

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CAMPUS CAMPO MOURÃO - PARANÁ

CAMILA NOVAES LAJARIM

**EFEITO DA ADIÇÃO DE GELATINA NAS PROPRIEDADES
TERMODINÂMICAS E NAS CARACTERÍSTICAS DE GÉIS E
PELÍCULAS BIODEGRADÁVEIS OBTIDOS A PARTIR DE AMIDO DE
MANDIOCA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2014

CAMILA NOVAES LAJARIM

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES DE SISTEMAS
BINÁRIOS NO COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DE GÉIS E
PELÍCULAS BIODEGRADÁVEIS**

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *Campus* Campo Mourão, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheira de Alimentos.

Orientadora: Prof. Dra. Angela Maria Gozzo

CAMPO MOURÃO

2014



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Campo Mourão

Coordenação dos Cursos de Tecnologia e Engenharia de Alimentos
Engenharia de Alimentos



TERMO DE APROVAÇÃO

EFEITO DA ADIÇÃO DE GELATINA NAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E NAS CARACTERÍSTICAS DE GÉIS E PELÍCULAS BIODEGRADÁVEIS OBTIDOS A PARTIR DE AMIDO DE MANDIOCA

por

CAMILA NOVAES LAJARIM

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 08 de agosto de 2014 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^a. Dr^a. Angela Maria Gozzo

Orientador

Prof. Dr. Augusto Tanamati

Prof^a. Dr^a. Mirela Vanin dos Santos Lima

Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se na coordenação de Engenharia de Alimentos da UTFPR *campus* Campo Mourão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, acima de tudo, que me concedeu coragem e força tão necessárias para enfrentar esta etapa tão importante de minha vida.

Agradeço plenamente aos meus pais e irmãos por serem a base e a estrutura de que tanto precisei nesses 5 anos e em todos os momentos de minha vida, e por me amparar e apoiar em todas as minhas escolhas. Aos demais familiares pela presença, carinho e incentivo concedidos em mais esta etapa concluída.

Ao meu namorado e melhor amigo pelo carinho, compreensão, suporte e amor incondicional em todas as horas, mesmo naquelas em que a distância se fazia presente.

Aos meus amigos e colegas com os quais compartilhei os momentos mais importantes desta etapa, incluindo amizade, respeito, ajuda e todas as contribuições, na formação acadêmica e principalmente em minha formação pessoal, agradeço a oportunidade de convívio até o final desses 5 anos juntos, e espero que continuemos esse relacionamento tão importante por muito mais tempo de nossas vidas.

Agradeço à minha orientadora Prof. Dra. Angela Maria Gozzo pela orientação e dedicação tão generosas, bem como pelo tempo dedicado e ajuda nas análises, e pelo carinho concedido durante toda minha trajetória acadêmica, na qual me ensinou lições que levarei para toda a vida.

Agradeço a todos os professores da Coordenação de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Campo Mourão, pelos ensinamentos durante minha vida acadêmica.

Aos professores da banca examinadora por toda atenção e contribuição dedicadas a este estudo.

Por fim, a todos aqueles que se fizeram presentes, meu agradecimento e carinho.

RESUMO

LAJARIM, C. N. **Efeito da adição de gelatina nas propriedades termodinâmicas e nas características de géis e películas biodegradáveis obtidos a partir de amido de mandioca.** 2014. 54f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

O amido é largamente utilizado na indústria de alimentos, devido ao seu poder ligante, espessante, aglutinante ou estabilizante, implicando no conhecimento do comportamento dos géis produzidos, bem como das mudanças de estrutura produzidas pela interação do amido com os diversos ingredientes das formulações, como as proteínas, as quais possuem funções como espessante de soluções, agente gelificante, espumante ou emulsificante, além do aspecto nutricional nos alimentos. A adição de proteínas em amido promove alterações significativas em suas propriedades, ampliando sua faixa de aplicações. Neste estudo foi avaliado o comportamento termodinâmico de sistemas contendo amido de mandioca como polissacarídeo e gelatina como fonte de proteína, analisando o grau de gelatinização, cinética de gelificação em espectrofotômetro, separação de fases (sinérese), comportamento termodinâmico através de análises de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) e uma possível aplicação em filmes biodegradáveis utilizando o método “casting”. Os resultados demonstram que o uso da gelatina influenciou no comportamento dos géis, fortalecendo a rede dos mesmos, tornando-os mais equilibrados e menos suscetíveis à sinérese, tornando possível o uso desses sistemas, principalmente, em produtos congelados de alta qualidade, que necessitam de textura macia e uma maior vida de prateleira. As películas à base de amido de mandioca/gelatina mostraram-se visualmente homogêneas e de fácil desprendimento do suporte de secagem, indicando uma mistura homogênea entre os compostos. O aumento da concentração de gelatina na mistura provocou um aumento na resistência mecânica dos bioplásticos estudados, bem como uma diminuição na opacidade dos mesmos, características importantes e constantemente buscadas pela indústria de alimentos.

Palavras-chave: Gelatina. Amido de mandioca. Hidrogéis. Películas biodegradáveis.

ABSTRACT

LAJARIM, C. N. **Effect of concentration of the components of binary systems in the thermodynamic behavior of hydrogels and biodegradable films.** 2014. 54f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

The starch has been widely used in the food industry due to its power binder, thickener, binder or stabilizer, implying knowledge of the behavior of the gels produced as well as the changes of structure produced by the interaction of starch with the various ingredients of the formulations, as proteins, which have functions as a thickener solutions, gelling agent, emulsifying or foaming, in addition to the nutritional aspect in foods. The addition of protein to starch promotes significant changes in their properties extending the range of applications. In this study we evaluated the thermodynamic behavior of systems containing cassava starch as polysaccharide and gelatin as a protein source, analyzing degree of gelatinization, gelation kinetics spectrophotometer, phase separation (syneresis), differential scanning calorimetry (DSC) and a possible application using biodegradable films "casting" method. These results support the use of gelatin influenced the behavior of the gels, strengthening the network of them, making them more balanced and less susceptible to phase separation, making possible the use of these systems, especially in frozen products of high quality that require soft texture and a longer shelf life. Films based on cassava starch / gelatin proved to be visually homogeneous and easy detachment of the drying support, indicating a homogenous mixture of compounds. Increasing the concentration of gelatin in the mixture caused an increase in the mechanical resistance of bioplastics studied, as well as a decrease in the opacity of these important features and constantly sought by the food industry.

