

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

DISSERTAÇÃO

**Caracterização físico-química de bioplásticos elaborados por
extrusão e termoprensagem reforçados com casca de maracujá
(*passiflora edulis sp.*)**

Tháisa de Menezes Alves Moro

2013



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BIOPLÁSTICOS
ELABORADOS POR EXTRUSÃO E TERMOPRENSAGEM
REFORÇADOS COM CASCA DE MARACUJÁ (*PASSIFLORA EDULIS*
SP.)**

THAÍSA DE MENEZES ALVES MORO

Sob a Orientação do Professor doutor

Jose Luis Ramirez Ascheri

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do Grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Área de Concentração em Tecnologia de Alimentos.

Seropédica, RJ
Março de 2013

668.4192
M867c
T

Moro, Thaísa de Menezes Alves, 1988-
Caracterização físico-química de
bioplásticos elaborados por extrusão e
termoprensagem reforçados com casca de
maracujá (*Passiflora edulis* sp.) / Thaísa
de Menezes Alves Moro. - 2013.
100 f.: il.

Orientador: José Luis Ramirez
Ascheri.

Dissertação (mestrado) -
Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro, Curso de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Alimentos.
Bibliografia: f. 72-81.

1. Plásticos biodegradáveis -
Teses. 2. Plásticos biodegradáveis -
Propriedades ópticas - Teses. 3.
Biopolímeros - Teses. 4. Polímeros -
Biodegradação - Teses I. Ramirez
Ascheri, José Luis, 1955- II.
Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro. Curso de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Alimentos.
III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

THAISA DE MENEZES ALVES MORO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de Concentração em Tecnologia de Alimentos.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ____ / ____ / _____

José Luis Ramírez Ascheri (D.Sc.)
Embrapa Agroindústria de Alimentos
(Orientador)

Carlos Wanderlei Piler de Carvalho (Ph.D.)
Embrapa Agroindústria de Alimentos
(Membro)

Maria Ivone Martins Jancintha Barbosa (D.Sc.)
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
(Membro)

DEDICATÓRIA

A meus pais, minha Avó e minha irmã pelo incentivo e cuidado incondicional, dedico.

AGRADECIMENTOS

À Deus por todas as bênçãos recebidas, por me levar sempre por caminhos certos mesmo quando os considerei errados.

À minha mãe, o verdadeiro amor da minha vida, meu tudo, que me apoiou com muita paciência e perseverança nas minhas escolhas, sempre com muita compreensão e amor.

À minha Vó, minha segunda mãe, duas vezes mãe, duas vezes cuidado, duas vezes amor... Por ter me educado na infância e continuar sendo peça tão imprescindível em minha vida.

À minha irmã, nutricionista, que esteve e continua presente em todos os momentos, por todo o carinho.

Ao meu Pai, que contribuiu com palavras de incentivo e apoio financeiro.

Ao meu querido orientador Prof^o Dr Ascheri, pelo conhecimento proporcionado durante todo o tempo na Embrapa, pelos ensinamentos, pela disponibilidade, paciência, pelos conselhos... Enfim, todos os gestos e palavras que contribuíram para a minha formação.

Ao Prof^o Dr Carlos W. Piler de Carvalho por todos os conselhos, conhecimentos e tempo dedicados a este projeto, que também contribuíram imensamente a minha formação.

Ao Prof^o e futuro Dr Juan A. R. Ortiz, por ter me orientado durante todas as dúvidas, incertezas, problemas, celebrações, enfim, momentos de alegrias e tristezas nesses quase três anos na Embrapa Agroindústria de Alimentos. Você é o amigo mais maravilhoso e inesperado da minha vida! Obrigada por tudo!

À minha querida e admirada orientadora de Graduação, Prof^a Édira, pela incrível inspiração nas aulas de Bromatologia, pelo conhecimento proporcionado nos quase três anos de iniciação científica que foram imprescindíveis para o ingresso no Mestrado, por ser esse exemplo na minha formação pessoal e profissional, obrigada!

Aos funcionários e amigos da Embrapa Agroindústria de alimentos: Francisco, David, Adriana, Mariana, Cláudia, José Carlos e Filé pela orientação e apoio, sempre presentes.

Aos alunos, estagiários e meus amigos queridos: Emerson, Allan, Janaína, Joana, Camila, Jorge e Raimundo, por sempre estarem dispostos a ajudar, em todos os momentos, pelo apoio em todas as horas, obrigada!

Às minhas queridas amigas e companheiras de curso: Ellen, Gabriela, Isabela, Luana, Marcela e Nathália obrigada por fazerem esses dois anos tão maravilhosos.

Às lisas da minha vida, minhas amigas queridas conquistadas na graduação: Débora, Grazielle, Letícia, Michelle Costa e Michelle Frony que mesmo na busca de seus próprios caminhos, tornaram minha vida tão especial nesses sete anos de amizade. Seguiremos sempre amigas, unidas e na luta por toda a nossa vida!

Ao meu namorado Tiago, obrigada pela paciência e apoio incondicionais.

E as demais pessoas queridas: primos (Cris, Mil, Zé, Paula, Bruno, etc) familiares e amigos que torceram por mim e me ajudaram de alguma forma a concluir mais uma fase em minha vida.

“Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, e não tivesse Amor, seria como o metal que soa ou como o sino que tine. E ainda que tivesse o dom da profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse Amor, nada seria. E ainda que distribuísse toda a minha fortuna para sustento dos pobres, e ainda que entregasse o meu corpo para ser queimado, se não tivesse Amor, nada disso me aproveitaria.

O Amor é paciente, é benigno; o Amor não é invejoso, não trata com leviandade, não se ensoberbece, não se porta com indecência, não busca os seus interesses, não se irrita, não suspeita mal, não folga com a injustiça, mas folga com a verdade. Tudo tolera, tudo crê, tudo espera e tudo suporta. O Amor nunca desaparecerá. Havendo profecias, serão aniquiladas; havendo línguas, cessarão; havendo ciência, desaparecerá; porque, em parte conhecemos, e em parte profetizamos; mas quando vier o que é perfeito, então o que é em parte será aniquilado.

Quando eu era criança, falava como criança, sentia como criança, discorria como criança, mas, logo que cheguei a ser homem, acabei com as coisas de criança. Porque agora vemos por espelho em enigma, mas então veremos face a face; agora conheço em parte, mas então conhecerei como também sou conhecido. Agora, pois, permanecem a fé, a esperança e o amor, estes três; mas o maior destes é o Amor.”

RESUMO

MORO, Thaísa de Menezes Alves. **Caracterização físico-química de bioplásticos elaborados por extrusão e termoprensagem reforçados com casca de maracujá (*passiflora edulis* sp.).** 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro, 2013.

Os avanços industriais e a mudança dos hábitos da população de forma ampla têm gerado intensa quantidade de resíduos e lixo. O resíduo da indústria processadora de maracujá pode ser transformado em farinha e utilizado para outros fins por suas características benéficas a uma série de aplicações. Neste trabalho, a farinha de casca e albedo de maracujá (FCA) foi introduzida (0 a 14%) em bioplásticos de amido de milho e mandioca (proporção: 55/45) plastificados com glicerol (30 a 36%) e extrudados a diferentes velocidades de rotação do parafuso (66 a 134 rpm). Essas foram as três variáveis independentes aplicadas num delineamento experimental composto central rotacional (DCCR), com três níveis e mais dois níveis axiais, além de seis pontos centrais. Ao todo foram extrudados 20 tratamentos. O nível significativo para a predição dos modelos variou de $\alpha = 0,01, 0,05$ e $0,1$, com valor de R^2 superior a $0,85$. Para os modelos que não geraram predição ou tendência, o teste de comparação de médias de Tukey ($\alpha = 0,05$) foi efetuado. As variáveis resposta (dependentes) foram: Espessura, Força e Deformação na ruptura, Tensão e Deformação na tração, módulo de elasticidade, permeabilidade ao vapor d' água (PVA), solubilidade em água, ângulo de contato, transmitância de luz e as escalas de luminosidade, a, b, c e ângulo h da cor. Foram analisadas a microestrutura dos filmes por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização da matéria prima (FCA) constituída de composição centesimal, análise granulométrica e avaliação da microestrutura por MEV. Os tratamentos com 3% de FCA foram considerados os melhores filmes, pois tiveram melhor desempenho nos testes mecânicos. Nenhuma dessas respostas gerou modelo preditivo ou de tendência. A resposta PVA variou ligeiramente com o aumento de FCA ou glicerol. O menor valor encontrado corresponde ao T3 (3/63/34/ 120 rpm) enquanto o maior valor foi do T8 (11/55/34/120 rpm). A solubilidade teve como significativas as respostas FCA linear e quadrática, Teor de glicerol linear e velocidade de rotação do parafuso quadrática. De forma geral os tratamentos com menor solubilidade foram os tratamentos com maior introdução de FCA. A resposta ângulo de contato não apresentou nenhuma variável significativa. Os melhores ângulos foram conseguidos com os maiores ou teores intermediários de glicerol (34 e 36%). A transmitância de luz teve as três variáveis lineares significativas. O aumento da FCA e do glicerol influenciaram negativamente essa resposta, enquanto que a velocidade do parafuso teve efeito positivo. Quanto às respostas de cor, o teor de FCA foi significativo em todas as respostas, como esperado. A escala *b* e o ângulo *h-tom* indicaram intensidade e cor amarela respectivamente. A microestrutura foi densamente afetada por todas as variáveis. A FCA contribuiu positivamente para a maioria das respostas avaliadas, podendo-se concluir que a introdução desse material em bioplásticos é possível, há compatibilidade das matérias primas e poucas limitações. Conclui-se também que a variação do tamanho das partículas foi um fator limitante para melhor aplicabilidade desse resíduo.

Palavras – chave: Glicerol, amidos, módulo de Young, propriedades de barreira, propriedades óticas.

ABSTRACT

MORO, Thaísa de Menezes Alves. **Physical and chemical characterization of extruded and heat pressed starch bioplastics reinforced with passion fruit (*passiflora edulis* sp.) peel.** 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro, 2013.

The advances in the industry field along with the population's change of habits have contributed to generate large amounts of waste in the past years. The residue from passion fruit juice production can be dried in powder and used for several applications. In this work, passion fruit peel and albedo flour (PFF) from: 0 to 14% was introduced to starch (corn and cassava in 55:45 proportions) bioplastics produced with extrusion process (66 to 134 rpm) and plasticized with glycerol (30 to 36%). Those were the three independent variables used in a central composite rotational design (CCRD) with three levels, two axial levels and six central points. The significance level to the prediction and tendency models was $\alpha = 0.01$; 0.05; and 0.1 with R - squared of 0.85. Tukey's means comparison's test with $\alpha = 0.05$ was applied for the responses that did not generate model or tendency. The response variables were: mechanical testing (puncture strength, puncture deformation, tensile strength, elongation at break and young's modulus), water vapor permeability (WVP), water solubility index (WSI), contact angle (CA), light transmittance, and color (luminosity, a, b, c and Hue angle). With scanning electron microscopy (SEM) we analyzed the bioplastics microstructure. The PFF was characterized through chemical composition, particle size analysis and SEM investigation. Treatments with 3% PFF were considered better because of its superior performance in mechanical testing. None of these response variables generated predictive model or tendency. WVP varied with PFF or glycerol content increase. The smallest value was the T3 (3/63/34/120 rpm) and higher was for T8 (11/55/34/120 rpm). WSI was significant for PFF lineal and quadratic, glycerol content lineal and screw speed quadratic. In general, the WSI decreased with PFF increase. Contact angle response was not significant. Better CA were achieved with higher or intermediate levels (34 and 36%) of glycerol content. Light transmittance response was significant for all three variables in lineal form. The increase in PFF and glycerol content decreased light transmittance while a screw speed increase also increased this response. All color testing had PFF content significant, as expected. B scale and Hue angle indicated yellow intensity and tone respectively. The microstructure of the bioplastics was densely affected with introduction of PFF. This flour positively enhanced most of response variables. We can conclude that this material can and should be used to reinforce starch bioplastics, they are compatible e small limitations. We also conclude that the giant particle size variation of PFF was a negative factor for its better use and applicability.

Key words: Glycerol, starches, elastic modulus, strain, barrier properties.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição centesimal* de milho verde cru.	6
Tabela 2	Composição centesimal* de mandioca crua.	7
Tabela 3	Composição centesimal do albedo de maracujá amarelo.	8
Tabela 4	Teor (%) de glicerol aproximado correspondente entre a quantidade adicionada á solução plastificante e a presente nos filmes.	21
Tabela 5	Níveis das variáveis independentes para o desenvolvimento de bioplásticos.	25
Tabela 6	Delineamento completo do desenho experimental.	26
Tabela 7	Composição centesimal da farinha e casca de albedo de maracujá.	34
Tabela 8	Distribuição granulométrica da farinha de casca e albedo de maracujá.	34
Tabela 9	Espessura e performance nos testes de perfuração dos bioplásticos de amidos e FCA.	37
Tabela 10	Análise de variância (ANOVA) e coeficientes de regressão e determinação (R^2) para a Espessura (mm), Força na ruptura (N) e Deformação na ruptura (%) dos filmes de amidos e farinha de casca de maracujá em função do teor (%) farinha de casca de maracujá (X_1), teor % de glicerol (X_2) e velocidade do parafuso (rpm) (X_3).	38
Tabela 11	Resultados dos testes de tração e módulo de elasticidade dos filmes de amidos e FCA.	42
Tabela 12	Análise de variância (ANOVA) e coeficientes de regressão e determinação (R^2) para a Tensão na tração (Mpa), Deformação na tração (%) e Módulo de elasticidade (Mpa) dos filmes de amidos e farinha de casca de maracujá em função do teor (%) farinha de casca e albedo de maracujá (X_1), teor (%) de glicerol (X_2) e velocidade do parafuso (rpm) (X_3).	44
Tabela 13	Teste de Tukey para a variável dependente permeabilidade ao vapor d'água ($\text{g.mm/m}^2\text{.h.kPa}$) dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca de maracujá.	47
Tabela 14	Análise de variância (ANOVA) e coeficientes de regressão e determinação (R^2) para a permeabilidade ao vapor d'água (PVA) dos filmes de amidos e farinha de casca de maracujá em função do teor (%) farinha de casca e albedo de maracujá (X_1), teor (%) de glicerol (X_2) e velocidade do parafuso (rpm) (X_3).	48
Tabela 15	Teste de Tukey para a variável dependente Ângulo de contato ($^\circ$) dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca de maracujá.	50

Tabela 16	Análise de variância (ANOVA) e coeficientes de regressão e determinação para a resposta Ângulo de contato (°) dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca de maracujá em função do % farinha de casca de maracujá (X ₁), % teor de glicerol (X ₂) e velocidade do parafuso (rpm) (X ₃).	50
Tabela 17	Teste de Tukey para a variável dependente Solubilidade em água (%) dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca de maracujá.	53
Tabela 18	Análise de variância (ANOVA) e coeficientes de regressão e determinação para a resposta Solubilidade em água (%) dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca de maracujá em função do % farinha de casca de maracujá (X ₁), % teor de glicerol (X ₂) e velocidade do parafuso (rpm) (X ₃).	54
Tabela 19	Resultados de Transmitância de luz (%) dos bioplásticos de amidos e farinha de casca de maracujá.	56
Tabela 20	Análise de variância (ANOVA) e coeficientes de regressão para a Transmitância de luz (%) dos filmes de amidos e farinha de casca de maracujá em função do teor (%) farinha de casca de maracujá (X ₁), teor % de glicerol (X ₂) e velocidade do parafuso (rpm) (X ₃).	57
Tabela 21	Resultados de cor dos bioplásticos de amidos e farinha de casca de maracujá.	60
Tabela 22	Análise de variância (ANOVA) e coeficientes de regressão para a Cor dos filmes de amidos e farinha de casca de maracujá em função do teor (%) farinha de casca de maracujá (X ₁), teor % de glicerol (X ₂) e velocidade do parafuso (rpm) (X ₃).	62

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica com luz polarizada (inserções) de grânulos de amidos nativos de diferentes fontes botânicas: (a) taro, (b) castanha, (c) gengibre, (d) mandioca, (e) milho, (f) banana verde, (g) trigo e (h) batata. Escalas de todas as fotos: 20 μm . Fonte: Perez & Bertoft, 2010. 3
- Figura 2** Formação da matriz semicristalina de um grânulo de amido. Cadeias pequenas de amilopectina são dispostas em grupos (A), essas se organizam de forma regular e se alternam com a camada amorfa (B). A matriz dos grânulos adquire aspecto concêntrico através do chamado “anel de crescimento” ou “growth ring” (C). 4
- Figura 3** Secção longitudinal de grão de milho hidratado por três dias. 6
- Figura 4** Morfologia do maracujá. Fonte: Reolon, 2008. 8
- Figura 5** Desenho esquemático de extrusora mono rosca. Fonte: SEBIO, 1996 11
- Figura 6** Produção de biodiesel através da reação de transesterificação de óleos vegetais. Fonte: Mota et al., 2009. 14
- Figura 7** Fluxograma de obtenção da farinha de casca de maracujá (*Passiflora edulis, sp.*) 18
- Figura 8** Extrusora Cleextral Evolum HT25 (A), matriz laminar (30 x 1 mm) (B) e foto parcial da configuração das roscas (C), utilizados no processamento dos vinte tratamentos de bioplásticos. 20
- Figura 9** Material sendo extrudado pela matriz laminar da Extrusora Cleextral Evolum HT25. 21
- Figura 10** Termoprensa utilizada na obtenção dos filmes (A), pellet com aproximadamente cinco gramas (B) e filme de amidos e maracujá após a termoprensagem (C). 22
- Figura 11** Fluxograma de obtenção dos filmes de amidos e FCA por extrusão termoplástica e termoprensagem. 23
- Figura 12** Copos gravimétricos de dimensões conhecidas (I) e desenho esquemático de auxílio para o cálculo da permeabilidade ao vapor de água (II). 27
- Figura 13** Filme devidamente cortado e posicionado para ser colocado na câmara de vácuo do microscópio eletrônico de varredura 30
- Figura 14** Imagens dos pellets extrudados de amidos de milho e mandioca e farinha de casca e albedo de maracujá (% FCA / % amidos / % glicerol / velocidade do parafuso - rpm). 32
- Figura 15** Imagens dos pellets prensados de amidos de milho e mandioca e farinha de casca e albedo de maracujá (% FCA / % amidos / % glicerol / velocidade do parafuso - rpm). 33
- Figura 16** Microfotografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da farinha de casca e albedo de maracujá. Aumentos de 50, 100, 200, 200, 30 e 500x são representadas respectivamente pelas letras: A, B, C, D, E 35

	e F.	
Figura 17	Comportamento mecânico da Força na ruptura (\square) e Deformação na ruptura (O) dos filmes de amidos e FCA em função do teor (%) de FCA.	40
Figura 18	Comportamento mecânico da Deformação na tração (O), Módulo de elasticidade (\square) e Tensão na tração (Δ) dos filmes de amidos e FCA em função do teor (%) de FCA.	45
Figura 19	Curva de tensão – deformação dos tratamentos axiais do delineamento proposto referentes ao teor de farinha de casca de maracujá (T9: 0/67/33/100 rpm e T10: 14/53/33/100 rpm), teor de glicerol (T11: 7/63/30/100 rpm e T12: 7/57/36/100 rpm), velocidade do parafuso (T13: 7/60/33/66 rpm e T14: 7/60/33/134 rpm) e T8 (11/54/34/120 rpm) dos filmes extrudados.	46
Figura 20	Desenho esquemático de medidas de ângulo de contato em dois exemplos de tipos de material diferentes: com característica hidrofóbica (A) e hidrofílica (B). Fonte: Bastos, 2010. Fotografias da incidência da gota d'água no momento zero segundo dos tratamentos 19 (C) e 1 (D) do delineamento, que correspondem ao maior e menor valor encontrados respectivamente.	49
Figura 21	Performance dos tratamentos axiais referentes ao teor de farinha de casca de maracujá (9: 0% e 10: 20%), teor de glicerol (11: 60% e 12: 80%) e velocidade do parafuso (13: 66 rpm e 14: 120 rpm) no Ângulo de contato ($^{\circ}$) dos filmes extrudados.	52
Figura 22	Efeito das variáveis quantitativas Teor (%) de farinha de casca de maracujá, Teor (%) de glicerol e Velocidade do parafuso (rpm), na Transmitância de luz (%) dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca de maracujá.	58
Figura 23	Efeito das variáveis quantitativas Teor (%) de farinha de casca de maracujá, Teor (%) de glicerol e Velocidade do parafuso (rpm), na Escala a^* da cor dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca e albedo de maracujá.	63
Figura 24	Efeito das variáveis quantitativas Teor (%) de farinha de casca de maracujá e Teor (%) de glicerol na Escala b^* da cor dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca e albedo de maracujá.	64
Figura 25	Efeito das variáveis quantitativas Teor (%) de farinha de casca de maracujá e Teor (%) de glicerol no Cromo C^* da cor dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca e albedo de maracujá.	65
Figura 26	Efeito das variáveis quantitativas Teor (%) de farinha de casca de maracujá e Teor (%) de glicerol e Velocidade do parafuso (rpm) no Ângulo h-tom da cor dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca e albedo de maracujá.	66
Figura 27	Microfotografias da seção transversal dos filmes termoprensados dos tratamentos 9 (0/67/33/100 rpm) e 10 (14/53/33/100 rpm) dos filmes elaborados com farinha de casca de maracujá e amidos de milho e mandioca plastificados com glicerol em aumento de 300x.	68

- Figura 28** Microfotografias da seção transversal dos filmes termoprensados dos tratamentos 11 (7/63/30/100 rpm) e 12 (7/57/36/100 rpm) dos filmes elaborados com farinha de casca de maracujá e amidos de milho e mandioca plastificados com glicerol em aumento de 400x e 300x respectivamente. 69
- Figura 29** Microfotografias da seção transversal dos filmes termoprensados dos tratamentos 13 (7/60/33/66 rpm) e 14 (7/60/363/134 rpm) dos filmes elaborados com farinha de casca de maracujá e amidos de milho e mandioca plastificados com glicerol em aumento de 500x e 300x respectivamente. 69
- Figura 30** Microfotografias da seção transversal dos filmes termoprensados dos tratamentos 2 (3/66/31/120 rpm) e 8 (11/54/35/120 rpm) dos filmes elaborados com farinha de casca de maracujá e amidos de milho e mandioca plastificados com glicerol em aumento de 500x e 300x respectivamente. 70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos Gerais	2
1.2 Objetivos Específicos	2
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Amido	3
2.1.1 Gelatinização	4
2.1.2 Retrogradação	5
2.2 Milho	5
2.3 Mandioca	6
2.4 Maracujá	7
2.5 Extrusão termoplástica	9
2.5.1 Conceito, vantagens e aplicação.	9
2.5.2 O processo: descrição	10
2.6 Bioplásticos	12
2.6.1 Glicerol	13
2.6.2 Propriedades mecânicas	15
2.6.3 Propriedades de barreira	16
2.6.4 Propriedades sensoriais	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 Material	17
3.1.1 Obtenção das matérias-primas e insumos	17
3.1.1.1 Amido de milho	17
3.1.1.2 Fécula de mandioca	17
3.1.1.3 Farinha de casca e albedo de maracujá	17
3.1.1.4 Insumos	18
3.1.2 Equipamentos	18
3.2. Métodos	19
3.2.1 Caracterização da matéria – prima	19
3.2.2 Classificação granulométrica	20
3.2.3 Processo de extrusão termoplástica	20

3.2.3.1	Condições do processo	20
3.2.3.2	Extrusão termoplástica	20
3.2.4	Processo de obtenção dos filmes	22
3.2.5	Delineamento experimental	23
3.2.6	Análise estatística	26
3.3.	Metodologia analítica dos filmes obtidos por extrusão	27
3.3.1	Determinação da espessura	27
3.3.2	Testes mecânicos	27
3.3.3	Permeabilidade ao vapor d' água	27
3.3.4	Medida de ângulo de contato	28
3.3.5	Solubilidade em água	28
3.3.6	Medida da transmitância de luz e cor	28
3.3.7	Microscopia eletrônica de varredura	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	Avaliação geral	31
4.2	Caracterização da farinha de casca e albedo de maracujá	33
4.2.1	Composição centesimal	33
4.2.2	Classificação granulométrica	34
4.2.3	Microestrutura da farinha de casca e albedo de maracujá	35
4.3	Propriedades mecânicas dos filmes extrudados	36
4.3.1	Testes de perfuração	36
4.3.1.1	Espessura	39
4.3.1.2	Força na ruptura em modo de perfuração	40
4.3.1.3	Deformação na ruptura	41
4.3.2	Testes de tração	42
4.4	Propriedades de barreira	47
4.4.1	Permeabilidade ao vapor d' água	47
4.5	Ângulo de Contato	49
4.6	Solubilidade em água	53
4.7	Propriedades ópticas	55
4.7.1	Transmitância de luz	55
4.7.2	Cor	59
4.7.2.1	Escala L*	62

4.7.2.2 Escala a*	62
4.7.2.3 Escala b*	64
4.7.2.4 Escala C*	64
4.7.2.5 H – Tom (Ângulo Hue °)	65
4.8 Microestrutura dos filmes extrudados	68
5 CONCLUSÕES	71
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
ANEXOS	82

I INTRODUÇÃO

As indústrias de sucos e processamento de frutas têm tido forte expansão nas últimas décadas devido a diversos fatores, dentre os mais importantes destacam-se: o aumento do poder de compra da população (menor taxa de desemprego da história, implantação de programas sociais com ajuda financeira, maior distribuição de renda) e a busca pela praticidade que os produtos industrializados oferecem pois sendo “prontos para consumo” dispensam pré preparo e há economia de tempo. Porém, com o desenvolvimento de parques industriais há incremento na geração de resíduos, que se não tiverem destino certo se transformam em lixo. Apesar de ser material altamente degradável, é um custo a mais para a indústria que necessita contratar empresas de gerenciamento de resíduos para descartá-lo.

O processamento do maracujá (*Passiflora edulis*) é um dos exemplos para o problema acima. O Brasil é o maior produtor e consumidor da fruta, que é em sua maioria comercializada em forma de suco industrializado. Apesar de ser comercializada em todo o país sua produção é concentrada no Nordeste e Sudeste, nesse caso pela proximidade também é onde se concentram as principais empresas processadoras da fruta. A produção de resíduos corresponde de 30 a 40% do volume de fruta. E com isso há geração de intensa quantidade desse. Uma forma de aproveitamento é destiná-los a fazendas de criação de animais de corte para serem misturados a ração. Ainda assim, por existirem em número escasso nessas regiões, e já contarem com os resíduos de muitas outras frutas e hortaliças processadas, resta grande volume.

Nesse contexto, foram implantados diversos projetos e programas de aproveitamento de resíduos industriais. As cascas das frutas e hortaliças, pela maioria das vezes são consideradas ainda mais nutritivas para o consumo humano que a própria. Em função disso, já ocorre em muitos lugares a elaboração de farinhas com esses resíduos, que são vendidos ao próprio consumidor com o apelo de possuírem alto teor de fibras e melhorarem a qualidade de vida.

O maracujá, entretanto, não é o tipo ideal para ter suas cascas aproveitadas por talvez possuírem compostos tóxicos que o processo de secagem não foi capaz de eliminar. Eliminar tais compostos (tratamento térmico) acarretaria em maior custo para as empresas, o que não se consolida como boa estratégia. Ao ser empregado em formulações de alimentos ou outros produtos que tenham prévio tratamento térmico esse perigo é afastado e o produto deverá estar seguro até para o consumo humano.

Outra preocupação ambiental é o surgimento cada vez mais intenso de resinas sintéticas derivadas do petróleo em produtos e embalagens, inclusive de alimentos, que vêm substituindo o uso de vidros e papéis, por terem maior resistência a impacto e menor custo. Os plásticos de petróleo são amplamente utilizados porém ainda são tratados como material descartável que após serem utilizados transformam-se em lixo. As resinas são muito resistentes ao calor e permitem inúmeros tratamentos térmicos antes de se tornarem inutilizáveis. Esse deve ser o principal fator para que a reciclagem seja estimulada, principalmente em materiais que passam pela cadeia de consumo de forma abrupta e muito rapidamente, como as embalagens de alimentos, por exemplo. A legislação brasileira não permite que resinas reprocessadas sejam empregadas para embalar gêneros alimentícios, o que não impede que possam ser levados a instalações de processamento de outros tipos. Entretanto nem sempre o polímero utilizado para fins de embalagem, pode ser reprocessado e utilizado para confecção de plásticos com outra finalidade.

A alternativa mais viável, em que se conseguem características muito semelhantes, são os polímeros biodegradáveis, ou com taxa de degradação elevada. Infelizmente são alternativas de alto custo, por serem complicados de processar, estarem presos a patentes

caras ou serem escassas no mercado. Com isso, muitos estudos vêm sendo conduzidos com o amido, por ser polímero natural, de fonte renovável, baixo custo e facilmente misturado a outros compostos para formar filmes e coberturas para alimentos. As principais vantagens são sua alta disponibilidade, facilidade de obtenção e uso no processo de extrusão termoplástica (mesmo equipamento dos plásticos de petróleo).

O amido de cereais e tubérculos sozinho, forma filmes frágeis que impossibilitam sua entrada no mercado competitivo das resinas sintéticas. A mistura desse com argilas, fibras e outros materiais pode ser a solução para corrigir as falhas dos bioplásticos de amido. O emprego da extrusão termoplástica favorece: a produção em escala industrial, a interação desse com o agente de reforço e reduz o custo do processo. Tendo em vista que os resíduos da indústria de processamento de maracujá podem ser aproveitados, por conterem alto teor de fibras, como agentes de reforço em filmes de amido pelo processo de extrusão termoplástica, o presente estudo foi realizado com os seguintes objetivos:

1.1 Objetivo geral

Desenvolver bioplásticos por extrusão, contendo amidos de milho e mandioca e farinha de resíduo de maracujá como matéria prima, objetivando sua aplicação como bioplástico no universo de embalagens e coberturas para alimentos.

1.2 Objetivos específicos:

- Elaborar a farinha de casca e albedo de maracujá.
- Caracterizar a farinha de casca e albedo de maracujá por suas propriedades químicas e físicas.
- Avaliar a introdução da farinha de casca e albedo de maracujá como agente de reforço de bioplásticos extrudados de amidos.
- Estabelecer os parâmetros de extrusão na elaboração de bioplásticos produzidos a partir de amidos e farinha de casca e albedo de maracujá.
- Determinar e avaliar as propriedades químicas, físicas e de qualidade dos bioplásticos de amidos e farinha de casca e albedo de maracujá.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Amido

O amido é o polissacarídeo presente em vegetais sob forma de grânulos insolúveis em água a temperatura ambiente, e é responsável por sua reserva de energia. Por estar presente em quase todos os vegetais, seu tamanho e morfologia variam de acordo com tipo e espécie. Os grânulos do amido de Taro (*Colocasia esculenta*, L.), um tipo de inhame comum na Ásia, por exemplo, apresentam comprimento de 1-3 μm , enquanto os da batata inglesa (*Solanum tuberosum*, L.) podem possuir mais de 100 μm . Quanto à morfologia, muitos se apresentam em forma de esfera, esferoides (oblatos ou prolatos) e/ ou com formas extremamente alongadas e também formadas por sulcos (Figura 1). Acredita-se que exista uma tendência a não simetria e a montagem de grânulo mais filamentososo, observada para vegetais com teores de amilose mais elevados, os grânulos tipo-A dos seguintes cereais são exemplos: trigo (*Triticum spp.*), centeio (*Secale cereale*) e cevada (*Hordeum vulgare*), são exemplos de esferas achatadas com sulcos equatoriais. Essa tendência reforça a importância da amilopectina na organização da montagem do grânulo (LINDEBOOM et al., 2004; HAGHAYEGH & SCHOENLECHNER, 2011). Dentre as espécies vegetais que podem ser consideradas fontes de amido estão especialmente os cereais e tubérculos (DERNARDIN e SILVA, 2009).

