,080 ± 0,052	6,963 ± 2,236
	20	0,072 ± 0,051	6,909 ± 0,147
	30	8,451 ± 0,126	3,945 ± 3,225
	40	8,517 ± 2,218	3,676 ± 0,147
3	10	128,36 ± 1,450	12,631 ± 3,258
	20	19,132 ± 2,890	12,265 ± 4,953
	30	187,301 ± 2,600	8,551 ± 0,185
	40	4,868 ± 1,410	2,934 ± 1,369
4	10	179,610 ± 3,899	12,550 ± 1,249
	20	23,360 ± 0,441	9,541 ± 0,125
	30	6,641 ± 0,850	7,112 ± 0,495
	40	10,340 ± 1,445	4,326 ± 2,369

4.3.6.1 Análise Térmica

Os valores de transição vítrea (T_g) dos filmes biodegradáveis de amido do *H. coronarium*, estão representados na Tabela 8 e Figura 24.

Observa-se que os filmes biodegradáveis apresentaram apenas uma transição vítrea em torno dos -12 °C, não sendo possível verificar diferença de

fases entre o amido e o glicerol (que apresenta uma transição em torno de -70^o) que constituem o filme biodegradável. ARVANITOYANNIS *et al.* (1997) e LOURDIN *et al.* (1997) em filmes biodegradáveis de gelatina e amido mandioca e de amido de batata, respectivamente, plastificados com glicerol, também não observaram diferenças de fases e os termogramas começaram em 0^oC e -30^oC, respectivamente, acima da temperatura vítrea do plastificante que foi em torno de -70 ^oC. WANG e WANG (2003) em filmes de amido de milho utilizando ácido oléico como plastificante encontraram uma segunda temperatura vítrea em torno de -80 ^oC também acima da temperatura vítrea do glicerol.

A ANOVA do Apêndice 7 mostrou que a variação da porcentagem de amido e de glicerol produz filmes biodegradáveis com temperaturas vítrea diferentes. O menor valor de Tg foi obtido pelo filme biodegradável produzido com as porcentagens de 1,0 e 40,0 % de amido e glicerol, respectivamente, e o maior foi obtido pelas porcentagens de 3,0 e 30,0 % de amido e glicerol, respectivamente.

Esses valores de Tg indicam que os filmes biodegradáveis podem ser utilizados para embalar materiais a baixas temperatura, sendo valores que demonstram sua estabilidade à frio. Abaixo destas temperaturas os filmes se tornam quebradiços se tornando impossível para utilização como embalagem.

TABELA 8 – Temperatura de transição vítrea (Tg) obtidas por DSC de filmes biodegradáveis de amido do *H. coronarium*.

Filmes biodegradáveis	Tg (°C)
A3G3	-11,045±0,431 ^c
A1G2	-12,215±0,205 ^b
A3G1	-12,190±0,269 ^b
A1G4	-13,055±0,233 ^a

Médias seguidas por letras iguais não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Duncan.

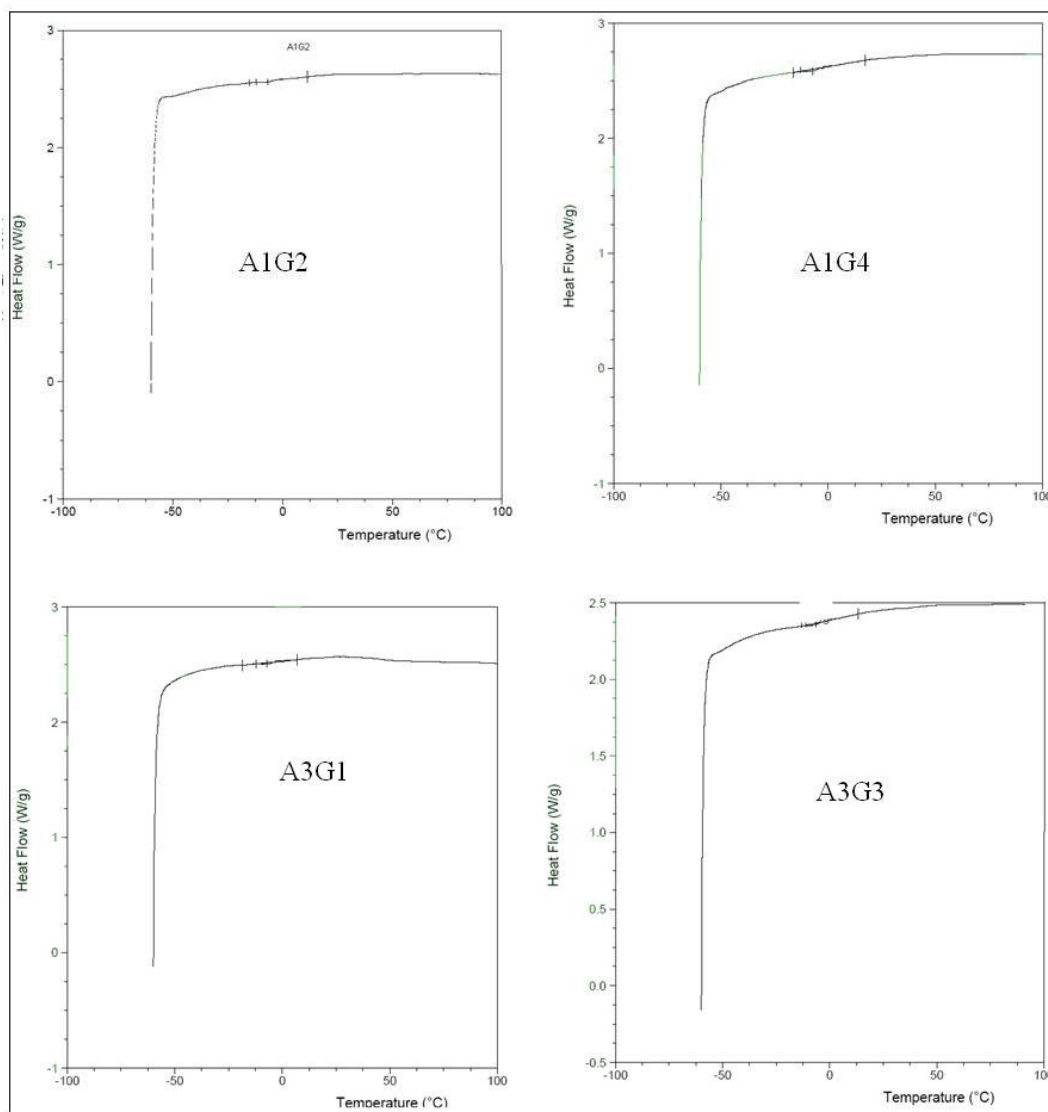


FIGURA 24 – Gráfico de temperatura de transição vítrea de filmes biodegradáveis de *H. coronarium*.

4.3.6.2 Análise Cristalográfica

Todos os filmes biodegradáveis apresentaram cristalinidade residual, ou seja, não se apresentaram totalmente amorfos (figura 25). Os filmes A1G2 e A1G4, os quais contem a mesma concentração de amido apresentaram pico de difração em torno de 28,95 e 29°, e intensidades 862 e 958, respectivamente. A1G4 apresentou maior intensidade devido a maior quantidade de glicerol. Por outro lado A3G3 apresentou 3 picos principais em torno dos ângulos 2 θ em 15,1, 16,85 e 30,2°, e o filme A3G1 menor cristalinidade com 2 picos principais

em torno de 21,3 e 29,15°. Todos os quatro filmes apresentaram um pico em torno de 29°, que pode estar associado à interação existente entre o amido e o plastificante. RINDLAV *et al.* (1997) e RINDLAV-WESTLING *et al.* (1998) observaram que o aumento da taxa de secagem diminui 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 arranjar em uma conformação mais estável, favorecendo a formação de cristais.