Keywords: Gelatin. Cassava starch. Hydrogel. Biodegradable film.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da amilose: unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas $\alpha(1-4)$	15
Figura 2 - Estrutura da amilopectina: unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas $\alpha(1-4)$ e com pontos de ramificação $\alpha(1-6)$	15
Figura 3 - Esquema do sistema de força de deformação em teste de ruptura.	26
Figura 4 - Esquema do corpo de prova para teste de tração.....	26
Figura 5 - Efeito da temperatura no Índice de Inchamento do amido de mandioca...30	
Figura 6 - Cinéticas de gelificação dos sistemas mistos contendo amido puro (Série 1), 75% amido e 25% gelatina (Série 2), 50% amido e 50% gelatina (Série 3), 25% amido e 75% gelatina (Série 4) gelatina pura (Série 5).	35
Figura 7 - Exemplo de um termograma de amido.....	37
Figura 8 - Película contendo 100% de amido e 2% de glicerol.....	39
Figura 9 - Película contendo 75% de amido, 25% de gelatina e 2% de glicerol.....	39
Figura 10 - Película contendo 50% de amido, 50% de gelatina e 2% de glicerol.....	39
Figura 11 - Película contendo 75% de amido, 25% de gelatina e 2% de glicerol.....	39
Figura 12 - Película contendo 100% de gelatina e 2% de glicerol	40

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CONCENTRAÇÃO DOS BIOMATERIAIS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DOS HIDROGÉIS E PELÍCULAS.	22
TABELA 2 - CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA.	28
TABELA 3 - TEOR DE CINZAS OBTIDO PARA OS HIDROGÉIS.	32
TABELA 4 - RESULTADOS DE SINÉRESE ENCONTRADOS NOS HIDROGÉIS DE AMIDO/GELATINA.	33
TABELA 5 - VALORES MÉDIOS E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS PARA OS VALORES DE T_0 , T_P , T_F E ΔH DOS ENSAIOS EM DSC.	38
TABELA 6 - VALORES DE TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA PARA AS AMOSTRAS DE PELÍCULAS ACONDICIONADAS POR 6 SEMANAS.	41
TABELA 7 - ANÁLISES DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESPESSURA DAS PELÍCULAS REALIZADAS EM TEXTURÔMETRO.	42

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 AMIDO.....	14
3.2 GELATINA.....	16
3.3 AMIDO DE MANDIOCA E GELATINA EM HIDROGÉIS	16
3.4 PELÍCULAS BIODEGRADÁVEIS.....	17
4 MATERIAL E MÉTODOS	19
4.1 MATERIAIS	19
4.2 EXTRAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA	19
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO	19
4.3.1 Umidade	19
4.3.2 Teor de cinzas	20
4.3.3 Índices de absorção de água, inchamento e solubilidade	20
4.3.3.1 Análise do índice de absorção de água	20
4.3.3.2 Análise do índice de inchamento.....	21
4.3.3.3 Análise do índice de solubilidade	21
4.4 ELABORAÇÃO DOS HIDROGÉIS DE AMIDO E GELATINA	22
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS.....	22
4.5.1 Teor de cinzas	22
4.5.2 Sinérese	22
4.5.3 Cinética de gelificação por turbidez (espectrofotometria).....	23
4.5.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	23
4.6 APLICAÇÃO DOS HIDROGÉIS COMO PELÍCULAS BIODEGRADÁVEIS	24
4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS PELÍCULAS	24
4.7.1 Aspecto visual	24
4.7.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	24
4.7.3 Propriedades mecânicas e espessura	25
4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS	26

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO	28
5.1.2 Umidade	28
5.1.3 Teor de cinzas	29
5.1.4 Índices de absorção de água, inchamento e solubilidade	29
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS.....	32
5.2.1 Teor de cinzas	32
5.2.2 Sinérese	33
5.2.3 Cinética de gelificação por turbidez (espectrofotometria).....	34
5.2.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	36
5.3 APLICAÇÃO DOS HIDROGÉIS COMO PELÍCULAS BIODEGRADÁVEIS	38
5.3.1 Aspecto visual	39
5.3.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	40
5.3.3 Propriedades mecânicas e espessura	42
6 CONCLUSÃO	45
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	46
REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

O amido é a maior reserva de energia de todas as plantas superiores, sendo estas sementes, tubérculos, rizomas e bulbos. É um dos elementos mais importantes da alimentação humana pelo fato de ser facilmente hidrolisado e digerido. O Brasil é um país que possui enorme potencial de produção de amido em grande escala, destacando-se o amido de mandioca, desta forma, a geração de alternativas tecnológicas para a utilização da mandioca é de interesse da indústria nacional (BONA, 2007).

Dentre os inúmeros polissacarídeos utilizados em alimentos, o amido vem sendo largamente usado na indústria especificamente devido ao seu poder ligante, espessante, aglutinante ou estabilizante em diversas formulações alimentares, implicando no conhecimento do comportamento dos géis produzidos, bem como das mudanças de estrutura produzidas pela interação do amido com os diversos ingredientes das formulações (proteínas, açúcares, ácidos, etc.). As proteínas possuem várias funções nos alimentos, como espessante de soluções, agente gelificante, espumante ou emulsificante, além do aspecto nutricional. A adição de proteínas em amido promove alterações significativas em suas propriedades ampliando a faixa de aplicações (GOZZO, 2008).

A gelatina é um biopolímero extraído por hidrólise controlada do colágeno, proteína insolúvel encontrada especialmente na pele e cartilagem de bovinos, suínos e peixes. Uma das principais justificativas para a utilização da gelatina como biopolímero é em decorrência de suas propriedades gelificantes, próxima da temperatura de 35°C, na qual a mesma se encontra completamente dissolvida. Devido às suas sequências de ácidos e numerosos grupos funcionais, a gelatina é bem adequada às necessidades da indústria de alimentos, produzindo hidrogéis e filmes de grande aplicação (SOUSA, 2013).

Misturas de proteínas e polissacarídeos, como o amido, também contribuem para a textura e a vida de prateleira do produto. Estes géis são utilizados, geralmente, em produtos com redução total ou parcial de gordura, de forma a minimizar as alterações da textura do produto e evitar a separação de fases em emulsões. A textura do hidrogel é influenciada pela interação entre os hidrocolóides e entre outros componentes presentes, sendo importante identificar as condições

ótimas nas quais o polissacarídeo pode ser mais efetivo para as propriedades desejadas, caracterizando os diferentes tipos de aplicação (AMAYA-FARFAN *et al.*, 2005). Tal interação e o comportamento dos géis formados podem ser monitorados através de análises térmicas, físico-químicas e de textura, fornecendo o grau de interação e informações básicas sobre a gelatinização e retrogradação do amido (GOZZO, 2008).

A crescente preocupação ambiental quanto à poluição e a necessidade de diminuir a dependência da indústria de plástico em relação aos recursos vindos de fontes não renováveis vêm incentivando várias pesquisas na busca por alternativas aos materiais utilizados como embalagens. Uma das alternativas é a produção de bioplásticos para uso em alimentos, que são materiais (filmes) formados por polímeros biodegradáveis, sendo, preferencialmente, também comestíveis, cuja utilização está condicionada às suas propriedades mecânicas e de barreira (COSTA, 2008).