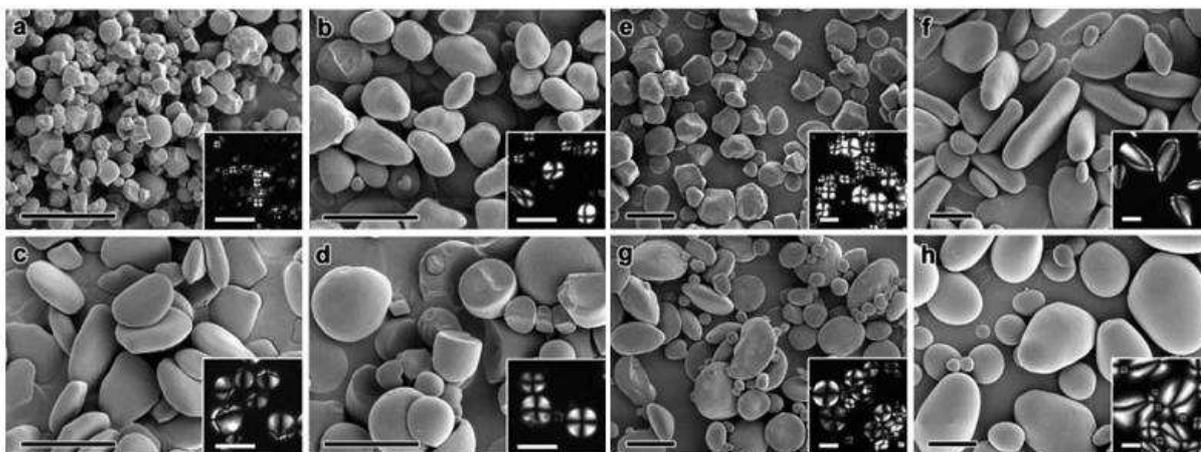


Figura 1. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica com luz polarizada (inserções) de grânulos de amidos nativos de diferentes fontes botânicas: (a) taro, (b) castanha, (c) gengibre, (d) mandioca, (e) milho, (f) banana verde, (g) trigo e (h) batata. Escalas de todas as fotos: 20 μm . Fonte: Perez & Bertoft, 2010.

Os grânulos são compostos por dois homopolissacarídeos menores: amilose e amilopectina. A amilose possui cadeia linear com unidades de D-glicose unidas por ligações α -(1 \rightarrow 4), com grau de polimerização de 200 a 3000 (dependente da fonte botânica) e corresponde a 20 a 30% do amido em plantas. A amilopectina é constituída de cadeia linear com unidades de D-glicose unidas através de ligações α -(1 \rightarrow 4) e ramificações em α -(1 \rightarrow 6). Os pontos de ramificação estão dispostos de modo que grupos de cadeias de 12-20 unidades de glicose ocorram em intervalos regulares de 9 nm ao longo do eixo da molécula. Cadeias de 45 unidades correspondem a dois grupos e cadeias de 33 unidades formam três grupos.

A montagem do grânulo pode ocorrer no cloroplasto durante a fotossíntese (temporariamente), e de forma definitiva nos amiloplastos. A biossíntese é iniciada no hilo e o grânulo cresce por aposição. Dentre alguns exemplos de estruturas de armazenamento definitivo pode-se listar: o endosperma dos cereais, os parênquimas dos tubérculos e o cotilédones das leguminosas. Na maioria dos amidos nativos pode-se observar sob luz polarizada a cruz de malta. Essa birrefringência indica a orientação radial do eixo principal, porém esta permanece inalterada nas secções polares e equatoriais, indicando que a região cristalina tem a capacidade de possuir múltiplas orientações.

A distribuição polimodal do comprimento das cadeias e seu arranjo influenciam a formação das moléculas de amilopectina, e assim geram a matriz semicristalina. A região cristalina (ou lamela cristalina) é composta pelas cadeias ramificadas da amilopectina, que dispostas em camadas adjacentes, ocorrem como feixes de dupla hélice. Essa é disposta alternadamente à região amorfa nos pontos de ramificação com uma distância repetida de 9 nm (Figura 2). Essa alternância de lamelas leva a um modelo concêntrico e semicristalino, com uma periodicidade de centenas de nanômetros (AYLING et al., 2012; EL-SHARKAWY, 2004; JONG-SEONG et al., 2010).

A organização do grânulo é densamente complexa e depende quase absolutamente da origem botânica. Mesmo após muitas décadas de pesquisa sobre a matriz semicristalina e sua conformação, ainda restam muitas dúvidas a respeito da contribuição da amilose e amilopectina na cristalinidade, sua distribuição e organização.

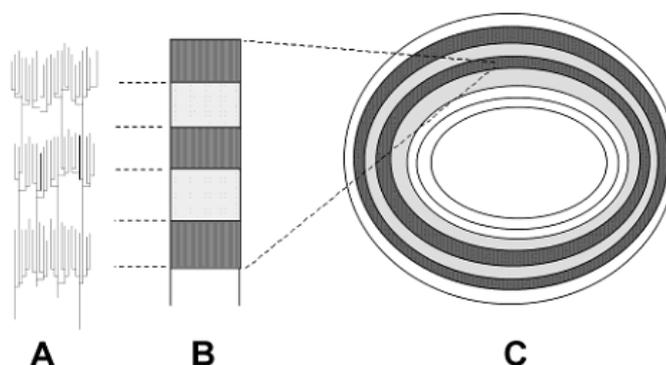


Figura 2. Formação da matriz semicristalina de um grânulo de amido. Cadeias pequenas de amilopectina são dispostas em grupos (A), essas se organizam de forma regular e se alternam com a camada amorfa (B). A matriz dos grânulos adquire aspecto concêntrico através do chamado “anel de crescimento” ou “growth ring” (C). Fonte: Smith, 2001.

2.1.1 Gelatinização

O amido, quando aquecido em excesso de água, sofre o fenômeno da gelatinização. As mudanças nas propriedades funcionais de inchamento, viscosidade de pasta, perda da birrefringência e da ordem cristalina, além de solubilizar-se em água (à temperatura ambiente), são consideradas as principais alterações. Ela ocorre primariamente no hilo, irradiando rapidamente para as áreas periféricas. A fragilidade da camada amorfa facilita o início desse fenômeno, ao contrário da camada cristalina onde as ligações de hidrogênio não estão enfraquecidas. Quando mais fracas, facilitam a hidratação dos grupos hidroxila nas unidades de glicose, levando ao inchamento do grânulo (viscosidade máxima) seguido por seu rompimento “breakdown”. Quando os grânulos se rompem a viscosidade é abruptamente reduzida conhecida como viscosidade de quebra.

A temperatura que determina a gelatinização varia de acordo com a origem botânica, cuja diferença pode ser atribuída aos diferentes graus de cristalização de cada espécie (tornando o amido mais suscetível ou não ao fenômeno), já que como mencionado, as ligações da lamela cristalina são mais fortes e difíceis de romper que as da camada amorfa. Esse papel fundamental na temperatura de gelatinização, também pode ser distribuído a amilose, pois a presença desta eleva a região amorfa e causa redução na temperatura e consequentemente na energia requerida para o início da gelatinização.

Complexos entre a amilose e alguns lipídios podem restringir o poder de inchamento e solubilização de alguns grânulos. E o alto poder de inchamento é devido provavelmente à presença de grupos fosfato na fração de amilopectina. A repulsão entre grupos fosfato de cadeias adjacentes aumentam a hidratação por enfraquecer a capacidade de ligação na fração cristalina (GALLIARD & BOWLER, 1987).

2.1.2 Retrogradação

Esse fenômeno compreende a “estabilização” da solução amido-água com o armazenamento (em temperatura de refrigeração principalmente). As moléculas de amilose formam associações dupla-hélice com 40- 33 unidades de glicose, enquanto a cristalização da amilopectina ocorre por associação das ramificações mais curtas, porém quando ocorre em cadeias longas pode elevar a tendência. A sinérese é observada nesse processo e compreende na exsudação do líquido que antes formava o gel. A recristalização é mais fraca que do amido nativo, pois é menos ordenada. O teor mais elevado de amilose é relacionado à maior tendência para a retrogradação (PARKER & RING, 2001).

Diferenças estruturais entre amilose e amilopectina concebem diferenças nas propriedades. A amilose tem maior tendência a retrogradação, produzindo gel duro e filmes mais fortes. A amilopectina, quando dispersa em água é mais estável, gerando gel mais delicado e filmes fracos. O emaranhado entre amilose e amilopectina, junto à presença de fosfolipídios e lipídios também conduzem a efeitos significantes em suas propriedades físicas (BALL et al., 1996; PARKER & RING, 2001; TESTER & DEBON, 2000).

O processo de extração de amido tanto em raízes e tubérculos quanto em cereais se baseia no rompimento da estrutura para liberação do amido. Em cereais ocorre a moagem enquanto que nas tuberosas, a ralação. Por esse ser insolúvel em água fria, a utilização da agitação mecânica se torna necessária para separação das fibras ou bagaço e, após diversas filtrações, o amido é decantado, seco e embalado (CEREDA, 2006).

2.2 Milho

O milho é um cereal da família *Gramineae*, cujo nome científico é *Zea mays*. O grão de milho é classificado botanicamente como uma cariopse. Apresenta basicamente três partes: o pericarpo, endosperma e o embrião. O pericarpo, a camada fina e resistente que constitui a parede externa da semente, é rica em fibra. O endosperma, a parte mais volumosa do grão, é envolvido pelo pericarpo e constituído basicamente de amido (Figura 3) (*a seta em vermelho representa a região de interesse onde o amido é armazenado). A porção mais externa do endosperma e em contato com o pericarpo denomina-se camada de aleurona, rica em proteínas e enzimas que desempenham papel importante no processo de germinação. O embrião encontra-se ao lado do endosperma, parcialmente envolvido por ele. A composição dos produtos derivados do milho, portanto, depende de quais partes do grão estes produtos incluem (CRUZ et al., 2000; OLIVEIRA, 2006).

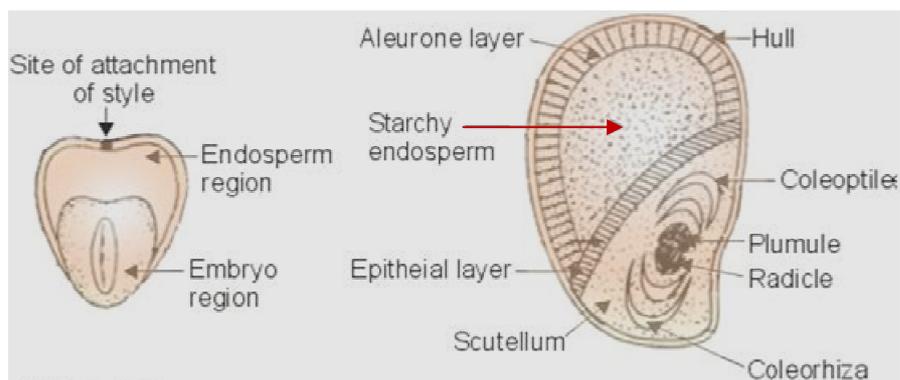


Figura 3. Secção longitudinal de grão de milho hidratado por três dias.

É um cereal que pertence aos hábitos alimentares de populações de todo o mundo, sendo seu consumo altamente difundido no Brasil e em toda a América (principalmente E.U.A., México e América Central). É considerado fonte de energia por seu alto conteúdo amiláceo, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição centesimal* de milho verde cru.

Milho verde, cru	
Proteínas	18,1
Lipídeos	1,6
Carboidratos,	78,4
dentre os quais:	
- Fibra alimentar	10,7
R.M.F.	1,9

*Base seca: umidade 63,5%;

R.M.F.: Resíduo mineral fixo;

Fonte: TACO (2006).

O Brasil é o terceiro produtor mundial e aqui é o cereal mais produzido. Em 2010, o país produziu 149,5 milhões de toneladas de cereais, leguminosas e oleaginosas. Desses, 37,5% (o que corresponde a 56,1 milhões de toneladas) foram nas duas safras anuais de milho. Sua produção ainda abastece a indústria de rações animais e *pet food*. Para consumo humano, a produção de derivados como fubás, milharinas, farinhas, amido, além de milho para pipoca e em espiga são as formas mais consumidas. Na indústria, pode ser utilizado modificado (reação cruzada, acetilação, substituição) como coadjuvante tecnológico em diversos produtos como sopas, sorvetes, bolos, hidratantes e emulsões corporais entre outros (IBGE, 2010; SERBIO, 2003).

2.3 Mandioca

A Mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é um tubérculo (raiz comestível) da família *Euphorbiaceae*, e considerada uma raiz de reserva, diferente da cenoura e batata-doce, por exemplo, que são órgãos de sobrevivência. É proveniente da América especialmente da região Amazônica, sendo o Brasil considerado seu país de origem. Pode ser cultivada em todos os

climas tropicais e subtropicais, porém, atualmente, sua produção é quase totalmente concentrada nas áreas tropicais. Seus produtos são: fécula, farinha, polvilho azedo, chips e pellets para alimentação animal além da mandioca processada. O amido ou fécula de mandioca é constituído, estruturalmente, na proporção descrita dos seguintes homopolissacarídeos: a amilose (17%) e a amilopectina (83%) (VILPOUX, 2008).

A mandioca representou 16% da produção nacional de raízes, cereais e tubérculos de 2010, sendo que o Brasil é o 2º maior produtor mundial com 24,4 milhões de toneladas, perdendo apenas para a Nigéria, que teve em sua safra anual 37,5 milhões. Estima-se que em 2011 tenha-se produzido cerca de três milhões de toneladas a mais do tubérculo que em 2010, reforçando a tendência de crescimento da área de plantio da mandioca (IBGE, 2011; FAOSTAT, 2011).

O produto de maior potencial é a fécula (amido), mais conhecida aqui no Brasil como polvilho doce, que representa no país 30% do mercado de amido, atrás apenas do milho (amido de milho), mas na frente do trigo (3º) e batata (4º). Segundo a CEPEA/ABAM (2010) que é a Associação Brasileira de Produtores de Amido de Mandioca, a produção brasileira aumentou ligeiramente nos últimos dez anos, período de 1999 a 2009. Houve um aumento de 16% na produção de amido nos últimos cinco anos (período de 2005 a 2009), que pode ser encarado como uma tendência de crescimento, tanto na produção de mandioca quanto na fabricação de amido, contribuindo para o aumento dos mercados interno e de exportação de amido do país.

Tabela 2. Composição centesimal* de mandioca crua.

Mandioca, crua	
Proteínas	2,9
Lipídeos	0,8
Carboidratos,	94,8
dentre os quais:	
- Fibra alimentar	5,0
R.M.F.	1,5

*Base seca: umidade 61,5%;
R.M.F.: Resíduo mineral fixo;
Fonte: TACO (2006).

2.4 Maracujá

O Maracujá amarelo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa* Degener) é largamente produzido no Brasil, colocando este como o maior produtor mundial anual do fruto. Dentre outras espécies cultivadas aqui, pode-se citar a *Passiflora edulis* Sims e *Passiflora alata* Dryand, denominadas, respectivamente, de maracujá roxo e doce. O nome maracujá é indígena, das tribos Tupi e Guarani, e deriva de *murukuia*, que significa alimento em forma de cuia. Taxonomicamente, o fruto possui formato arredondado, ovalado ou ovóide, com comprimento de 5,4 cm a 10,4 cm, diâmetro de 4,9 cm a 7,8 cm e peso variando de 52,5 g a 153,4 g. O fruto

de maracujá amarelo apresenta casca com espessura variando de 0,5 cm a 4,0 cm e contém 200 a 300 sementes (MELETTI et al., 1992 apud MATSUURA, 2005).

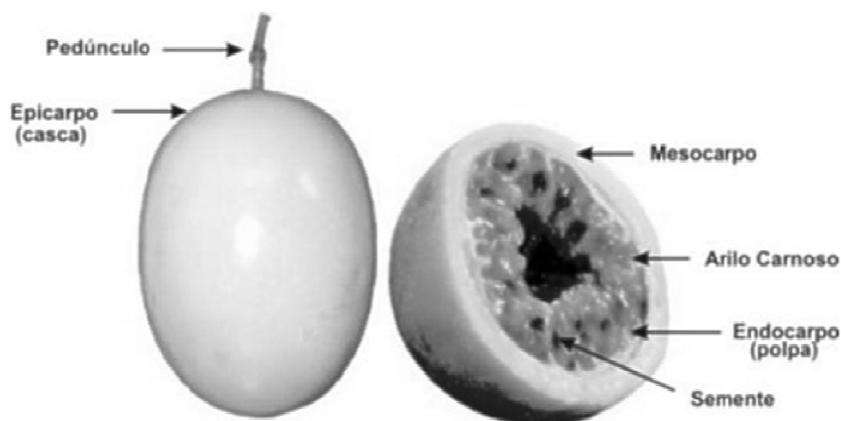


Figura 4. Morfologia do maracujá. Fonte: Reolon, 2008.

São reconhecidas 60 espécies comestíveis e cultivos comerciais. No país, as principais são *Passiflora alata* (maracujá doce) e *Passiflora edulis* (maracujá amarelo ou azedo), responsáveis por 95% da área plantada. Em 2009, segundo o IBGE (2010), a produção nacional ultrapassou as 718 mil toneladas, representando um aumento de 33% em relação ao ano de 2005. O nordeste é a maior região produtora e detém 73%, seguida do Sudeste que produz mais de 15% do total do país.

Um terço (1/3) do fruto corresponde ao suco, o restante é considerado resíduo e é composto por: casca, albedo e sementes. A principal utilização do maracujá no Brasil é na forma *in natura* pelo mercado varejista e industrialmente na fabricação de sucos e outros produtos como: geleias, néctar e licor. O suco é altamente caracterizado por seu caráter ácido, é aromático e agradável sendo um dos sucos mais produzidos no Brasil, juntamente com os de laranja, caju e uva. A composição centesimal do albedo de maracujá amarelo azedo está na Tabela 3 (MATSUURA et al., 1999).

Tabela 3. Composição centesimal do albedo de maracujá amarelo.

Albedo de maracujá*	
Proteínas	6,8
Lipídeos	1,3
Carboidratos	84,2
dentre os quais,	67,5
Fibras:	
-Insolúveis	35,8
-Solúveis	31,7
R.M.F.	7,7

*Em base seca.

Fonte: Matsuura, 2005.

O albedo (mesocarpo) corresponde de 12% a 32% da massa do maracujá amarelo maduro, contendo, em base seca, cerca de 20% de pectina. Apesar da porcentagem de fibras insolúveis ser ligeiramente maior que a fração solúvel, sabe-se que o processo de extrusão contribui para solubilização de fibras (LEORO, 2007).

As pectinas são polissacarídeos estruturais presentes em todas as espécies vegetais altas. São compostos de ácido galacturônico ligados a cadeias de ramnose, arabinose e galactose por meio de ligações covalentes. Tem propriedades funcionais diversas, porém a principal elucidada é de formação de gel sob condições específicas (hidrólise, ácida, aquecimento).

Os glicosídeos cianogênicos (GC) são produtos resultantes do metabolismo dos vegetais. A toxicidade destes compostos se deve ao fato de como o nome já sugere, favorecerem a produção de ácido cianídrico (HCN) por meio de aminoácidos e enzimas específicas presentes nesses vegetais. Acredita-se que as funções primordiais desses compostos sejam de defesa contra patógenos e insetos. Há o relato também desses GCs serem estoque de nitrogênio nas plantas (VETTER, 2000; SELMAR et al., 1990).

Matsuura (2005) objetivou a eliminação dos compostos cianogênicos presentes no albedo de maracujá amarelo através de diferentes tipos de processamento. Após 4 experimentos com diferentes variáveis (tempo de cozimento, temperatura, tempo de imersão e uso de sais) concluiu que o cozimento do albedo sob pressão reduziu de forma rápida o teor de compostos cianogênicos, com teores residuais superiores a 10 ppm. Entretanto, o cozimento em água em ebulição, em pressão atmosférica, por tempo prolongado (120 minutos) reduziu os teores de compostos cianogênicos do albedo a níveis inferiores a 10 ppm. Porém o processo mais eficaz para a eliminação dos CG encontrado foi a imersão do albedo branqueado em salmoura seguida de cozimento em água em ebulição, em pressão atmosférica.

Leoro (2007) utilizou o processo de extrusão para produzir cereal matinal a base de farinha de arroz e farinha de casca de maracujá e avaliou a eliminação dos GC pelo processo. Ao utilizar maiores teores de umidade é possível que ocorra uma maior hidrólise da molécula dos glicosídeos cianogênicos, facilitando a liberação do HCN no momento da evaporação na saída do extrusor. Por outro lado, quando utilizadas baixas umidades, possivelmente existe um rompimento da molécula de glicosídeo cianogênico devido ao alto cisalhamento e altas pressões dentro do extrusor, liberando, de igual forma, o HCN das amostras extrusadas. Apenas o tratamento com 30% de farinha de casca de maracujá apresentou toxicidade.

2.5 Extrusão Termoplástica

2.5.1 Conceito, vantagens e aplicações

O processo, extremamente versátil, baseia-se basicamente no princípio de converter um material sólido em fluido, a partir da aplicação de calor e cisalhamento. Atualmente, os extrusores podem ser encontrados numa variedade de tamanhos e tipos, mas geralmente são equipamentos que consistem de um cilindro metálico fixo através do qual o material é transportado. O cilindro contém um ou dois parafusos que deslocam o material do final do alimentador até a matriz que determina o formato do produto. Calor é usualmente aplicado ao cilindro, mas o calor devido à fricção pode ser suficiente para cozinhar o material. A temperatura é usualmente aumentada ao longo do cilindro, a relação de compressão do parafuso e posição de elementos na regulagem dos parafusos são variáveis adicionais que afetam cisalhamento e pressão dentro do extrusor. A velocidade de rotação do parafuso também afeta o grau de cisalhamento desenvolvido e a duração do tempo de residência dentro do extrusor (EL-DASH, 1981).

O extrusor mono-rosca é um equipamento menos complexo e conseqüentemente de menor custo. Sua atuação é limitada as matérias primas de umidade entre 10 e 30%, além de apenas processar insumos com reduzido teor de lipídeos. O extrusor de parafuso duplo apresenta algumas vantagens sobre o mono-rosca, são altamente versáteis, pois operam com umidade mais elevada (até 90%), com maior teor de lipídeos, velocidade variada do parafuso e o seu mecanismo de transporte é independente das forças de atrito incluindo controle preciso das características do produto e o processamento de materiais secos (EL-DASH, 1981).

A extrusora pode ser configurada principalmente por três parâmetros: a temperatura, a velocidade do parafuso e a matriz de saída do produto. Estes atuam intimamente no grau de modificação da matéria prima a ser extrudada acarretando profundas alterações nas matérias primas, simultaneamente são diversos processos, tais como: mistura, cisalhamento, cozimento e modelamento (EL-DASH, 1981).

A gelatinização do amido é uma das principais alterações em produtos alimentícios, pois esse processo tem como principais, os produtos à base de cereais que contêm alto teor de amido. Diversos estudos vêm sendo conduzidos com objetivo de viabilizar tal processo para melhorar a qualidade nutricional e, além disso, muitas vezes, utilizar resíduos industriais (farelos e sementes, por exemplo) em produtos de panificação, massas alimentícias entre outros também à base de cereais.

Leoro (2007), ao desenvolver cereais matinais extrudados à base de arroz e farelo de maracujá (12%), concluiu que essa proporção de farelo, além de melhorar o valor nutritivo do produto (teor de fibras 11%) manteve as características sensoriais e tecnológicas aceitáveis para essa formulação. Nabeshima (2007) produziu massas alimentícias instantâneas (onde o amido é parcialmente gelatinizado) a partir de farinha de arroz acetilada, objetivando um produto de alta qualidade a ser utilizado por portadores de doença celíaca. Carvalho e col. (2010) elaboraram pellets extrudados de pupunha e mandioca (15 a 30%) de elevada qualidade físico-química e tecnológica com o objetivo de agregar valor ao fruto da pupunheira.

Outras alterações são: a desnaturação e re-orientação das proteínas, a inativação enzimática, a destruição de substâncias tóxicas, tais como os inibidores das proteases (fator antinutricional), compostos cianogênicos e a redução da contagem microbiana. Por esses fatores, o processo de extrusão em alimentos pode ser entendido como um processo HTST (high-temperature short-time).

2.5.2 O processo: descrição

A extrusora é composta de cinco partes principais: um mecanismo de alimentação, que pode ser vertical ou horizontal; uma rosca ou um parafuso sem fim, que transporta a matéria-prima; um cilindro ou canhão, que controla a temperatura; a matriz, que modela o produto na forma desejada, e um mecanismo de corte, essencial para a formação do produto extrudado (EL-DASH, 1981).

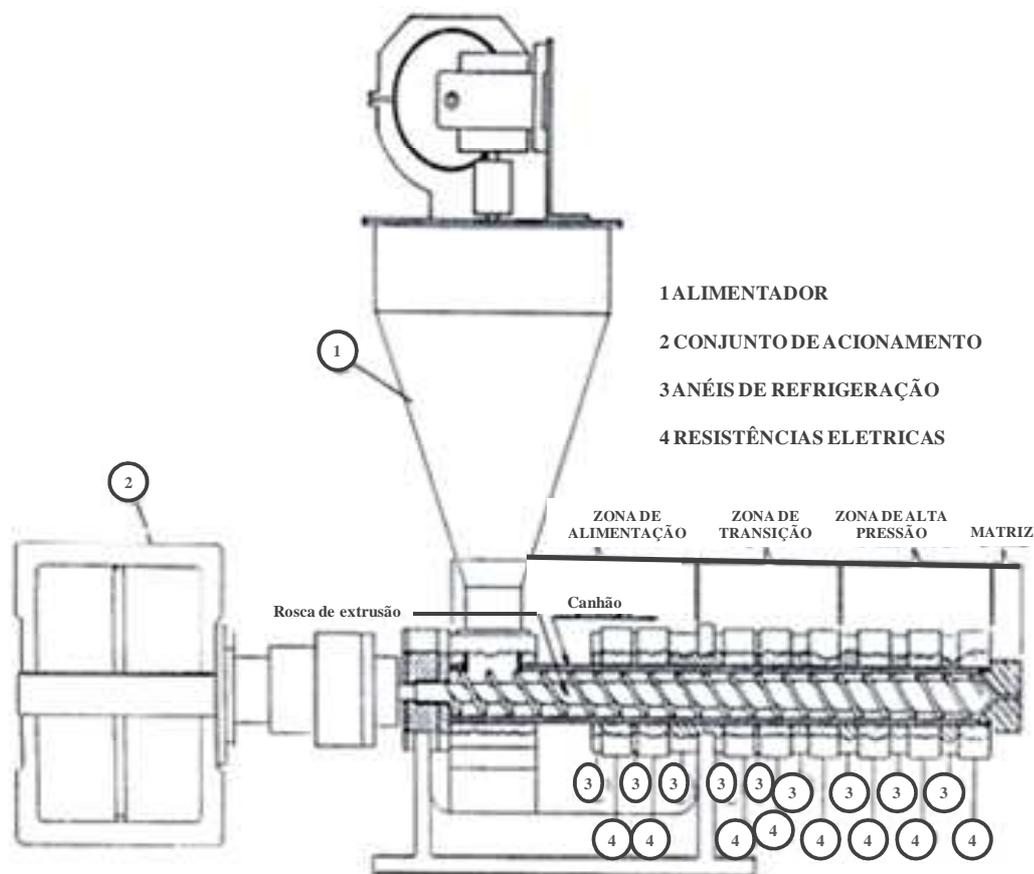


Figura 5. Desenho esquemático de extrusora mono rosca. Fonte: Sebio, 1996.

A rosca, ou parafuso gira em um canhão cilíndrico ranhurado. Um detalhe importante nesse aparelho é que a relação entre o comprimento e o diâmetro da rosca, número de passos e o espaçamento entre eles e o canhão podem ser ajustados para alterar o comportamento da extrusora. Como mencionado anteriormente, a velocidade de rotação do parafuso é um dos principais fatores a serem considerados pois afetam: a quantidade de calor friccional gerado, as taxas de transferência de calor e a força de cisalhamento aplicada na matéria prima (FELLOWS, 2006).

Em extrusoras mono-rosca os maiores ajustes são no espaço entre o parafuso e o canhão, já que, quanto menor o espaço, maior a força de cisalhamento e conseqüentemente mais rigoroso é o processo. Os aparelhos de rosca dupla têm seus parafusos girando em concavidade “8” no interior do canhão. É evidente que possuem maior flexibilidade de operação o que contribui para produzirem uma elevada gama de insumos, gerando maiores possibilidades, quando comparadas às mono-rosca. Entre os diversos ajustes destacam-se: direção da rotação, desenho, diâmetro e grau de entrelaçamento gerado pelo ângulo de inclinação dos parafusos (EL-DASH, 1982).

O processamento pode ser dividido em três etapas: pré-extrusão, Extrusão e Pós extrusão. Os equipamentos para a primeira e a última etapas variam dependendo do tipo de material a ser produzido enquanto que a extrusão propriamente dita é basicamente a mesma, variando apenas as condições de processamento (EL-DASH, 1982).

Em tais condições o equipamento se comporta tal como um trocador de calor devido às trocas térmicas envolvendo as paredes do cilindro, a rosca e o material. Representa também, a função de reator químico de processamento de biopolímeros ou de alimentos em condições de altas temperaturas (até 250°C), altas pressões (até 25,0 MPa), num tempo de

residência curto (1 a 2 min). Nessas condições, há durante o processo, abertura das estruturas terciárias e quaternárias das matérias primas resultando na quebra e rearranjo das pontes de hidrogênio e dissulfetos, permitindo a plastificação e a formação de texturas desejáveis (ASCHERI et al., 2006; BERRIOS et al., 2013).

2.6 Bioplásticos

Os bioplásticos biodegradáveis são assim considerados quando o material de sua confecção pode ser utilizado por microorganismos e suas respectivas enzimas como fonte nutricional para fornecer energia em condições normais de pressão, umidade e temperatura. Polímeros com melhores condições para biodegradação são os hidrolisáveis a CO₂ e H₂O, ou a CH₄ (LIMA, 2004; BARDI; ROSA, 2007).

As indústrias de alimentos tem empregado de forma ascendente filmes e revestimentos comestíveis e/ ou biodegradáveis, seguindo a tendência do aumento do número de pesquisas nessa área. Esses atendem de forma prática a problemas de armazenamento e comercialização de muitos alimentos industrializados ou minimamente processados. Porém, quando comparados a embalagens de derivados de petróleo, os bioplásticos têm qualidade muito inferior, principalmente em relação às propriedades de barreira e mecânicas. Conseguir melhorar essas propriedades é um desafio que depende da composição do filme, seu processo de formação e o método de aplicação para o produto (RODRÍGUEZ et al., 2006).

A introdução de biopolímeros como possíveis substitutos de embalagens de alimentos tem obtido elevado grau de avanço em pesquisas recentes com a introdução da nanotecnologia, e, mais especificamente, com os nanocompostos biológicos. Estes estão sendo empregados para “corrigir” problemas comuns ao material biodegradável, o que possibilita a substituição do degradável sintético (DARDER et al., 2007).

O amido vem sendo empregado nessa área pela alta disponibilidade (cereais e tubérculos), pois é abundante na natureza e pelo baixo custo de obtenção. As indústrias de papel, têxteis, petróleo, alimentos, cosméticos e farmacêutica são algumas das áreas onde o amido é utilizado atualmente. Porém, filmes confeccionados somente com este material são quebradiços e pouco flexíveis. A introdução de matérias – primas aditivas ao amido podem ser uma solução a essas limitações. Se forem atóxicos aos seres humanos, são altamente recomendáveis para embalagem de alimentos, área que atualmente está em forte desenvolvimento devido a vantagens ambientais e econômicas iminentes (SILVA, 2004; GONTARD, 1992; MALI, 2010).

Pectinas são carboidratos complexos, amorfos e isentos de pigmentos presentes na maioria das frutas e em algumas hortaliças. São um polissacarídeo de agrupamento heterogêneo com estrutura linear de ácido galacturônico e ésteres metílicos inseridos ao longo de sua cadeia. São classificadas como co-produtos da indústria de processamento de vegetais, possuem alta permeabilidade ao vapor d’água e pouca resistência à tração. Têm sido consideradas a partir da última década como potenciais agentes biodegradáveis a serem empregados na indústria de biopolímeros (MANGIACAPRA et al., 2006).

O método de *casting* é muito empregado na produção de filmes (ARVANITOYANNIS et al., 1996; BERTUZZI et al., 2007; CUQ et al., 1998; ROY et al., 1999), porém sabe-se que é um ótimo método para escala laboratorial mas não para obtenção em escala industrial. A utilização de extrusão para produção de filmes a partir de amido, glicerol e pectina pode ser observada no estudo de Fishman e col (2000) que concluíram: o perfil de temperatura da extrusão e a água adicionada podem controlar a severidade do processo, ou seja, o grau de gelatinização do amido presente no material dos filmes. As análises termodinâmicas revelaram que o perfil de temperatura e a umidade da matéria prima tiveram pouca ou nenhuma influência nas propriedades mecânicas de filmes com pectina,

amido e glicerol, concluindo também que os filmes extrudados possuíam as mesmas características dos processados por *casting*.