O filme A3G3 apresentou picos próximos dos obtidos para o amido *in natura*, não perdendo totalmente sua cristalinidade inicial, enquanto os outros 3 filmes não apresentam os principais picos do amido.

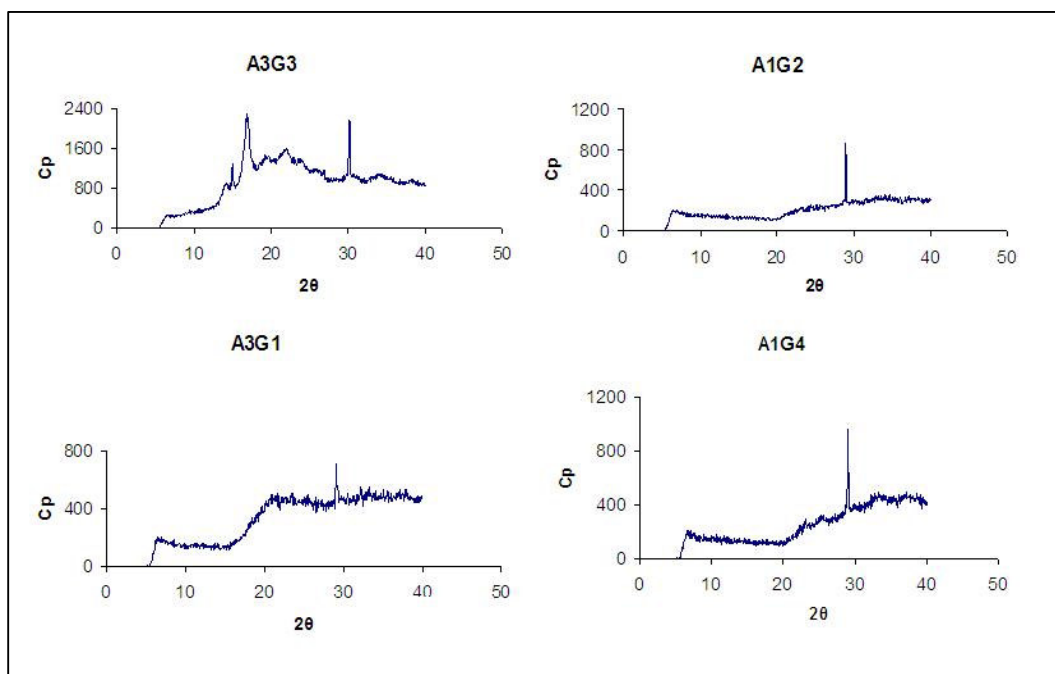


Figura 25. Difração de Raio-X para o ângulo 2θ , dos diferentes filmes biodegradáveis de *H. coronarium*

4.3.6.3 Análise microscópica

Para produção dos filmes biodegradáveis o amido é aquecida até gelatinização, ocorrendo a lixiviação da amilose para o espaço intergranular (CONDE-PETIT *et al.*, 1998, citado por VICENTINI *et. al*, 2000). Durante a secagem as cadeias de amilose tendem a aproximar-se (retrogradação) e unirem-se por ligações de hidrogênio (BILIADERIS, 1991). A Figura 26 mostra a matriz do filme biodegradável formada por uma rede de amilose entremeada pelos “fantasmas” dos grânulos que não foram desintegrados durante a gelatinização.

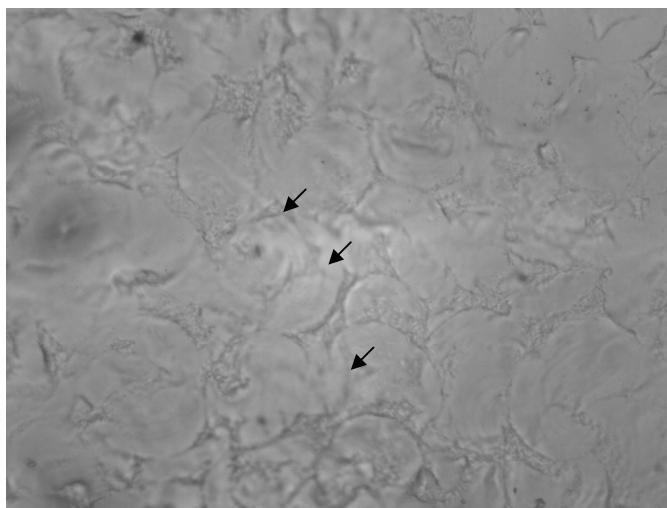


Figura 26. Microfotografia (100x), sob microscopia ótica. As setas indicam os “fantasmas”.

A superfície dos filmes, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, apresentou-se irregular, porém homogênea e fina, como mostra a Figura 27a. Sendo que a estrutura interna mostrou-se densa, coesa, sem poros ou fissuras, sendo considerada homogênea, como mostrada na Figura 27b. MALI *et al.*, (2004) trabalhando com amido de cará mostrou que o aumento da concentração de amido irá promover uma modificação na morfologia de superfície dos filmes e em decorrência, alterações na permeabilidade à água dos filmes resultantes.

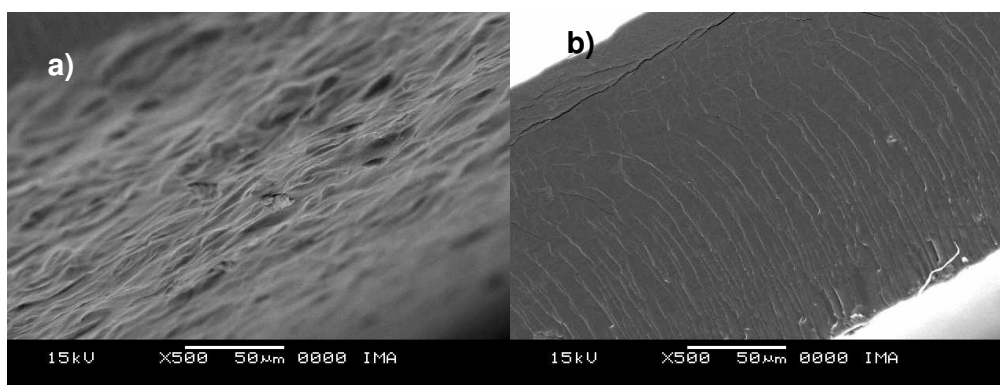


Figura 27. Microfotografia de microscopia eletrônica de varredura (SEM). a) superfície (500x); b) e seção transversal (500x).

4.3.6.4 Isotermas de adsorção dos filmes biodegradáveis

Por meio das isotermas de sorção, obtêm-se informações do teor de umidade de equilíbrio em filmes de amido em função da umidade relativa. Polímeros hidrofílicos, como os carboidratos, contêm grupos polares que permitem a formação de pontes de hidrogênio, absorvendo água do ambiente. Desta forma, a presença de vapor de água na matriz polimérica altera a permeação a gases, pois uma alta sorção de água provoca uma maior taxa de permeação, já que a molécula de água atua como plastificante na matriz filmogênica e aumenta o volume livre do polímero. Portanto, as isotermas de sorção podem indicar o comportamento dos filmes quanto as propriedades de absorção de água em diferentes umidades relativa (KIM; USTUNOL, 2001).

A Figura 28 mostra pares de retas com semelhante comportamento; um par com maior coeficiente angular (A3G3 e A1G4) e outro com menor coeficiente angular (A3G1 e A1G2), cujos valores estão na Tabela 9.

Quanto menor é o valor do coeficiente angular menos íngreme é a reta, isto é, menor é o valor da ordenada por unidade da abscissa da coordenada da reta. Portanto, pela Figura 28 as amostras A3G1 e A1G2 mostram menores tendências à adsorção de umidade por unidade de atividade de água, indicando maior estabilidade destas à temperatura de 25°C quando submetidas a atividades de água de 0,11 a 0,51, se comparadas com as demais amostras analisadas. Entre todas as amostras, a A1G2 mostrou menor adsorção em função da atividade de água. O valor do coeficiente angular foi de 13,992 g de água/100 g de matéria seca por unidade de atividade de água.