Amido e proteína são polímeros que vêm sendo utilizados para elaboração de filmes biodegradáveis. Em geral, filmes de amido apresentam boas propriedades mecânicas e de barreira ao oxigênio, mas são sensíveis à umidade. A fim de melhorar tais propriedades, os filmes podem ser feitos a base de misturas de amido e proteína (BLÁCIDO, 2006).

Os biofilmes podem ser de dois tipos: coberturas, quando aplicadas diretamente nas superfícies dos alimentos e filmes, que possuem a capacidade de formar estruturas próprias independentes. Ambos agem como barreira a elementos externos, protegendo o alimento e aumentando sua vida de prateleira. Algumas possíveis propriedades funcionais dos filmes são: inibir a migração de umidade, retardar o transporte de gases, de óleos e gorduras e o transporte de solutos, oferecer integridade estrutural adicional aos alimentos e reter compostos aromáticos (COLLA, 2004).

Assim, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o comportamento termodinâmico de sistemas contendo amido de mandioca como polissacarídeo e gelatina como fonte de proteína, analisando grau de gelatinização, cinética de gelificação, separação de fases e uma possível aplicação em filmes biodegradáveis.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar o comportamento da mistura binária “gelatina-amido de mandioca” através de propriedades termofísicas e termodinâmicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a cinética de gelificação e as interações entre os componentes por espectroscopia.
- Avaliar o grau de gelatinização do amido e dos sistemas amido/gelatina.
- Verificar a expulsão de água a partir de análises de sinérese.
- Avaliar o comportamento termodinâmico dos hidrogéis através de análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC).
- Estudar uma possível aplicação dos hidrogéis em películas biodegradáveis, verificando sua formação através de características de textura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AMIDO

A mandioca, uma das principais fontes de amido, é uma planta dicotiledônea, cuja cultura é provavelmente originária do México e América Central. A implantação da cultura no Brasil está sendo desenvolvida pela Embrapa que iniciou um plantio em escala e tem como vantagem um cultivo rústico que se adequa a vários tipos de clima. Além do elevado conteúdo protéico, o grão de amido de mandioca também possui um alto teor de amido, 65% em base seca (CALZETTA *et al.*, 1999).

É uma cultura de baixo custo, e seu amido, um ingrediente com competitividade industrial, atuando como espessante, aglutinante ou estabilizante em diversas formulações alimentares, devido suas propriedades de retenção de água como estabilizantes e agentes gelificantes (HENRIQUE *et al.*, 2008; MALI *et al.*, 2010).

O amido de mandioca possui características especiais: grânulo de pequeno diâmetro, faixa ampla de viscosidade, resistência ao cisalhamento e estabilidade do gel ao congelamento (CALZETTA *et al.*, 1999). Segundo Oliveira (2007), isso se deve ao fato de o mesmo ter a estrutura formada por amilose e amilopectina, que diferem entre si quanto ao peso molecular, à disposição destes no interior do grânulo e ao grau de polimerização das cadeias dos mesmos.

A amilose (Figura 1) é essencialmente linear composta por unidades de D-glucopiranosose unidas por ligações glicosídicas $\alpha(1-4)$ com ramificações, que formam hélices com o interior hidrofóbico (RIGO, 2006). A configuração linear da amilose apresenta propriedades como capacidade de formar filmes e complexos com álcoois, lipídeos e ácidos. Já a amilopectina (Figura 2) é altamente ramificada devido às unidades de glicose unidas por ligações $\alpha(1-6)$, representando 70 a 85% do grânulo e é constituída por cadeias com 20 a 25 unidades de D-glucopiranosose (TESTER; MORRISON, 1990). As proporções de amilose e amilopectina influenciam na viscosidade e no poder de gelificação do amido (OLIVEIRA, 2007).

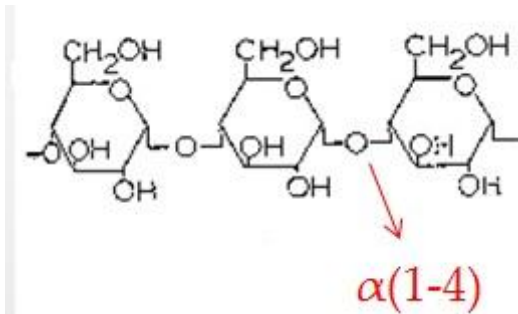


Figura 1 - Estrutura da amilose: unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas $\alpha(1-4)$.

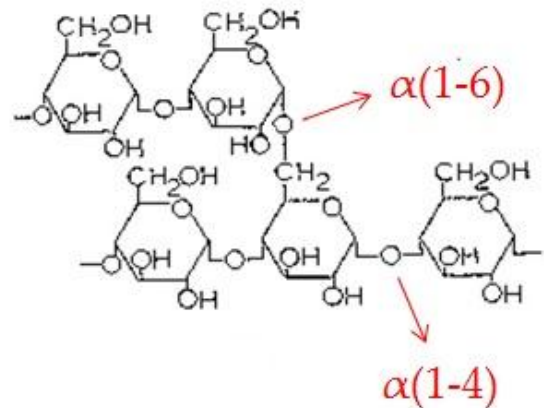


Figura 2 - Estrutura da amilopectina: unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas $\alpha(1-4)$ e com pontos de ramificação $\alpha(1-6)$.

Após a gelatinização, as moléculas de amilose, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem pontes de hidrogênio entre hidroxilas (retrogradação). Com isso, o volume diminui e a afinidade pela água é reduzida, por isso, o amido pode formar filmes estáveis e flexíveis (WURZBURG, 1986; BOBBIO; BOBBIO, 1995). Thomas e Atwell (1999) afirmam que o teor de amilose é normalmente responsável pela resistência física da mistura.

O inchamento do grânulo de amido é uma propriedade da amilopectina. As áreas cristalinas determinadas pelas moléculas de amilopectina determinam o início do inchamento e da gelatinização do amido, formando uma rede que aumenta a viscosidade do produto (LI; YEH, 2001). O aumento da rigidez e da opacidade do material, o que o torna quebradiço, depende do grau de cristalinidade. Em contrapartida, quanto maior o estado amorfo devido à imobilidade das cadeias, mais transparente o material.

O amido de mandioca comum possui em sua composição 17% de amilose e 82% de amilopectina (BONA, 2007). Assim, como a amilopectina está em maior quantidade, os géis tornam-se mais opacos e rígidos e os filmes, opacos e quebradiços, devido ao alto grau de cristalinidade. Já a retrogradação e sinérese dos géis é reduzida, pois o teor de amilose é baixo, tornando os filmes menos flexíveis.

3.2 GELATINA

A gelatina é uma proteína amplamente utilizada como emulsificante e/ou gelificante em alimentos, além da capacidade de formar filmes flexíveis. É um hidrocolóide extremamente versátil, produzido em abundância e de baixo custo, com grande aplicação em empresas alimentícias. É a proteína mais utilizada, pois possui propriedades funcionais interessantes (FERREIRA, 2013).