Fishman e col. (2004) avaliaram a viabilidade da introdução do albedo de laranja na produção de filmes extrudados com pectina e amido em diferentes concentrações. Depois de realizadas análises para verificar as propriedades mecânicas e ópticas, eles observaram que, quando o albedo (em diferentes concentrações) foi adicionado aos filmes elaborados apenas com pectina e glicerol, as propriedades mecânicas, por exemplo, foram reduzidas, gerando filme de baixa qualidade. Porém, a substituição de 2/3 de amido por albedo nos filmes com amido, pectina e glicerol não diminuiu essas propriedades mantendo as mesmas características do filme elaborado com apenas pectina, amido e glicerol. Concluíram que a adição de albedo em substituição à pectina pode ser realizada como forma mais viável de aproveitamento desse tipo resíduo.

Posteriormente, em 2006, os mesmos autores (Fishman; Coffin; Onwulata e Willett) elaboraram filmes (com máximo de 4mm) de amido de milho nativo e com alto teor de amilose, PVA (álcool polivinílico), e glicerol por extrusão termoplástica (pellet e extrusão de sopro). Observaram que a introdução de PVA no sistema teve êxito e este se misturou perfeitamente a matriz filmogênica do amido e pectina na presença de glicerol (30%). Também concluíram que os filmes com maiores teores de PVA apresentaram também elevado módulo de elasticidade.

É chamado de amido termoplástico o que foi tratado a partir da extrusão termoplástica, ou seja, exposto a temperaturas elevadas e cisalhamento, tendo provocado a liberação das moléculas de amido de dentro dos grânulos e sua reação com a água (gelatinização) ou outros plastificantes, como o glicerol, p. ex. Rodriguez-Gonzalez e col. (2006) avaliaram algumas propriedades de amido termoplástico com glicerol. Observaram que quanto maior a porcentagem de glicerol menor a Tg e a viscosidade aparente. Concluíram também que, após um certo limite de adição de glicerol (que no presente trabalho foi de 29-33%), houve uma inversão de fases, ou seja, ao invés de apresentar uma rede forte e elástica, o amido ficou com estrutura fraca e amorfa.

Diversos tipos de amido termoplástico (com nanoargilas) foram desenvolvidos com estrutura intercalada e esfoliada por Dean e col. (2007) que empregaram amido de milho com alto teor de amilose e água como plastificante. Elaboraram amidos com baixo (13%), médio (18%) e alto (20%) teor de água além de diferentes concentrações de nanoargilas. O teor de água não alterou significativamente o módulo de Young, quando o teor de argila era alto. Nos tratamentos com baixo teor de argila (0 a 2%), quanto menor o teor de água, maior foi o grau de esfoliação e conseqüentemente maior módulo de Young.

O amido de batata também já foi empregado para a produção de amido termoplástico a partir da técnica de sopro (THUNWALL et al., 2008), onde foram avaliados amidos nativos, oxidados e hidroxipropilados. O principal objetivo foi viabilizar a produção em laboratório dessa técnica utilizando o amido de batata, glicerol e umidade constantes. O melhor filme foi composto de: 75% de amido nativo, 16% de glicerol e 9% de água. As outras formulações apresentaram-se grudentas. A formulação com amido hidroxipropilado foi processada com menor temperatura, o que resultou num material mais homogêneo demonstrando maior facilidade para a técnica de sopro e menor hidrofobicidade que o não processado (THUNWALL et al., 2006).

2.6.1 Glicerol

Os plastificantes são polímeros com baixo peso molecular, ou seja, alto teor de “volume livre” o que aumenta muito a mobilidade molecular e o explica porque este contribui para a redução da Tg (temperatura de transição vítrea), permitindo que o comportamento do

amido seja particularmente similar ao de polímeros sintéticos. É importante ressaltar que estes devem se homogeneizar com o material a nível molecular gerando fluidez ao biopolímero e serem capazes de homogeneizar dois materiais diferentes. A introdução no sistema de extrusão pode contribuir para melhorar a extrudabilidade de certo material e não apenas suas características pós-extrusão. A redução da Tg contribui para reduzir a intensidade do processo (calor e cisalhamento) na qual o material deve passar se tornando vantajoso para os filmes de amido já que materiais orgânicos são muito sensíveis a esses fatores, o que facilita a viabilidade do processo, pois não será necessário, portanto, que o processo seja rigoroso, de alto grau de cisalhamento para se alcançar a Tg. A possibilidade de reduzir o torque do sistema também contribui para redução dos custos de produção. Outra propriedade que o plastificante deve ter é uma maior temperatura de ebulição, para que este não evapore durante a extrusão (GRAAF et al., 2003).

O glicerol é um álcool com três hidroxilas, incolor, viscoso, higroscópico e de sabor adocicado. Um importante intermediário no metabolismo dos organismos vivos, sendo encontrado naturalmente na forma combinada (com ácidos graxos) como glicerídeos em animais, gorduras vegetais e óleos. O glicerol pode ser facilmente recuperado como um subproduto quando estes óleos são saponificados no processo de fabricação industrial de sabão, ou separado diretamente (SILVA et al., 2011; VALDEZ et al., 2012).

Em 2004, o Governo Federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que prevê que este biocombustível seja adicionado ao diesel fóssil. Em 2008, o diesel comercializado em todo território nacional passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel (B). Foi previsto o aumento para 5% (B5) a partir de 2013, porém em 2010 o Governo Federal adiantou essa meta e ainda garantiu que até 2015, essa porcentagem vai alcançar os 20% nas principais metrópoles. Isto coloca definitivamente nosso país na vanguarda do uso do biocombustível. Porém, também fortalece a necessidade de se encontrar utilizações comerciais para seus coprodutos (FREITAS et al., 2009; MOTA et al., 2009).

O óleo vegetal empregado na manufatura do biodiesel é um triglicerídeo (triester derivado da glicerina). A reação se dá em presença de catalisador básico (usualmente o KOH) e metanol ou etanol. Essa molécula sofre a transesterificação, que dá origem a três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos, que constituem o biodiesel em sua essência, e liberando uma molécula de glicerol ou glicerina. Esse álcool é atualmente um excedente da produção de biodiesel. Para cada tonelada de biodiesel são gerados 100 kg de glicerol (Figura 6) (LEONEL et al., 2012; BRITO JUNIOR et al., 2012).

Este é atualmente um dos ingredientes mais utilizados no setor industrial. Por ser não-tóxico, não-irritante, sem cheiro e sabor, é empregado na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos. Na indústria de alimentos é aditivo de melhora tecnológica. Também amacia e aumenta a flexibilidade das fibras têxteis. O glicerol pode ainda ser empregado como lubrificante de máquinas processadoras de alimentos, na fabricação de tintas e resinas, fabricação de dinamite entre outros (SCHLEMMER et al., 2010; BEATRIZ et al., 2011).

A indústria brasileira absorve cerca de 30 mil toneladas desse álcool ao ano. Com a introdução do B5 estima-se que a produção de glicerol tenha chegado a 230 mil toneladas ao ano. O que reforça a necessidade de aplicação em larga escala e agregação de valor a produção (FREITAS et al., 2009).

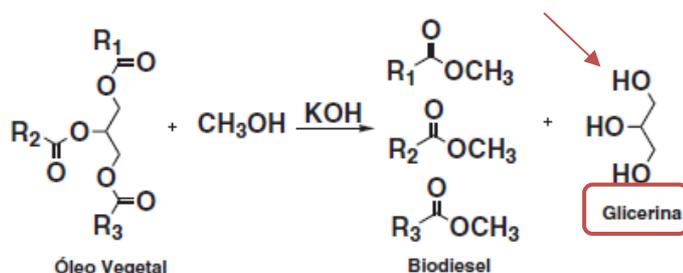


Figura 6. Produção de biodiesel através da reação de transesterificação de óleos vegetais.
Fonte: Mota et al., 2009.

A importância do uso do glicerol em bioplásticos pode ser relatada por Tang e col (2008a), que desenvolveram bioplásticos a partir de amido de milho e nanoargila montmorillonita, empregando o glicerol. Num segundo estudo (TANG et al., 2008b) utilizou ureia e formamida como alternativas ao uso do glicerol. Já que se sabe que a presença de grupos amida em ambos é mais vantajosa para a formação das ligações de hidrogênio com o amido durante o processo termoplástico (extrusão), comparado com as hidroxilas presentes no glicerol. A formamida (15%) foi considerada como uma boa alternativa. Porém a deformação na ruptura foi reduzida quando comparada ao glicerol, demonstrando que talvez este ainda seja o melhor plastificante para filmes de amido.

A utilização de plastificantes alternativos pode ser observada no estudo de Pushpadass e col. (2008) que empregaram ácido esteárico, sucrose e uréia (proporção de 1:3 de glicerol) em filmes extrudados de amido de milho em temperatura de até 120 °C. O ácido esteárico e ureia “protegeram” o amido, que para apresentar propriedade termoplástica teve que sofrer tratamento mais rigoroso (até 130 °C), porém a ureia libera gases tóxicos durante a extrusão e um limite de 5% (p/p) no filme foi recomendado. Assim como em outros estudos, o aumento do teor de plastificantes, apesar de melhorar as propriedades mecânicas, aumentou também a permeabilidade ao vapor d’água.

2.6.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas podem ser denominadas o conjunto de análises que determinam a resposta do biopolímero às influências mecânicas externas. As principais avaliações são de tensão e deformação. Mediante também a espessura dos filmes calcula-se o módulo de Young. Essa resposta é um dos principais meios de tomada de decisão sobre os parâmetros utilizados para o desenvolvimento de um biopolímero. Busca-se o maior valor possível em conjunto com outras propriedades que sejam consideradas importantes para determinada aplicação. Para tal, utiliza-se o conjunto de técnicas da ASTM (American Society for Testing and Materials) D882-00 de 2001.

A principal influência nas propriedades mecânicas de biopolímeros está na temperatura de transição vítrea (Tg). Esta é caracterizada por uma forma de transição de fase de segunda ordem, que ocorre em material amorfo. Antes de a Tg ser alcançada, os movimentos moleculares tem pouca amplitude e são não cooperativos, gerando um material quebradiço, sólido e rígido. Após a transição (acima da Tg), o movimento das moléculas é translacional e cooperativo, ou seja, o material é mole e borrachudo. A mobilidade molecular sofre aumento exponencial adquirindo característica viscoelástica (GONTARD, 1991).

A aplicação de fibras vegetais tem sido densamente relacionada à melhora dessas propriedades na literatura da última década. Existem materiais considerados crus ou “raw materials” que são injetados no biopolímero e as fibras, que recebem tratamentos ácidos, básicos e mecânicos para facilitar o “blend” com a matriz do amilácea.

Alvaréz e col. (2006) avaliaram o efeito da inserção de fibras de sisal em filmes de amido por injeção (5, 10 e 15%). Os testes de tensão foram realizados com os filmes cortados de forma longitudinal (L) e transversa (T) ao sisal. Os valores do módulo de Young e força na tração foram de forma geral e em todas as concentrações, mais elevados com a introdução da fibra, porém os filmes com orientação longitudinal apresentaram maiores valores de força na tração.

Wu e col. (2008) desenvolveram filmes de amido de batata e agar (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 100%) por *casting*. Como esperado, quanto maior o teor de Agar, maior a força na tração (MPa). A deformação na tração (%) se manteve estável (30-50%), com 5% de Agar, esse parâmetro alcançou 60%. Eles também avaliaram a influencia da estocagem a 75% UR já que além de serem elaborados com materiais hidrofílicos, a performance em ambiente de elevada umidade também é relevante. Concluíram que quando armazenados em maior umidade (75%) os filmes apresentam redução de força mecânica e elasticidade.

2.6.3 Propriedades de barreira

A barreira ao vapor d'água e aos gases é essencial para a aplicação de biopolímeros em alimentos. Atualmente, as embalagens fabricadas a partir de derivados de petróleo abrangem essas barreiras. Portanto, para desenvolver um bioplástico competitivo, essas propriedades devem ser levadas em conta. Na literatura pode-se confirmar o conceito de que a introdução de fibras insolúveis reduz a permeabilidade e, as solúveis sozinhas podem não desenvolver efeito desejado, contribuindo para o aumento da permeabilidade.

Ao avaliar as propriedades de barreira de filmes elaborados a partir de pectina de maçã (P), pectina de maçã com nanoargilas (PN1) e pectina de maçã com nanoargilas processadas (PN2), Mangiacapra e col. (2006) encontraram alta permeabilidade ao vapor d'água nas amostras P e PN2. Na amostra com a nanoargila não modificada com a pectina (PN1) o teor de permeabilidade foi reduzido em 100% quando comparada a PN2 e cerca de 130% com o filme elaborado apenas com pectina. A permeabilidade ao oxigênio também teve o mesmo comportamento. Os autores atribuíram à melhora dessas propriedades ao fato de que as camadas de argila possam ter sido introduzidas em sítios específicos, onde as moléculas de O₂ estavam imobilizadas, aumentando a capacidade plástica da pectina, ou seja, foram desenvolvidos filmes com ótimas propriedades de barreira.

Ao estudar o efeito da adição de fibras de celulose em filmes de amido de milho, Müller e col. (2008) desenvolveram filmes por *casting* com 0, 10, 30 e 50% de celulose em substituição ao amido e com diferentes faixas de atividade água (Aw). Os filmes com valores inferiores de Aw, tiveram suas permeabilidades reduzidas com a introdução das fibras em qualquer concentração. Com a Aw mais elevada, a permeabilidade foi reduzida com o aumento da concentração de celulose.

2.6.4 Propriedades sensoriais

O aspecto sensorial dos filmes engloba principalmente: sabor, odor e cor. É preferível que sejam inodoros, incolores e insípidos. Porém, em alguns alimentos, revestimentos com cor, sabor e aroma podem ser empregados. Um revestimento opaco pode ser benéfico para um tipo de alimento, mas também prejudicar a vida de prateleira de outro. No caso de coberturas, as características sensoriais dependem da aplicação. Em certos casos, pode ser interessante agregar sabores, aromas, vitaminas, nutrientes e coloração particulares à formulação das mesmas. Este procedimento pode ser usado para melhorar as características sensoriais sem destruir a integridade do produto alimentício (KESTER & FENNEMA, 1986; GUILBERT & BIQUET, 1989).

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado nos laboratórios de Moagem, Reologia e na planta de Extrusão, da Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) Agroindústria de Alimentos localizada em Guaratiba no Município do Rio de Janeiro/ RJ.

3.1 Material

3.1.1 Obtenção das matérias-primas e insumos

3.1.1.1 Amido de milho

O amido de milho (*Zea Mays*, L.) utilizado no experimento foi da marca Yoki[®] (Paranavai, Paraná, Brasil), obtido no comércio da cidade do Rio de Janeiro, em embalagens de 2 kg.

3.1.1.2 Polvilho de mandioca

O amido de mandioca ou polvilho doce (*Manihot esculenta*, L.) foi obtida no comércio da cidade do Rio de Janeiro, em embalagens de 5 kg, da marca Yoki[®] (Paranavai, Paraná, Brasil).

3.1.1.3 Farinha de casca e albedo de maracujá

O maracujá (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) colhido entre janeiro e fevereiro de 2011, foi comprado da empresa Benassi (Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil).

A farinha da casca e albedo de maracujá (FCA) foi produzida seguindo o fluxograma ilustrado de acordo com a figura 7. Os maracujás foram selecionados e lavados em água corrente com agitação mecânica. Na etapa de sanitização, solução clorada de 100 ppm (0,01%) foi utilizada por 10-15 min. O despulpamento manual, seguido de branqueamento químico com solução de metabissulfito de sódio 0,5% (10 minutos), foi realizado e em seguida o material levado à estufa com circulação de ar a 60° C pelo período de 12 a 24 h. A moagem do material seco foi realizada em moinho de facas e martelos marca Treu M-738-311 (Tuttlingen, Alemanha).

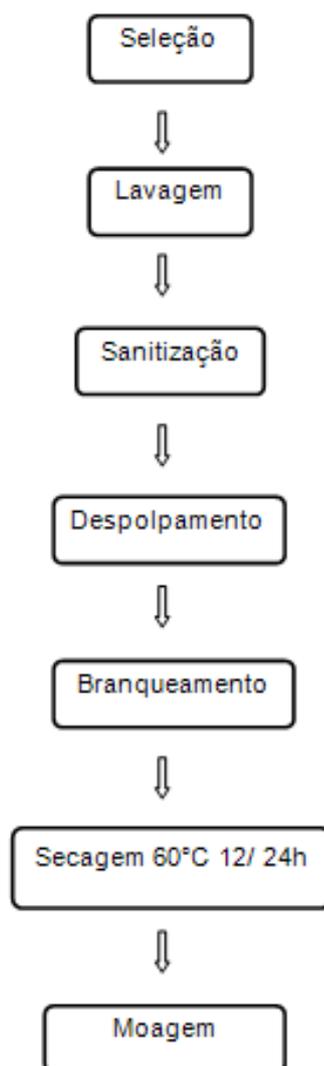


Figura 7. Fluxograma de obtenção da farinha de casca e albedo de maracujá (*Passiflora edulis, sp.*).

3.1.1.4 Insumos

Para a formulação das misturas foram utilizadas água destilada e glicerina bidestilada da marca Vetec (Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil).

3.1.2 Equipamentos

Para a realização das análises físicas, químicas e funcionais além das vidrarias, equipamentos e utensílios comuns a um laboratório foram empregados os seguintes equipamentos:

- Agitador horizontal mecânico, da marca Eberback 625, tipo Shaker Bath;
- Agitador de peneiras para análise granulométrica, marca Granutest, modelo RO-TAP RX-29-10, equipado com um conjunto de peneiras arredondadas e vibratórias, com malhas de 850µm a 75µm;
- Balança analítica, marca Mettler Toledo, modelo AG 204;
- Balança eletrônica, marca Mettler Toledo, modelo SB 12001;

- Banho-maria, marca Eberbach, Shaker Bath, cat n. 6250;
- Espectrofotômetro de emissão de plasma ICP Spectroflama flame;
- Estufa com circulação de ar, marca Fabbe-Primar;
- Extrusor Clextral Evolum dupla rosca, marca Clextral, modelo HT25, equipado com resistências elétricas nas 10 zonas ao longo do cilindro, sistema de alimentação e velocidade de rosca controlada em rpm (Firminy, França);
- Homogeneizador Chopin MR10L (Tripette & Renaud, França).
- Moinho de discos, marca Laboratory Mill 3600;
- Moinho de discos, marca Perten, modelo 3600, Hz 60, W 750, RPM 1680;
- Moinho granulador de facas e martelos, marca Treu, 7,5cv., modelo M-738-311, com peneira de 1mm;
- Prensa termo hidráulica marca GJR Com. Ltda, São Carlos, Brasil;
- Texturômetro TA-XT2, Stable Micro Systems Ltd., Surrey, Inglaterra.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização da matéria-prima

O teor de umidade foi determinado a partir do método gravimétrico segundo 934.01, da AOAC (2005). Neste avalia-se a perda de peso da amostra em estufa a 105°C até peso constante, o que caracteriza que toda a umidade da amostra já foi volatilizada.

O extrato etéreo foi determinado utilizando-se um extrator de soxhlet segundo a metodologia da AOAC (2005), método 945.38. Este consistiu em filtração contínua (mínimo de 6 h) da amostra em éter de petróleo sobre chapa aquecida. Em seguida este é evaporado e o balão levado à estufa a 105°C. O líquido resultante nesse é considerado a fração lipídica total da amostra.

A metodologia de referência para análise do teor de proteínas é o método de Kjeldahl, que engloba o nitrogênio total (NT) presente em alimentos, segundo a metodologia da AACC (1995), método 46-13, utilizando mistura de catalisador Na₂SO₄, CuSO₄ e Se, e como titulante H₂SO₄ 0,1N. Nesse método, o nitrogênio liberado da proteína após a etapa de digestão e até outros compostos nitrogenados são convertidos em “nitrogênio-amoniaco”. A partir da quantificação do nitrogênio, esta é relacionada ao fator de conversão (que diverge para cada origem alimentícia) e o teor de proteínas é então encontrado (TOUFEILI, 2007; BRASIL, 2006).

O resíduo mineral fixo (cinzas) foi determinado segundo a metodologia da AOAC (2005), método 923.03, que consiste na incineração do material em mufla a 550°C até obtenção de cinzas claras.

O teor de fibra bruta foi determinado através do material resultante de digestão ácida e alcalina. Como resiste a digestão, esse resíduo é considerado o teor de fibra bruta total da amostra segundo metodologia descrita por Silva e Queiroz (2006).

Para a determinação dos carboidratos totais (ou fração nifext, livre de nitrogênio), foi calculada a diferença entre a fração total (100%) e a soma das porcentagens de umidade, resíduo mineral fixo, proteínas, lipídeos totais e fibra bruta conforme exemplificado na equação 5 (AOAC, 2005):

$$\text{Carboidratos totais} = 100\% - (\%U + \%R.M.F. + \%PTN + \%E.E. + \%F.B.) \text{ (Eq. 5)}$$

O valor energético foi calculado segundo os fatores de conversão de ATWATER (4 Kcal.g⁻¹ para proteínas e carboidratos, e 9 kcal.g⁻¹ para lipídios) e expresso em kcal.100g⁻¹ (USDA, 2006).

3.2.2 Classificação granulométrica

O tamanho das partículas foi investigado através de classificação granulométrica utilizando agitador de peneiras marca RO-TAP, modelo RX – 29 – 10 (São Paulo, Brasil).

Um conjunto de sete peneiras arredondadas e vibratórias, com aberturas de malhas de: 50, 33, 100, 120, 150, 180 e 200 mesh equivalentes a: 300, 212, 149, 125, 106, 90 e 75 µm e o fundo. Em seguida as peneiras foram pesadas e a tara destas subtraídas do valor. O resultado foi equivalente a retenção em cada abertura. Essa metodologia segue o descrito por Germani, Benassi e Carvalho (1997).

3.2.3 Processo de extrusão termoplástica

3.2.3.1 Condições do processo

Para a elaboração dos pellets foi utilizada extrusora marca Clextral, modelo HT125 (Figura 8), equipada com dupla rosca (Figura 3), com os seguintes parâmetros constantes (todos os tratamentos):

- Vazão de alimentação: 5 kg/h;
- Temperatura das dez zonas de aquecimento: 20, 30, 40, 50, 60, 90, 100, 100, 80 e 80 °C, respectivamente desde a zona de alimentação até a saída da matriz;
- Vazão da bomba injetora de líquidos conectada ao canhão: 2,5 L/h;
- Matriz laminar: 30 x 1 mm (Figura 5).

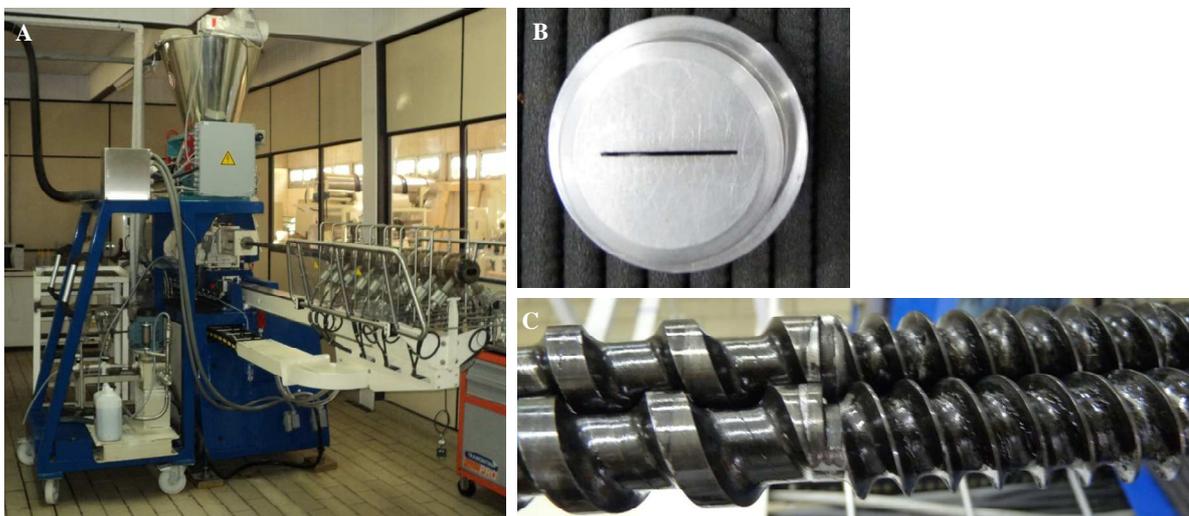


Figura 8. Extrusora Clextral Evolum HT25 (A), matriz laminar: 30 x 1 mm (B) e foto parcial da configuração das roscas (C), utilizados no processamento dos vinte tratamentos de bioplásticos.

3.2.3.2 Extrusão termoplástica

Matéria seca - O material a ser extrudado foi pesado em balança analítica totalizando 2000 gramas para cada tratamento. Nessa mistura havia amido de milho e mandioca seguindo

a proporção de 55/45 respectivamente para todos os tratamentos (resultados preliminares indicaram que esta proporção bioplástico com melhor resistência mecânica), além da FCA nas quantidades especificadas no delineamento. Cada mistura (amido de milho, mandioca e FCA) foi homogeneizada em homogeneizador Chopin MR10L (Tripette & Renaud, França) por dez minutos, e em seguida armazenadas em sacos plásticos até seu uso.

Líquidos - Para cada tratamento foram utilizados 1000 ml de solução plastificante introduzida na bomba injetora. O plastificante foi anteriormente preparado de acordo com a proporção de glicerol/água da Tabela 4.

Tabela 4. Teor (%) de glicerol aproximado correspondente entre a quantidade adicionada à solução plastificante e a presente nos filmes.

Teor (%) de glicerol na solução plastificante	Filmes (%)
60	30
64	31
33	33
76	34
80	36

O processo de extrusão dos tratamentos foi iniciado após as temperaturas das dez zonas de aquecimento, velocidade do parafuso, e vazão da bomba injetora de líquidos terem sido alcançados. As misturas foram colocadas no alimentador na vazão correta, e após a estabilização dos parâmetros constantes, variáveis e a observação do material que já saía da matriz (Figura 9) o material foi coletado. Essa estabilização foi conseguida após aproximadamente 500 g de material terem passado pela alimentação em todos os tratamentos. A presença de bolhas em algumas amostras extrudadas foi classificada como inerente ao material.



Figura 9. Material sendo extrudado pela matriz laminar da Extrusora Clextal Evolum HT25.

A extrusão dos 20 tratamentos foi conduzida em cinco sessões com quatro amostras extrudadas em cada, dessas quatro, duas eram pontos centrais do delineamento. No início da extrusão e entre os tratamentos foi utilizado amido de milho para remover o resíduo de outros tratamentos do canhão. Após a extrusão as amostras foram devidamente identificadas, acondicionadas em sacos de polietileno e armazenadas em câmara frigorífica de congelamento a temperatura de -8 a -20 °C.

3.2.4 Processo de obtenção dos filmes

As amostras foram retiradas do congelamento e cortadas em fitas de aproximadamente cinco gramas. Essas fitas foram dispostas entre duas folhas de Teflon[®] e colocadas na prensa hidráulica (Figura 10) marca GJR Com. Ltda (São Carlos, Brasil) em temperatura estabelecida de 90 °C por 30 s sob pressão de 5 t para todos os tratamentos. Após a obtenção dos filmes, estes foram condicionados em câmara BOD (biochemical oxygen demand) ajustada para 53% de umidade, até serem utilizados nas análises posteriores. O fluxograma de obtenção dos filmes extrudados e termoprensados segue na Figura 11.

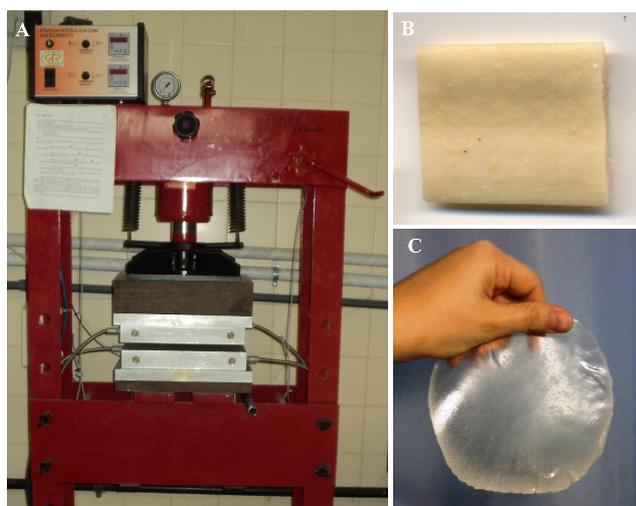


Figura 10. Termoprensa utilizada na obtenção dos filmes (A), pellet com aproximadamente cinco gramas (B) e filme de amidos e maracujá após a termoprensagem (C).

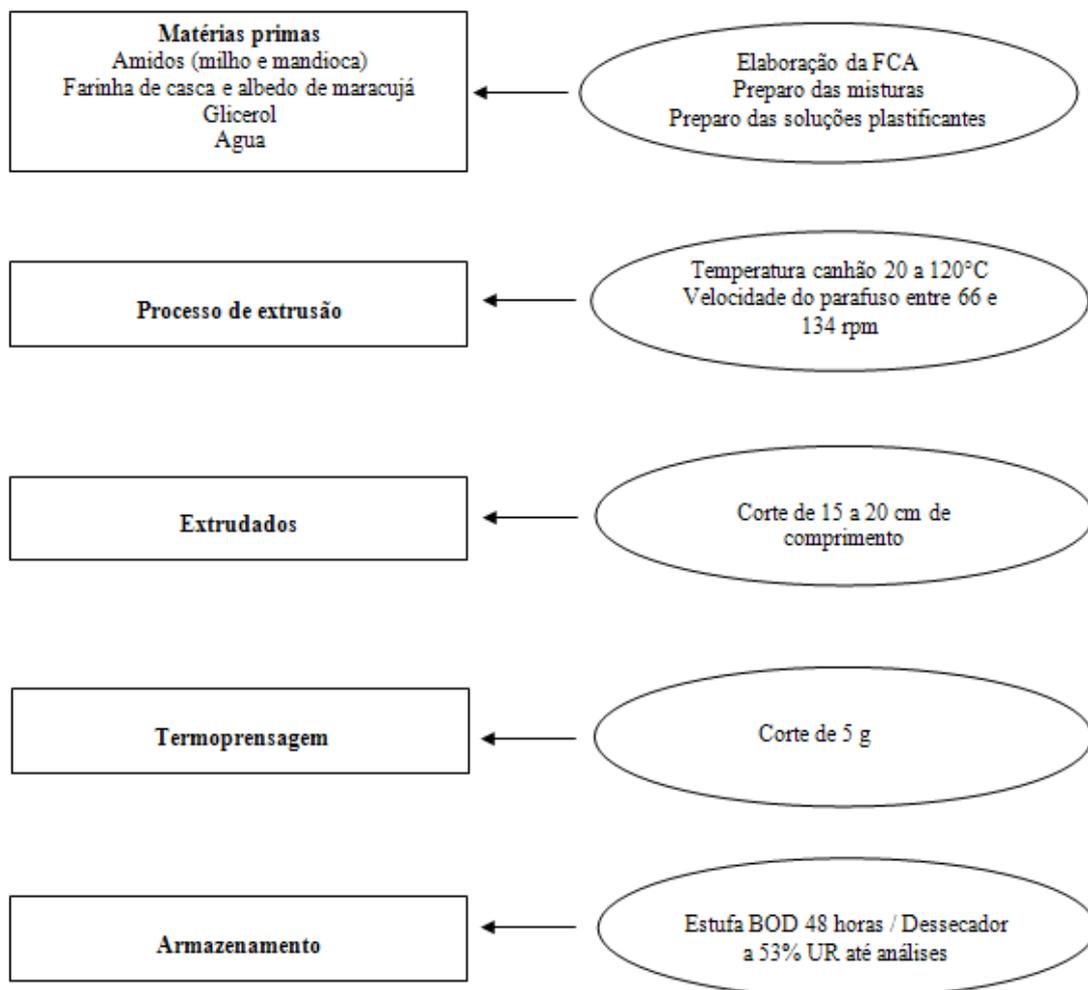


Figura 11. Fluxograma de obtenção dos filmes de amidos e FCA por extrusão termoplástica e termoprensagem.

3.2.5 Delineamento experimental

Foram consideradas as variáveis: Teor (%) farinha da casca e albedo de maracujá; Teor (%) de glicerol e Velocidade do parafuso (rpm).