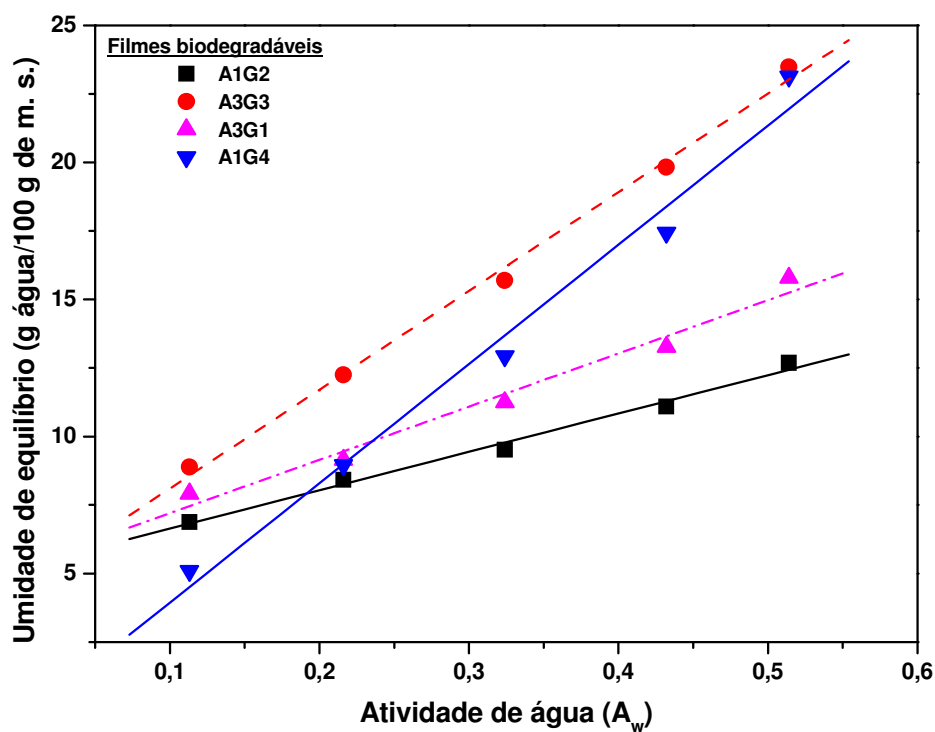


Figura 28. Isotermas de Adsorção de filmes biodegradáveis de amido do *H. coronarium*.

TABELA 9. Parâmetros da regressão linear aplicada às isotermas de adsorção dos filmes biodegradáveis de amido do *H. coronarium*, coeficientes de determinação (R^2) e qui-quadrado (χ^2).

Amostra	Coeficientes da regressão linear		R^2	χ^2
	Linear	Angular		
A1G2	5,242	13,992	0,991	0,065
A3G3	4,504	36,027	0,995	0,204
A3G1	5,265	19,418	0,979	0,282
A1G4	-0,405	46,498	0,984	1,072

4.3.6.5 Solubilidade

A solubilidade em água é uma propriedade importante dos filmes biodegradáveis no que se refere ao seu emprego, pois algumas aplicações

requerem insolubilidade em água para manter a integridade do produto (PEREZ-GAGO e KROCHTA, 2001). Além disso, a solubilidade influencia a propriedade de barreira ao vapor de água dos filmes biodegradáveis. Para se obter uma baixa permeabilidade ao vapor de água (dentro de uma grande faixa de umidade relativa), torna-se necessário a utilização de material insolúvel ou pouco solúvel em água (FAKHOURI, 2002).

TAPIA-BLACIDO (2003) encontrou solubilidade entre 40 e 60% em filmes biodegradáveis elaborados com farinha de amaranto e glicerol e observou que quanto maior a concentração do glicerol maior é a solubilidade dos filmes biodegradáveis. Este mesmo fato foi observado no presente trabalho uma vez que a solubilidade aumentou com o aumento da concentração de glicerol (Tabela 10).

De acordo com a ANOVA (Apêndice 7), houve diferenças significativas entre as amostras, sendo que A1G4 e A3G1 se mostraram estatisticamente diferentes ($P < 0,05$) alcançando valores extremos de solubilidade (43,17 e 23,84%, respectivamente). Embora que o valor da solubilidade de A1G2 foi maior que a de A3G1, pelo teste de Duncan elas são iguais ($P < 0,05$).

A solubilidade se relacionou com as isotermas de adsorção de água dos filmes biodegradáveis. Para valores baixos de adsorção de água os filmes biodegradáveis apresentam menores valores de solubilidade em água, indicando que estas amostras possuem menor permeabilidade ao vapor de água.

TABELA 10 – Solubilidade em água de filmes biodegradáveis de amido do *H. coronarium*

Amostra	Solubilidade (%)
A3G3	38,20±4,669 ^{ab}
A1G2	28,06±5,030 ^{bc}
A3G1	23,84±2,631 ^c
A1G4	43,17±5,179 ^a

Médias seguidas por letras iguais não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Duncan.

4.3.6.6 Degradação em solo

Os filmes também foram analisados quanto à sua capacidade de degradação no solo seco. Logo no quinto dia se observou a degradação e o aparecimento de possíveis microorganismos (Figura 29a). VILA (2004), observou que filmes elaborados com 90% de amido de mandioca apresentaram degradação total entre 40 e 60 dias, nas mesmas condições do presente trabalho. Os filmes de amido do *H. coronarium* se degradaram totalmente neste mesmo período (Figura 29b), sendo os filmes retirados logo após os 45 dias de degradação no solo seco.

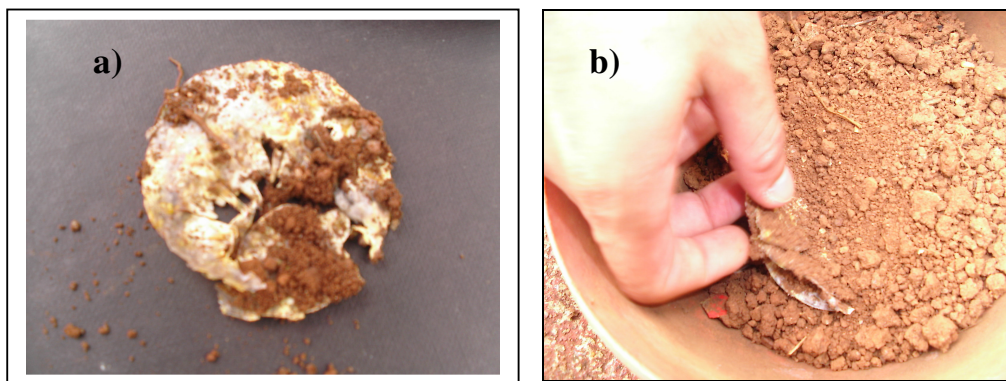


Figura 25 – Fotos de degradação em solo seco após a) 5 dias e b) 45 dias.

4.3.7 Aplicação dos Filmes biodegradáveis

A perda de vitamina C e de massa variou exponencialmente em função do tempo (Figura 30 e 31, respectivamente). Os coeficientes do modelo exponencial ajustado aos dados experimentais estão na Tabela 11.