3.3 AMIDO DE MANDIOCA E GELATINA EM HIDROGÉIS

Apesar do grande número de pesquisas utilizando o amido de mandioca (ALFARO *et al.*, 1986; CHARLES, 2005; BONA, 2007; OLIVEIRA, 2011; ROCHA, 2009; JENSEN *et al.*, 2009; HENRIQUE, *et al.*, 2008; DIAS; LEONEL, 2006; MORAES *et al.*, 2014; LADEIRA; PENA, 2011; NUNES *et al.*, 2009, ALVES *et al.*, 2007; APLEVICZ; DEMIATE, 2007; RIBEIRO, 2011; SANTOS, 2004), poucos estudos são realizados analisando seu comportamento com outros biomateriais. Através desses estudos seria possível identificar características termodinâmicas especiais alcançadas em sistemas binários de amido e proteínas.

De acordo com Gozzo (2008), o uso de biopolímeros na indústria de alimentos implica no conhecimento do comportamento dos géis produzidos, bem como das mudanças de estrutura produzidas pela interação do amido com os diversos ingredientes das formulações (proteínas, açúcares, ácidos, etc.). A adição de proteínas e hidrolisados protéicos em amido promove alterações significativas em suas propriedades ampliando a faixa de aplicações. As proteínas interagem com a amilose que está fora do grânulo produzindo uma matriz complexa, na qual se dispersam os grânulos de amilopectina gelatinizados, com consequente modificação das propriedades termodinâmicas, diminuindo a sinérese do gel, apresentando comportamento predominantemente elástico.

Além das propriedades já citadas, o estudo de misturas de proteínas e polissacarídeos é de grande interesse por serem utilizadas em substituição a ingredientes, particularmente como substitutos de gordura, com um intervalo de

propriedades mecânicas e de textura mais amplos que os géis puros de proteína (gelatina) ou de polissacarídeo (amido). Esta mistura pode mostrar efeitos antagônicos ou sinérgicos, dependendo de um grande número de parâmetros como concentração, pH, força iônica, conteúdo de açúcares, temperatura, peso molecular, fonte da proteína, história térmica do produto e cisalhamento (GOZZO, 2008).

O mecanismo de interação e o comportamento dos fluidos ou géis formados podem ser monitorados através de análises térmicas físico-químicas e de textura, fornecendo o grau de interação e informações básicas sobre a gelatinização, gelificação e retrogradação do amido.

3.4 PELÍCULAS BIODEGRADÁVEIS

Além da aplicação dos biopolímeros como matéria prima na indústria, tem-se estudado seu uso em películas e filmes ativos, buscando a substituição de plásticos e visando a proteção ambiental, além da saúde e diminuição do descarte de embalagens (SEBIO, 2003).

A película biodegradável é um filme fino preparado a partir de materiais biológicos, que age como barreira a elementos externos e, conseqüentemente, pode proteger o produto embalado de danos físicos e biológicos, além de aumentar a sua vida útil (HENRIQUE *et al.*, 2008). Segundo Queiroz e Collares-Queiroz (2009), materiais contendo biopolímeros em porcentagem variável podem ser moldadas por ação de calor e de pressão, como as embalagens constituídas de polímeros biodegradáveis obtidos a partir de fontes renováveis, sendo, preferencialmente, também comestíveis, cuja utilização está condicionada às suas propriedades mecânicas e de barreira (COSTA, 2008).

Os biopolímeros são capazes de formar uma rede tridimensional semi-rígida que envolve e imobiliza o solvente (água). Essa rede é formada a partir de associações inter e intramoleculares ou ligações cruzadas de cadeias dos polímeros. O grau de coesão depende da estrutura do polímero, do processo de fabricação, fatores físicos (temperatura, evaporação e aplicação) e da presença de plastificante (GONTARD *et al.*, 1994).

Os plastificantes comumente usados nas formulações de biofilmes são compostos hidrofílicos como o glicerol. Possuem a habilidade de reduzir a formação de pontes de hidrogênio entre cadeias, aumentando o volume livre e a mobilidade molecular do polímero, reduzindo a fragilidade do filme, aumentando a flexibilidade e extensibilidade (MALI, 2002).

O método “casting” é o mais utilizado na elaboração de películas biodegradáveis, compreendendo o preparo de uma solução coloidal da macromolécula e dos aditivos. Nesta técnica, a macromolécula é hidratada e submetida a um processo de gelatinização, através do tratamento térmico. Ao serem resfriadas, as suspensões de proteína e amido gelatinizadas sofrem a gelificação (COLLA, 2004).

Fakhouri (2009) cita que o interesse pelo desenvolvimento de bioplásticos flexíveis comestíveis ou degradáveis biologicamente tem crescido muito nos últimos anos devido à procura por alimentos de alta qualidade e materiais de embalagem cujos resíduos tenham mínimo impacto ambiental, o que desperta um grande potencial para novas pesquisas nessa área.

Assim, o intuito deste projeto é entender as interações entre o amido e a gelatina em sistemas binários, verificando o comportamento físico-químico, térmico e de textura dos hidrogéis e das películas biodegradáveis formadas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os ingredientes aplicados ao sistema binário do presente estudo foram amido de mandioca obtido através de extração, e gelatina comercial em pó MIX (lote 107471) sem cor e sem sabor, adquirida no comércio da cidade de Campo Mourão.

4.2 EXTRAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA

Para a extração do amido foi utilizado 1 kg de mandioca descascada, adquirida em supermercado da cidade de Campo Mourão, a qual foi triturada em liquidificador industrial juntamente com 1,5 L de água destilada. O produto foi acondicionado em béquer e decantado por aproximadamente 1 hora. Após decantação, utilizou-se filtro a vácuo e a torta foi acondicionada em estufa a 40°C por um período de 24 horas. Após seco, o amido foi moído em liquidificador industrial.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO

Foram determinados umidade e teor de cinzas de acordo com as normas segundo Instituto Adolfo Lutz (2008), sendo estas realizadas em triplicata.

4.3.1 Umidade

Para análise de umidade foram pesados 4 g da amostra de amido de mandioca, sendo acondicionados em cadinhos de porcelana, previamente tarados.

As análises foram realizadas em estufa à 105°C até peso constante, resfriadas em dessecador até a temperatura ambiente para posterior pesagem. Tal análise foi realizada em triplicata.

4.3.2 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi realizado utilizando 5 g da amostra de amido, pesada em uma cápsula de porcelana, previamente aquecida em mufla a 550°C, resfriada em dessecador até a temperatura ambiente. A amostra foi seca em bico de bunsen, carbonizada em temperatura baixa e incinerada em mufla a 550°C, até eliminação completa do carvão. As amostras foram aquecidas até as cinzas adquirirem a cor branca, com peso constante. As análises foram realizadas em triplicata.

4.3.3 Índices de absorção de água, inchamento e solubilidade

Estas análises foram realizadas segundo metodologia descrita por Anderson *et al.* (1969), sendo realizadas em triplicata.