Para avaliar o efeito combinado dessas variáveis foi proposto um experimento delineado estatisticamente utilizando metodologia de superfície de resposta do tipo central composto rotacional de 2ª ordem (BOX, HUNTER e HUNTER, 1978). A introdução desses delineamentos na aplicação dos polinômios de 2º grau ajustados visa reduzir o número de tratamentos. Esse modelo (superfície de resposta permite a representação gráfica dos resultados a partir da análise estatística. Os parâmetros do processo estabelecidos como variáveis independentes foram estudados em três níveis codificados em (-1, 0, +1) calculados de acordo com a Equação 1:

$$xi = \left(\frac{Xi - Z}{\Delta xi} \right) \text{ (Equação 1)}$$

Onde:

xi = valor codificado da variável Xi;

X_i = valor real da variável;
 Z = valor real da variável no ponto central;
 Δx_i = valor do intervalo de variação do x_i .

Esse delineamento também apresenta dois níveis de variáveis axiais, que são codificados como $-\alpha$ e $+\alpha$. O valor de α é a função ($F = 2^k$) do número de variáveis independentes ($K = 3$), no caso deste experimento, sendo definido conforme a Equação 2 abaixo:

$$\alpha = (F)^{1/4} = (2^k)^{1/4} = (2^3)^{1/4} = 1,682 \text{ (Equação 2)}$$

A escolha do número de ensaios em um experimento central composto baseado em um experimento fatorial completo é $n = 2^k + 2k + m$, onde:

- 2^k = número de pontos fatoriais
- $2k$ = número de pontos axiais (de estrela)
- m = número de replicações do ponto central

A abrangência dos intervalos das variáveis foi estabelecida de acordo com estudos anteriores do projeto de bioplásticos além de consulta á literatura.

Para análise de resultados experimentais, a metodologia descreve o comportamento de um sistema no qual estão combinadas as variáveis independentes (X_k), a variável dependente ou resposta (Y_i). A resposta é uma função dos níveis nos quais estes fatores foram combinados e definidos por Box e Draper (1967) como se segue na Equação 3:

$$Y_i = F(X_1, X_2, \dots, X_k) \text{ (Equação 3)}$$

Através de uma análise de regressão, pode ser ajustado para cada resposta (Y) um polinômio de segunda ordem como as variáveis explicativas (X_k). A expressão geral utilizada para prever o comportamento de cada resposta avaliada pode ser escrita da seguinte forma:

$$Y_i = \left(\beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \varepsilon \right) \text{ (Equação 4)}$$

Onde:

- Y_i = função resposta;
- X_1, X_2, X_3 = valores das variáveis independentes;
- β_0 = coeficiente relativo à interpretação do plano com o eixo resposta;
- $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ = coeficientes lineares estimados pelo método dos mínimos quadrados;
- $\beta_{11}, \beta_{23}, \beta_{33}$ = coeficientes das variáveis quadráticas;
- $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ = coeficientes de interação entre as variáveis independentes;
- ε = erro experimental.

A adequação dos modelos propostos foi avaliada empregando o método de “*forward selection*” e pela análise de resíduo, classificado como “falta de ajuste”, comparando-se a proporção da variação explicada pelo modelo, isto é, pela análise do coeficiente de determinação R^2 . Os coeficientes da Equação 4 foram obtidos do melhor modelo polinomial ajustado às respostas do desenho experimental.

O experimento foi conduzido em um delineamento fatorial completo 2^3 (BOX e BEHEKEN, 1960) com as três variáveis independentes e três níveis codificados. Assim, neste experimento foram usados 20 tratamentos, sendo oito fatoriais (combinações dos níveis -1 e +1), seis axiais (uma variável no nível $\pm \alpha$ e outra no nível 0) e seis centrais, servindo como estimativa do erro experimental e determinar a precisão do modelo matemático (CROCHAN e COX, 1964).

Os níveis codificados e os axiais ($-\alpha$, -1, 0, +1, $+\alpha$) além dos fatores têm seus valores reais apresentados na Tabela 4 e o delineamento completo na Tabela 5.

Tabela 5. Níveis das variáveis independentes para o desenvolvimento de bioplásticos.

Variáveis	Níveis				
	$+\alpha = 1,682$	- 1	0	1	$+\alpha = 1,682$
X ₁	0	3	7	11	14
X ₂	30	31	33	34	36
X ₃	66	80	100	120	150

X₁= Teor (%) de farinha de casca e albedo de maracujá.

X₂= Teor (%) de glicerol.

X₃= Velocidade do parafuso (rpm).

Tabela 6. Delineamento completo do desenho experimental.

Tratamentos	Níveis codificados das variáveis			Níveis decodificados das variáveis		
	x_1	x_2	x_3	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	-1	3	31	80
2	-1	-1	1	3	31	120
3	-1	1	-1	3	34	80
4	-1	1	1	3	34	120
5	1	-1	-1	11	31	80
6	1	-1	1	11	31	120
7	1	1	-1	11	34	80
8	1	1	1	11	34	120
9	$-\alpha$	0	0	0	33	33
10	$+\alpha$	0	0	14	33	33
11	0	$-\alpha$	0	7	30	33
12	0	$+\alpha$	0	7	36	33
13	0	0	$-\alpha$	7	33	66
14	0	0	$+\alpha$	7	33	134
15	0	0	0	7	33	33
16	0	0	0	7	33	33
17	0	0	0	7	33	33
18	0	0	0	7	33	33
19	0	0	0	7	33	33
20	0	0	0	7	33	33

X_1 e x_1 = Teor (%) de farinha casca e albedo de maracujá.

X_2 e x_2 = Teor (%) de glicerol.

X_3 e x_3 = Velocidade do parafuso (rpm).

3.2.6 Análise estatística

Para realizar o ajuste dos dados experimentais ao modelo encontrado a análise de variância (ANOVA) com o emprego do teste F a 5% de significância foi empregada, segundo o qual um modelo de regressão é significativo quando o valor do teste F calculado é maior ou igual ao do teste F tabelado e, quanto maior o teste F calculado, mais preditivo é o modelo (BOX e WETZ, 1973). Além disso, Gomes (2000) estabeleceu que para se conseguir a interpretação dos dados e a predição do modelo confiáveis, o coeficiente de regressão (R^2) deverá ser superior a 90%, no presente trabalho, $R^2 > 85\%$ foi também considerado como indicador de tendência de comportamento.

O processamento dos dados e a análise estatística foram realizados com auxílio do software *Statistica* (Statsoft, Tulsa, EUA), versão 6.0, com as variáveis independentes codificadas.

Para as variáveis-resposta que não geraram modelo preditivo e nem tendência, os resultados foram discutidos através de comparação de médias analisadas pelo teste de Tukey, utilizando o programa *Xlstat* (Addinsoft, Andernach, Germany), versão 7.5.

3.3 Metodologia analítica dos filmes obtidos por extrusão

3.3.1 Determinação da espessura

A espessura dos filmes foi medida em micrômetro digital modelo Fowler IP 54 (Fowler, Newon, EUA), com sensibilidade de $\pm 0,001$ mm, em cinco pontos aleatórios para cada filme, a partir do qual a média foi obtida.

3.3.2 Testes mecânicos

Os filmes foram analisados quanto ao desempenho no teste de tração e penetração em um analisador de textura, Texture Analyser TA XT Plus (Stable Micro Systems, Surrey, Inglaterra). Antes dos testes os, filmes foram cortados em formato apropriado (25 x 15 mm para ruptura e 15 x 50 mm para tração) e condicionados a 53% de umidade relativa por 48 horas em dessecador com solução saturada de nitrato de magnésio.

Os testes de ruptura foram conduzidos com um probe esférico de 2 mm de diâmetro (numa distancia de 100 mm do probe a amostra para todas as análises) se movendo a uma velocidade de penetração de 1 mm/s. O diâmetro da área de análise foi de 10 mm. A força na ruptura e o deslocamento do probe foram determinadas em curvas de força na ruptura (FP) e deformação na ruptura (DP). Estas foram calculadas de acordo com a metodologia descrita por Gontard e col. (1993) e um mínimo de 15 repetições para cada tratamento foi estabelecido.

Nos testes de tração, garras de tração foram utilizadas com distancia de 30 mm entre elas numa velocidade de 1 mm/s até 15 segundos ou até que o filme se rompesse. A força na tração, deformação na tração e módulo de elasticidade (Young) foram determinados.

3.3.3 Permeabilidade ao vapor de água

A transmissão do vapor da água nos filmes foi determinada gravimetricamente segundo método ASTM n. D882-00 (2001) modificado à temperatura de 25°C. Amostras de filmes cortadas em formato circular foram fixadas em copos contendo água destilada (100% de umidade relativa), e colocados em dessecador com sílica gel de forma a assegurar um gradiente hídrico no sistema (Figura 12). Ao longo de 7 dias sob vácuo, os copos foram pesados nos dias 0 e 7 de forma a acompanhar a evolução de peso no período. O cálculo da permeabilidade ao vapor de água segue abaixo e foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Nazan Truhan & Sahbaz (2004).

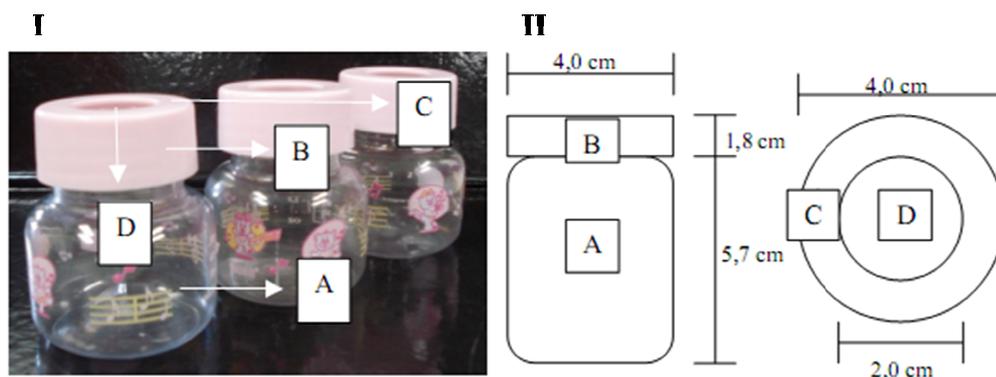


Figura 12. Copos gravimétricos de dimensões conhecidas (I) e desenho esquemático de auxílio para o cálculo da permeabilidade ao vapor de água (II).

De início calculou-se a taxa de permeabilidade ao vapor de água (Tva), como descrito na Equação 8:

$$Tva = \frac{g}{tA} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

A: área de permeação (12,29 cm²);

g/t: g é o ganho de peso e t tempo total em horas, termo g/t foi calculado por regressão linear.

Em seguida a permeabilidade ao vapor de água (Pva) foi calculada a partir da Equação 9:

$$Pva = \left(\frac{g}{tA}\right)\left(\frac{x}{\Delta P}\right) \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

x: espessura dos filmes;

ΔP : diferença de pressão de vapor do ambiente com sílica gel (0) e contendo água pura (2,642 kPa, a 22°C).

3.3.4 Medida de ângulo de contato

A determinação do ângulo de contato foi realizada a temperatura ambiente, de acordo com metodologia descrita por Silva *et al.* (2007), em um analisador de ângulo de contato KSV Instruments modelo CAM 101 (Helsinki, Finlândia).

3.3.5 Solubilidade em água

A solubilidade em água (SA) dos filmes foi determinada segundo método proposto por GONTARD *et al.* (1992). Foram retiradas duas amostras com 2 cm de diâmetro, de umidade conhecida, pesadas e mergulhadas em 50 mL de água destilada. O sistema foi agitado lentamente em banho-maria digital Dubnoff NT 232 (Biovera, Rio de Janeiro, Brasil) por 24 horas, a 25°C. Após este período, as amostras foram retiradas da água e secas (105°C por 24

h) para determinar o peso do material que não foi solubilizado. A solubilidade é expressa pela porcentagem de material seco solubilizado de acordo com a equação 5:

$$SA = \frac{\text{Filme (g)}}{\text{Filme seco (g)}} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

3.3.6 Medida da transmitância de luz e cor

A transmitância de luz dos filmes foi determinada com a ajuda de um espectrofotômetro Femto modelo 330 Plus (Femto Ind. Com. Instrumentos Ltda, São Paulo, Brasil). Os filmes foram cortados em retângulos (6 x 35 mm) e aderidos à parede interna da cubeta do espectrofotômetro. A introdução da cubeta vazia (ar) foi considerada a referência (100%). Nessas condições, empregou-se um comprimento de onda de 500 nm para cada filme. A média foi calculada através de três repetições.

A análise instrumental de cor foi realizada por reflectância no aparelho Color Quest XE (Hunterlab, Reston, EUA), escala CIELAB e CIELCh, com abertura de 0,375mm de diâmetro, com iluminante D65/10 segundo CIE (1978). Foram realizadas 4 repetições em cada amostra de pellet com aproximadamente 30 x 100 mm, levado diretamente à abertura do aparelho Color Quest. Os parâmetros de cor medidos 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 + 33 = amarelo);
- C^* Chroma = em um sistema de coordenadas polares;
- h° ângulo hue = em um sistema de coordenadas polares.

O parâmetro Cromo (C^*), indica a intensidade de cor da amostra (cromaticidade) e foi determinado a partir dos resultados de a^* e b^* , através da Equação 6:

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (\text{Equação 6})$$

O ângulo hue (h°) é um indicador de tonalidade e terceiro mais importante atributo de cor e foi calculado de acordo com a Equação 7:

$$h^\circ = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (\text{Equação 7})$$

3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (Hitachi TM 3000 table top microscope, Tokio, Japão) no material extrudado e nos filmes para avaliar a superfície do pellet e o grau de inserção da FCA na matriz do amido gelatinizado. As amostras foram deixadas em dessecador com sílica gel por 24h e então cortadas, coladas em adesivo de carbono (102) junto ao suporte de alumínio e em seguida levadas a camara de vácuo do microscópio em aceleração de 15 kV. A Figura 13 ilustra a forma de avaliação do filme.

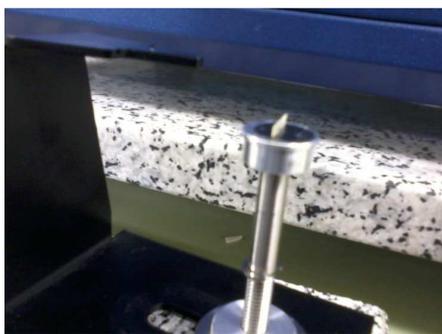


Figura 13. Filme devidamente cortado e posicionado para ser colocado na câmara de vácuo do microscópio eletrônico de varredura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação geral

Os 20 experimentos foram conduzidos nas sessões de extrusão. Não houve relato de problemas durante as mesmas com os materiais, equipamentos e o produto extrudado.

Os filmes foram prensados em uma única sessão com os 20 tratamentos para cada análise. Os tratamentos 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 13, 15, 16 e 17 se tornaram filmes firmes, não quebráveis e fáceis de prensar e manusear. Os tratamentos 6, 7 e 8 apresentaram-se aparentemente mais finos e fáceis de rasgar. Os tratamentos 12, 14, 18, 19 e 20 se tornaram filmes mais grudentos e difíceis de manusear. Para fins de apresentação, a Figura 12 segue abaixo com imagens escaneadas dos pellets antes da prensagem. Nesta pode-se visualizar que a cor amarela aumenta quando o teor de FCA também aumenta. Os tratamentos 3 e 4 que se diferem apenas pelo nível -1 e +1 da variável X_3 apresentam cores bastante divergentes. Assim como também ocorreu nos axiais da mesma variável (T13 e 14), visualmente, a cor amarela se tornou mais intensa com maior velocidade de rotação do parafuso, e os pellets com tom mais branco (T3 e 13) quando a velocidade foi menor.

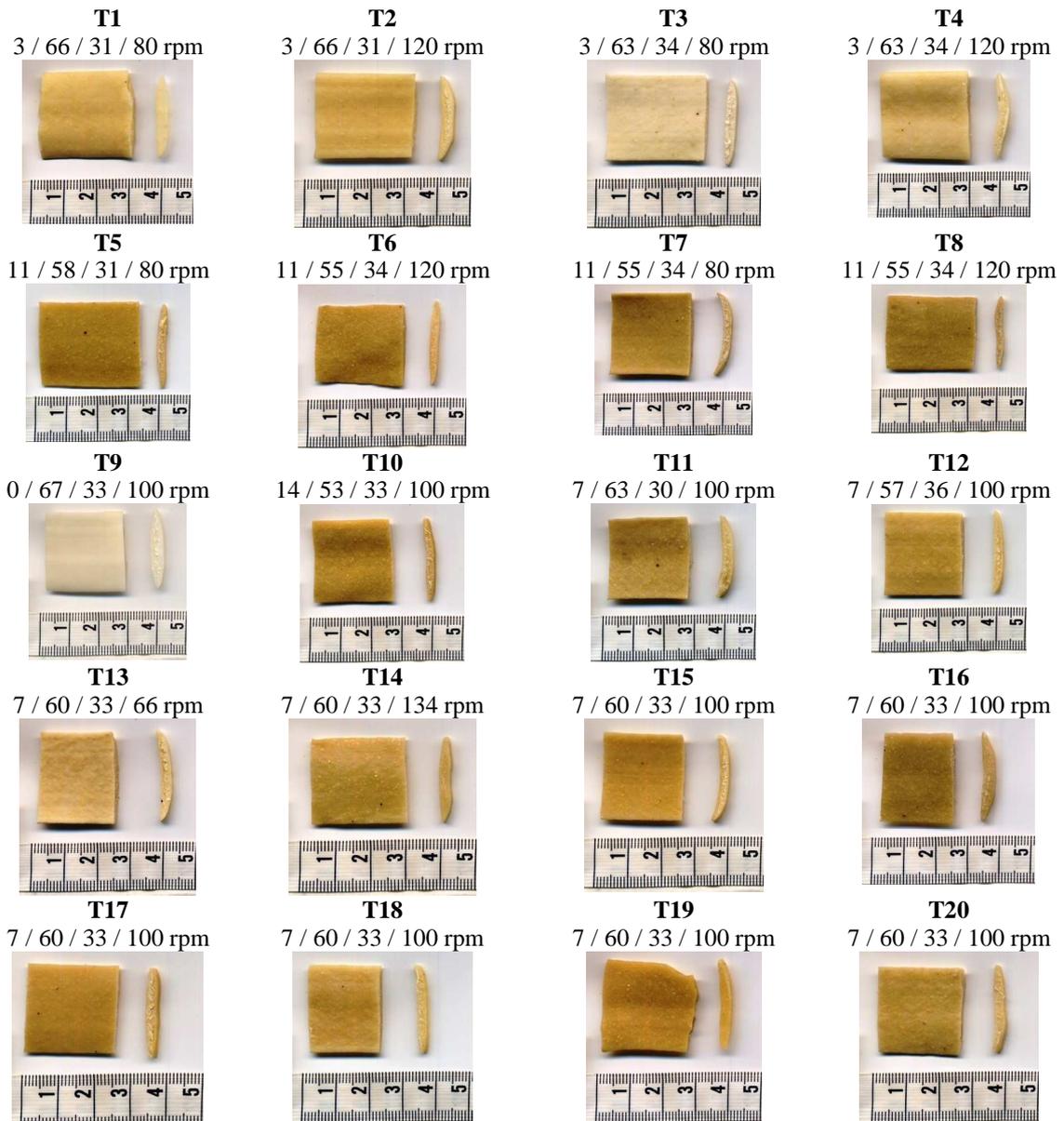


Figura 14. Imagens dos pellets extrudados de amidos de milho e mandioca e farinha de casca e albedo de maracujá (% FCA / % amidos / % glicerol / velocidade do parafuso - rpm).

Os filmes elaborados a partir dos pellets foram escaneados em fundo preto por serem transparentes e seguem na Figura 13.

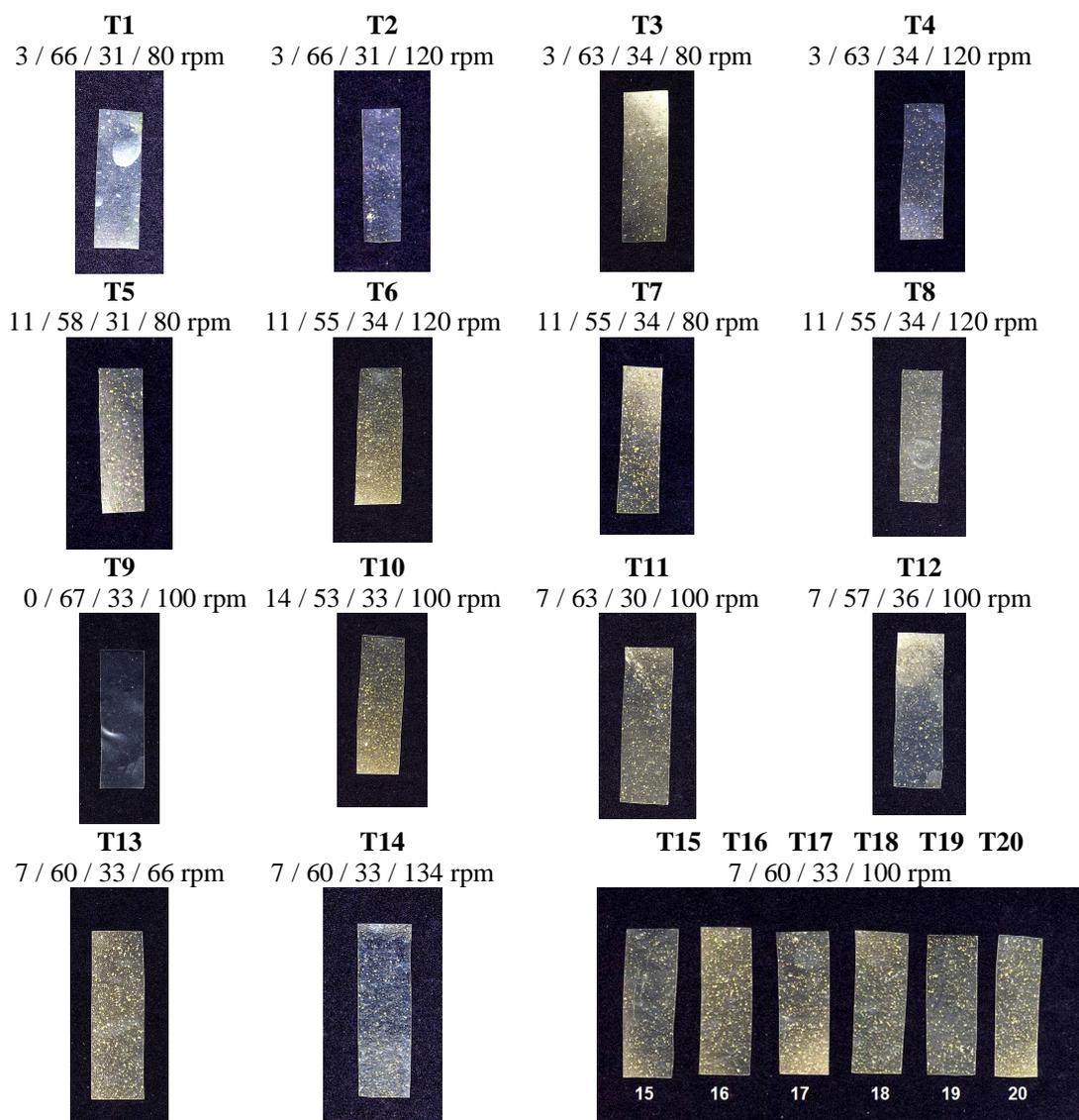


Figura 15. Imagens dos pellets prensados de amidos de milho e mandioca e farinha de casca e albedo de maracujá (% FCA / % amidos / % glicerol / velocidade do parafuso - rpm).

4.2 Caracterização da farinha de casca e albedo de maracujá

Avaliar a composição e propriedades de novas matérias primas é uma importante ferramenta para explicar ou justificar seu comportamento durante os processos a que serão submetidas. A extrusão termoplástica provoca profundas e intensas alterações nos materiais, especialmente quando são processados junto à água e ocorre o fenômeno de hidratação, por exemplo.

4.2.1 Composição centesimal

A composição centesimal da farinha de casca e albedo de maracujá foi realizada e os resultados seguem na Tabela 7.

Tabela 7. Composição centesimal da farinha e casca de albedo de maracujá.

Composição (%)	Farinha de casca e albedo de maracujá (FCA)	Albedo de maracujá (Matsuura, 2005)*
Umidade	5,2	-
Proteínas	3,2	6,8
Lipídeos	2,4	1,3
Cinzas	5,2	7,7
Fibra alimentar	57,5	67,5
Carboidratos	26,5	16,7

*Base seca

Os valores encontrados são similares ao encontrado na literatura (MATSUURA, 2005; LEORO, 2007), onde há teor significativo de fibras solúveis e insolúveis que podem contribuir para reforçar os filmes de amido. Além das fibras há 2% de lipídeos e 3% de proteínas, esses componentes provavelmente auxiliam na redução da solubilidade e permeabilidade em água além da formação de matriz filmogênica mais rígida, respectivamente (PHAN THE et al., 2009; MARTUCCI & RUSECKAITE, 2009).

4.2.2 Classificação granulométrica

A análise granulométrica da farinha de casca e albedo de maracujá pode ser observada na Tabela 8.

Tabela 8. Distribuição granulométrica da farinha de casca e albedo de maracujá.

Mesh (Tyler)	Abertura (µm)	Farinha de casca e albedo de maracujá (FCA) % retido
50	300	15,62
33	212	25,2
100	149	23,57
120	125	15,65
150	106	10,69
180	90	2,7
200	75	3,45
Fundo	---	3,12

A moagem realizada em moinho de facas e martelos não foi suficiente para tornar a farinha com tamanho de partícula similar à dos amidos. A composição da casca (fibras insolúveis) pode ter dificultado a redução dos grânulos da farinha, pois a celulose, lignina e outros polissacarídeos constituintes da parede celular das plantas são polímeros muito condensados, e resistentes ao cisalhamento provocado pelo moinho (YAPO & KOFFI, 2008).

O tamanho da maioria das partículas se concentra na faixa de 106 a 300 µm. Enquanto os amidos tem tamanhos de aproximadamente 15 a 20 µm. Na literatura consultada não há relatos de investigação sobre o tamanho de partícula de farinhas provenientes do maracujá. Mas sabe-se que no processo de extrusão é importante que os materiais e misturas sejam

homogêneas para que o produto, ao sair da extrusora seja o mais homogêneo possível (AYLING et al., 2012; EL-SHARKAWY, 2004; JONG-SEONG et al., 2010).

4.2.3 Microestrutura da farinha de casca e albedo de maracujá

A microestrutura da FCA pode ser observada na Figura 16. Foram tiradas microfotografias para investigar os tipos de estruturas que podem estar presentes na farinha e influenciar seu comportamento durante a extrusão e na formação dos filmes. Na Figura 16A há variedade de tamanhos de partículas que podem ser percebidas apenas com o aumento de 50x e expressam intensa heterogeneidade do material. O moinho utilizado para processá-la pode não ter sido o ideal, por se tratar de uma matéria prima com diversas fontes de polissacarídeos. A celulose, por exemplo, que está em aproximadamente 20% da farinha é uma estrutura da parede vegetal, é impermeável e suas moléculas de glicose estão unidas em ligações β 1,4 tornando-a muito resistente a força mecânica. Com isto, acredita-se que as maiores partículas dispersas na farinha correspondam a partes da parede vegetal do fruto (casca), confirmado pela Figura 16B, onde se visualizam partículas de 500 μ m (seta).

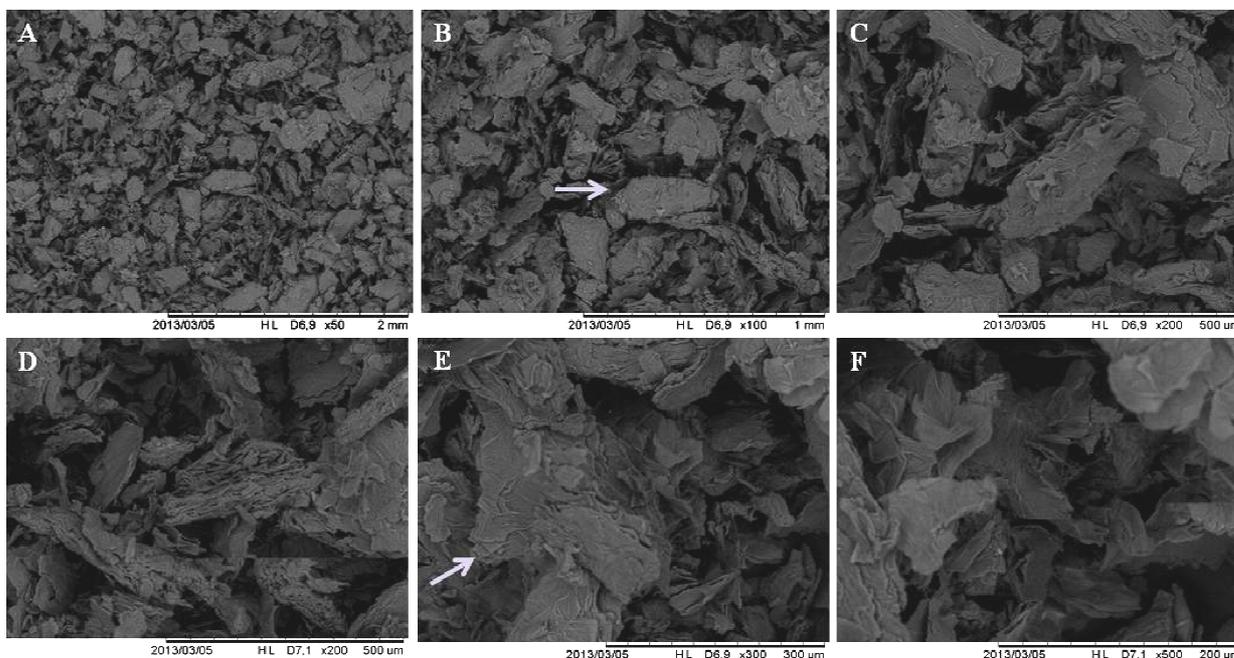


Figura 16. Microfotografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da farinha de casca e albedo de maracujá. Aumentos de 50, 100, 200, 200, 30 e 500x são representadas respectivamente pelas letras: A, B, C, D, E e F.

O aumento de 200 e 300x (Figuras 16C, 16D e 16E) possibilitou uma análise mais profunda, onde foram observadas estruturas bastante pontiagudas (grandes e pequenas). Elas podem “perfurar” a matriz amilácea, interromper a fluidez dos filmes, com reflexo principalmente nas propriedades mecânicas que serão prejudicadas. Os sulcos (seta) nas partículas maiores são também um indicio da presença de fibra insolúvel (celulose). E finalmente, na Figura 16F, a protuberâncias pontiagudas e sulcos se tornam mais evidentes.

4.3 Propriedades mecânicas dos filmes extrudados

Essas propriedades são consideradas como mais importantes, pois são base de decisão para se investigar outras. Uma embalagem terá suas propriedades de barreira, sensoriais e de superfície estudadas e testadas quando se apresentarem com força e deformação satisfatórias para o tipo de aplicação desejada. Caso sejam desenvolvidos bioplásticos fracos mecanicamente, a o trabalho será direcionado de modo a serem realizadas para alterações na formulação com objetivo de corrigir tais problemas. Por outro lado, em embalagens com ótimas propriedades mecânicas, o esforço será em adequá-las para uso em ambiente com umidade não controlada, por exemplo, um problema visível de bioplásticos fabricados utilizando glicerol como plastificante.

4.3.1 Testes de perfuração

A seguir encontra-se a Tabela 9, com os resultados de espessura e perfuração, segundo delineamento.

Tabela 9. Espessura e performance nos testes de perfuração dos bioplásticos de amidos e FCA.