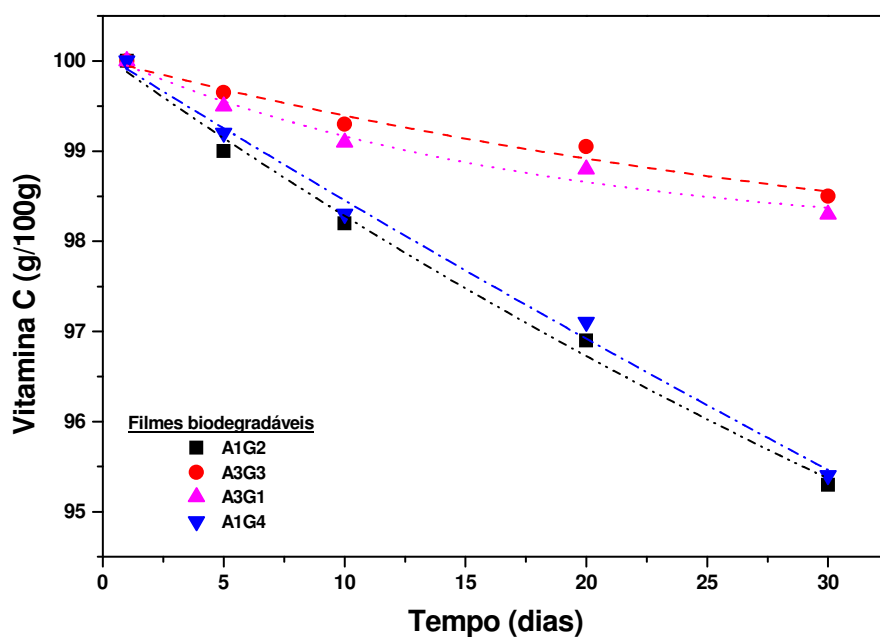


FIGURA 30. Taxa de degradação de vitamina C armazenada por 30 dias embalados em filmes biodegradáveis de amido do *H. coronarium*.

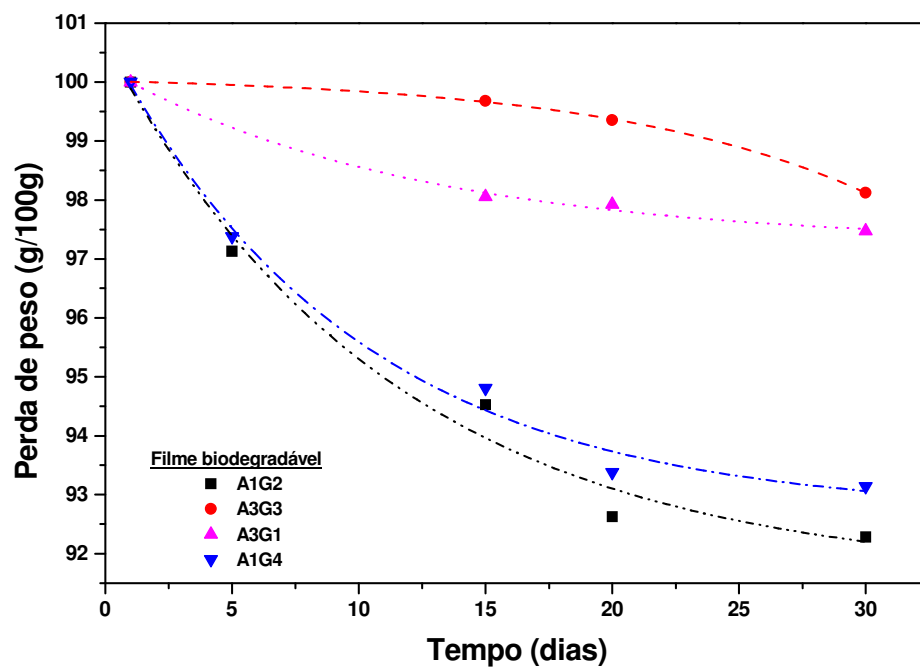


FIGURA 31. Taxa de perda de massa em comprimidos, armazenada por 30 dias embalados em filmes biodegradáveis de amido do *H. coronarium*.

TABELA 11 – Parâmetros de degradação de vitamina C e perda de massa aplicadas na equação: $Y = Y_0 + A.e^{(x/b)}$

	Parâmetros				
	Y_0	A	B	R^2	χ^2
Vitamina C					
A1G2	91,581	9,086	-11,202	0,985	0,316
A3G3	100,123	-0,106	10,227	0,999	$\approx 0,0$
A3G1	97,256	2,975	-12,108	0,995	0,015
A1G4	92,683	8,040	-9,828	0,991	0,147
Perda massa					
A1G2	86,072	13,994	-73,330	0,994	0,038
A3G3	97,370	2,648	-37,229	0,974	0,016
A3G1	97,998	2,069	-17,472	0,979	0,017
A1G4	69,367	30,707	-184,339	0,994	0,035

De acordo com GONTARD *et al.* (1992), a permeabilidade dos filmes biodegradáveis promove aumento da umidade em sistemas de embalagem, sendo assim e em vista que a vitamina C se degrada facilmente em presença de umidade (BURG & FRAILE; 1995), nas Figuras 30 e 31 se observa que os filmes biodegradáveis A3G3 e A3G1 apresentaram maior estabilidade quanto às perdas de vitamina C e de massa, respectivamente. As perdas de vitamina C e de massa foram em torno de 1,5 e 1,8% para A3G3 e, 1,7 e 2,5% para A3G1, respectivamente. Entretanto os filmes biodegradáveis A1G2 e A1G4 apresentaram menor estabilidade perdendo em vitamina C e massa em torno de 4,7 e 7,7% para A1G2 e, 4,6 e 6,9% para A1G4, respectivamente.

A diferença de perda de vitamina C e de massa entre os tratamentos se deve à composição dos filmes biodegradáveis utilizados como embalagem, o que faz com que se alterem as propriedades de barreira. De acordo com JAGANNATH *et al.* (2005) uma maior quantidade de amido dificulta a passagem de oxigênio e vapor de água como se mostra no presente trabalho,

pelo contrário, permite a passagem destes elementos degradando o carbonato de cálcio presente no comprimido de Vitamina C liberando CO_2 , e, portanto, causando a perda de massa.

4. CONCLUSÕES

O rizoma de *Hedychium coronarium* não é considerado como matéria-prima amilácea por possuir elevado teor de água e baixo teor de amido, fibras longas e látex que dificulta a separação do amido. Durante a extração se faz necessária a utilização de inibidores de oxidação do amido e solventes para remoção do látex, obtendo-se amido 87% de pureza, com alto teor de amilose (37,2%), fator muito importante na produção de filmes biodegradáveis.

Apresenta estrutura cristalina do tipo A, seus grânulos apresentam forma elipsóide, truncada, pentagonal e irregular, com tamanho variando entre 0,2 e 70,4 μm .

O amido de *Hedychium coronarium* possui uma temperatura de gelatinização entre 73,1 e 78,7 $^{\circ}\text{C}$ e é estável a quente (95 $^{\circ}\text{C}$) com forte tendência à retrogradação, sugerindo o seu uso na indústria de sopas instantâneas e na indústria de colas.

A espessura dos biofilmes sofre influência tanto da adição de amido quanto de glicerol, variando de 0,044 a 0,379 mm.

A força para ruptura do corpo de prova sofreu influência apenas da adição de amido, sendo que a quantidade de glicerol não foi significativa ($p < 5\%$), por outro lado a deformação dos filmes sofreu grande influência apenas do plastificante. A diferença de cor e opacidade foram influenciadas principalmente pela adição de amido, porém todos os filmes se apresentaram incolores, sem grandes diferenças.

Os filmes A3G3 e A1G2, apresentaram 187,30 e 0,008, respectivamente, no módulo de elasticidade, enquanto que os filmes A3G1 e A1G4, apresentaram os valores 12,63 e 0,78 N/mm, nos testes de tensão, respectivamente.

A transição vítrea do filmes propõe que os mesmos podem ser utilizados em embalagens para ambientes em torno de -12 $^{\circ}\text{C}$, sendo que em temperaturas mais baixas o mesmo torna-se quebradiço.