4.3.3.1 Análise do índice de absorção de água

Para análise do índice de absorção de água (IAA), foram colocados aproximadamente 0,7 g de amostra e 8 mL de água em um tubo de centrifuga, previamente tarado. Os tubos foram agitados por 30 min em agitador mecânico e, em seguida, centrifugados a 3.000 rpm por 10 min. Do líquido sobrenadante, aproximadamente 3 mL foram utilizados para análise de solubilidade (item 4.4.3.3). O material remanescente foi pesado e o IAA calculado conforme a Equação 1.

$$IAA = PRC/PA \quad (1)$$

Onde:

IAA = índice de absorção de água (g gel/g de matéria seca).

PRC = peso do resíduo de centrifugação (g).

PA = peso da amostra (g) (base seca).

4.3.3.2 Análise do índice de inchamento

Para a determinação do índice de inchamento (II), o amido extraído foi caracterizado nas temperaturas de 25, 40, 50, 60, 75 e 90°C. A determinação envolveu a suspensão em 10 mL de água deionizada de 1 g de amostra que foi colocada em tubo plástico de centrífuga e em banho-maria nas temperaturas citadas, sendo mantida em suspensão por agitação a cada 5 min. Após 30 min de tratamento térmico, o tubo contendo os grânulos de amido intumescidos foi pesado e levado à centrífuga (2.500 rpm/15 min) para a separação de fases. Posteriormente, o material sobrenadante foi descartado e o tubo contendo a massa gelatinizada foi pesado. O índice de inchamento foi calculado através da Equação 2.

$$II = \text{MASSA DO GEL} / \text{MASSA DA AMOSTRA} \quad (2)$$

4.3.3.3 Análise do índice de solubilidade

Para obtenção do índice de solubilidade (IS), foi transferida uma alíquota (previamente pesada) do sobrenadante proveniente da centrifugação de absorção (item 4.4.3.1) para placas de petri e secos em estufa a 60°C até peso constante. O índice de solubilidade foi calculado através da Equação 3.

$$\% IS = (\text{MASSA FINAL} / \text{MASSA DA AMOSTRA}) \times 100 \quad (3)$$

4.4 ELABORAÇÃO DOS HIDROGÉIS DE AMIDO E GELATINA

O sistema binário foi preparado em 5 concentrações diferentes, como descritas na Tabela 1, utilizando 100 g de água destilada como solvente e 10 g de amostra (amido + gelatina). As amostras foram levadas ao banho-maria em béquer de vidro na temperatura de 80°C até completa gelatinização do amido e armazenadas em potes de plástico à 10°C.

Tabela 1 - Concentração dos biomateriais utilizados na preparação dos hidrogéis e películas.

Biomaterial	Concentração dos sistemas (% m/v)				
	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Sistema 4	Sistema5
Amido	0	25	50	75	100
Gelatina	100	75	50	25	0

*A quantidade de amostra utilizada foi de 10% (m/m).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS

4.5.1 Teor de cinzas

A análise para obtenção do teor de cinzas dos hidrogéis foi realizada a partir da mesma metodologia descrita no item 4.3.2.

4.5.2 Sinérese

A sinérese dos hidrogéis foi determinada através da medida da água segregada espontaneamente dos mesmos. As amostras foram pesadas (1,00 g \pm 0,15) em papel de seda pesados previamente, sendo colocadas em um recipiente fechado para evitar vaporização da água e mantidas a -2°C até chegar ao equilíbrio (armazenagem por 25 horas). As amostras e os papéis foram pesados novamente (para comparação) e foi obtida a massa de água expelida espontaneamente. A sinérese foi determinada pela Equação 4 (BRAGA; CUNHA, 2005).

$$SINERESE\% = (M_{esp} / M) \times 100 \quad (4)$$

Onde:

M_{esp} = massa de água expelida espontaneamente.

M = massa inicial do gel.

4.5.3 Cinética de gelificação por turbidez (espectrofotometria)

Para as análises de cinética de gelificação por turbidez as amostras (hidrogéis) foram acondicionadas em cubetas, sendo as leituras visualizadas em intervalos de tempo periódicos pré-determinados, no espectrofotômetro digital T80+UV/VIS SPECTROMETER PG INSTRUMENTS a 10°C, no intervalo de luz visível a 500 nm durante 72 horas.

4.5.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As faixas de temperaturas de gelatinização dos hidrogéis foram analisadas em um calorímetro diferencial de varredura (DSC) da TA Instruments - Modelo 2020, com software Thermal Analyst e um sistema de resfriamento dotado de um RCS (*Controlled Refrigeration System*), sendo utilizados os critérios padrões do DSC para sua calibração.

As amostras foram pesadas em balança analítica da ordem de 10 mg, colocadas em cápsulas de alumínio e aquecidas a uma taxa de 10°C/min, entre -150 e 150°C, em ambiente inerte (45 mL/min de N₂). A referência utilizada foi uma cápsula vazia. Foram medidas as temperaturas de início de gelatinização (T_o), temperatura de pico (T_p) e temperatura final de gelatinização (T_f), além da entalpia da amostra (ΔH).

4.6 APLICAÇÃO DOS HIDROGÉIS COMO PELÍCULAS BIODEGRADÁVEIS

Foram utilizadas as mesmas proporções de amido e gelatina dos sistemas binários (Tabela 1) na formação das soluções filmogênicas, incluindo o glicerol como agente plastificante, na proporção de 2%. Primeiramente foi realizado um teste preparando as películas com 20 ml de solução, porém, os filmes formados não apresentaram bons resultados (conforme será apresentado no item 5.3.1), sendo o volume ajustado para 40 ml da solução.

A aplicação dos hidrogéis foi testada, verificando a formação de filmes flexíveis através de técnica de *Casting*, que consiste na desidratação de uma solução filmogênica (SF) aplicada sobre superfície lisa (forma de silicone). As suspensões foram submetidas à desidratação em estufa com circulação e renovação de ar, à temperatura de 40 °C por 24 horas. Posteriormente, as mesmas foram armazenadas em dessecadores durante 30 min para a retirada dos filmes e acondicionadas em sacos plásticos.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS PELÍCULAS

4.7.1 Aspecto visual

Foram realizadas análises visuais e táteis, com intuito de observar aspectos como coloração uniforme e ausência de bolhas e partículas insolúveis de gelatina, flexibilidade, facilidade de manuseio, ausência de rupturas ou zonas quebradiças.

4.7.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A determinação térmica dos filmes de amido de mandioca e gelatina foi realizada por análise calorimétrica de varredura, utilizando-se um DSC TA 2010,

controlado por um módulo TA500 (TA *Instruments*, New Castle, DE, EUA), e provido de um acessório de refrigeração microscópica (*Quench cooling accessory*).

O método de medida foi realizado seguindo a mesma metodologia de análise dos hidrogéis (item 4.8).