Tratamento	X ₁	X ₂	X ₃	Espessura (mm)	Força na ruptura (N)	Deformação na ruptura (%)
1	3	31	80	0,296 ± 0,025 ^{bcd}	29,2 ± 1,3 ^l	27,3 ± 2,3 ^{fghij}
2	3	31	120	0,231 ± 0,043 ^{ab}	23,9 ± 0,8 ^k	32,7 ± 3,8 ^{jk}
3	3	34	80	0,216 ± 0,027 ^a	22,5 ± 2,3 ^{jk}	25,3 ± 2,1 ^{efghi}
4	3	34	120	0,291 ± 0,020 ^{bcd}	7,6 ± 0,8 ^{ab}	20,3 ± 1,6 ^{cde}
5	11	31	80	0,267 ± 0,005 ^{abc}	9,1 ± 0,4 ^{bcd}	17,6 ± 1,4 ^{bcd}
6	11	31	120	0,266 ± 0,020 ^{abc}	8,1 ± 0,7 ^{bc}	17,8 ± 1,5 ^{bcd}
7	11	34	80	0,218 ± 0,012 ^a	7,4 ± 0,7 ^{ab}	15,6 ± 1,5 ^{bc}
8	11	34	120	0,360 ± 0,026 ^d	5,3 ± 0,8 ^a	9,5 ± 2,1 ^a
9	0	33	33	0,308 ± 0,035 ^{cd}	15,9 ± 0,8 ^{hi}	37,9 ± 3,7 ^{kl}
10	14	33	33	0,252 ± 0,038 ^{abc}	8,2 ± 0,5 ^{bc}	11,9 ± 0,6 ^{ab}
11	7	30	33	0,245 ± 0,017 ^{abc}	11,6 ± 1,1 ^{efg}	23,1 ± 3,1 ^{defgh}
12	7	36	33	0,276 ± 0,026 ^{abc}	8,8 ± 1,2 ^{bcd}	20,3 ± 2,7 ^{cde}
13	7	33	66	0,314 ± 0,010 ^{cd}	12,9 ± 0,5 ^{fg}	29,0 ± 2,5 ^{hij}
14	7	33	134	0,269 ± 0,017 ^{abc}	16,5 ± 1,1 ⁱ	39,9 ± 4,7 ^l
15	7	33	33	0,292 ± 0,006 ^{bcd}	13,5 ± 1,5 ^{gh}	20,0 ± 3,8 ^{cde}
16	7	33	33	0,279 ± 0,013 ^{abc}	20,3 ± 1,9 ^j	30,96 ± 0,7 ^{ij}
17	7	33	33	0,266 ± 0,013 ^{abc}	15,9 ± 1,0 ^{hi}	21,4 ± 1,8 ^{cdef}
18	7	33	33	0,257 ± 0,029 ^{abc}	8,7 ± 1,0 ^{bc}	22,5 ± 2,9 ^{defg}
19	7	33	33	0,248 ± 0,005 ^{abc}	11,3 ± 0,8 ^{defg}	27,9 ± 3,2 ^{ghij}
20	7	33	33	0,231 ± 0,004 ^{ab}	10,3 ± 0,7 ^{cdef}	20,5 ± 1,8 ^{cdef}

X₁: Teor (%) de farinha casca e albedo de maracujá.

X₂: Teor (%) de glicerol.

X₃: Velocidade do parafuso (rpm).

Ao observar os valores de espessura contidos na Tabela 9, pode-se avaliar que se mantiveram entre 0,216 a 0,360 mm. O menor valor foi 0,216 mm para o tratamento três (onde os teores das variáveis X₁ e X₃: 3 % FCA e 80 rpm de rotação do parafuso) estão no nível “-1” e a variável X₂ no nível “+1” (34% de glicerol). E o valor mais elevado, T8 que dentro do delineamento corresponde ao fatorial onde todas as variáveis são “+1” (11 / 54 / 35 / 120 rpm). O teor de glicerol não alterou a espessura

A força na ruptura (N) variou de 5,31 a 29,2 N. Onde o menor valor correspondeu ao tratamento 8 onde os níveis de todas as variáveis são “+1” (11 / 54 / 35 / 120 rpm) e o valor

superior para o tratamento 3 com nível “-1” para FCA (3%) e rotação do parafuso (80 rpm) e positivo (+1) para o teor de glicerol (34%) na solução de plastificante. É importante ressaltar que os três primeiros tratamentos apresentaram força na ruptura superior aos outros (29,2; 23,9 e 22,5 N respectivamente), dentre esses, o ponto incomum é o percentual de FCA adicionado (3%).

É possível que essa quantidade de FCA adicionada tenha contribuído para o aumento de força. Durante a extrusão, quanto mais essas estruturas tiverem a possibilidade de se interligar á matriz amilácea mais é possível que a FCA aja como um agente de reforço no filme. Acredita-se que as outras concentrações de farinha (com as condições brandas do processo) não permitiram essa interação com o amido e portanto não houve efeito de reforço.

Os valores de deformação na ruptura variaram de 9,46 a 39,92%. O menor valor corresponde ao tratamento 8 (que apresentou maior espessura e menor força na ruptura), onde todas as variáveis são positivas (nível +1): 11/54/35/120 rpm. O maior valor (39,92%) foi conseguido pelo tratamento 14, que dentro do delineamento é um ponto axial $+\alpha$ da variável 3 (rotação do parafuso: 134 rpm) e as outras variáveis tem nível central (7/60/33).

O maior cisalhamento provocado pela alta rotação (134 rpm) contribuiu para o incremento da taxa de gelatinização do amido que tem a mobilidade de suas moléculas aumentada quando hidratado. Fenômeno que não deve ter ocorrido no tratamento 8 (11 / 54 / 35) talvez pelo reduzido teor de amido que não permitiu a gênese de uma matriz satisfatória.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada e segue na Tabela 10 com os coeficientes de regressão e determinação das respostas acima.

Tabela 10. Análise de variância (ANOVA) e coeficientes de regressão e determinação (R^2) para a Espessura (mm), Força na ruptura (N) e Deformação na ruptura (%) dos filmes de amidos e farinha de casca de maracujá em função do teor (%) farinha de casca de maracujá (X_1), teor % de glicerol (X_2) e velocidade do parafuso (rpm) (X_3).

Coefficientes de Regressão			
	Espessura (mm)	Força na ruptura (N)	Deformação na ruptura (%)
Intercepto	2,62E-01***	1,33E+01***	2,41E+01***
X₁	-1,32E-03 n.s.	-4,85E+00***	-6,52E+00***
X₁²	4,22E-03 n.s.	-4,46E-02n.s.	-1,00E+00 n.s.
X₂	5,58E-03 n.s.	-2,36E+00 n.s.	-2,16E+00 n.s.
X₂²	-2,79E-03 n.s.	-7,15E-01 n.s.	-2,13E+00 n.s.
X₃	5,49E-03 n.s.	-1,26E+00 n.s.	9,31E-01 n.s.
X₃²	8,23E-03 n.s.	8,83E-01 n.s.	2,39E+00 n.s.
X₁X₂	8,17E-03 n.s.	2,31E+00 n.s.	5,09E-01 n.s.
X₁X₃	1,63E-02 n.s.	2,15E+00 n.s.	-7,99E- 01n.s.
X₂X₃	3,54E-02***	-1,34E+00 n.s.	-2,09E+ 00n.s.
R²	0,6345	0,6830	0,7343

X₁: Teor (%) de farinha de casca e albedo de maracujá.

X₂: Teor (%) de glicerol.

X₃: Velocidade do parafuso (rpm).

n.s. = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade.

* = Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

** = Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

*** = Significativo ao nível de 0,1% de probabilidade.

4.3.1.1 Espessura

Essa característica é importante para as propriedades e aplicações dos filmes. A uniformidade do processo, bem como sua repetibilidade e a adequação da matéria prima para o desenvolvimento de filmes são apenas alguns parâmetros que devem ser considerados para avaliação da espessura.

O coeficiente de determinação (0,6345) encontrado foi muito inferior ao aceito para que o modelo seja considerado preditivo (0,85). Com isto os gráficos de superfície de resposta não foram construídos e nem foi gerado modelo da equação de predição. Assim, os resultados podem ser discutidos a partir da realização do teste de comparação de médias de Tukey (Tabela 9).

A variável dependente Espessura variou positivamente com o aumento do teor de farinha de casca de maracujá (% FCA) (T9 e 10) e foi reduzida com o aumento da variável Velocidade do parafuso (T13 e 14). O aumento do teor de glicerol (%) não modificou a espessura nos tratamentos axiais T11 e T12.

Ao estudar o efeito da adição de diferentes plastificantes (glicerol e sorbitol) em filmes de amido de arroz por *casting*, Laohakunjit & Noomhorm (2004) notaram que quanto maior a concentração de glicerol (20, 25, 30 e 35%) e sorbitol (30, 35, 40 e 45%) nos filmes, maior a espessura. Esta variou de 0,104 a 0,113 mm, enquanto os filmes controle (sem plastificante) apresentaram 0,1mm.

Um polímero ideal é o que possui permeabilidade ao vapor d'água independente da espessura, no entanto, filmes com características hidrofílicas tem demonstrado correlação positiva. Não há explicação para esse efeito. A teoria mais aceita é a de que quanto maior a espessura maior é a resistência à transferência de massa por ele, e em consequência o equilíbrio da pressão de vapor de água aumenta. E por isso o cálculo da PVA é dependente da espessura (McHUGH et al., 1993).

Chang e col. (2006) desenvolveram filmes de amido de mandioca com glicerol e água por *casting* com espessuras que variaram de 0,035 a 0,05 mm. Este estudo, no entanto, não especificou a espessura de cada amostra e nem sua variação de acordo com o aumento da concentração de plastificantes, que é importante.

Phan e col. (2005) desenvolveram filmes de agar, amido de mandioca, amido de arroz nativo e amido de arroz ceroso, todos com 15% de glicerol e por *casting*. Na avaliação da espessura, notaram que os filmes de agar e amido de arroz ceroso permaneceram na mesma faixa (0,035 a 0,038mm), enquanto os filmes de mandioca e amido de arroz nativo se apresentaram ligeiramente mais espessos (0,048 a 0,05mm). Como não houve mistura de dois ou mais materiais ou diferenças na concentração de glicerol, os autores atribuíram essa variação ao tipo de gel que esses formam, suas proporções de amilose/amilopectina e no caso do agar o tipo de gel mais viscoso que os hidrocolóides formam.

Pushpadass e col. (2008) desenvolveram filmes de amido de milho e glicerol com três tipos de plastificantes secundários (ácido esteárico, ureia e sucrose) por extrusão termoplástica. A espessura foi controlada pela matriz de 0,5 mm, porém a temperatura do canhão, tipo de plastificante e sua concentração alteraram significativamente ($p < 0,05$) esse parâmetro. A variação foi de 0,4 a 0,8 mm. O aumento da temperatura do canhão reduziu a espessura de todos os tipos de filmes. Os autores justificaram esse comportamento pela maior fragmentação do amido, levando a uma matriz mais fluida. A elevação da concentração de plastificantes de 2 para 10% elevou a espessura dos filmes independente do tipo de plastificante. Os filmes com sucrose foram um pouco mais espessos de forma geral pela

quantidade maior de água necessária para hidratar esse açúcar (maior número de hidroxilas livres).

4.3.1.2 Força na ruptura em modo de perfuração

A Tabela 10 apresentou os coeficientes de regressão, determinação e a análise de variância (ANOVA) da variável resposta Força na ruptura (N). Apenas a variável independente Teor de farinha de casca de maracujá (%) linear foi significativa ($p < 0,05$). O coeficiente de determinação (0,73) encontrado foi inferior ao aceito para que o modelo seja considerado preditivo (0,85). Nessa faixa, não se considera que o modelo tenha sido preditivo, apenas pode-se indicar tendência. Os gráficos de superfície de resposta não foram construídos e nem foi gerado modelo da equação de predição. Os resultados foram então discutidos, a partir da realização do teste de comparação de médias de Tukey (Tabela 9) e em função da adição de FCA (X_1) disposto na Figura 17.

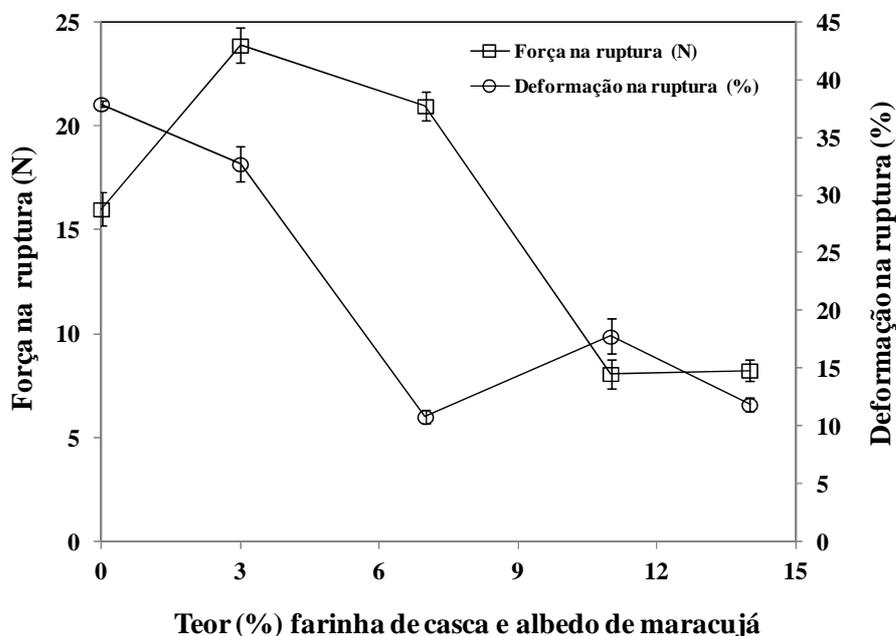


Figura 17. Comportamento mecânico da Força na ruptura (\square) e Deformação na ruptura (\circ) dos filmes de amidos e FCA em função do teor (%) de FCA.

Os filmes com maior força na ruptura foram os adicionados de 3% FCA (T: 1, 2 e 3). Resultados similares foram encontrados por Wang e col. (2007) com filmes de amido reforçados com carboximetilcelulose (CMC) onde o melhor valor de força na ruptura foi (22,7 N) conseguido adicionando-se 3% de CMC enquanto com 8% o valor foi reduzido para 12,3 N. Filmes de amido de mandioca reforçados com 0,3% de folha de Hsian-tsao (vegetal oriental) também apresentaram valores similares (CHEN & LAI, 2008).

O T4 não apresentou o mesmo resultado, talvez porque as duas outras variáveis pertençam ao nível “+1” do delineamento. O incremento no teor de glicerol (de 31 para 35%) e na velocidade do parafuso (de 80 para 120 rpm) juntos podem ter enfraquecido a matriz polimérica. O aumento do glicerol leva a uma maior incorporação na matriz de amido/FCA, resultando na redução tanto das interações intermoleculares quanto da proximidade das cadeias de amido e FCA. Além do aumento na mobilidade das cadeias poliméricas. A força na ruptura foi reduzida quando o teor de glicerol aumentou, como pode ser destacado nos

tratamentos axiais T11 e 12 que representam no delineamento o menor (30%) e maior (36%) teor desse.

Alves e col. (2007) ao incorporarem amilose (15%) e glicerol (20 e 45%) em filmes de amido de mandioca por *casting*, encontraram o mesmo comportamento do presente estudo. A força na ruptura foi restringida de 19,6 para 7,9 N com o aumento de 20 para 45% de glicerol.

Em outro estudo, Araujo-Farro e col. (2010), desenvolveram filmes de amido de quinoa, também por *casting*. Uma das variáveis foi o teor de glicerol onde $-\alpha$: 16,6% e $+\alpha$: 33,4%. Nesse caso, a força na ruptura decresceu quase 50% variando de 7,9 para 3,5 N. Mali e col. (2004) elaboraram filmes de amido de inhame com glicerol pelo mesmo método e observaram que o aumento de 1% no teor de glicerol reduziu a força na ruptura de 15,9 para 6,03 N.

Com os resultados acima e os encontrados no presente trabalho, permite-se concluir que a capacidade de reforço das fibras (presentes na FCA) pode ser atribuída à possível formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila [OH⁻] das estruturas vegetais adicionadas e das hidroxilas da rede de amido tornando a matriz mais forte do que os filmes elaborados apenas de amidos.

4.3.1.3 Deformação na ruptura

A deformação na ruptura é um parâmetro que mede a capacidade do filme de ceder sem se romper. É relacionada tanto com a força quanto a elasticidade. Os resultados a análise de variância, coeficientes de regressão e de determinação estão descritos na Tabela 10.

De forma similar á resposta Força na ruptura (N), a variável independente Teor de farinha de casca de maracujá (%) linear foi a única significativa ($p < 0,05$). O coeficiente de determinação (0,7322) encontrado foi inferior ao aceito para que o modelo seja considerado preditivo (0,85). Nessa faixa, não se considera que o modelo tenha sido preditivo, apenas pode-se indicar tendência. Os gráficos de superfície de resposta não foram construídos e nem foi gerado modelo da equação de predição. Os resultados foram então, discutidos a partir da realização do teste de comparação de médias de Tukey (Tabela 9) e da Figura 15 em função da adição de FCA (variável X_1 significativa).

O maior valor (39,92%) obtido para a deformação na ruptura no tratamento 14 que é axial $+\alpha$ da variável independente X_3 : Velocidade do parafuso, pode ter ocorrido devido ao maior cisalhamento provocado pelo aumento da velocidade da rosca (134 rpm) que permitiu maior mistura entre a matriz do amido/FCA e o glicerol. Esse efeito é causado pela interposição das interações entre os biopolímeros e com o favorecimento das ligações FCA – glicerol – amido e FCA – glicerol – FCA, tornando os filmes mais maleáveis (JIMÉNEZ et al., 2012).

Por outro lado, valores inferiores de deformação podem ser atribuídos ao tamanho da partícula da FCA. Fibras maiores não se incorporaram na matriz do biopolímero, interrompendo sua fluidez e tornando-os mais fracos e suscetíveis a quebra.

Méndez e col. (2008) empregaram gelatina (10%) e amido (90%) para a formação de filmes comestíveis de revestimento. O teor de glicerol foi o fator mais significativo e determinante na deformação dos filmes. A deformação aumentou com o aumento do glicerol, e seu maior valor foi obtido com o maior teor do plastificante.

Stagner e col. (2012) desenvolveram filmes de amido termoplástico e PBAT (polibutilenoadipato co-tereftalato) com 10, 20, 30, 40 e 50% da resina sintética. Por ser uma resina de reforço, apresenta baixa maleabilidade e o aumento da incorporação dessa reduziu a capacidade de deformação do polímero em aproximadamente 16%. Ao considerar a elevada taxa de substituição (50%), pode-se afirmar que essa redução não representa uma alteração expressiva no polímero, tendo os autores concluído o estudo garantindo haver mistura

harmoniosa entre o amido e a resina sintética. Pode-se concluir também que a deformação dos filmes elaborados com FCA poderia não ter sido tão reduzida caso houvesse mistura harmoniosa entre a farinha e o amido.

Tapia-Blacido e col. (2005) avaliaram a capacidade filmogênica da farinha de amaranto. As variáveis consideradas foram o teor de glicerol (21,6 a 38,4%), o pH (10,2 a 11,8) e a temperatura do processo *casting* (77-94 °C). Assim como em outros estudos, a variável que mais influenciou a deformação na ruptura foi o teor de glicerol. Nesse estudo (apenas com farinha de amaranto), a deformação aumentou com o aumento do glicerol de: 3,4 a 37,2%.

4.3.2 Teste de tração

Também foram realizados testes de tração e medidas tensão, deformação na tração e o módulo de elasticidade. Essas variáveis dependentes foram submetidas à análise estatística, os resultados estão expressos na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados dos testes de tração e módulo de elasticidade dos filmes de amidos e FCA.

Tratamento	X ₁	X ₂	X ₃	Tensão na Tração (MPa)	Deformação na Tração (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
1	3	31	80	8,2± 0,4 ^j	33,9 ± 1,7 ^{bcd}	23,2± 1,7 ⁱ
2	3	31	120	5,0± 1,9 ^{hi}	36,3 ± 3,2 ^{cde}	25,0± 0,3 ⁱ
3	3	34	80	9,2± 0,3 ^j	29,2 ± 1,1 ^{abc}	29,9± 1,5 ^j
4	3	34	120	1,6± 0,2 ^a	36,5 ± 1,5 ^{de}	3,3± 0,2 ^{abc}
5	11	31	80	3,3± 0,2 ^{bcd}	31,0 ± 2,8 ^{bcd}	6,0± 0,7 ^{cdef}
6	11	31	120	2,6± 0,2 ^{abc}	29,1 ± 2,2 ^{ab}	5,4± 0,5 ^{bcd}
7	11	34	80	3,4± 0,3 ^{cdef}	23,3 ± 1,2 ^a	15,3± 1,4 ^h
8	11	34	120	1,9± 0,1 ^{ab}	24,7 ± 1,8 ^a	2,7± 0,2 ^{ab}
9	0	33	100	2,8± 0,4 ^{abc}	56,4 ± 0,4 ^g	3,4± 0,9 ^{abcd}
10	14	33	100	3,7± 0,3 ^{def}	25,3 ± 2,1 ^a	8,2± 0,9 ^{efg}
11	7	30	100	4,5± 0,5 ^{hi}	30,8 ± 1,6 ^{abcd}	6,2± 1,5 ^{def}
12	7	36	100	2,1± 0,2 ^{abc}	32,8 ± 2,7 ^{bcd}	2,6± 0,3 ^a
13	7	33	66	3,6± 0,4 ^{defgh}	33,6 ± 1,5 ^{bcd}	3,6± 0,4 ^{abcd}
14	7	33	134	3,9 ± 0,4 ^{fghi}	47,6 ± 3,0 ^f	14,7± 0,6 ^h
15	7	33	100	3,7± 0,9 ^{efgh}	29,0 ± 2,7 ^{ab}	13,5± 0,4 ^h
16	7	33	100	5,2± 0,4 ⁱ	36,5 ± 1,4 ^{cde}	14,7± 1,1 ^h
17	7	33	100	3,9± 0,2 ^{efghi}	33,7 ± 2,6 ^{bcd}	15,1± 2,2 ^h
18	7	33	100	2,3± 0,2 ^{abcd}	37,2 ± 2,7 ^{de}	4,5± 0,7 ^{abcd}
19	7	33	100	2,3± 0,3 ^{abcde}	43,3 ± 3,7 ^{ef}	8,8 ± 0,2 ^{fg}
20	7	33	100	2,8± 0,1 ^{abc}	36,8 ± 1,7 ^{de}	10,1± 1,0 ^g

X₁: Teor (%) de farinha casca e albedo de maracujá.

X₂: Teor (%) de glicerol.

X₃: Velocidade do parafuso (rpm).

Os valores de tensão na tração (MPa) variaram de 1,61 a 9,08 MPa. O valor superior pertence ao tratamento 3 com nível “-1” para FCA (3%), rotação do parafuso (80 rpm) e positivo (+1) para o teor de glicerol (34%) na solução de plastificante. O aumento (nível +1) da rotação do parafuso (T2) ou do glicerol (T3) separadamente, não provocou mudanças na tensão, porém no tratamento 4 (nível +1 de ambas variáveis) esse valor atingiu seu menor nível.

A força gerada pela introdução de farinha de casca e albedo de maracujá a 3% (nível -1) também elevou os valores nos testes de tração. Sabe-se que há contribuição da fração de fibra insolúvel para o aumento da ruptura dos filmes, apesar do aumento das outras variáveis terem influenciado negativamente a tensão.

A deformação na tração (%) variou de 24,7 a 56,4%. O valor mais baixo de deformação correspondeu ao tratamento 8 onde todas as variáveis são do nível +1 (11/55/34/120 rpm). É interessante ressaltar que outro valor inferior a média de 30-40% (faixa da maioria dos tratamentos) foi o do T10 com 25,3%, que é o tratamento axial $+\alpha$ para a variável 1 (14% de farinha de maracujá). Em contra partida o maior valor do delineamento foi do tratamento axial $-\alpha$, que representa o filme com ausência de farinha de casca e albedo de maracujá.

Acredita-se que essa redução tenha sido provocada pelo alto teor de fibras insolúveis que melhoram a propriedade de resistência a tração (incremento) porém, a deformação é prejudicada.

Quanto ao módulo de elasticidade, houve variação de 2,69 a 29,95 MPa. O menor valor, assim como em outros testes (testes de perfuração e tração) foi para o T8, fatorial onde todas as variáveis estão no nível “+1”, (11/55/34/120 rpm). O maior valor, assim também como em outras respostas, foi para o T3 (3/63/34/80 rpm) com nível “-1” para FCA (3%) e rotação do parafuso (80 rpm) e positivo (+1) para o teor de glicerol (34%) na solução de plastificante.

Os resultados da análise de variância (ANOVA), coeficientes de regressão e determinação para as respostas acima seguem expostos na Tabela 12.

Tabela 12. Análise de variância (ANOVA) e coeficientes de regressão e determinação (R^2) para a Tensão na tração (Mpa), Deformação na tração (%) e Módulo de elasticidade (Mpa) dos filmes de amidos e farinha de casca de maracujá em função do teor (%) farinha de casca e albedo de maracujá (X_1), teor (%) de glicerol (X_2) e velocidade do parafuso (rpm) (X_3).

	Coeficientes de Regressão		
	Tensão na tração (MPa)	Deformação na tração (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
Intercepto	3,34E+00***	3,63E+01***	1,09E+01*
X₁	-8,23E-01 n.s.	-5,85E+00***	-3,22E+00 n.s.
X₁²	1,56E-01 n.s.	1,25E-01 n.s.	-2,63E-01 n.s.
X₂	-5,18E-01 n.s.	-9,68E-01 n.s.	-1,06E+00 n.s.
X₂²	1,76E-01 n.s.	-3,07E+00 n.s.	-7,47E-01 n.s.
X₃	-9,10E-01**	2,41E+00 n.s.	-1,42E+00 n.s.
X₃²	3,45E-01 n.s.	4,76E-02 n.s.	9,38E-01 n.s.
X₁X₂	2,44E-01 n.s.	-9,65E-01 n.s.	2,71E+00 n.s.
X₁X₃	1,07E+00 n.s.	-1,30E+00 n.s.	1,45E+00 n.s.
X₂X₃	-6,37E-01 n.s.	1,04E+00 n.s.	-5,06E+00 n.s.
R²	0,5477	0,62	0,4005

X₁: Teor (%) de farinha de casca e albedo de maracujá.

X₂: Teor (%) de glicerol.

X₃: Velocidade do parafuso (rpm).

n.s. = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade.

* = Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

** = Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

*** = Significativo ao nível de 0,1% de probabilidade.

Em relação à resposta tensão na tração (MPa), o coeficiente de determinação (0,547) encontrado foi inferior ao aceito, para que o modelo seja considerado preditivo (0,85), o mesmo ocorreu para as respostas Deformação na tração (%) e Módulo de elasticidade (MPa): 0,62 e 0,40. Nessa faixa, não se considera que o modelo tenha sido preditivo, apenas pode-se indicar tendência. Os gráficos de superfície de resposta não foram construídos e nem foi gerado modelo da equação de predição. Os resultados foram então, discutidos a partir da realização do teste de comparação de médias de Tukey (Tabela 11).

A Figura 18 ilustra o comportamento das três respostas em função do teor de FCA, nela pode-se observar claramente o comportamento da deformação mediante adição de FCA e o aumento do módulo de elasticidade e tensão quando 3% são adicionados. Além disso, essas respostas foram discutidas numa mesma seção, já que tem ligação muito estreita e interdependente.

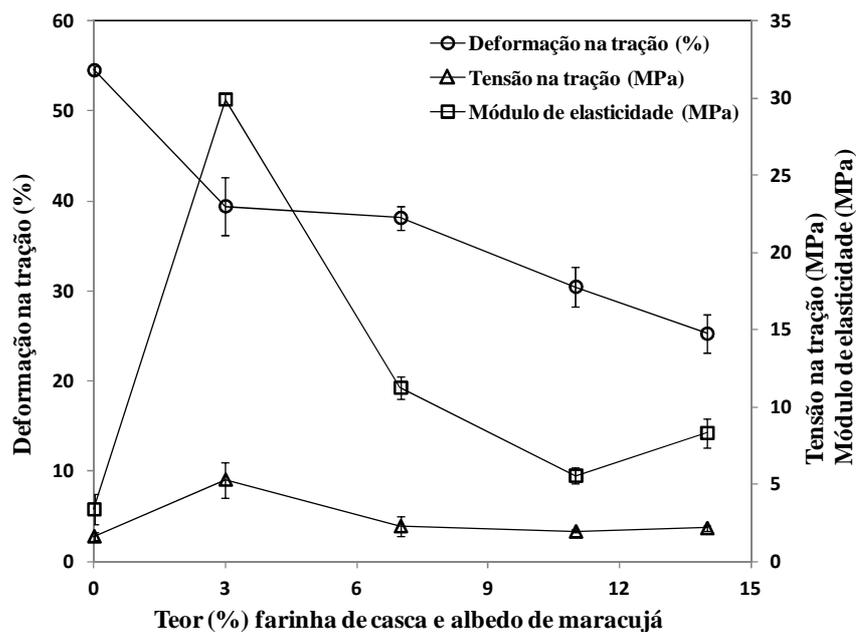
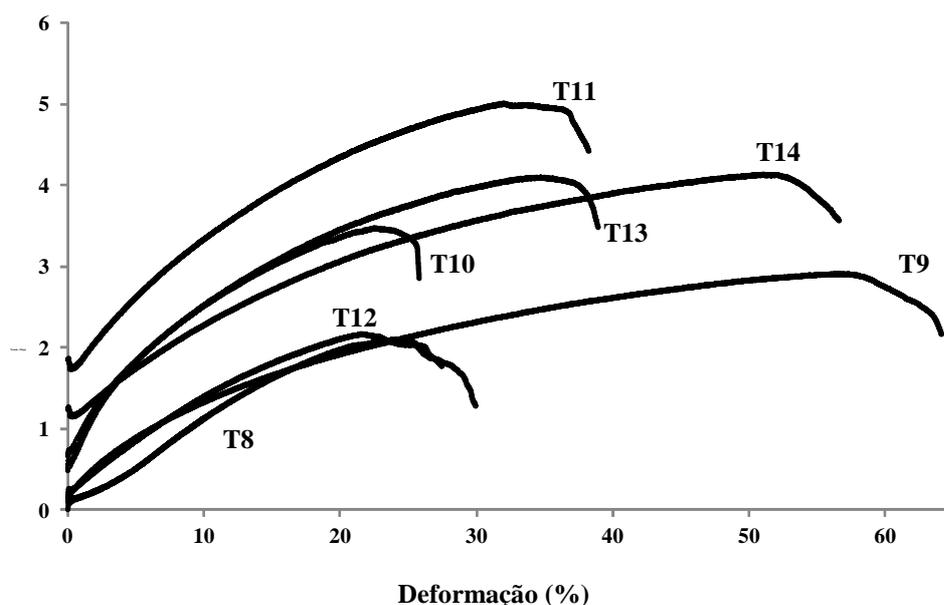


Figura 18. Comportamento mecânico da deformação na tração (O), módulo de elasticidade (□) e tensão na tração (Δ) dos filmes de amidos e FCA em função do teor (%) de FCA.

O módulo de elasticidade ou módulo de Young (E) corresponde à razão entre a tensão de tração e a deformação correspondente. É calculada na região linear do gráfico: tensão x deformação, na região elástica. Por representar duas propriedades (tensão e deformação) é a medida mais utilizada e empregada para a seleção de materiais com propriedades mecânicas superiores. A Figura 19 apresenta a curva tensão – deformação dos tratamentos axiais. As maiores curvas são representadas pelos tratamentos T9 e T14. Esse, por não ter adição de FCA (que reduziu a deformação dos filmes) e o T14 por ser o tratamento com alto cisalhamento (134 rpm) que gerou filmes com grau de gelatinização acentuado, o que explica seu alongamento. O tratamento 8, apesar de não ser axial de nenhuma variável, apresentou em todas as respostas de propriedades mecânicas valores muito inferiores, e por isso foi incluso na Figura 19.



T8: 11/54/34/120 rpm; T9: 0/67/33/100 rpm; T10: 14/53/33/100 rpm; T11: 7/63/30/100 rpm;
 T12: 7/57/36/100 rpm; T13: 7/60/33/66 rpm; T14: 7/60/33/134 rpm.

Figura 19. Curva de tensão – deformação dos tratamentos axiais do delineamento proposto referentes ao teor de farinha de casca de maracujá (T9: 0/67/33/100 rpm e T10: 14/53/33/100 rpm), teor de glicerol (T11: 7/63/30/100 rpm e T12: 7/57/36/100 rpm), velocidade do parafuso (T13: 7/60/33/66 rpm e T14: 7/60/33/134 rpm) e T8 (11/54/34/120 rpm) dos filmes extrudados.

Teixeira e col. (2009) reportaram comportamento similar com filmes de amido termoplástico de mandioca, reforçados com nanofibras de bagaço de mandioca (0, 10, 15 e 20%). Encontraram maior tensão na tração (4,8 MPa) e módulo de elasticidade (84,3 MPa) nos filmes com 5% de nanofibras. Em relação à deformação na tração, os maiores valores foram dos filmes com 0 (83,3%) e 20% (92,4%) . Neste trabalho o aumento de 0 para 14% de farinha de casca de maracujá reduziu a deformação de: 56,4 para 25,3%.