Os filmes apresentaram perda de cristalinidade em relação à amido inicial, com exceção do filme A3G3, sendo que todos apresentaram um pico em torno de 29 $^{\circ}$.

As isotermas de adsorção mostram pares de retas com semelhante comportamento, o par com maior coeficiente angular (A3G3 e A1G4), quando comparado com a solubilidade, apresenta valores 38,2 e 43,17%, respectivamente.

. Os filmes biodegradáveis apresentaram boa capacidade de degradação em solo, sendo totalmente degradados em um curto período de tempo, em até 45 dias, daí propondo-se sua utilização para revestimentos de diversos materiais.

A utilização como embalagem de vitamina C mostrou que existe uma permeabilidade na membrana polimérica, sendo aí verificada a degradação do material em contato com o ar, porém o filme mostrou-se bastante resistente ao ambiente proposto, apresentando resistência a atividade de água intermediária, não apresentando nenhum tipo de deformação em contato com o ambiente e material. As perdas de vitamina C e de massa foram em torno de 98,5 e 98,2% para A3G3 e, 98,3 e 97,5% para A3G1, respectivamente.

A permeabilidade dos filmes varia conforme a sua formulação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGAREZ, F.V.; PEREIRA, C.; ATÍDIO, C. Botânica: Taxionomia, morfologia e reprodução dos angiospermae: Chaves para determinação das famílias. 2ed, Rio de Janeiro: Âmbito Cultural, 1994. p. 233.
- AICHOLZER, W.; FRITZ, H.G. Rheological characterization of thermoplastic starch materials. *Starch*. V. 50, p. 77-83. 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test methods for tensile properties of thin plastics sheeting (D 882-00). In: _____. *Annual book of ASTM Standards*, Philadelphia. ASTM, 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test methods for tensile properties of thin plastics sheeting (D 882-80). In: _____. *Annual book of ASTM Standards*, Philadelphia. ASTM, 1995.
- 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.
- ARVANITOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAMA, A. Edible films made from sodium caseinate, starches, sugars or glycerol. Part I. *Carbohydr. Polym.* V. 31 (4), p. 179-192. 1996.
- ARVANITOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S.; YAMAMOTO, N. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, part 3. *Food Chem.*, V. 60 (4), p. 503-604. 1997.
- ARVATOYANNIS, I.; BILIADERIS, C.G.; Physical Properties of Polyol-Plasticized Edible Blends Made of Methyl Cellulose and Soluble Starch. *Carbohydr. Polym.* V. 38 (1), p. 47-58. 1999.
- ASAOKA, M.; RICKARD, J.E.; BLANSHARD, J.M.V. The physicochemical properties of cassava starch. *Tropical Science*, v.31, p.189-207, 1991.
- ASCHERI, D. P. R., NASCIMENTO, G. C., ASCHERI, J. L.R. Características de adsorción de agua de la harina de arroz soluble a varias temperaturas. *Alimentaria*, Madrid, v. 40, n. 349, p. 111-119, 2003.
- ASCHERI, D.P.R.; ANDRADE, C.T.; CARVALHO, C.W.P.; ASCHERI, J.L.R. Efeito da extrusão sobre a adsorção de água de farinhas mistas pré-gelatinizadas de arroz e bagaço de jabuticaba. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.26, n.2, p.325-335, 2006a.

- 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.
- BADUI, D. S. Química de los alimentos. México: Ed. Addison Wesley y Logman de México, 1999.
- BERTAN, L. C. Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos base de gelatina, ácidos graxos e breu branco. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 157p. 2003.
- BILIADERIS, C.G.; The structure and interactions of starch with food. Can. J. Physiol. Pharmacol. V. 69, p. 60-78. 1991.
- BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. Química do processamento de alimentos. São Paulo: Varela, 1992.
- BRASIL. Leis, decretos, etc. Decreto nº 12.486 de 20 de outubro de 1978. Normas técnicas especiais relativas a alimentos e bebidas. Diário Oficial do Estado de São Paulo, 21 out., p. 20. 1978.
- BULÉON, A., COLONNA, P., PLANCHOT, V. Starch granules: structure and biosynthesis. International Journal of Biological Macromolecules, v. 23, n. 2, p. 85-112, 1998.
- BURG P. ; FRAILE P. Vitamin C destruction during the cooking of potato dish. Wissenschaft Technologie.V. 28 (5), p. 506-514. 1995.
- CARVALHO, R. A. Elaboração e caracterização de filmes à base de gelatina modificada enzimática e quimicamente. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 227p. 2002.
- CEREDA, M. ; BERTOLINI, A. C. ; EVANGELISTA, R. M. . Uso do amido em substituição às ceras na elaboração de películas na conservação pós-colheita de frutas e hortaliças: estabelecimento de curvas de secagem. In: VII Congresso Brasileiro de Mandioca, 1992, Recife. VII Congresso Brasileiro de Mandioca, 1992.
- 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.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. Prog. Polym. Sci., New York, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

- CHERIAN, G.; GENNADIOS, A.; WELLER, C.L.; CHINACHOTI, P. Thermomechanical behavior of wheat gluten films: effect of sucrose, glycerin, and sorbitol. *Cereal Chem.* V. 72 (1), p. 1-6. 1995.
- CIACCO, C.F. – Fabricação de amido e sua utilização. Secretária de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, (Tecnologia Agroindustrial, 7). São Paulo, 1982.
- COUPLAND, J. N.; SHAW, N. B.; MONAHAN, F. J.; O'RIORDAN, D.; O'SULLIVAN, M. Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. *Journal of Food Engineering*, Oxford, v.43, n.1, p.25-30, 2000
- CRUZ, G.V.; TORRES, J.A.; MARTÍN-POLO, M.O. Temperature effect on the moisture sorption isotherms for methylcellulose and ethylcellulose films. *J Food Eng.* V. 49 (1), p. 91-94. 2001.
- CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Massachusetts, 1978.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. *J. Agric. Food Chem.* V. 45 (3), p. 622-626. 1997.
- DAIUTO, E. R. Características de amidos de tuberosas e suas relações com resistências dos géis sob condições de estresse aplicada na industrialização de alimentos. 2005, 146f. Tese (doutorado em agronomia), Unesp, Botucatu.
- DEMIATE, I. M.; OETTERER, M.; WOSIACKI, G. Characterization of chestnut (*Castanea sativa*, Mill.) starch for industrial utilization. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, Curitiba, v.44 (1) , p. 69-78. 2001.
- DIAS, A.R. G. Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e da fração solúvel em água na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado. 2001.183f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- FAKHOURI, F. M. Coberturas comestíveis aplicadas na preservação de goiabas in natura (*Psidium guajava* L.) Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2002.
- 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 raízes de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) da cultivar IAC 576-70 quanto à cocção, composição química e

propriedades do amido em duas épocas de colheita. 2004. 83p. Dissertação- Universidade Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2004

FISHMAN, M. L.; COFFIN, D. R.; KONSTANCE, R. P.; ONWULATA, C. I. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. *Carbohydrate Polymers*. Oxford, v.41, n.4, p.317-325, 2000.

FRANCO, C.M. L et al. Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas: Propriedades Gerais do amido. Fundação Cargill, v.1.224p. Campinas, 2001.

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.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSSELL, P.M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. *Carbohydr. Polym.* V. 43, p. 33-37. 2000.

GENNADIONS, A.; GHORPADE, V.M.; WELLER, C.L.; HANNA, M.A. Heat Curing of Soy Protein Films. *Trans. ASAE*. V. 39 (2), p. 575-579. 1996.

GENNADIOS, A.; WELLER, C.L. Measurements errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *Journal of Food Engineering*. V. 21, p. 395-409. 1994

GIBSON, L. J.; ASHBY, M. F. Cellular solids: Structure and properties. Oxford: Pergamon Press. 1988.