Os resultados foram analisados com o Universal Analyser TA Software, considerando a temperatura de transição vítrea (T_g) como o ponto médio de inflexão, a qual é causada pela descontinuidade do calor específico da amostra. Determinou-se a entalpia (ΔH) de transição sólido-gel da amostra, calculada como a área sob o pico endotérmico observado (SOBRAL *et al.*, 2002).

4.7.3 Propriedades mecânicas e espessura

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas por ensaios de tensão de ruptura, força de ruptura e alongação realizados em um texturômetro TA-XT2 e os valores obtidos pelo programa Texture Expert (Stable Micro System, Surrey, UK, Inglaterra). Antes dos testes, os filmes foram cortados em corpos de prova com 25 mm de largura e 100 mm de comprimento, e acondicionados a 25°C e 58% UR, durante 48 horas, conforme norma D882-02 da ASTM (ASTM INTERNATIONAL, 2002).

Para determinação da força em teste de perfuração, os filmes foram cortados em forma de discos de 6 cm de diâmetro, e fixados em uma célula com uma abertura circular na tampa de 3,4 cm de diâmetro. O teste foi realizado utilizando-se um probe cilíndrico de 3 mm de diâmetro, com velocidade constante de 1 mm/s, até a ruptura do filme, como demonstrado na Figura 3. Os valores de força (F) foram determinados diretamente das curvas de força em função do deslocamento.

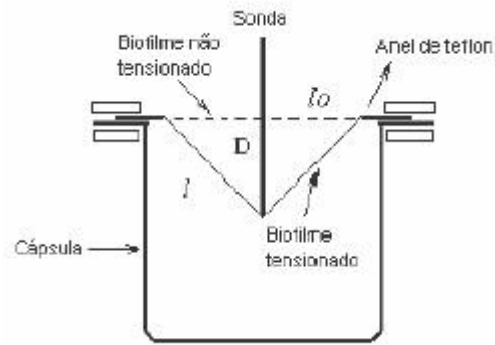


Figura 3 - Esquema do sistema de força de deformação em teste de ruptura.

Fonte: Blácido, 2006.

Para determinar a tensão e a alongação em teste de tração foram cortados corpos de provas segundo a Figura 4, os quais foram submetidos à tração com velocidade de 1,0 mm/s, partindo-se de uma separação inicial de 80 mm, até a ruptura do filme. A tensão na ruptura e a alongação foram obtidas diretamente da curva de tensão em função da alongação, conhecidas as dimensões iniciais dos corpos de prova.

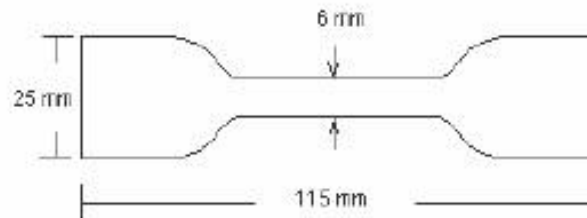


Figura 4 - Esquema do corpo de prova para teste de tração.

Fonte: Blácido, 2006.

As espessuras dos filmes foram determinadas com micrômetro digital (Mitutoyo) em diferentes regiões de cada amostra.

4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

A análise estatística foi realizada utilizando o teste de Tukey ($p < 0,05$) para comparação das médias das propriedades dos sistemas puros e misturas através do programa STATISTIC 7,0: Basic Statistics and Tables.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO

Os resultados das análises realizadas nas amostras de amido de mandioca estão descritos na Tabela 2 e serão discutidos no decorrer dos itens 5.1.2 , 5.1.3 e 5.1.4.

Tabela 2 – Caracterização do amido de mandioca.

Análise físico-química	Amido de Mandioca
Umidade	12,55%
Teor de Cinzas	0,32%
Índice de Inchamento (75°C)	45 g gel/g amido
Absorção (20°C)	2,81 g água/g amido
Solubilidade (20 °C)	0,2%

5.1.2 Umidade

Foi obtido um teor de umidade de 12,55% para as amostras de amido de mandioca, como observado na Tabela 2, valor muito próximo ao reportado por Bona (2007), que foi de 12,5%.

De acordo com o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos aprovado através da RDC nº 263 de 22 de setembro de 2005, a umidade máxima permitida para amido ou fécula de mandioca é de 18% (BRASIL, 2005). Já a Instrução Normativa nº 23 de 14 de dezembro de 2005, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento estabelece que o valor da umidade deve ser menor que 14%, para amidos comerciais (BRASIL, 2005). Assim, o valor de 12,55% obtido no presente estudo comprova que a amostra de amido utilizada se encontra aceitável e dentro dos padrões exigidos pela legislação.

A principal característica da umidade do amido se dá pela padronização do produto, que possui grande importância para a indústria, além de possuir a função de assegurar a estabilidade microbiológica do alimento devido à baixa atividade de água (NUNES *et al.*, 2009).

5.1.3 Teor de cinzas

Segundo Kaplan (1998), o amido de mandioca comum possui em sua composição 0,2% de cinzas. A composição das cinzas corresponde à quantidade de substâncias minerais presentes nos alimentos, devido às perdas por volatilização ou mesmo pela reação entre os componentes (CHAVES, *et al.*, 2004). A determinação desse parâmetro é útil para controlar a presença de impurezas ou de resíduos de solo no processamento do amido (MARCON, 2009).

Marcon (2009) obteve 0,12% de cinzas em amidos de mandioca comerciais. Já Amante (1986) encontrou valores de cinzas no amido de oito diferentes variedades de mandioca variando de 0,07 a 0,16%.

De acordo com a RDC nº 263 de 22 de setembro de 2005, da ANVISA, os valores de cinzas permitidos são até 0,50% (BRASIL, 2005). Assim, pode-se observar que o amido de mandioca extraído e as amostras do sistema binário estão dentro do limite padrão aceitável, apesar de ter sido um valor acima dos encontrados pelos autores citados.

5.1.4 Índices de absorção de água, inchamento e solubilidade

O índice de inchamento obtido através da Equação 2 foi de 4,5 g água/g amido (Tabela 2). Ribeiro (2011) obteve o valor de 25,07 g/g para o amido de mandioca nativo. Em estudo de inchamento de 3 diferentes variedades de mandioca, foram encontrados por Nunes *et al.* (2009) valores de 7,1 a 8,4 g/g, valores próximos ao encontrado neste estudo. Segundo Hoover (2001), o índice de inchamento do amido de mandioca é 51 g água/g. Tais diferenças de resultados

podem ser explicadas devido às diferenças de composição entre as variedades de mandioca avaliadas.

A influência da temperatura no índice de inchamento (I.I.) do amido de mandioca na faixa de temperatura de gelatinização pode ser observada na Figura 5.