Efeito análogo também foi observado no trabalho de Chang e col. (2010b) que introduziram nanopartículas de quitosana na faixa de 0 a 8% e filmes de amido de batata produzidos por *casting*. A deformação na tração diminuiu de 59,3 para 22,7% e a tensão na tração aumentou de 2,8 para 10,8 Mpa, com a elevação das nanopartículas até 6%. Uma maior adição (8%) não foi bem sucedida, tendo a tensão reduzida para 8 Mpa.

Outro estudo dos mesmos autores (CHANG et al., 2010a), utilizou nano partículas de celulose de 0 a 5% em filmes de amido de trigo por *casting*. Com o aumento da concentração de celulose, a tensão na tração aumentou de 3,1 para 10,9 MPa, porém a deformação na tração foi reduzida. Eles atribuíram a capacidade de reforçar filmes da celulose à boa interação entre as nano partículas e a matriz amilácea devido às estruturas similares (ambos são polissacarídeos) presentes nos componentes.

Galicia-Garcia e col. (2012) desenvolveram filmes de amido de milho e de batata reforçados com fibras de bagaço de cana, substituindo a fração de amidos por 5 e 10% de fibras. A tensão na tração foi maior (4,4 MPa) para o tratamento com 5% que no controle 0% (1,8 MPa), e também que o tratamento com 10% de fibras (1,9 MPa). Com o módulo de elasticidade, houve o mesmo comportamento: 78,5 MPa no filme com 5% em detrimento das amostras controle (43 MPa) e com 10% (12,9 MPa). A deformação na tração dos filmes atuou

da mesma forma que o presente estudo com sua redução á medida que o teor de fibras aumentou (66,4, 25,9 e 12,9%, em ordem crescente de adiçãõ de fibras).

4.4 Propriedades de barreira

As propriedades de barreiras são bons indicadores do futuro comportamento do bioplástico no ambiente e como os materiais que o compõe interagem entre si e com o meio onde serão estocados, utilizados ou apenas entrar em contato por algum período de tempo. A permeabilidade ao vapor de água mimetiza o comportamento em ambiente com vácuo e alta umidade por um período de sete dias.

4.4.1 Permeabilidade ao vapor d'água

A análise de permeabilidade ao vapor d'água (PVA) foi realizada em todos os 20 tratamentos. O resultados seguem na Tabela 13.

Tabela 13. Teste de Tukey para a variável dependente permeabilidade ao vapor d'água (g.mm/m².h.kPa) dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca de maracujá.

Tratamento	Permeabilidade ao vapor d'água (g.mm/m ² .h.kPa)
1	0,33± 0,03 ^{abc}
2	0,27 ± 0,04 ^{ab}
3	0,26± 0,03 ^a
4	0,35± 0,04 ^{bcd}
5	0,32± 0,01 ^{abc}
6	0,32 ± 0,03 ^{abc}
7	0,27± 0,01 ^{ab}
8	0,44 ± 0,03 ^d
9	0,37± 0,04 ^{cd}
10	0,30± 0,05 ^{abc}
11	0,30± 0,02 ^{abc}
12	0,33± 0,03 ^{abc}
13	0,37± 0,03 ^{cd}
14	0,34 ± 0,03 ^{abc}
15	0,35± 0,01 ^{bcd}
16	0,35± 0,01 ^{bc}
17	0,31± 0,02 ^{abc}
18	0,31 ± 0,04 ^{abc}
19	0,30 ± 0,01 ^{abc}
20	0,29 ± 0,01 ^{abc}

Os resultados dos coeficientes de regressão e determinação e da análise de variância (ANOVA) das variáveis independentes seguem na Tabela 14 onde apenas a interação X_2X_3 (Teor de glicerol x Velocidade do parafuso) foi significativa ($p < 0,05$), mas a ANOVA não foi válida (F calculado $< F$ tabelado). Além disso, o coeficiente de determinação (0,6045) gerado pelos resultados foi inferior ao aceito para que o modelo seja considerado preditivo (0,85). Os gráficos de superfície de resposta não foram construídos e nem foi gerado modelo da equação de predição. Os resultados foram então, discutidos a partir da realização do teste de comparação de médias de Tukey (Tabela 13).

Tabela 14. Análise de variância (ANOVA) e coeficientes de regressão e determinação (R^2) para a permeabilidade ao vapor d'água (PVA) dos filmes de amidos e farinha de casca de maracujá em função do teor (%) farinha de casca e albedo de maracujá (X_1), teor (%) de glicerol (X_2) e velocidade do parafuso (rpm) (X_3).

Fator	Coefficientes de Regressão
Intercepto	3,20E-01***
X₁	2,18E-03 n.s.
X₁²	2,41E-03 n.s.
X₂	8,83E-03 n.s.
X₂²	-4,51E-03 n.s.
X₃	9,87E-03 n.s.
X₃²	9,20E-03 n.s.
X₁X₂	6,47E-03 n.s.
X₁X₃	1,76E-02 n.s.
X₂X₃	4,09E-02***
R²	0,6151

X_1 : Teor (%) de farinha de casca e albedo de maracujá.

X_2 : Teor (%) de glicerol.

X_3 : Velocidade do parafuso (rpm).

n.s. = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade.

* = Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

** = Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

*** = Significativo ao nível de 0,1% de probabilidade.

Os valores variaram de 0,258 a 0,436 g.mm/m².h.kPa. A menor permeabilidade, para o T3, corresponde ao tratamento com condições brandas de substituição por FCA (3%) e velocidade do parafuso (80 rpm) e mais severa de glicerol (34%), observando a tabela porém pode-se concluir que o aumento da FCA (3 para 11%) e do teor de glicerol (31 pra 34%) respectivas aos tratamentos 5 e 7 não influenciaram na PVA, ou seja, a alteração dessas condições (nas proporções acima) de processo não causa modificações relevantes nos filmes em relação à permeabilidade.

O maior valor de permeabilidade corresponde ao tratamento 8, que representa no delineamento todas as três variáveis independentes ao nível +1: 11% FCA, 34% glicerol e 120 rpm, indicando que o aumento concomitante de todas as variáveis também tem influencia negativa nessa resposta.

Dias e col. (2010) observaram a elevação da PVA com o aumento do glicerol em filmes de amido. Eles atribuíram essa propriedade do filme à capacidade de hidratação do glicerol, por ser altamente higroscópico. Num estudo sobre a adição de micro partículas de óxido de zinco (KRISTO e BILIADERIS, 2007) em filmes de amido, foi observada uma redução expressiva da PVA, explicada pela dificuldade das moléculas de água ultrapassarem a o filme com sua superfície ocupada pelas micro partículas.

Bourtoom e Chinnan (2008) caracterizaram filmes de amido de arroz e quitosana nas proporções: 2:1, 1,5:1, 1:1 e 0,5:1, quanto a PVA. Esta aumentou, com a elevação da proporção de quitosana de 2:1 para 0,5:1. O teor máximo ocorreu na proporção 0,5:1. Eles explicaram essa tendência por maior hidrofiliidade (presença de grupos NH_3^+) dos filmes com maior proporção desse polissacarídeo considerado como fibra solúvel que apresenta ótima impermeabilidade ao oxigênio porém alta permeabilidade ao vapor d'água.

Como se sabe, a pectina quando adicionada aos filmes aumenta a sua permeabilidade. Porém quando misturada a outros compostos pode contribuir para reduzi-la, por ser mais “compatível” e se mesclar mais com o amido. Acredita-se que a FCA possua aproximadamente 30-35 % de fibras insolúveis e 35-40% de fibras solúveis (maior parte pectinas). Logo, seria possível concluir que o aumento da proporção de FCA contribuiria para redução da PVA.

No trabalho, pode-se discutir que quanto mais entrelaçada a matriz de amido ao material adicionado (glicerol, água, FCA), menor será a possibilidade das moléculas de água “ocuparem” algum espaço no filme, reduzindo a PVA. Tal entrelaçamento é devido às ligações de hidrogênio formadas entre a FCA e o amido reduzirem a disponibilidade de grupos hidrofílicos, consequentemente reduzindo as interações com as moléculas de água. Maior taxa de cisalhamento gerada possivelmente pelo aumento do teor de FCA e velocidade do parafuso, permitiriam maior fusão entre os materiais, porém não apresentaram relação direta, levando a crer que outras variáveis poderiam existir e influenciar positivamente a PVA.

4.5 Ângulo de Contato

O ângulo de contato é o ângulo formado quando um líquido não molha a superfície completamente. O ângulo θ de contato com a superfície, formado por essa situação representa a propriedade de molhabilidade e indica a natureza da superfície do material. Na Figura 20 há um desenho esquemático do contato da água em dois tipos de materiais seguidos de fotos pertencentes a análise do filme estudado. O ambiente de análise deve ter controle de temperatura, umidade relativa e ausência de vibração para obterem-se medidas experimentais satisfatórias.

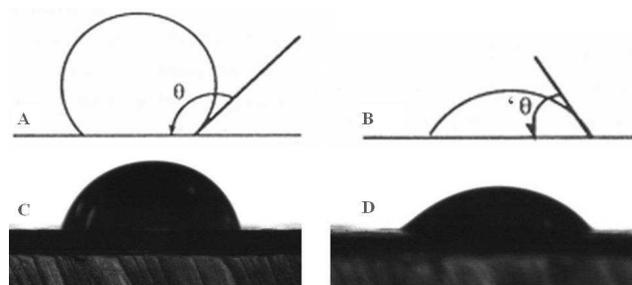


Figura 20. Desenho esquemático de medidas de ângulo de contato em dois exemplos de tipos de material diferentes: com característica hidrofóbica (A) e hidrofílica (B). Fonte: Bastos, 2010. Fotografias da incidência da gota d'água no momento zero segundo dos tratamentos 19

(C) e 1 (D) do delineamento, que correspondem ao maior e menor valor encontrados respectivamente.

Na Tabela 15 seguem todos os resultados obtidos para a resposta ângulo de contato (°). Estes foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e o resultado, seus coeficientes de regressão e determinação encontram-se na Tabela 16.

Tabela 15. Teste de Tukey para a variável dependente Ângulo de contato (°) dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca de maracujá.

Tratamento	Ângulo de contato (°)
1	36,7 ± 1,26 ^a
2	49,6 ± 1,60 ^{bcd}
3	52,3 ± 2,26 ^{def}
4	38,1 ± 2,84 ^a
5	60,1 ± 2,67 ^{fgh}
6	50,7 ± 2,87 ^{cde}
7	72,7 ± 0,68 ^j
8	50,1 ± 2,39 ^{cde}
9	51,9 ± 2,08 ^{cdef}
10	38,5 ± 4,82 ^a
11	59,7 ± 2,01 ^{fgh}
12	69,4 ± 1,22 ^{ij}
13	47,6 ± 1,17 ^{bcd}
14	62,9 ± 1,84 ^{ghi}
15	43,7 ± 0,20 ^{abc}
16	63,4 ± 2,50 ^{ghi}
17	41,3 ± 2,04 ^{ab}
18	56,2 ± 2,77 ^{efg}
19	73,9 ± 0,80 ^j
20	67,6 ± 0,65 ^{hij}

Nenhuma das variáveis foi significativa ($p < 0,05$) e o coeficiente de determinação (0,3894) gerado pelos resultados foi inferior ao aceito para que o modelo seja considerado preditivo (0,85). Os gráficos de superfície de resposta não foram construídos e nem foi gerado modelo da equação de predição. Os resultados foram então, discutidos a partir da realização do teste de comparação de médias de Tukey (Tabela 15).

Tabela 16. Análise de variância (ANOVA) e coeficientes de regressão e determinação para a resposta Ângulo de contato (°) dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca de

maracujá em função do % farinha de casca de maracujá (X_1), % teor de glicerol (X_2) e velocidade do parafuso (rpm) (X_3).

Fator	Coefficientes de Regressão
Intercepto	5,78E+01***
X₁	2,50E+00 n.s
X₁²	-5,17E+00 n.s
X₂	2,39E+00 n.s
X₂²	1,68E+00 n.s
X₃	-5,57E-01 n.s
X₃²	-1,62E+00 n.s
X₁X₂	9,96E-01 n.s
X₁X₃	-3,84E+00 n.s
X₂X₃	-5,03E+00 n.s
R²	0,3809

X₁: Teor (%) de farinha de casca e albedo de maracujá.

X₂: Teor (%) de glicerol.

X₃: Velocidade do parafuso (rpm).

n.s. = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade.

* = Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

** = Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

*** = Significativo ao nível de 0,1% de probabilidade.

Os valores experimentais variaram entre 36,4 a 73,6° e correspondem ao T1 e T19 respectivamente. O tratamento 10, axial “+α” para a variável independente Teor de farinha de maracujá (X_1), com 14% de FCA, teve seu ângulo prejudicado (38,5°). Quando a gota de água foi solta sobre o filme, esta rapidamente se espalhou sobre a superfície o que resultou no menor valor de ângulo do delineamento. A presença da pectina na farinha, com sua elevada capacidade de hidratação influenciou mais a resposta que a presença das fibras insolúveis que tem característica hidrofóbica. Acredita-se que o grande número de grupos hidroxila presentes na matriz do bioplástico (provenientes da adição de FCA) facilitou sua ligação (ligações de hidrogênio) com as moléculas de água. Na Figura 21 encontram-se os resultados do comportamento dos tratamentos axiais (9, 10, 11, 12, 13 e 14) e do tratamento 8 (pior desempenho nos testes mecânicos) durante a análise.

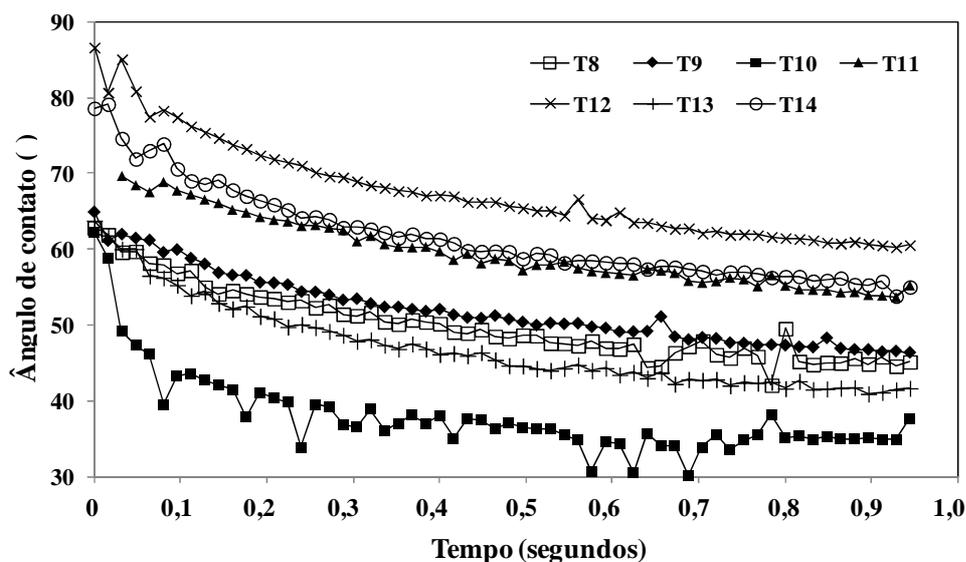


Figura 21. Performance dos tratamentos axiais referentes ao teor de farinha de casca de maracujá (9: 0% e 10: 20%), teor de glicerol (11: 60% e 12: 80%), velocidade do parafuso (13: 66 rpm e 14: 120 rpm) e T8 (no Ângulo de contato ($^{\circ}$) dos filmes extrudados.

Maiores ângulos encontrados nos tratamentos 7, 12, 19 e 20 correspondem respectivamente a 34, 36, 33 e 33% de glicerol respectivamente. O nível positivo de glicerol significou menos água, logo menor interação entre as mesmas, o que elevou o ângulo. No presente estudo não foi observado o mesmo comportamento que Magalhães e Andrade (2009) e Averous e col. (2000) que ao desenvolverem filmes de amido com glicerol como plastificante observaram que com a elevação do teor do mesmo, o ângulo de contato foi reduzido. Como o glicerol tem altíssimo potencial de hidratação, interage mais com as moléculas de água, aumentando a molhabilidade de qualquer superfície onde há esse álcool (AL-HASSAN; NORZIAH, 2012; JIMÉNEZ et al., 2012).

Veiga-Santos e col. (2007) avaliaram a molhabilidade de filmes compostos de amido de mandioca e gelatina com adição de 0,06% de óleo de soja. Este porém não reduziu a hidrofobicidade dos materiais ($p < 0,05$), devido à baixa concentração utilizada não ter sido capaz de envolver toda a matriz dos filmes. Os autores também investigaram a adição de açúcar invertido e sacarose como plastificantes, já que o açúcar invertido tem menor tendência à cristalização. A sacarose, no entanto, apresentou maior ângulo, que variou de 60 a 94°. O coeficiente de determinação (R^2) do delineamento, tanto do bloco da sacarose (0,50), tanto do açúcar invertido (0,58) foram bem inferiores e semelhantes ao do presente estudo (0,39), resultados que ilustram a dificuldade de manter a exatidão e repetibilidade dessa análise.

Outros estudos também objetivaram aumentar o ângulo de contato de filmes de amido. Chi e col. (2008) modificaram o amido por acetilação, o que elevou o ângulo de 43 para 68°. Zhou e col. (2009) empregaram amido após reação cruzada ou “photo crosslinking” em filmes por *casting* conseguindo aumento de 80 para 100°. E Cao e col. (2008) adicionaram nanocristais de celulose (tratados quimicamente) em filmes com amido de milho, resultando no aumento de 40 para 65°.

4.6 Solubilidade em água

A resistência à água é uma importante propriedade de filmes biodegradáveis e/ ou comestíveis usados como embalagem de alimentos que possuam alta atividade água (A_w), ou que necessitem estar em contato com a água durante o processamento de alimentos revestidos por esses (vegetais minimamente processados). No entanto, a alta solubilidade pode ser uma vantagem em algumas aplicações. Pode ser empregada quando esta precisa ser consumida com o alimento ou aquecida antes do consumo (p. ex. bebidas quentes, sopas instantâneas) (GONTARD et al., 1993). A solubilidade dos filmes variou de 48,5 a 78,6%. Os resultados seguem na tabela 17 junto a realização do teste de Tukey. A análise de variância (ANOVA) coeficiente de regressão e de determinação completos do delineamento encontram-se na Tabela 18.

Tabela 17. Teste de Tukey para a variável dependente Solubilidade em água (%) dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca de maracujá.

Tratamento	Solubilidade em água (%)
1	78,6 ± 4,9 ^d
2	63,3 ± 1,3 ^{bcd}
3	59,9 ± 1,2 ^{abc}
4	53,3 ± 0,6 ^{ab}
5	62,5 ± 0,9 ^{bcd}
6	58,1 ± 0,8 ^{abc}
7	58,0 ± 0,9 ^{abc}
8	56,9 ± 0,4 ^{abc}
9	59,8 ± 1,9 ^{abc}
10	63,9 ± 3,7 ^{bcd}
11	48,5 ± 16,5 ^a
12	62,4 ± 1,1 ^{bcd}
13	60,8 ± 4,8 ^{abc}
14	62,1 ± 0,8 ^{bcd}
15	64,1 ± 1,2 ^{bcd}
16	63,6 ± 0,3 ^{bcd}
17	66,6 ± 0,7 ^{bcd}
18	59,9 ± 0,8 ^{abc}
19	65,6 ± 0,6 ^{bcd}
20	67,7 ± 0,9 ^{cd}

A variável independente X_1 (Teor de farinha de casca de maracujá) linear e quadrática foram significativas ($p < 0,05$). E a variável X_2 (Teor de glicerol) linear e X_3 (velocidade do

parafuso) quadrática também, a um nível de confiança menor ($p < 0,1$). O coeficiente de determinação (0,7299) gerado pelos resultados foi inferior ao aceito para que o modelo seja considerado preditivo (0,85). Os gráficos de superfície de resposta não foram construídos e nem foi gerado modelo da equação de predição (Tabela 18). Os resultados foram então, discutidos a partir da realização do teste de comparação de médias de Tukey (Tabela 17).

Tabela 18. Análise de variância (ANOVA) e coeficientes de regressão e determinação para a resposta Solubilidade em água (%) dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca de maracujá em função do % farinha de casca de maracujá (X_1), % teor de glicerol (X_2) e velocidade do parafuso (rpm) (X_3).

Fator	Coefficientes de Regressão
Intercepto	6,40E+01***
X_1	-2,76E+00*
X_1^2	-3,37E+00*
X_2	-2,12E+00**
X_2^2	1,36E+00 n.s.
X_3	-8,64E-01 n.s.
X_3^2	-2,30E+00**
X_1X_2	2,14E+00 n.s.
X_1X_3	3,59E-01 n.s.
X_2X_3	8,58E-01 n.s.
R^2	0,7299

X_1 : Teor (%) de farinha de casca e albedo de maracujá.

X_2 : Teor (%) de glicerol.

X_3 : Velocidade do parafuso (rpm).

n.s. = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade.

* = Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

** = Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

*** = Significativo ao nível de 0,1% de probabilidade.

Os Tratamentos com menores índices de solubilidade de forma geral foram os elaborados com maiores teores de FCA (T5 a 8 e T10), porém o tratamento 9 axial “ $-\alpha$ ” com 0% também apresentou baixa solubilidade. A fração insolúvel das fibras presentes na farinha de casca e albedo de maracujá é a responsável por permitir que haja alguma impermeabilidade á água na temperatura ambiente. No entanto, por também conter pectinas (fração solúvel), a adição da FCA não influenciou em maior grau como esperado.

O T13 ($-\alpha$), axial para a variável X_3 (velocidade do parafuso) com 66 rpm também apresentou menor índice. Esse menor cisalhamento pode ter reduzido a quebra dos grãos de amido e o inchamento dos grânulos. Quando o amido não é gelatinizado apresenta baixa solubilidade em água a temperatura ambiente, há dificuldade das moléculas em se difundirem na matriz amilácea.

Bourtoom e Chinnan (2008) encontraram efeito similar ao desenvolverem filmes de amido com quitosana por *casting*. De acordo com eles a solubilidade também foi reduzida quando o teor de quitosana aumentou. Müller e col. (2009) observaram mesmo

comportamento em filmes de amido com fibras de celulose. Nas concentrações 30 e 50% de fibras a solubilidade atingiu seu menor valor.

Sánchez-Rivera e col. (2005) desenvolveram filmes de amido oxidado de banana com concentrações diferentes de hipoclorito de sódio (0 a 2%). A solubilidade dos filmes aumentou com a elevação da temperatura e concentração de cloro (maior gelatinização e oxidação do amido respectivamente) na elaboração dos filmes, o que foi atribuído a “despolimerização” provocada pela reação de oxidação.

Mehyar & Han (2004) compararam filmes comestíveis de amido de arroz e ervilha com e sem glicerol (50 p/p%) com dados da literatura de filmes de outras fontes. A solubilidade média foi de 44% para os filmes plastificados (com glicerol). Os filmes de amido de arroz apresentaram maior índice quando comparados aos filmes com amido de ervilha. O que foi atribuído ao maior poder de ligação e formação de matriz densa do amido de ervilha com o glicerol que o amido de arroz.

Kim e col. (2002) elaboraram filmes com amido “metilado”, pullulan (polissacarídeo produzido do amido pelo fungo *Aureobasidium pullulans*) e diversos plastificantes. Ao avaliarem a solubilidade observaram que o aumento na concentração de plastificante reduziu a taxa de solubilidade independente do tipo de plastificante utilizado. Os filmes com glicerol apresentaram ligeira redução de solubilidade.

Ghanbarzadeh e col. (2010) estudaram os efeitos da adição de CMC (carboxi metil celulose) em filmes de amido de milho por *casting* nas seguintes concentrações: 0, 5, 10, 15 e 20%. A adição de CMC, em todas as concentrações reduziram a solubilidade. A adição de apenas 5% já reduziu a solubilidade, enquanto de 5 a 15% a redução não é significativa, porém ao adicionar 20% de cmc a redução é na ordem de quase 10%.

4.7 Propriedades ópticas

Essas propriedades foram divididas em transmitância de luz e cor e serão tratadas de forma separada. São importantes de se investigar pois são diferentes de acordo com o material utilizado. O gel de amido de milho é opaco e esbranquiçado e o gel do amido de mandioca é totalmente transparente (a olho nu), logo dependendo da matéria prima, as propriedades ópticas poderão ser diferentes. A adição da FCA modificou a cor do material visualmente, como visto antes (Figuras 8 e 9), além de provavelmente aumentar a transmitância de luz dos filmes.

4.7.1 Transmitância de luz

As análises foram realizadas de acordo com a metodologia descrita nos filmes e os resultados seguem na Tabela 19. A transmitância de luz variou de 1,7 a 22,2%. O menor valor, como esperado, pertence ao tratamento axial 12 (+ α) para a variável independente Teor (%) de glicerol (X_2). E o maior valor correspondente ao tratamento axial 9 (- α) para a variável independente Teor (%) de farinha de casca de maracujá (X_1). Além desses resultados, pode-se observar que o valor de transmitância de luz foi reduzido quando o teor de farinha de casca de maracujá (X_1) e glicerol (X_2) aumentaram. Também se destaca a diferença entre os axiais da variável independente Velocidade do parafuso (rpm) (X_3), onde um maior cisalhamento (133 rpm) provocou maior gelatinização e solubilização dos amidos, o que provavelmente contribuiu para manter o filme menos opaco (16,7%) em comparação com o axial “- α ” (66 rpm) que apresentou menor transmitância de luz (3,4%).

Tabela 19. Resultados de transmitância de luz (%) dos bioplásticos de amidos e farinha de casca de maracujá.

Tratamento	X₁	X₂	X₃	Transmitância de luz (%)
1	3	31	80	21,1
2	3	31	120	20,7
3	3	34	80	15,0
4	3	34	120	12,3
5	11	31	80	7,4
6	11	31	120	13,9
7	11	34	80	8,2
8	11	34	120	11,6
9	0	33	100	22,2
10	14	33	100	5,1
11	7	30	100	14,6
12	7	36	100	1,7
13	7	33	66	3,4
14	7	33	134	16,7
15	7	33	100	12,4
16	7	33	100	15,9
17	7	33	100	13,4
18	7	33	100	12,1
19	7	33	100	12,3
20	7	33	100	13,1

X₁: Teor (%) de farinha de casca e albedo de maracujá.

X₂: Teor (%) de glicerol.

X₃: Velocidade do parafuso (rpm).

A análise de variância (ANOVA) e os coeficientes de regressão e determinação estão na Tabela 20.

Tabela 20. Análise de variância (ANOVA) e coeficientes de regressão para a Transmitância de luz (%) dos filmes de amidos e farinha de casca de maracujá em função do teor (%) farinha de casca de maracujá (X_1), teor % de glicerol (X_2) e velocidade do parafuso (rpm) (X_3).

Fator	Coefficientes de Regressão
Intercepto	1,31E+01***
X_1	-4,15E+00***
X_1^2	8,60E-01n.s.
X_2	-2,76E+00***
X_2^2	-1,08E+00 n.s.
X_3	2,15E+00*
X_3^2	-4,04E-01 n.s.
X_1X_2	1,63E+00 n.s.
X_1X_3	1,63E+00 n.s.
X_2X_3	-6,75E-01 n.s.
R²	0,8329

X_1 : Teor (%) de farinha de casca e albedo de maracujá.

X_2 : Teor (%) de glicerol.

X_3 : Velocidade do parafuso (rpm).

n.s. = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade.

* = Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

** = Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

*** = Significativo ao nível de 0,1% de probabilidade.

As variáveis independentes X_1 (Teor de farinha de casca de maracujá), X_2 (Teor de glicerol) e X_3 (velocidade do parafuso) linear foram significativas ($p < 0,05$). O coeficiente de determinação (0,8329) gerado pelos resultados foi inferior ao aceito para que o modelo seja considerado preditivo (0,85), porém pode ser usado para indicar tendência já que todas as variáveis independentes no modo linear foram significativas. A equação 10 apresenta o modelo matemático proposto para as variáveis dependentes codificadas:

$$\text{Transmitância} = 13,07 - 4,15X_1 - 2,76X_2 + 2,15X_3 \quad (\text{Equação 10})$$

Como observado, a introdução de FCA e do glicerol reduziram a transmitância de luz. A FCA influenciou em maior magnitude com quase o dobro do efeito do teor de glicerol. O efeito positivo da velocidade de rotação do parafuso também teve o dobro do efeito da FCA. A Figura 22 ilustra a tendência de comportamento das variáveis em relação à transmitância de luz. Onde a região de maior transmitância está concentrada na faixa de menor introdução de FCA e glicerol e em maior velocidade de rotação do parafuso.

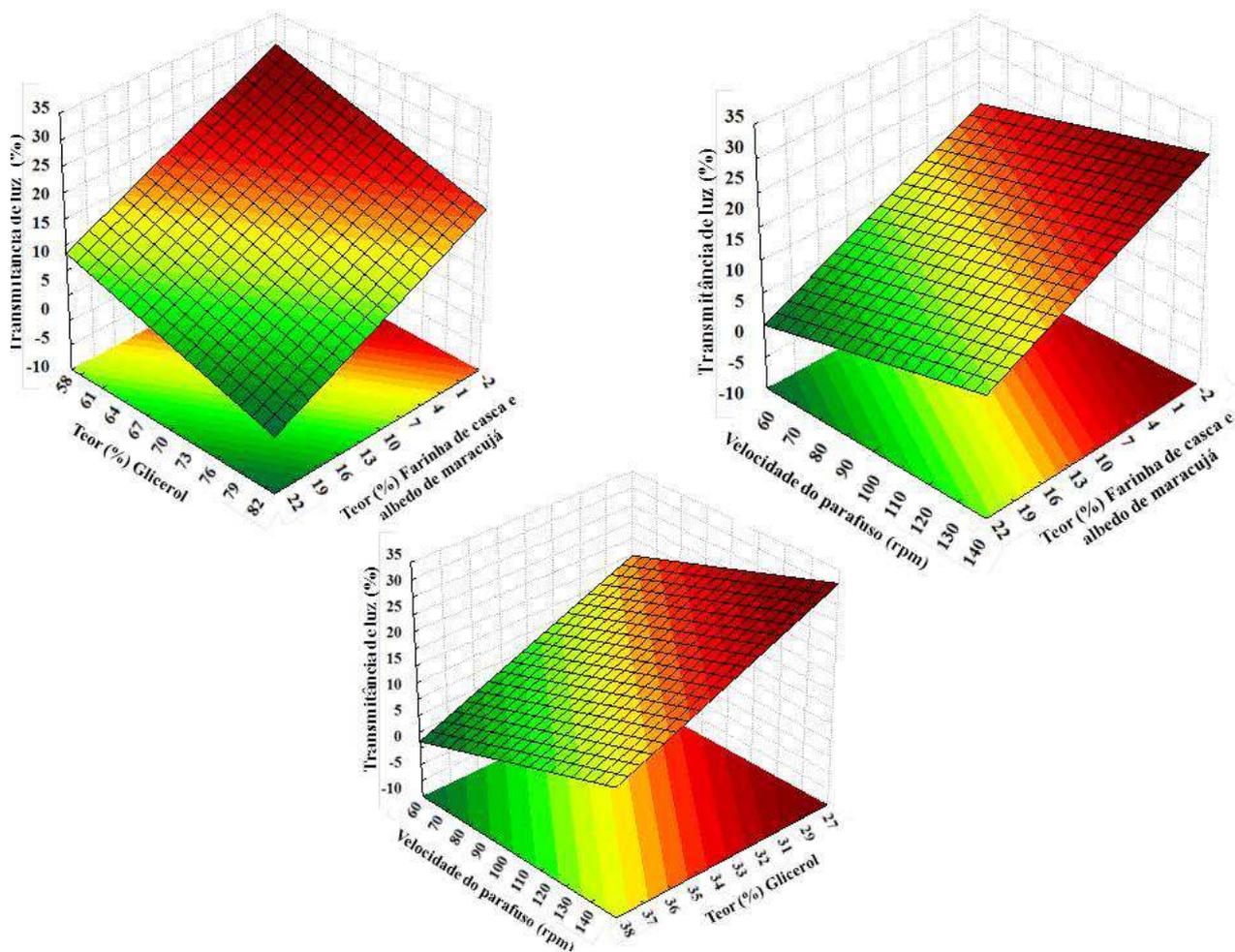


Figura 22. Efeito das variáveis quantitativas Teor (%) de farinha de casca de maracujá, Teor (%) de glicerol e Velocidade do parafuso (rpm), na Transmitância de luz (%) dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca de maracujá.