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.; 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.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 81A, 89-96, 1977.

GROSSMANN, M. V. E.; JENSEN, SUELLEN ; GALDEANO, M. C. ; MALI, S. ; Isotermas de adsorção de filmes biodegradáveis de amido de aveia plastificados com glicerol e com sorbitol. In: V Congresso Iberoamericano de Ingenieria de Alimentos, 2005, Puerto Vallarta, México. V Congreso Iberoamericano de Ingenieria de Alimentos. Puerto Vallarta, México : INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL-MÉXICO. v. IX. p. 1-1. 2005.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GOSSIS, L. G. M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Food*

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.

HOOVER, R.; Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. [Carbohydrate Polymers](#), v. 45, n. 3, p. 253-267, 2001.

HOOVER, R.; MANUEL, H. The effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy maize and amylomaize V starches. [Journal of Cereal Science](#), v. 23, p. 153-162, 1996.

HOOVER, R.; SINNOTT, A. W.; PERERA, C. Physicochemical characterization of starches from amaranthus cruentus grains. [Starch/stärke](#), v.50, p. 456–463, 1998.

IRISSIN-MANGATA, J.; BAUDUIN, G.; BOUTEVIN, B.; GONTARD, N. New Plasticizers for Wheat Gluten Films. [Eur. Polym. J.](#) V. 37, P. 1533-1541. 2001.

JAGANNATH, J. H.; RADHICA, M.; NANJAPPA, C.; MURALI, H. S.; BAWA, A. S. Antimicrobial, mechanical, barrier, and thermal properties of starch-casein based, neem (*Melia azadirachta*) extract containing film. [J. Appl. Polym. Sci.](#) V. 101, p. 3948. 2005.

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.

KESTER, J.J.; FENNEMA, O. Edible films and coatings: a review. [Food Technol.](#) V. 40 (12), p. 47-59. 1986

KIM, S.J.; USTUNOL, Z. "Solubility and moisture sorption isotherms of whey protein based edible films as influenced by lipid and plasticizer type." [J. Agr. Food Chem.](#) V. 49. p.4388-4391. 2001.

KISSMANN, K. G.; GROTH, D. Plantas infestantes e nocivas. São Paulo: Basf Brasileira, 1991. p. 590-593.

KRIEGER, 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, 1997.

- KROCHTA, J. M. & MULDER-JOHNSTON, C. de. Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. *Food Technology* 51(2): 61-73. 1997.
- KRUEGER, B. R., KNUTSON, C. A., INGLETT, G. E., WALKER, C. E. A differential scanning calorimetry study on the effect of annealing on gelatinization behavior of corn starch. *J. Food Sci.* V.52, p. 715. 1987.
- KUUTI, L.; PELTONEN, J.; MYLLARINEN, P.; TELEMAN, O.; FORSSELL, P. AFM in studies of thermoplastic starches during ageing. *Carbohydrate polymers*, Oxford, v.37, p. 7-12, 1998.
- LACOURSE, N.L.; ALTIERI, P.A. Biodegradable shaped products and method of preparation thereof. *European Patente* 0.376.201, 1989.
- LACROIX, M.; JOBIN, M.; MEZGHENI, E.; SROUR, M.; BOILEAU, S. Polymerization of calcium caseinates solutions induced by gamma irradiation. *Radiation Physical Chemistry*, v. 52, n. 1-6, p. 223-227, 1998.
- LAJOLO, F.M., SAURA-CALIXTO, F. Fibra dietética en iberoamérica: tecnología y salud. São Paulo: Livraria Varela, 2001, Cap. 30, p. 411-430.
- 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.; SARMENTO, S.B.S. Características dos rizomas e amido de araruta (*Maranta arundinacea*) em diferentes estágios de desenvolvimento da planta. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 8, p. 93 - 98, 2004.
- LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S.; CEREDA, M.P. Processamento da araruta (*Maranta arundinacea*) para extração e caracterização da fração amilácea. *Brazilian Journal of Food Technology*, 5:151-155, 2002.
- LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S.; CEREDA, M.P.; GUERREIRO, L.M.R. Extração e caracterização do amido de biri (*Canna edulis*). *Braz. J. Food Technol.*, Campinas, v. 5, n. , p. 27-32. 2002.
- LIM, L-T, MINE, Y.; TUNG, M. A. Barrier and tensile properties of transglutaminase cross-linked gelatin films as affected by relative humidity, temperature and glycerol content. *Journal of Food Science*, Chicago, v.64, n.4, p.616-622, 1999.
- LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, v. 38, n. 21, p. 5401-5406, 1997.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros. Rio de Janeiro, e-papers, 2001.

- MACEDO, J. F. O gênero *Hedychium koening* (Zingiberaceae) no Estado de Minas Gerais. *Daphne*, v.7, n.2, p. 27-31, 1997.
- 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*, [S.l.], v. 56, p. 129-135, 2004.
- 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.
- MARTIN-POLO, M. & VOILLEY, A. Comparative Study of the Water Permeability of Edible Film Composed of Arabic Gum and Glycerol Monostearate. *Sciences des Aliments*. V.10, no. 2, p. 473-483, juin, 1990.
- MATSUGUMA, L. S. Caracterização do amido de mandioquinha salsa (*arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação. 2006. 101p. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia de alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.
- MESTRES, C. Los estados físicos del almidon. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL DE ALMIDON, Quito; Anais... Quito, p.2. 1996.
- MOHSENIN, N. N. Physical properties of plant and animal materials. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986. 841p.
- MOORTHY, S. N. Tuber crop starchers. Thiruvananthapuram: Central Tuber Crops Research Institute, 2 ed, p. 52, 2001.
- MOORTHY, S.N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a review. *Starch/stärke*, v.54, n.12, p.559-592, 2002.
- MOREIRA, L. S., FACUNDO, V. A. Estudo fitoquímico e farmacológico dos constituintes fixos e voláteis de *Hedychium coronarium* J. Koen. (Zingiberaceae). Rondônia: Ed. UNIR (Universidade Federal de Rondônia), Departamento de Química, 2005.
- MUNHOZ, M. P.; WEBER, F. H.; CHANG, Y. K. Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v. 24, n.3, p. 403-406, 2004.
- 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.