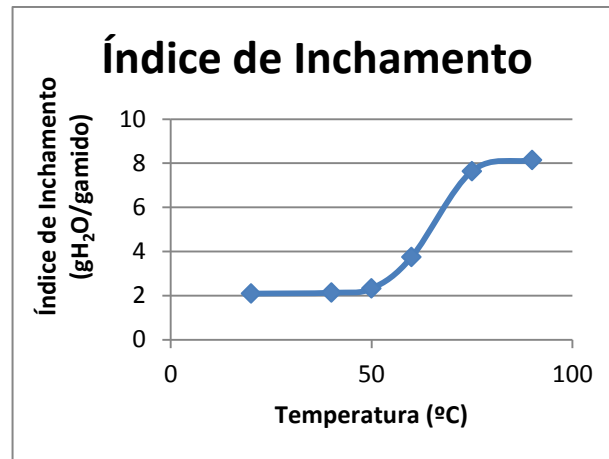


Figura 5 - Efeito da temperatura no Índice de Inchamento do amido de mandioca.

A temperatura teve pouca influência no intervalo de temperatura de 20 a 50°C. Já no intervalo de 60 a 80°C, com o início da gelatinização do amido, foi constatado um aumento significativo no valor desse parâmetro, através da ruptura do grânulo.

O grânulo de amido é constituído de moléculas de amilose e amilopectina associadas entre si por ligações de hidrogênio, formando áreas cristalinas radialmente ordenadas, as quais mantêm a estrutura do grânulo e controlam o comportamento do amido em água, fazendo com que o grânulo absorva uma quantidade limitada de solvente (OLIVEIRA, 2011).

Ao serem aquecidos em meio aquoso, os grânulos de amido sofrem mudanças em sua estrutura, e ocorre a quebra das pontes de hidrogênio que estabilizam a estrutura cristalina interna do grânulo, quando uma temperatura característica para cada tipo de amido é atingida. Então, rompe-se a região cristalina e a água entra, ocorrendo a gelatinização, a qual refere-se à formação de uma pasta viscoelástica túrbida ou, em concentrações suficientemente altas, de um gel elástico opaco (PERONI, 2003). Isto promove um aumento da solubilidade e no poder de inchamento dos grânulos (ELIASSON, 2004).

A capacidade de inchamento do grânulo é significativamente afetada pela amilose e pelo conteúdo lipídico, quando o mesmo é aquecido em excesso de água (OLIVEIRA, 2011). Logo, o amido com alto teor de amilose incha menos que os que possuem menor quantidade, pois a amilopectina é a fração responsável pelo inchamento, sendo a amilose o fator diluente (SOARES, 2003).

Os maiores valores de inchamento ocorrem durante a gelatinização do amido, segundo Bermúdez (1997), a temperatura de gelatinização (°C) do amido de mandioca é de 62°C a 68°C, neste estudo, os resultados variaram de 57°C à aproximadamente 77°C (Figura 5).

Oliveira (2011) analisou o poder de inchamento de amidos de diferentes cultivares de mandioca, sendo este índice de inchamento maior no intervalo de temperatura de 70 a 90°C, devido às diferentes composições de cada cultivar.

Ladeira e Pena (2001) observaram em suas análises que a mudança de comportamento dos amidos só ocorre acima de 60°C, devido à gelatinização, havendo elevação do poder inchamento e na absorção de água. O presente estudo apresentou valor de inchamento (Tabela 2) próximo aos obtidos pelos autores, que foram de 20 a 58,2 g gel/g amido, bem como os obtidos por Charles *et al.* (2005), na faixa de 27,2 a 42,3 g gel/g amido.

O índice de absorção de água indica a quantidade de água absorvida pelos grânulos de amido de uma determinada amostra submetida à temperatura ambiente, obtendo para este estudo o valor de 2,81 g água/g amido. O índice de solubilidade indica a solubilidade do amido em água, sem aquecimento, obtendo um valor de 0,2%.

O valor de solubilidade obtido, em temperatura ambiente, neste trabalho ficou no valor do mínimo encontrado por Sánchez *et al.* (2009), que foi na faixa de 0,2%. Já os observados por Marcon (2009) e Padonou *et al.* (2005) foram entre 21 a 36%.

A solubilidade do amido é resultado da lixiviação de amilose, que se dissocia e se difunde para fora dos grânulos durante o inchamento. O lixiviamento da amilose é uma fase de transição de ordem e desordem dentro do grânulo de amido e ocorre quando o amido é aquecido com água (TESTER e MORRISON, 1990).

A solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, sendo que após 60°C, a solubilidade se torna mais pronunciada, pois a partir desta temperatura o amido sofre a gelatinização ou intumescimento (HOOVER, 2001). A consequência

direta do entumescimento é o aumento na solubilidade, claridade e viscosidade da pasta de amido (CIACCO; CRUZ, 1982).

Já os valores de absorção e solubilidade foram baixos devido à análise em temperatura ambiente, porém, se analisados em temperaturas diferentes, aumentariam proporcionalmente ao índice de inchamento.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS

5.2.1 Teor de cinzas

Os valores de teor de cinzas obtidos das amostras de amido-gelatina estudadas estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Teor de cinzas obtido para os hidrogéis.

Amostras	Cinzas (b.s.)
100% A (Amido puro)	0,32 ^a
75% A 25% G	0,34 ^a
50% A 50% G	0,4 ^b
25% A 75% G	0,43 ^b
100% G (Gelatina pura)	0,44 ^b

*A = Amido; G = Gelatina

*Amostras com letras diferentes são significativamente diferentes no teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

É possível perceber, através da Tabela 3, que o teor de cinzas aumenta conforme o aumento da quantidade de gelatina, o que já era esperado devido a incorporação da gelatina, proteína que possui um alto teor de cinzas quando comparada ao amido. Alfaro *et al.* (1986) cita que conteúdo máximo de cinzas recomendado para gelatina é 2,6%, de acordo com a legislação. Assim, a amostra de gelatina pura também encontra-se dentro do padrão.

As análises de cinzas dos sistemas foram realizadas por estas serem um parâmetro de qualidade dentro da indústria.

5.2.2 Sinérese

De acordo com Peroni (2003), após o amido ser gelatinizado em condições de aquecimento e excesso de água, com o passar do tempo e diminuição da temperatura (na refrigeração ou congelamento, principalmente), as cadeias de amido tendem a interagir mais fortemente entre si, obrigando a água a sair e determinando, assim, a chamada sinérese. Os resultados obtidos na análise de sinérese dos géis estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados de sinérese encontrados nos hidrogéis de amido/gelatina.

Amostras	Sinérese (%)
(100 % A) Amido puro	24,6
75% A 25% G	22,4
50% A 50% G	19,3
25% A 75% G	15,4
(100 % G) Gelatina pura	13,0

*A = Amido; G = Gelatina

*Todas as amostras diferiram no Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Através da Tabela 4 podemos analisar a influência das concentrações dos biopolímeros e nota-se que houve diferença nos valores de sinérese, indicando a variação que ocorre nos géis dependendo das concentrações dos polímeros. A Tabela 4 demonstra os valores de sinérese dos géis e os resultados obtidos evidenciam que a presença da gelatina diminui significativamente a quantidade de água expelida dos géis de amido de mandioca, pois sistemas com altas concentrações de proteína possuem uma mobilidade molecular menor, limitando a formação e quebra de novas junções e, conseqüentemente, permitindo uma menor liberação de água, o que ocorre, também, devido à proteína possuir muitos grupos que tem possibilidade de se ligar com o solvente.