Chung & Lai (2007) avaliaram as propriedades físicas e moleculares de filmes de amido com ácido clorídrico adicionado ao metanol por *casting*. Valores inferiores de transmitância de luz dos filmes de amido “ácido” de milho indicam que a transmissão de luz é muito maior nesses filmes quando comparados aos filmes com amido nativo. Os autores referiram essa melhora á redução dos grânulos intactos (crus) de amido (pela modificação) que contribuem para o aumento da transmitância de luz, bem como a redução das bolhas de ar provocadas pela metodologia utilizada na elaboração dos filmes. Além de concluir que a transmitância de luz dos filmes de amido modificado é comparável a transmitância de filmes de polietileno.

Bertuzzi e col. (2007) desenvolveram método de produção de filmes por baixa temperatura com pré-modificação alcalina do amido com alto teor de amilose. A transmitância de luz foi reduzida com o tratamento alcalino, devido à presença dos álcalis favorecerem a cristalinidade e consequentemente o aumento das zonas cristalinas da matriz amilácea. Até 15% glicerol, a mobilidade das cadeias aumenta favorecendo a cristalinidade. Após 30% de glicerol, a matriz “incha”, as forças intermoleculares são reduzidas e a matriz absorve mais água. Com isto, a transmitância de luz aumenta. Esse comportamento foi observado no presente trabalho onde o aumento de 30% para 36% no teor de glicerol reduziu a transmitância de luz exponencialmente.

Pelissari e col. (2011) estudaram a influência dos seguintes parâmetros de extrusão: temperatura do canhão (120, 130 e 140°C) e velocidade do parafuso (25, 35 e 45 rpm) nas propriedades de filmes de amido de milho, quitosana e óleo de orégano. A transmitância de luz dos filmes foi influenciada negativamente pela variável velocidade do parafuso linear. Os valores mais elevados de transmitância de luz foram gerados por maiores velocidades, independente da temperatura do canhão. Esse efeito corrobora o do presente estudo onde a variável velocidade do parafuso (X_3) linear também foi significativa ($p < 0,05$) com efeito positivo na transmitância de luz.

Fakhoury e col. (2012) desenvolveram bioplásticos com amido de mandioca (nativo e modificado) e gelatina em diferentes proporções (10% gelatina, 3 e 5% de amidos) com sorbitol ou glicerol como plastificantes. Observaram que a adição de gelatina aumentou a transmitância de luz dos bioplásticos com ambos os tipos de amido e plastificantes. As amostras produzidas com 5% de amido apresentaram menor transmitância de luz que os filmes com 3%, também para ambos os plastificantes. De forma geral os filmes com amido modificado foram menos opacos que os elaborados com o amido nativo. A gelatina foi considerada a maior responsável pelo aumento desse parâmetro por impedir a cristalização, mantendo a camada amorfa e aumentando a transparência.

4.7.2 Cor

Foram avaliadas a luminosidade (L^*), a^* (verde ao vermelho), b^* (azul ao amarelo), C^* Chroma e h° . Os resultados seguem na Tabela 21.

Tabela 21. Resultados de cor dos bioplásticos de amidos e farinha de casca de maracujá.

Tratamento	X ₁	X ₂	X ₃	L*	a*	b*	C*	h (°)
1	3	31	80	77,3 ^j	-0,26	20,4	20,4	90,7
2	3	31	120	74,3 ^{hi}	-0,28	20,3	20,3	90,8
3	3	34	80	84,1 ^l	-0,07	14,7	14,7	90,3
4	3	34	120	74,6 ⁱ	-0,34	19,4	19,4	91,0
5	11	31	80	66,8 ^{bc}	2,76	30,6	30,7	84,8
6	11	31	120	68,0 ^{cd}	1,82	28,6	28,6	86,4
7	11	34	80	68,3 ^{cd}	1,07	25,4	25,4	87,6
8	11	34	120	66,3 ^{bc}	0,89	25,0	25,0	88,0
9	0	33	100	79,9 ^k	-0,50	10,8	10,8	92,6
10	14	33	100	67,6 ^{bc}	2,11	29,0	29,1	85,9
11	7	30	100	33,1 ^{de}	0,80	25,4	25,4	88,2
12	7	36	100	71,9 ^{efg}	0,88	24,5	24,6	88,0
13	7	33	66	79,1 ^{jk}	0,46	22,8	22,8	88,9
14	7	33	134	72,1 ^{efgh}	0,36	23,9	23,9	89,1
15	7	33	100	71,1 ^{ef}	0,99	26,7	26,8	87,9
16	7	33	100	60,2 ^a	0,68	22,6	22,6	88,3
17	7	33	100	68,3 ^{cd}	1,34	26,3	26,4	87,1
18	7	33	100	74,0 ^{ghi}	1,13	25,9	26,0	87,5
19	7	33	100	65,6 ^b	1,51	27,1	27,2	86,8
20	7	33	100	73,0 ^{fghi}	0,34	23,4	23,4	89,2

X₁: Teor (%) de farinha de casca e albedo de maracujá.

X₂: Teor (%) de glicerol. X₃: Velocidade do parafuso (rpm).

A luminosidade (0= preto e 100= branco) considera o quão “branco” ou “preto” é um material. O tratamento 9, que correspondente ao axial “- α ” da variável independente X₁ com zero % de FCA apresentou valor de luminosidade elevado porém o T3 foi a amostra com maior luminosidade (84,1). Os tratamentos com 3% de FCA (nível -1) apresentaram em geral valores elevados, podendo-se concluir que nessa quantidade de adição a FCA não provoca muito o “amarelamento” do pellet. O menor valor de luminosidade (60,2) correspondeu a um tratamento de ponto central 16. Como os teores de FCA são mais elevados (7%), os valores dos seis pontos centrais foram intermediários e se aproximaram dos tratamentos fatoriais +1 (T5 a 8) que contém 11% de FCA.

Nos valores de a* (-80 a zero= verde e de zero a 100= vermelho) o comportamento das amostras foi similar ao de luminosidade. Nessa análise, o valor positivo indica que o tom da amostra é mais vermelho e o valor negativo indica um tom mais verde. Os tratamentos com até 3% de FCA e o axial - α (T9) para a variável independente (Teor de FCA) X₁ apresentaram resultados similares (independente do nível das outras variáveis) e os pontos centrais (T16 a 20) e fatoriais (T5 a 8) com 7 e 11% de FCA respectivamente, também foram similares. O menor valor correspondeu ao T9 e maior valor ao T10 (0 e 14% de FCA), o que já era esperado.

No croma b^* (-100 ao zero= azul e de zero a 33= amarelo) também houve o mesmo comportamento. Esse parâmetro avalia a cor amarela tendo o menor valor correspondente ao T9 (0% de FCA) e o maior valor ao T10 (14%). Como o glicerol é responsável pelo pellet com característica mais branca (opaca) é esperado que nos tratamentos com maiores teores deste o valor de b^* também seja menor, onde o amarelo da farinha seja menos observado.

O C^* representa a intensidade da cor de forma geral (zero= cinza, e > 0 = indica quanto maior é a intensidade da cor), onde o menor valor encontrado foi do axial “ $-\alpha$ ” que é uma amostra branca (pela ausência de adição da FCA) e o maior para o T5 e T10 com 11 e 14% respectivamente que pela quantidade de farinha apresentam maior pigmentação, o que justifica os valores encontrados.

O h – tom (ângulo Hue $^\circ$) indica a tonalidade, que é a cor propriamente dita enquanto os outros descrevem a luminosidade e intensidade da cor. A medida de interesse é o amarelo representado pela faixa 90° . As outras cores são 0° : vermelho, 180° : verde e 233° : azul. Os valores de todos os tratamentos variaram entre 85 e 92° , faixa representada pela cor amarela, como esperado. Os tratamentos com valores inferiores de FCA (níveis: $-\alpha$ e -1 : 0 e 3%) apresentaram ângulos em geral superiores a 90° á medida que os tratamentos com teores superiores de FCA ($+1$ e $+\alpha$: 11 e 14%) ângulos inferiores a 90° .

A análise de variância (ANOVA) os coeficientes de regressão e determinação e a falta de ajuste estão expostos na Tabela 22.

Tabela 22. Análise de variância (ANOVA) e coeficientes de regressão para a Cor dos filmes de amidos e farinha de casca de maracujá em função do teor (%) farinha de casca de maracujá (X_1), teor % de glicerol (X_2) e velocidade do parafuso (rpm) (X_3).

	Coeficientes de Regressão				
	L*	a*	b*	C*	h°
Intercepto	6,88E+01***	9,95E-01***	2,53E+01***	2,54E+01***	8.78E+01***
X₁	-4,52E+00***	8,69E-01***	4,80E+00***	4,82E+00***	-2.01E+00***
X₁²	1,52E+00 n.s.	-6,06E-02 n.s.	-1,83E+00***	-1,82E+00***	4.83E-01*
X₂	7,22E-01 n.s.	-1,72E-01 n.s.	-1,22E+00*	-1,23E+00*	2.71E-01 n.s.
X₂²	5,47E-01 n.s.	-4,82E-02 n.s.	-4,47E-02 n.s.	-4,56E-02 n.s.	7.02E-02 n.s.
X₃	-1,83E+00 n.s.	-1,16E-01 n.s.	3,05E-01 n.s.	3,00E-01 n.s.	2.33E-01 n.s.
X₃²	2,16E+00**	-2,00E-01 **	-6,14E-01 n.s.	-6,20E-01 n.s.	3.95E-01**
X₁X₂	-8,94E-01 n.s.	-3,42E-01*	-2,59E-01 n.s.	-2,78E-01 n.s.	5.73E-01**
X₁X₃	1,48E+00 n.s.	-1,04E-01 n.s.	-8,76E-01 n.s.	-8,85E-01 n.s.	1.36E-01 n.s.
X₂X₃	-1,21E+00 n.s.	6,51E-02 n.s.	8,15E-01 n.s.	8,23E-01 n.s.	-6.49E-02 n.s.
R²	0,75749	0,88798	0,92413	0,92387	0.92195

X₁: Teor (%) de farinha de casca e albedo de maracujá.

X₂: Teor (%) de glicerol.

X₃: Velocidade do parafuso (rpm).

n.s. = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade.

* = Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

** = Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

*** = Significativo ao nível de 0,1% de probabilidade.

4.7.2.1 Escala L*

Na resposta L*, que define quais tratamentos eram mais claros ou escuros, as variáveis independentes X₁ (Teor de farinha de casca de maracujá) ($p < 0,01$) e X₃ (Velocidade do parafuso) quadrática ($p < 0,05$) foram significativas. O coeficiente de determinação (0,7575) gerado pelos resultados foi inferior ao aceito para que o modelo seja considerado preditivo (0,85), e apenas duas variáveis foram significativas, então os gráficos de superfície de resposta não foram construídos e nem foi gerado modelo da equação de predição. Os resultados foram discutidos a partir da realização do teste de comparação de médias de Tukey (Tabela 19).

4.7.2.2 Escala a*

As variáveis independentes X₁ (Teor de farinha de casca de maracujá) linear ($p < 0,01$), X₃ (Velocidade do parafuso) quadrática ($p < 0,1$) e interação X₁X₂ ($p < 0,05$) foram significativas. O coeficiente de determinação (0,888) gerado pelos resultados foi superior ao aceito para que o modelo seja considerado preditivo (0,85). A Equação 11 apresenta o modelo matemático proposto para as variáveis dependentes codificadas:

$$\text{Escala } a^* = 0,99 + 0,86X_1 - 0,20X_3^2 - 0,34X_1X_2 \quad (\text{Equação 11})$$

A Figura 23 apresenta o efeito das variáveis X_1 (Teor de farinha de casca de maracujá) linear, X_3 (Velocidade do parafuso) quadrática e a interação X_1X_2 .

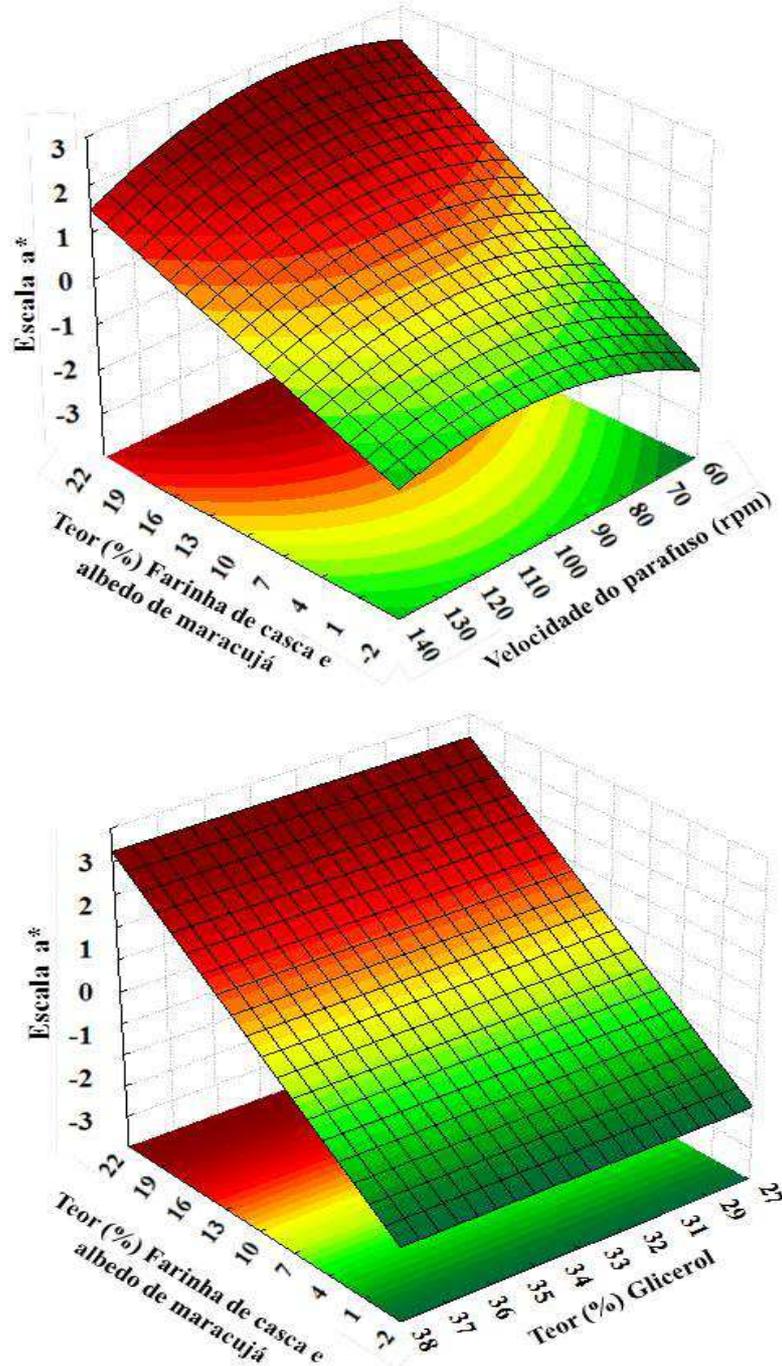


Figura 23. Efeito das variáveis quantitativas Teor (%) de farinha de casca de maracujá, Teor (%) de glicerol e Velocidade do parafuso (rpm), na Escala a^* da cor dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca e albedo de maracujá.

A adição de FCA na formulação dos extrudados exerceu efeito positivo na intensidade da escala a^* de maior magnitude que o efeito negativo da variável X_3 (velocidade do parafuso) quadrática e da interação X_1X_2 . Valores próximos ao zero (-0,5 a 2,11) significam que esses tratamentos apresentam cor próxima a neutralidade. A soma das cores primárias: verde e vermelho, dá origem á cor secundária: amarelo que representa o equilíbrio entre essas e o valor próximo de zero na medição.

4.7.2.3 Escala b*

As variáveis independentes X_1 (Teor de farinha de casca de maracujá) linear e quadrática ($p < 0,01$) e X_2 (Teor de glicerol) linear ($p < 0,05$). O coeficiente de determinação (0,9241) gerado pelos resultados foi superior ao aceito para que o modelo seja considerado preditivo (0,85). A Equação 12 apresenta o modelo matemático proposto para as variáveis dependentes codificadas:

$$\text{Escala } b^* = 25,3 + 4,8X_1 - 1,8X_1^2 - 1,2X_2 \quad (\text{Equação 12})$$

A Figura 24 apresenta o efeito das variáveis X_1 (Teor de farinha de casca de maracujá) linear e quadrática e X_2 (Teor de glicerol) linear.

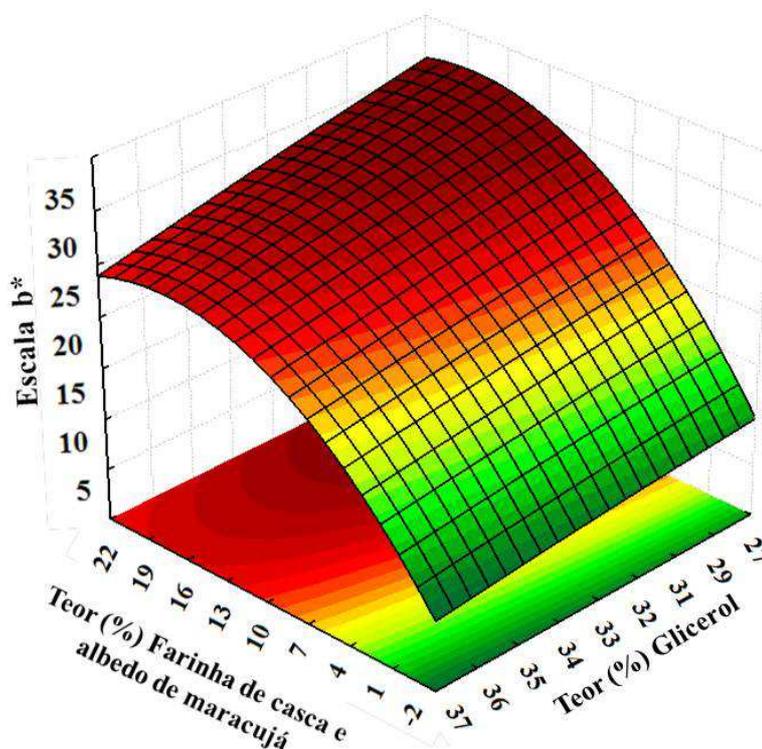


Figura 24. Efeito das variáveis quantitativas Teor (%) de farinha de casca de maracujá e Teor (%) de glicerol na Escala b* da cor dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca e albedo de maracujá.

O efeito positivo da variável X_1 nessa resposta também é mais significativo que o efeito negativo das outras variáveis, principalmente porque esse cromômetro indica a intensidade amarela (faixa de 0 a 33). O efeito negativo da variável X_2 (já anteriormente explicado) tem menor magnitude porque o glicerol é incolor, porém o aumento ou redução modifica a intensidade da coloração (maior o teor de glicerol, menor a intensidade).

4.7.2.4 Escala C*

A intensidade da cor (independente de qual) apresentou significância nas seguintes variáveis independentes: X_1 (Teor de farinha de casca de maracujá) linear e quadrática ($p < 0,01$) e X_2 (Teor de glicerol) linear ($p < 0,05$). O coeficiente de determinação (0,9239) gerado

pelos resultados foi superior ao aceito para que o modelo seja considerado preditivo (0,85). A equação 13 apresenta o modelo matemático proposto para as variáveis dependentes codificadas:

$$C^* = 25,4 + 4,8X_1 - 1,8X_1^2 - 1,2X_2 \quad (\text{Equação 13})$$

Os valores de C^* são numericamente similares ao b^* porque apesar do cálculo considerar em mesma proporção a escala a^* , essa tem valores bem reduzidos que não alteram os valores do croma C^* . A Figura 25 apresenta o efeito das variáveis X_1 (Teor de farinha de casca de maracujá) linear e quadrática e X_2 (Teor de glicerol) linear.

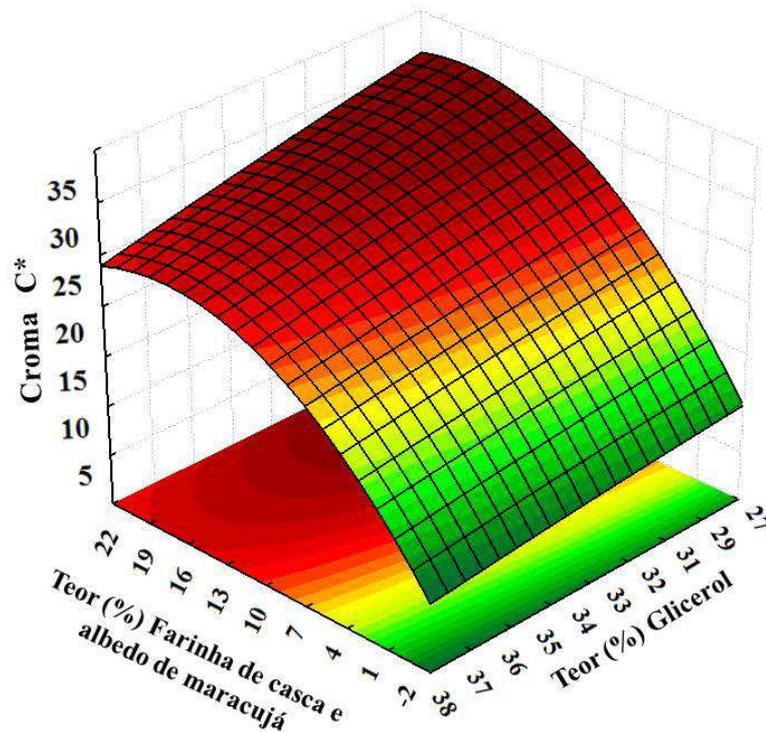


Figura 25. Efeito das variáveis quantitativas Teor (%) de farinha de casca de maracujá e Teor (%) de glicerol no Croma C^* da cor dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca e albedo de maracujá.

4.7.2.5 H – Tom (Ângulo Hue °)

As variáveis independentes: X_1 (Teor de farinha de casca de maracujá) linear ($p < 0,01$) e quadrática ($p < 0,05$) e X_3 (Velocidade do parafuso) quadrática e a interação X_1X_2 ($p < 0,1$). O coeficiente de determinação (0,9219) gerado pelos resultados foi superior ao aceito para que o modelo seja considerado preditivo (0,85). A equação 14 apresenta o modelo matemático proposto para as variáveis dependentes codificadas:

$$h - tom(^{\circ}) = 87,8 - 2,0X_1 + 0,5X_1^2 + 0,4X_3^2 + 0,6X_1X_2 \quad (\text{Equação 14})$$

A Figura 26 apresenta o efeito das variáveis X_1 (Teor de farinha de casca de maracujá) linear e quadrática e X_3 (Velocidade do parafuso) quadrática e a interação X_1X_2 .

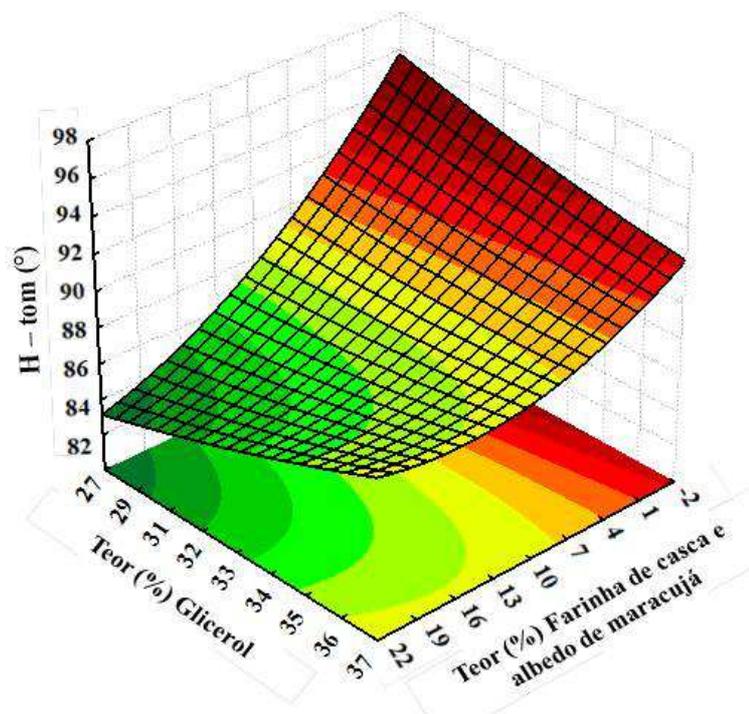
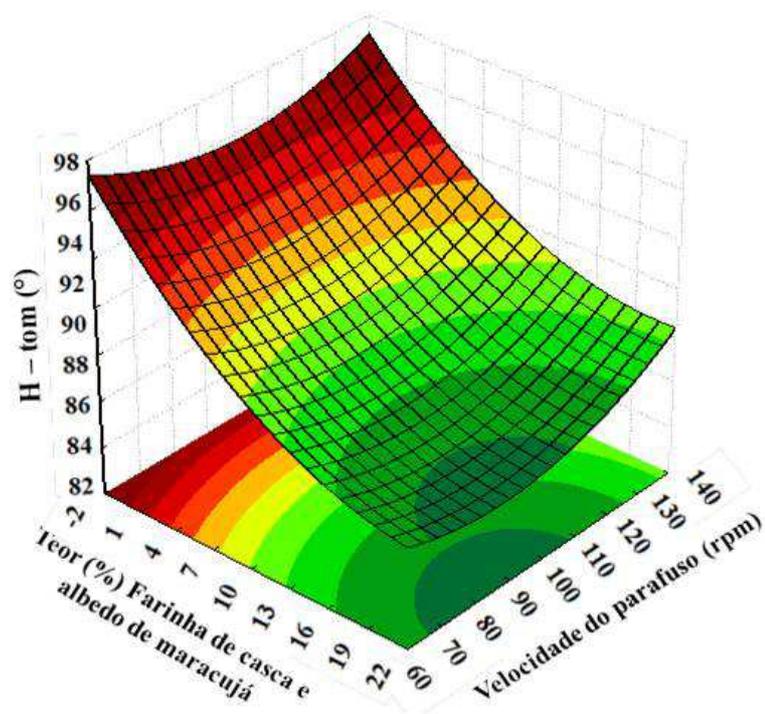


Figura 26. Efeito das variáveis quantitativas Teor (%) de farinha de casca de maracujá e Teor (%) de glicerol e Velocidade do parafuso (rpm) no Ângulo h-tom da cor dos filmes extrudados de amidos e farinha de casca e albedo de maracujá.

As variáveis significativas exercem pouco efeito sobre o ângulo. Na primeira figura, influencia negativa da variável X_1 e a ligeira influencia da variável independente X_3^2 é bem visível. O aumento do cisalhamento quando a variável três é positiva (velocidade do parafuso), acarreta maior solubilização dos amidos e com isso o tratamento tem a

transmitância de luz elevada, que nesse ângulo é representada pelo aumento da passagem de luz e conseqüentemente medição mais apurada da cor amarela. O possível incremento do ângulo pelo efeito negativo da variável independente (X_1) pode ser possibilitado pela amostra ter característica menos amarelada e com isto ocorrer o deslocamento já evidente para a cor verde.

A introdução de materiais não convencionais com o objetivo de reforçar filmes, estimula certa preocupação de pesquisadores em outras propriedades que em formulações com amidos ou outras resinas plásticas, não são foco de estudo. A cor é um exemplo de parâmetro que pode se alterar completamente com a introdução de compostos com características diferentes. E, mesmo em filmes não comestíveis é importante que possuam tom, intensidade e saturação aceitáveis.

Tendo em vista essa mudança de propriedade, Galus e col. (2012) avaliaram a cor de filmes produzidos a partir de isolado proteico de soja, amidos modificados e maltodextrina. As concentrações do isolado variaram de 8, 20 a 50% (nessa concentração foi adicionado glicerol). De forma geral os filmes de amidos apresentaram valores de cor ligeiramente superiores ao desse estudo. A luminosidade não variou e todas as amostras apresentaram aproximadamente 82,5. Comparando com os tratamentos do delineamento (66 a 80) pode-se se concluir que mesmo realizando a análise com pellet esse atributo foi bastante similar ao encontrado no artigo. Quanto a escala a^* , todos os valores foram positivos (intensidade vermelha), os maiores valores de a^* e menores de b^* representados pelos filmes com 20 e 50% de isolado. A escala a^* dos filmes com FCA também foi maior com a extensão do teor dessa, quanto á escala b^* os filmes com FCA geraram maiores valores quando comparados ao zero e 4%, por exemplo. Concluindo-se que os filmes elaborados com isolado proteico de soja apresentam intensidade azul mais amplificada, apesar do isolado ser um material com coloração amarelada.

Tapia-Blacido e col. (2005) avaliaram a capacidade filmogênica da farinha de amaranto. Relataram que os filmes tinham aparência ligeiramente amarelada e transparente. O teor de glicerol variou de: 21,6 a 38,4%, o pH: 10,2 a 11,8 e a temperatura do processo *casting*: 77-94 °C. A escala a^* foi negativa (tom verde) e a escala b^* com valor bem inferior ao dos filmes com FCA (8,1) que variaram de 10 a 30, mostram influencia também do tom azul. A luminosidade, com média 89, foi intensificada talvez pela análise ter sido realizada com material de espessura reduzida (<1 mm). Num estudo posterior (TAPIA-BLACIDO et al., 2007), os mesmos autores compararam os filmes produzidos com a farinha e isolados proteicos e lipídico/proteicos da mesma. Tantos os valores de luminosidade, e da escala a^* quanto b^* foram superiores na farinha que nos isolados. Os autores atribuíram esses resultados à presença de amido na farinha. Os filmes de isolado proteico apresentaram tom mais amarelado, demonstrando que o tom amarelo dos filmes pode ser devido a coloração das proteínas.

Zhong e col. (2011) desenvolveram filmes de amido de Kudzu (*P. lobata*), planta originária do oriente (China e Japão, especialmente) e quitosana por *casting* com diferentes solventes ácidos (acético, láctico e málico). Ao avaliarem os atributos de cor instrumental, observaram que a adição de diferentes ácidos não alterou a luminosidade (em média:87) nem o h-tom (179°) que indicou haver tom verde nos filmes. A escala a^* se apresentou negativa (intensidade verde) e a escala b^* (média:10) indicou intensidade amarela. Os autores indicaram que houve a possibilidade da reação de Maillard ter ocorrido na presença de quitosana e glicerol.

Ghanbarzadeh e col. (2010) elaboraram filmes de amido modificado e CMC (carboxi metil celulose: 0, 5, 10, 15, 20 e 25%) por *casting*. Encontraram diferenças na cor mais significativas nas análises de luminosidade e escala b^* . No entanto, não foram encontradas diferenças na escala a^* (-1,49 a -1,61). A amostra isenta de CMC teve a menor luminosidade

(mais escuro): 34,4 (0%) e 81,6 (20%) e maior escala b^* (intensidade amarela): 18,4 (0%) e 10,5 (20%). O aumento da adição de CMC elevou a luminosidade e reduziu a escala b^* . Nos filmes de amido com FCA aqui produzidos, a medição da escala b^* apresentou resultado inverso 10,8 (0%) e 29 (20%), pois o CMC tornou os filmes mais brancos, enquanto a FCA (que apresenta coloração amarela) produziu filmes mais amarelos e portanto com valores de escala s^* da cor superiores.

4.8 Microestrutura dos filmes extrudados

A microestrutura foi avaliada entre todos os vinte tratamentos (ANEXO A). Para esta discussão foram avaliados em grupos os tratamentos axiais das três variáveis. Além disso, o pior tratamento (T8) foi comparado a um dos melhores (T3). As microfotografias referentes aos tratamentos axiais da variável independente X_1 seguem na Figura 27.