- PALIPANE, K.B.; DRISCOLL, R.H. Moisture sorption characteristics of in-shell macadamia nuts. *Journal of Food Engineering*, London, v.18, n.1, p.63-76, 1992.
- 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, K.J.; BIN, A.; BROD, F.P.R. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra bartlett (*Pyrus sp.*) com e sem desidratação osmótica. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.21, n.1, p.73-77, 2001.
- PEDRALLI, G. Macrófitas aquáticas como bioindicadoras da qualidade de água: alternativas para usos múltiplos de reservatórios. In: THOMAZ, S. M.; BINI, L. M. (Eds.). *Ecologia e manejo de macrófitas aquáticas*. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2003. p.171-188.
- PÉREZ, 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.
- PEREZ-GAGO, M.B.; KROCHTA, J.M. Denaturation time and temperature effects on solubility, tensile properties, and oxygen permeability of whey protein edible films. *Journal of Food Science*, v.66, p.705-710. 2001.
- PERONI, F.H.G. Características estruturais físico-químicas de amidos obtidos de diferentes espécies tropicais. 2003. 118p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Paulista, São Paulo.
- GOMES, F.P. Curso de estatística experimental. 12. ed. São Paulo: Nobel, 467p. 1987.
- PITELLI, R. Macrófitas aquáticas no Brasil, na condição de problemáticas. In: WORKSHOP CONTROLE DE PLANTAS AQUÁTICAS, 1998, Brasília. Anais. Brasília: IBAMA, 1998. p.12-15.
- RAMSAR, CAP 7 DOC. 24. Invasive species and Wetlands. The Ramsar convention on Wetlands. Back-ground document. 12/01/2001. Disponível em: <www.ramsar.org>. Acesso em 21 jun. 2006, p.1-7.
- REYES, F. G. R. et.al. Characterization of starch from ginger root (*Zingiber officinale*). *Starch/stärke*, v. 34, n. 2, p. 40–44, 1982.
- REYES, F. G. R; D'APPOLONIA, B. L; CIACCO, C. F; MONTGOMERY, M. W. Characterization of Starch from Ginger Root (*Zingiber officinale*). *Starch/Starke*, v. 34, n. 2, 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.
- RINDLAV-WESTLING, A.; STADING, M.; HERMANSSON, A.M.; GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylase and amylopectin films. *Carbohydr. Polym.* V. 36, p. 217-224. 1998.
- SANTA CRUZ, S. Characterisation of starches isolated from *Arracacha xanthorrhiza*, *Canna edulis* and *Oxalis tuberosa* and extracted from potato leaf. Tese (Swedish University of Agricultural Sciences) Uppsala, Sweden, 2004.
- SANTOS, S. B.; PEDRALLI, G.; MEYER, S. T. Aspectos da fenologia e ecologia de *Hedychium coronarium* (Zingiberaceae) na estação ecológica do Tripuí, Ouro Preto – MG. *Planta Daninha*, v.23, n.2, p. 175-180, 2005.
- SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. et al. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: CETEA/ITAL, 267p, 2002.
- SILVA, J.R.; ASSUMPÇÃO, R.; VEGRO, C.L.R. A inserção do amido de mandioca no mercado de amido. *Informações Econômicas*, v. 30, p. 31-41, 2000.
- SILVA, W.A.; PEREIRA, J.; CARVALHO, C.W.P.; FERRUA, F.Q. Determinação Da Cor, Imagem Superficial Topográfica E Ângulo De Contato De Biofilmes De Diferentes Fontes De Amido. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, v. 31, n. 1, p. 154-163. 2007.
- 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.
- SMITH, C. W. Impacts of alien plants on Hawaii's native biota. In: STONE, C. P.; SCOTT, J. M. (Eds.) *Hawaii's terrestrial ecosystems: preservation and management*. Honolulu: University of Hawaii Cooperative National Park Resources Study Unit, 1985. p.180-250.
- 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.

- TAPIA-BLACIDO, D. Biofilmes a base de farinha de amaranto. A fórmula - guia de negócios industrial, São Paulo, p. 38 – 39. 2003.
- TEIXEIRA, R.O.N.; QUAST, D.G. Isotermas de adsorção de umidade em alimentos. Campinas: ITAL, V. 8, P. 141-197, 1993.
- THOMAS, D.J., ATWELL, W. Starches: Practical Guides for the Food Industry. Minnessota:Eagan Press, 1999.94p.
- THOMAZINE, M.T.; SOBRAL, P.J.A.; CARVALHO, R.A.Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. Journal of Food Science, Chicago, v. 70, n. 3, p.173-176, 2005.
- TREYBALL, R.B. Drying. Mass Tranfer Operations. New York: McGraw-Hill, 1968, p. 569-575.
- TSAI, M.L.;LI, C.F.; LII, C.Y. Effects of granular strutctures on the pasting behaviors of starches. Cereal Chemistry, v.74, n.6, p. 750-757, 1997.
- VEIGA-SANTOS, P.; SUZUKI, C. K.; CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. P. Microstructure and color of starch-gum films: effect of gum deacetylation and additives. Part 2. Food Hydrocolloids, v. 19, n. 6, p. 1064–1073, 2005.
- VERWIMP, T., VANDEPUTTE, G. E., MARRANT, K., DELCOUR, J. A. isolation and characterization of rye starch. Journal of cereal science, v. 39, n. 11, p. 85–90, 2004.
- VICENTINI, N. M.; CEREDA, Marney Pascoli ; HENRIQUE, C. M. ; OLIVEIRA, M. Á. ; FERRAZ, M. V. . Characterization of edible films of cassava starch by electron microscopy. Brazilian Journal Of Food Technology, Campinas, v. 3, p. 91-95, 2000.
- VICENTINI, N.M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de amido de mandioca para uso em pós-colheita. 2003. 216p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu.
- VIEIRA, F.C. Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre características físicas e funcionais dos amidos de mandioquinha-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.
- VILA, M.T.R. Qualidade pós-colheita de goiaba ‘Pedro Sato’ armazenados sob refrigeração e atmosfera modificada por biofilme de amido 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.
- WARD, G.; NUSSINOVITCH, A. Characterizing the gloss properties of hydrocolloid films. *Food Hydrocolloids*. V. 11 (4), p. 357-365. 1997.
- WHISTLER, R.L., DANIEL, J.R. Carbohydrates. In: FENNEMA, O.R. *Food Chemistry*. 10 ed. New York: Mareei Dekker, 1985. cap.3. p. 69-137.
- WILLIAMS, P.C.; KUZINA, F.D.; HLYNKA, I. A rapid colorimetric method for estimating the amylose content of starches and flours. *Cereal Chemistry*, St. Paul, v.47, n.4, 1970.
- WONG, D. W. S.; GASTINEAU, F. A.; GREGORSKI, K. S.; TILLIN, S. J.; PAVLATH, A. E. Chitosan-lipid films: microstructure and surface energy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Washington, v.40, n.4, p.540-544, 1992.
- 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.
- YOSHIDA, C. M. P. Aplicação de concentrado protéico de soro de leite bovino na elaboração de filmes comestíveis. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 227p. 2002.
- ZAMBRANO, Francy; CAMARGO, Celina R. O. Otimização das Condições de Hidrólise Ácida de amido de Mandioca para Obtenção de Substituto de Gordura. Campinas: UNICAMP - FEAD/DTA. *Revista Braz. J. Food Technol*, 4:147-154, 2001
- ZOBEL, H. *Methods in carbohydrate chemistry*. V. 4, p. 109. 1964.
- ZOBEL, H.F.; YOUNG, S.N.; ROCCA, L.A. Starch gelatinization: An X-ray diffraction study. *Cereal Chemistry*, St. Paul, v.65, n.6, p.443-446, 1988.

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 espessura dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de rizomas de *H. coronarium* e glicerol.

Análise da Regressão		Fatores						
		Interc.	X_1	X_1^2	X_2	X_2^2	$X_1.X_2$	F. A.
Teste F	RL	-	78,454**	-	11,472**	-	-	1,700 ^{n.s.}
	RQ	-	78,454**	3,944 ^{n.s.}	11,472**	2,473 ^{n.s.}	0,221 ^{n.s.}	1,547 ^{n.s.}
Coef.	RL	-0,077*	0,065**	-	0,003**	-	-	-
	RQ	-0,040 ^{n.s.}	-0,024 ^{n.s.}	0,016 ^{n.s.}	0,008 ^{n.s.}	-0,000 ^{n.s.}	0,000 ^{n.s.}	-
P	RL	0,013	<0,01	-	<0,01	-	-	0,156
	RQ	0,606	0,597	0,064	0,087	0,135	0,645	0,211
R^2	Regressão linear				Regressão quadrática			
		0,702				0,754		

Interc. = Intercepto da equação; X_1 = % de amido; X_2 = % de glicerol; F. A. = Falta de ajuste; RL = regressão linear; RQ = regressão quadrática; Coef. = coeficiente; - não determinados.

** Altamente significativo ($P < 0,01$); ^{n.s.} Não significativo.

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 força de ruptura dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de rizomas de *H. coronarium* e glicerol.

Análise da Regressão		Fatores						
		Interc.	X_1	X_1^2	X_2	X_2^2	$X_1.X_2$	F. A.
Teste F	RL	-	34,536**	-	1,885 ^{n.s.}	-	-	0,526 ^{n.s.}
	RQ	-	34,536**	0,253 ^{n.s.}	1,885 ^{n.s.}	2,333 ^{n.s.}	0,084 ^{n.s.}	0,417 ^{n.s.}
Coef.	RL	1,758 ^{n.s.}	3,383**	-	-0,079 ^{n.s.}	-	-	-
	RQ	-5,711 ^{n.s.}	5,377 ^{n.s.}	-0,324 ^{n.s.}	0,449 ^{n.s.}	-0,009 ^{n.s.}	-0,015 ^{n.s.}	-
P	RL	0,422	<0,01	-	0,188	-	-	0,876
	RQ	0,353	0,145	0,621	0,219	0,146	0,776	0,918
R^2	Regressão linear				Regressão quadrática			
		0,615				0,659		

Interc. = Intercepto da equação; X_1 = % de amido; X_2 = % de glicerol; F. A. = Falta de ajuste; RL = regressão linear; RQ = regressão quadrática; Coef. = coeficiente; - não determinados.
 ** Altamente significativo ($P < 0,01$); ^{n.s.} Não significativo.

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 da deformação na ruptura dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de rizomas de *H. coronarium* e glicerol.

Análise da Regressão		Fatores						
		Interc.	X_1	X_1^2	X_2	X_2^2	$X_1.X_2$	F. A.
Teste F	RL	-	3,393*	-	39,104**	-	-	1,247 ^{n.s.}
	RQ	-	3,393*	3,424*	39,104**	0,011 ^{n.s.}	3,296*	0,948 ^{n.s.}
Coef.	RL	0,449*	0,111*	-	0,038**	-	-	-
	RQ	0,426 ^{n.s.}	-0,267 ^{n.s.}	0,125*	0,066*	-0,000 ^{n.s.}	-0,009*	-
P	RL	0,061	0,084	-	<0,01	-	-	0,333
	RQ	0,505	0,477	0,083	0,093	0,918	0,088	0,519
R^2	Regressão linear				Regressão quadrática			
		0,569				0,659		

Interc. = Intercepto da equação; X_1 = % de amido; X_2 = % de glicerol; F. A. = Falta de ajuste; RL = regressão linear; RQ = regressão quadrática; Coef. = coeficiente; - não determinados.
 * Significativo ao nível de 10% ($P < 0,1$); ** Altamente significativo ($P < 0,01$); ^{n.s.} Não significativo.

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 da diferença de cor dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de rizomas de *H. coronarium* e glicerol.

Análise da Regressão		Fatores						
		Interc.	X_1	X_1^2	X_2	X_2^2	$X_1.X_2$	F. A.
Teste F	RL	-	5,917*	-	1,542 ^{n.s.}	-	-	0,861 ^{n.s.}
	RQ	-	5,917*	6,752*	1,542 ^{n.s.}	0,047 ^{n.s.}	0,286 ^{n.s.}	0,410 ^{n.s.}
Coef.	RL	0,013 ^{n.s.}	1,973*	-	0,101 ^{n.s.}	-	-	-
	RQ	10,350 ^{n.s.}	-8,837 ^{n.s.}	2,356*	0,099 ^{n.s.}	0,002 ^{n.s.}	-0,039 ^{n.s.}	-
P	RL	0,996	0,027	-	0,232	-	-	0,603
	RQ	0,236	0,093	0,019	0,843	0,831	0,599	0,922

R ²	Regressão linear			Regressão quadrática		
	0,215			0,420		

Interc. = Intercepto da equação; X₁ = % de amido; X₂ = % de glicerol; F. A. = Falta de ajuste; RL = regressão linear; RQ = regressão quadrática; Coef. = coeficiente; - não determinados.

* Significativo ao nível de 5 % (P<0,05); ** Altamente significativo (P<0,01); ^{n.s.} Não significativo.

APÊNDICE 5 – Teste F, coeficientes do modelo de regressão, coeficientes de determinação (R²) e seus respectivos valores da probabilidade estatística (P) aplicados aos resultados da opacidade dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de rizomas de *H. coronarium* e glicerol.

Análise da Regressão		Fatores						
		Interc.	X ₁	X ₁ ²	X ₂	X ₂ ²	X ₁ .X ₂	F. A.
Teste F	RL	-	5,847*	-	1,472 ^{n.s.}	-	-	0,850 ^{n.s.}
	RQ	-	5,847 ^{n.s.}	6,661*	1,472 ^{n.s.}	0,048 ^{n.s.}	0,291 ^{n.s.}	0,4057 ^{n.s.}
Coef.	RL	0,035 ^{n.s.}	1,963*	-	0,098 ^{n.s.}	-	-	-
	RQ	10,296 ^{n.s.}	-8,763 ^{n.s.}	2,345*	0,096 ^{n.s.}	0,002 ^{n.s.}	-0,03 ^{n.s.}	-
P	RL	0,990753	0,027	-	0,242	-	-	0,6107
	RQ	0,238989	0,095	0,020	0,847	0,828	0,596	0,9243
R ²		Regressão linear			Regressão quadrática			
		0,213			0,417			

Interc. = Intercepto da equação; X₁ = % de amido; X₂ = % de glicerol; F. A. = Falta de ajuste; RL = regressão linear; RQ = regressão quadrática; Coef. = coeficiente; - não determinados.

* Significativo ao nível de 5 % (P<0,05); ** Altamente significativo (P<0,01); ^{n.s.} Não significativo.

APÊNDICE 6 – Teste F, coeficientes do modelo de regressão, coeficientes de determinação (R²) e seus respectivos valores da probabilidade estatística (P) aplicados aos resultados do módulo de elasticidade dos filmes biodegradáveis elaborado com amido de rizomas de *H. coronarium* e glicerol.

Análise da Regressão		Fatores						
		Interc.	X ₁	X ₁ ²	X ₂	X ₂ ²	X ₁ .X ₂	F. A.
Teste F	RL	-	2,833 ^{n.s.}	-	3,022 ^{n.s.}	-	-	1,168 ^{n.s.}
	RQ	-	2,833 ^{n.s.}	0,147 ^{n.s.}	3,022 ^{n.s.}	0,405 ^{n.s.}	1,487 ^{n.s.}	1,315 ^{n.s.}
Coef.	RL	41,034 ^{n.s.}	20,604 ^{n.s.}	-	-2,128 ^{n.s.}	-	-	-
	RQ	-25,10 ^{n.s.}	80,268 ^{n.s.}	-5,256 ^{n.s.}	-3,149 ^{n.s.}	0,087 ^{n.s.}	-1,335 ^{n.s.}	-
P	RL	0,9047	0,111	-	0,101	-	-	0,378

	RQ	0,845	0,298	0,101	0,705	0,678	0,240	0,302
R ²	Regressão linear				Regressão quadrática			
	0,158				0,213			

Interc. = Intercepto da equação; X₁ = % de amido; X₂ = % de glicerol; F. A. = Falta de ajuste; RL = regressão linear; RQ = regressão quadrática; Coef. = coeficiente; - não determinados.

* Significativo ao nível de 5 % (P<0,05); ** Altamente significativo (P<0,01); ^{n.s.} Não significativo.

APÊNDICE 7 – Teste de DUNCAN para as propriedades de transição vítrea (Tg) e solubilidade

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _c	valor-p	F _t
Tg						
Amostra	4,087	3	1,362	15,36	< 0,01**	3,239
Erro	0,355	4	0,089			
Total	4,442	7				

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _c	valor-p	F _t
Solubilidade						
Amostra	476,616	3	158,872	7,8584	<0,05*	3,239
Erro	80,867	4	20,217			
Total	557,483	7				

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade; ** Significativo ao nível de 1% de probabilidade; n.s. – não significativo; SQ – soma dos quadrados; gl – graus de liberdade; QM - Média quadrática; F_c – valor do F calculado; F_t – valor do F tabelado.