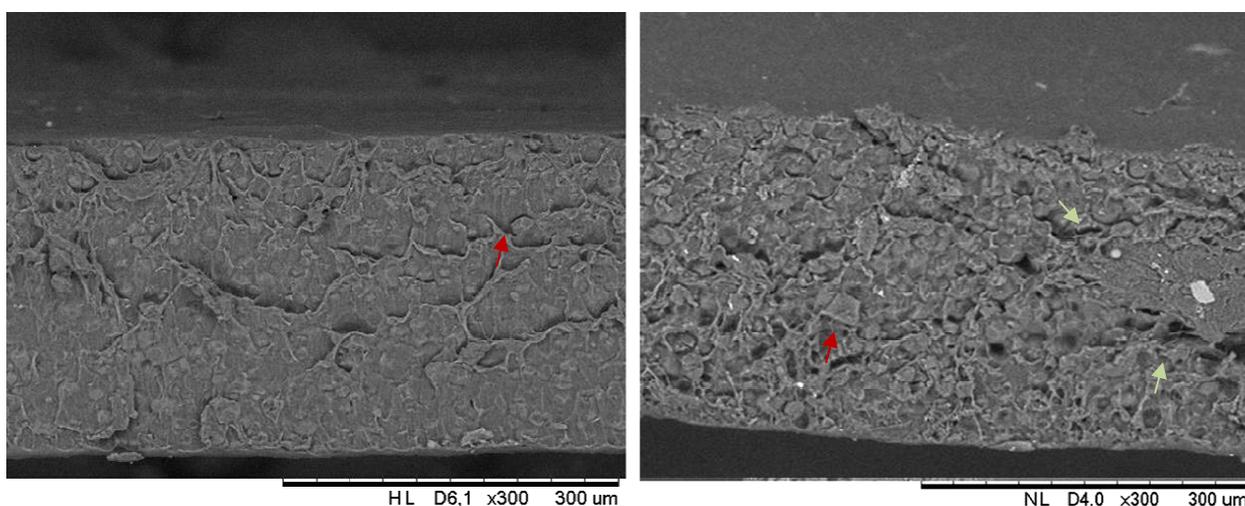


Figura 27. Microfotografias da seção transversal dos filmes termoprensados dos tratamentos 9 (0/67/33/100 rpm) e 10 (14/53/33/100 rpm) dos filmes elaborados com farinha de casca de maracujá e amidos de milho e mandioca plastificados com glicerol em aumento de 300x.

O contorno do filme do T9 é mais liso e compacto quando comparado ao T10. A introdução da FCA certamente provocou ondulações na superfície do mesmo que a força e temperatura da termoprensagem não conseguiram corrigir. Pode-se observar também a presença de poros no T10 inexistentes no T9. Acredita-se que a permanência do ar entre as estruturas se deva ao tamanho das mesmas que não se “fundiram” durante a extrusão, confirmando que para este tamanho de partícula é necessário maior cisalhamento.

A presença de estruturas intactas da FCA envolvidas pela matriz do filme e com elevado número de poros ao redor (setas verdes) Problemas relacionados à deformação e módulo de elasticidade podem ser explicados. Ambas as microfotografias apresentam grânulos intactos de amido de milho pela morfologia bastante conhecida e fácil de identificar nas imagens (setas vermelhas).

Na Figura 28 estão as microfotografias da variável independente X_2 (teor de glicerol). O contorno de ambos os filmes são bastante similares sem ondulações e/ ou deformações. A maior diferença entre eles é a quantidade de poros, que parece ser maior no T12. O aumento do teor de glicerol aparentemente originou filmes com a matriz mais densa e entrelaçada. Isso refletiu na resposta solubilidade, menor no T11. Pela imagem, maior quantidade de grânulos

de amido intactos pode ser percebida o que provavelmente contribuiu para a elevação do ângulo de contato do T12 (diferença de 10° entre eles).

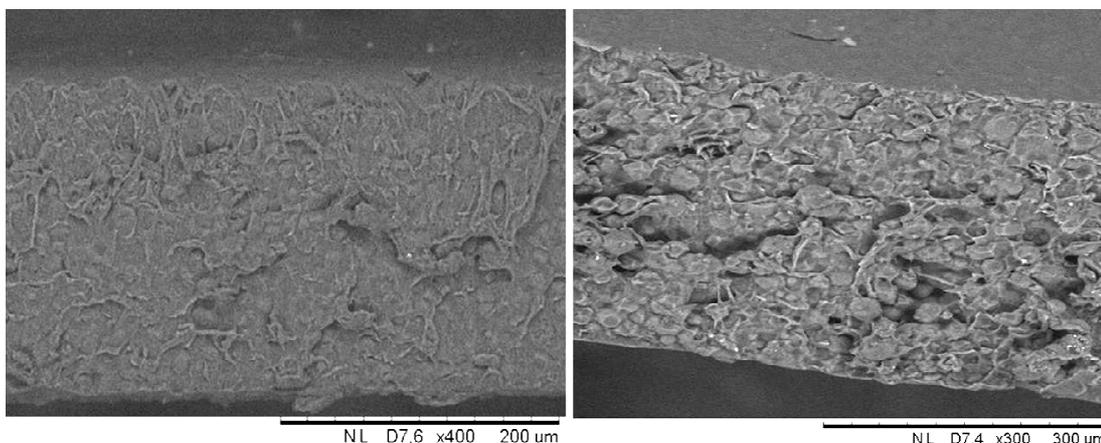


Figura 28. Microfotografias da seção transversal dos filmes termoprensados dos tratamentos 11 (7/63/30/100 rpm) e 12 (7/57/36/100 rpm) dos filmes elaborados com farinha de casca de maracujá e amidos de milho e mandioca plastificados com glicerol em aumento de 400x e 300x respectivamente.

Na Figura 29 seguem as microfotografias dos tratamentos 13 e 14 axiais da variável X_3 . A presença de grânulos não gelatinizados de amido é bastante evidente no T13. Parece não haver diferenças na quantidade de poros gerados (provavelmente pela adição de FCA) entre as duas velocidades de rotação do parafuso.

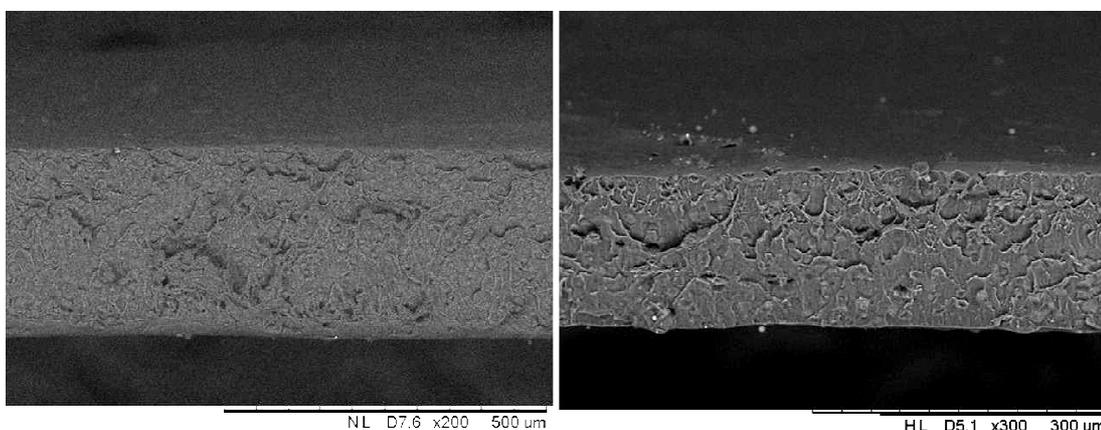


Figura 29. Microfotografias da seção transversal dos filmes termoprensados dos tratamentos 13 (7/60/33/66 rpm) e 14 (7/60/363/134 rpm) dos filmes elaborados com farinha de casca de maracujá e amidos de milho e mandioca plastificados com glicerol em aumento de 500x e 300x respectivamente.

A Figura 30 apresenta a comparação entre o tratamento com a pior resposta mecânica (T8: 11/54/34/120 rpm) e um dos melhores (T2: 3/66/31/ 120 rpm). A diferença entre as matrizes é nítida. A T2 tem a matriz fluida e compacta com poucos ou nenhum poro. E a matriz do T8 apresenta deformações e muitos poros. Sabe-se que a compactação da matriz influencia as respostas de deformação (mais compacta maior a deformação).

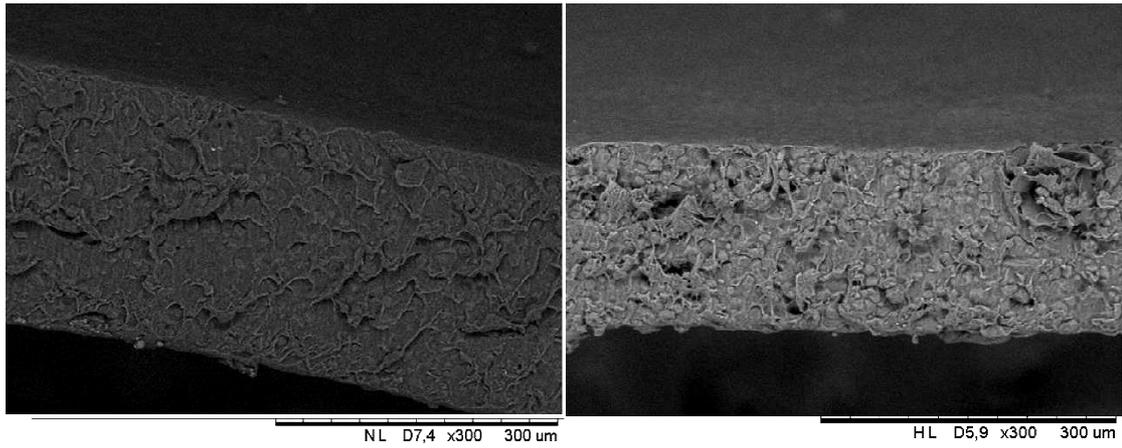


Figura 30. Microfotografias da seção transversal dos filmes termoprensados dos tratamentos 2 (3/66/31/120 rpm) e 8 (11/54/35/120 rpm) dos filmes elaborados com farinha de casca de maracujá e amidos de milho e mandioca plastificados com glicerol em aumento de 500x e 300x respectivamente.

5 CONCLUSÕES

Todos os tratamentos extrudados possibilitaram a prensagem dos pellets em filmes. O processo de extrusão, dentre as condições experimentais, foi uma tecnologia possível para elaboração de bioplásticos. O glicerol (plastificante) se mostrou miscível com a água e materiais fibrosos procedentes de farinha de casca e albedo de maracujá (FCA).

Dentre as variáveis estudadas, a mais significativa, quanto a influência na qualidade do biofilme, foi o teor (%) de farinha de casca e albedo de maracujá. Esta alterou significativamente diversas respostas deste estudo. O teor de glicerol ficou em segundo lugar e a variável que menos influenciou foi a velocidade de rotação do parafuso.

Os melhores tratamentos foram considerados todos com adição de 3% de FCA respectivamente T1 (3/66/31/80 rpm), T2 (3/66/31/120 rpm), T3 (3/63/34/80 rpm) e T4 (3/63/34/120 rpm), pois apresentaram melhor resposta mecânica principalmente de módulo de elasticidade e valores intermediários de permeabilidade ao vapor d'água e ângulo de contato, além de propriedades ópticas razoáveis.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.A.C.C - American Association of Cereal Chemists. **Approved methods of the American Association of Cereal Chemists**. 9ª ed. St. Paul: Approved Methods Committee, 1995. v. 1 e 2.

ABAM. Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca. **Produção brasileira de amido de mandioca 1999 a 2009**. Disponível em: <<http://www.abam.com.br>>. Acesso em: 28 fev. 2012.

AGUILAR-MÉNDEZ, M.A.; MARTÍN-MARTÍNEZ, E.S.; TOMÁS, S.A.; CRUZ-OREA, A.; JAIME-FONSECA, M.R. Gelatine–starch films: Physicochemical properties and their application in extending the post-harvest shelf life of avocado (*Persea americana*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 88, p. 185–193, 2008.

AL-HASSAN, A.A.; NORZIAH, M.H. Starch gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n.1, p. 108–117, 2012.

ALVAREZ, V.; VAZQUEZ, A.; BERNAL, C. Effect of Microstructure on the Tensile and Fracture Properties of Sisal Fiber/Starch-based Composites. **Journal of Composite Materials**. v. 40, n. 1, 15-21, 2006.

ALVES, V.D.; MALI, S.; BELEIA, A.; GROSSMANN, M.V.E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 8, p. 941–946, 2007.

AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS – AACC. **Approved methods of the AACC**. 10ª edição. Saint Paul, v. 1-2, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) Standard test methods for water vapor transmission of materials (E96-80) In: **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: ASTM, p. 730 – 739, 2001.

AOAC – ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry**. 16ª edição. Arlington: Washington, 2005.

ARAUJO-FARRO, P.C.; PODADERA, G.; SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.C. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**., v. 81, n. 7, p. 839–848, 2010.

ARVANITOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAMA, A. Edible films made from sodium caseinate, starches, sugars or glycerol, **Carbohydrate Polymers**, v.31, p.179-192, 1996.

ASCHERI, D. P. R.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P. Caracterização da farinha de bagaço de jabuticaba e propriedades funcionais dos extrudados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 4, p. 897-905, 2006.

- AYLING, S.; FERGUSON, M.; ROUNSLEY, S.; KULAKOW, P. Information Resources for Cassava Research and Breeding. **Tropical Plant Biol.** v. 5, p. 140–151, 2012.
- BALL, S.; GUAN, H.P.; JAMES, M.; MYERS, A.; KEELING, P.; MOUILLE, G.; BULE, A.; COLONNA, P.; PREISSK, J. A Model for the Biogenesis of the Plant Starch Granule: From Glycogen to Amylopectin. **Cell.** v. 86, p. 349–352, 1996.
- BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli (ϵ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 1, p.43-47, 2007.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y.J.K.; LIMA, D.P. Glicerol: Um Breve Histórico e Aplicação em Sínteses Estereosseletivas. **Quim. Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.
- BERRIOS, J. J. ; ASCHERI, J. L. R. ; LOSSO, J. N. **Extrusion Processing of Dry Beans and Pulses.** In: Muhammad Siddiq and Mark A. Uebersax. (Org.). Dry Beans and Pulses. 1ed.Arnas: Iowa State University Press, 2013, v. 1, p. 185-203.
- BERTUZZI, m.a.; ARMADA, m.; GOTTIFREDI, j.c. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, v. 82 n. 17–25, 2007.
- BERTUZZI, M.A.; CASTRO VIDAURRE, E.F.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J.C. Water vapor permeability of edible starch based films. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 972–978, 2007.
- BOURTOOM, T.; CHINNAN, M.S. Preparation and properties of rice starch chitosan blend biodegradable film. **Food Science and Technology**, v. 41, n. 15, p. 1633-1641, 2008.
- BOX, G. E. P.; BEHEKEN, D. W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. **Technometrics**, v. 2, n. 4, p. 455-475, 1960.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: na introduction to design, data analysis and model building.** New York: John Wiley & Sons, 1978.
- BOX, G. E. P.; WETZ, J. Criteria for judging adequacy of estimation by approximate response function. University of Wisconsin. **Technical Report**, n. 9, 1973.
- BRASIL. Instrução Normativa nº 68 de 12 de Dezembro de 2006. **Ministério da Agricultura Pecuária e abastecimento.** Métodos analíticos oficiais físico-químicos para controle de leite e produtos lácteos.
- BRITO JÚNIOR, C.A.R.; FLEMING, R.R.; PARDINI, L.C.; ALVES, N.P. Análise Térmica da Poliácrlonitrila Plastificada com Glicerol em Extrusora. **Polímeros**, v. 22, n. 4, p. 364-368, 2012.
- CAO, X.; CHEN, Y.; CHANG, P.R.; STUMBORG, M.; HUNEAULT, M.A. Green Composites Reinforced with Hemp Nanocrystals in Plasticized Starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 37, p. 3804–3810, 2008.

CARVALHO, C.W.P.; MITCHELL, J.R. Effect of sucrose on starch conversion and glass transition of nonexpanded maize and wheat extrudates. **Cereal Chemistry**, v. 78, n. 3, p. 342-348, 2001.

CEREDA, M. P. **Extração de amido. Tecnologia para extração de amido de papas.** Campo Grande/ Centro de Tecnologia e Análise do Agronegócio: PUC-MS, 2006, 19p.

CHANG, P.R.; JIAN, R.; YU, J.; MA, X. Fabrication and characterisation of chitosan nanoparticles/plasticised-starch composites. **Food Chemistry**, v. 120, n. 6, p. 736–740, 2010a.

CHANG, P.R.; JIAN, R.; ZHENG, P.; YU, J.; MA, X. Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites. **Carbohydrate Polymers.**, v. 79, n. 2, 301–305, 2010b.

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

CHEN, C.H.; LAI, L.S. Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsoa leaf gum films in the presence of plasticizer. **Food Hydrocolloids.**, v. 22, n. 14, 1584–1595, 2008.

CHI H, XU K, WU X, CHEN Q, XUE D, SONG C, ZHANG W & WANG P (2008) Effect of acetylation on the properties of corn starch. **Food Chemistry**, v. 106, n. 9, 923–928.

CHO, S.Y.; RHEE, C. Mechanical properties and water vapor permeability of edible films made from fractionated soy proteins with ultrafiltration. **Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology**, v. 37, n. 8, p. 833-839, 2004.

CHUNG, Y.L.; LAI, H.M. Properties of Cast Films Made of HCl-Methanol modified corn starch. **Starch/Stärke.**, v. 59, n. 5, p. 583 – 592, 2007.

Commission International de l’Eclairage (CIE): “**Recommendations on Uniform Color Spaces, Color Difference Equations, Psychometric Color Terms,**” Supplement No. 2 to CIE Publication No. 15, Colorimetry, Bureau Central de la CIE, Paris, 1978.

CRUZ, J. C., et al. **Cultivo do milho.** 2000. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milho/CultivodoMilho/index.htm>. Acesso em: 27 fev. 2012.

CUQ, B., GONTARD, N., GUILBERT, S. Protein as agricultural polymers for packaging production. **Cereal Chemistry**, v.75, n.1, p.1-9, 1998.

DARDER, M. et al. Bionanocomposites: a new concept of ecological, bioinspired and functional hybrid materials. **Adv. Mater.** v. 19, p. 1309–1319, 2007.

DENARDIN, C.C., SILVA, L.P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 3, 2009.

DIAS, A.B.; MÜLLER, C.M.O.; LAROTONDA, F.D.S.; LAURINDO, J.B. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 51, n. 2, p. 213–219, 2010.

EL-DASH, A. A. Application and control of thermoplastic extrusion of cereals for food and industrial uses. In: POMERANZ, Y. e MUNICH, L. **Cereals: a renewable resource, theory and practice**. American Association of Cereal Chemists. Saint Paul: 1981, cap. 10, p.165-216.

EL-DASH, A. A. **Termoplastic extrusion of food, theory and techniques**. Campinas: UNICAMP, 1982. 81p.

EL-SHARKAWY, M.A. Cassava biology and physiology. **Plant Molecular Biology**. v. 56, p. 481–501, 2004.

FAKHOURY, F.M.; MARTELLI, S.M. BERTAN, L.C. YAMASHITA, F.; MEI, L.H.I.; QUEIROZ, F.P.C. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin e Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **Food Science and Technology**., v. 49, n. 1, p. 149 – 154, 2012.

FAOSTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Database: Statistics**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org>>. Acesso em: 27 fev. 2012.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e Prática**. 2 ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. 602p

FISHMAN, M.L. et al. Extrusion of pectin and glycerol with various combinations of orange albedo and starch. **Carbohydrate Polymers**. v. 57, n. 4, p. 401–413, 2004.

FREITAS, L.; SANTOS, J.C.; BARCZA, M.V.; CASTRO, H.F. Alternativa Potencial para Aproveitamento do Glicerol Gerado na Produção de Biodiesel: Síntese Enzimática de Monolaurina por Esterificação. **Quim. Nova**, v. 32, n. 9, p. 2277-2281, 2009.

GALICIA GARCIA T.G.; MARTINEZ-BUSTOS, F.; JIMENEZ-AREVALO, A.O.; ARENCON, D.; GAMES-PEREZ, J.; MARTINEZ, A.B. Films of Native and Modified Starch Reinforced with Fiber: Influence of Some Extrusion Variables Using Response Surface Methodology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, p. E326–E335, 2012.

GALLIARD, T.; BOWLER, P. **Morphology and composition of starch**. In: Galliard, T. Starch properties and potencial (pp.55 – 78). Chichester: Wiley.

GALUS, A.; MATHIEU, H.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of modified starch or maltodextrin incorporation on the barrier and mechanical properties, moisture sensitivity and appearance of soy protein isolate-based edible films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**., v. 16, n. 2, 148–154, 2012.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A.A. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**., v. 11 n. 6, p. 697–702, 2010.

GOMES, F.P. **Curso de Estatística Experimental**. 2ª edição, São Paulo: ESALQ/USP, 2000.

GONTARD, N., GUILBERT, S., CUQ, J.L. Edible wheat gluten films: influence of the main processes variables on films properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, 57(1): 1992; 190-195.

GRAAF, R. A.; KARMAN, A. P.; JANSSEN, L. P. B. M. Material properties an glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 55, p. 80-86, 2003.

GUILBERT, S.; BIQUET, B. Les films et enrobages comestibles. In: BUREAU, G.;MULTON, J.J. (Ed.). **L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation**. Paris:Technique et Documentation, Lavoisier, Apria, 1989. p.320-359.

HAGHAYEGH, G.; SCHOENLECHNER, R. Physically modified starches: A review. *Journal of Food, Agriculture & Environment*. v. 9, n. 1, p. 27-29, 2011.

IBGE. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Em 2010, safra nacional cresceu 11,6%; para 2011, a estimativa é de queda de 2,5%**. 2011. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 26 fev. 2012.

IBGE. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção agrícola municipal: Mandioca – Maracujá -- Milho**. 2011. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 26 fev. 2012.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. Aromatic natural raw materials – Vocabulary. **ISO 9235:1997**. Genebra, 1997.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M.J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. *Food Hydrocolloids*, v. 26, n. 2, p. 302–310, 2012.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M.J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. *Food Hydrocolloids.*, v. 26, n. 2, p. 302–310, 2012.

JONG-SEONG, J.; RYOO, N.; HAHN, T.R.; WALIA, H.; NAKAMURA, Y. Starch biosynthesis in cereal endosperm. **Plant Physiology and Biochemistry**. v. 48, p. 383 – 392, 2010.

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

KIM, K.W.; KO, C.J.; PARK, H.J. Mechanical Properties, Water Vapor Permeabilities and Solubilities of Highly Carboxymethylated Starch-Based Edible Films. **Journal of Food Science.**, v. 67, n. 1, p.218-222, 2002.

KRISTO E & BILIADERIS CG. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 1, p. 146–158, 2007.

LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. **Starch/Stärke**. v. 56, p. 348–356, 2004.

LEONEL, E.C.; FARIA, E.H.; PIMENTEL, R.C.; NASSAR, E.J.; CIUFF, K.J.; REIS, M.J.; CALEF, P.S. Aproveitamento da Glicerina Proveniente da Produção de Biodiesel na Obtenção de Híbrido de Caulinita para Adsorção de Cr³⁺. **Quim. Nova**, v. 35, n. 7, p. 1407-1411, 2012.

LEORO, M. G. V. **Desenvolvimento de cereal matinal extrusado orgânico à base de farinha de milho e farelo de maracujá**. 2007. 147p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

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

LINDEBOOM, N.; CHANG, P.R.; TYLER, R.T. Analytical, Biochemical and Physicochemical Aspects of Starch Granule Size, with Emphasis on Small Granule Starches: A Review. **Starch/Stärke**. v. 56, p. 89 – 99, 2004.

MA, X.; YU, J. G. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, 57, 197–203, 2004a.

MA, X.; YU, J.; FENG, J.. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. **Polymer International**, v. 53, p. 1780–1785, 2004b.

MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.56, p.129-135, 2004.

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

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

MANGIACAPRA, P. Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites. **Carbohydrate Polymers**. v 64, n. 6, p. 516–523, 2006.

MARTUCCI, J.F.; RUSECKAITE, R.A. Tensile Properties, Barrier Properties, and Biodegradation in Soil of Compression—Molded Gelatin-Dialdehyde Starch Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 20, p. 2166–2178, 2009.

MATSUURA, F. C. A. U.; CARDOSO, R. L.; MACHADO, S. S. **Aproveitamento da casca (albedo) do maracujá amarelo como “doce” cristalizado**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 1999. 2p. (Comunicado técnico, 65).

MATSUURA, F.C.A.U. **Estudo do Albedo de Maracujá e de Seu Aproveitamento em Barra de Cereais**. 2005. 157p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

McHUGH, T. H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J.M. Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects. **Journal of Food Science**, v. 58, 899–903, 1993.

MEDEIROS, M.A.; LAGO, R.M. Polimerização do Glicerol: Uma Reação Simples e Versátil para Produzir Diferentes Materiais a Partir do Coproduto do Biodiesel. **Quim. Nova**, v. 34, n. 6, p. 1079-1084, 2011.

MEHYA, G.F.; HAN, J.H. Physical and Mechanical Properties of High amylose Rice and Pea Starch Films as Affected by Relative Humidity and Plasticizer. **Journal of Food Science.**, v. 69, n. 9, p. 1449 a 1454, 2004.

MOTA, C.J.A.; SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, E.V.L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

NAZAN TURHAN, K.; SAHBAZ, F. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n.3, p. 459-466, 2004.

OLIVEIRA, G. P. R. **Avaliação de milho e derivados de milho como fontes de luteína e zeaxantina**. 2006. 66p. Dissertação (Mestre em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

PARKER, R.; RING, S.G. Aspects of the Physical Chemistry of Starch. **Journal of Cereal Science**. v. 34, p. 1–17, 2001.

PELLISSARI, f.m.; YAMASHITA, f.; GROSSMANN, m.v.e. Extrusion parameters related to starch/chitosan active films properties. **International Journal of Food Science and Technology.**, v. 46, n. 7, p. 702–710, 2011.

PEREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch/Starke**. v. 62, p. 389–420, 2010.

PHAN, T.D.; DEBEAUFORT, F.; LUU, D.; VOILLEY, A. Functional Properties of Edible Agar-Based and Starch-Based Films for Food Quality Preservation. **J. Agric. Food Chem.** v. 53, p. 973–981, 2005.

PHAN, THE. D.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A.; LUU, D. Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava starch and arabinoxylan blends. **Journal of Food Engineering.**, v. 90, n. 4, p. 548–558, 2009.

PUSHPADASS, H. A.; MARX, D. B.; MILFOR, H. A. Effects of Extrusion Temperature and Plasticizers on the Physical and Functional Properties of Starch Films **Starch/Stärke** v. 60 p. 527–538, 2008.

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

ROY, S.; WELLER, C. L.; GENNADIOS, A.; ZEECE, M. G.; TESTIN, R. F. Physical and molecular properties of wheat gluten films cast from heated film-forming solutions. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 64, n. 1, p. 57-60, 1999.

SÁNCHEZ-RIVERA, M.M.; GÁRCIA-SUÁREZ, M.; DEL VALLE, V.; GUTIERREZ-MERAZ, F.; BELLO-PÉREZ, L.A. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers.**, v. 62, n. 1, p. 50-56, 2005.

SCHLEMMER, D.; SALES, M.J.A.; RESCK, I.S. Preparação, Caracterização e Degradação de Blendas PS/TPS Usando Glicerol e Óleo de Buriti como Plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 6-13, 2010.

SELMAR, D.; GROCHOLEWSKI, S.; SIEGLER, D. S. Cyanogenic lipids: utilization during seedling development of *Ungnadia speciosa*. **Plant Physiology**, v.93, p.631-636, 1990.

SERBIO, L. **Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão: avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira**. 2003. 179p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SILVA, A.C.; OLIVEIRA, L.C.A.; NOGUEIRA, F.G.E.; NOGUEIRA, A.E. Processo de Transferência de Tecnologia da Universidade para a Indústria: Estudo de Caso Envolvendo a Conversão de Glicerol. **Quim. Nova**, v. 34, n. 10, p. 1852-1855, 2011.

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. 3ª edição. Editora UFV: Universidade Federal de Viçosa, 2006. 235p.

SILVA, M.C.; THIRÉ, R.M.S.M.; PITA, V.J.R.R.; CARVALHO, C.W.P.; ANDRADE, C.T. Processamento de amido de milho em câmara de mistura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 2, p. 303-310, 2004.

SILVA, W.A.; PEREIRA, J.; CARVALHO, C.W.P.; FERRUA, F.Q. Determinação da cor, imagem superficial topográfica e ângulo de contato de filmes de diferentes fontes de amido. **Ciência Agrotécnica**, v. 31, n. 1, p. 154-163, 2007.

SMITH, A. M. The Biosynthesis of Starch Granules. **Biomacromolecules**, v. 2, p. 335-34, 2001.

STAGNER, J.A.; ALVES, V.D.; NARAYAN, R. Application and Performance of Maleated Thermoplastic Starch-Poly (butylenes adipate – co- terephthalate) Blends for Films. **Journal of applied Polymer Science**, v. 126, p. 1135-1142, 2012.

TACO. Núcleo de Estudos e Pesquisas em alimentação (NEPA). **TACO - Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. Campinas: Unicamp, 2006. 2ª Ed. 113p.

TANG, X. Z., ALAVI, S., HERALD, T. J. Barrier and mechanical properties of starch-clay nanocomposite films. **Cereal Chemistry**, v. 85, n. 3, p. 433-439, 2008a.

TANG, X. Z.; ALAVI, S.; HERALD, T. J. Effects of plasticizers on the structure and properties of starch-clay nanocomposite films **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 6, p. 552-558, 2008b.

TAPIA-BLÁCIDO D.; SOBRAL, P.J.; FLORENCIA, B.; MENEGALLI, C. Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 2, p. 215-223, 2005.

TAPIA-BLÁCIDO, D.; MAURI, A.N.; MENEGALLI, F.C.; SOBRAL, P.J.A.; AÑÓN, M.C. Contribution of the Starch, Protein, and Lipid Fractions to the Physical, Thermal, and Structural Properties of Amaranth (*Amaranthus caudatus*) Flour Films. *Journal of Food Science.*, v. 72, n. 5, P. 1288—1293, 2007.

TEIXEIRA E.M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A.A.S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M.N.; DUFRESNE, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 78, n. 3, 422–431, 2009.

TESTER, R.F.; DEBON, S.J.J. Annealing of starch — a review. *International Journal of Biological Macromolecules*. v. 27, p. 1–12, 2000.

THUNWALL, M., KUTHANOVA, V., BOLDIZAR, A., & RIGDAHL, M. On the stress–strain behaviour of thermoplastic starch melts. *International Journal of Polymer Analysis and Characterisation*, v. 11, n. 6, p. 419–428, 2006.

TOUFEILI, I. Comprehensive review of scientific literature pertaining to nitrogen protein conversion factors. *International Journal of Dairy Technology*, v. 60, n.3, p. 235–236, 2007.

VALDEZ, H.C.; AMADO, R.S.; SOUZA, F.C.; D’ELIA, E.; VIEIRA, E.C. Determinação de Glicerol Livre e Total em Amostras de Biodiesel por Método Enzimático com Detecção Colorimétrica *Quim. Nova*, v. 35, n. 3, p. 601–607, 2012.

VEIGA-SANTOS P, OLIVEIRA LM, CEREDA MP & SCAMPARINI ARP. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch–gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. *Food Chemistry*, v. 103, n. 3, p. 255–262, 2007.

VETTER, J. Plant cyanogenic glycosides. *Toxicon*, v.38, p.11–36, 2000.

VILPOUX, O. F. Competitividade da Mandioca no Brasil como Matéria-Prima para Amido. *Informações Econômicas*, SP, v. 38, n.11, nov. 2008.
<<ftp://ftp.sp.gov.br/ftpiea/publicacoes/tec3-1108.pdf>>. Acesso em: 27 fev. 2012.

WANG, L.; LIU, L.; HOLMES, J.; KERRY, J.F.; KERRY, J.P. Assessment of film-forming potential and properties of protein and polysaccharide-based biopolymer films. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 42, n. 8, p. 1128–1138, 2007.

WULANSARI, R.; MITCHELL, J.R.; BLANSHARD, J.M.V. Starch conversion during extrusion as affected by added gelatin. *Journal of Food Science*, v. 64, n. 6, p. 1055–1058, 1999.

YAPO, B. M.; KOFFI, K. Dietary Fiber Components in Yellow Passion Fruit Rinds. A Potential Fiber Source. *J. Agric. Food Chem*, v. 56, n. 14, 5880 – 5883, 2008.

ZAMUDIO-FLORES, P.B.; VARGAS-TORRES, A.; PÉREZ-GONZÁLEZ, J.; BOSQUEZ-MOLINA, E.; BELLO-PÉREZ, L.A. Films Prepared with Oxidized Banana Starch: Mechanical and Barrier Properties. *Starch/Stärke*, v. 58, n. 2, p. 274–282, 2004.

ZHONG, Y.; SONG,X.; LI, Y. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch–chitosan composite films as a function of acid solvent types. **Carbohydrate Polymers.**, v. 84, n. 3, p, 2011.

ZHOU J, MA Y, REN L, TONG J, LIU Z & XIE L. Preparation and characterization of surface crosslinked TPS/PVA blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 6, 632–638, 2009.

ANEXO A. Sucessão de imagens (da esquerda para a direita) dos 20 filmes termoprensados (correspondentes aos tratamentos: 1 a 20 respectivamente) por microscopia eletrônica de varredura.