Quando se aumenta a quantidade de polissacarídeos em sistemas contendo proteína, podem ocorrer variações nos valores de água expelida espontaneamente, devido às ligações que estes realizam entre si ou por mudanças nas suas conformações, devido à modificação no ambiente (GOZZO, 2008).

Para a indústria de alimentos, o estudo da estrutura do amido e suas propriedades permite compreender seu comportamento durante condições de estresse, que estão presentes em processamentos industriais, como altas e baixas temperaturas, podendo comprometer a estrutura do gel de amido. Análises de sinérese auxiliam neste entendimento. A estabilidade do gel favorece o uso potencial em produtos alimentícios e o conhecimento do comportamento do gel de amido e dos sistemas amido/gelatina durante estocagem faz-se necessário para entender os sistemas mais complexos, como os molhos de alimentos, os molhos para saladas e sobremesas (FERRERO *et al.*, 1994), cremes e mostarda, nos quais a sinérese é desejável (LIU; THOMPSON, 1998). Essa propriedade é indesejável para alguns produtos, como aqueles que passam por congelamento e descongelamento durante o período de comercialização, pois resulta em alterações na textura, o que interfere na qualidade (MATSUGUMA, 2006). Estes hidrocolóides são geralmente utilizados em produtos com redução total ou parcial de gordura, de forma a minimizar as alterações da textura do produto e evitar a separação de fases em emulsões (GOZZO, 2008).

No preparo de pratos prontos, o amido é usado como aditivo alimentar para fornecer ao produto propriedades como a textura característica, a estabilidade do produto e um maior tempo de armazenamento (VILPOUX; CEREDA, 1995). Braga e Cunha (2005) também ressaltam que apesar dos amidos apresentarem sinérese devido a interação das cadeias de amilose e amilopectina durante sua gelatinização e/ou armazenamento (sob refrigeração ou congelamento), a interação entre o polissacarídeo e a proteína modifica suas propriedades funcionais e estruturais, reduzindo a sua sinérese.

5.2.3 Cinética de gelificação por turbidez (espectrofotometria)

A Figura 6 mostra a cinética de gelificação ou variação de turbidez de suspensões de amido de mandioca e gelatina em função do tempo. Nota-se que para a amostra contendo gelatina pura (série 5) a absorbância aumentou gradativamente até chegar a um pico, sendo este o maior valor obtido, e em seguida mostrou uma queda. Esta redução da turbidez está provavelmente associada aos

rearranjos, acompanhando a formação inicial de um gel mais compacto e posterior desenvolvimento de um gel mais ordenado e translúcido (GOZZO, 2008). Este tipo de comportamento também pode caracterizar separação de fases com o decorrer do armazenamento.

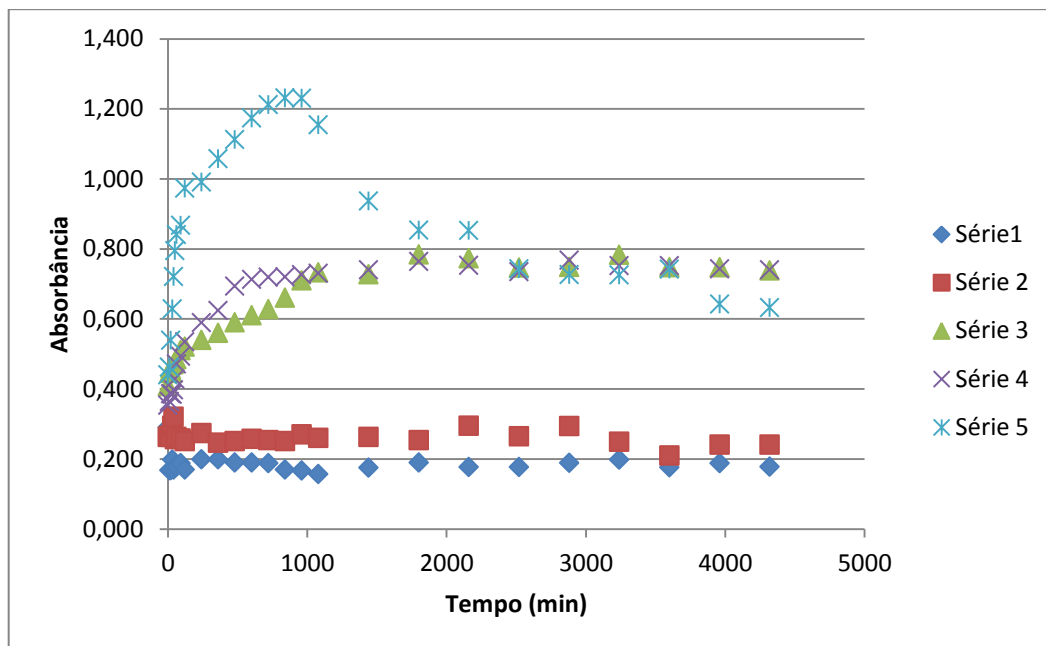


Figura 6 - Cinéticas de gelificação dos sistemas mistos contendo amido puro (Série 1), 75% amido e 25% gelatina (Série 2), 50% amido e 50% gelatina (Série 3), 25% amido e 75% gelatina (Série 4) gelatina pura (Série 5).

Já as amostras das séries 1 (100% de amido) e 2 (75% de amido e 25% de gelatina) obtiveram os menores valores de turbidez e se mantiveram constantes em relação ao tempo. Isto caracteriza a formação de um gel translúcido e sem separação de fases, característica importante para o amido de mandioca. A mistura contendo 75% de amido e 25% de gelatina teve absorbância ligeiramente maior quando comparada ao amido puro. Verifica-se que a pouca ou nenhuma adição de gelatina reduz a força de ligação das moléculas de amido, obtendo uma turbidez constante e baixa.

As absorbâncias (turbidez) das amostras da série 3 (50% de amido e 50% de gelatina) e 4 (25% de amido e 75% de gelatina) tiveram alteração molecular até aproximadamente 1000 min, isto demonstra que ocorreu rearranjos entre as moléculas por aproximadamente 17 horas após a gelatinização. Após este período a

absorbância se manteve constante, o que possivelmente comprova que o sistema não apresenta separação de fases, característica muito relevante para o seu uso em diversas aplicações alimentícias.

Pode-se observar, também, que nessas amostras, onde há maior concentração de gelatina ocorreu uma maior turbidez, ou seja, um valor de absorbância mais elevado, exercendo maior influência na opacidade dos géis.

O comportamento das amostras pode ser explicado por Gozzo (2008), que afirma que as ligações realizadas entre o amido e a gelatina causam mudanças em suas conformações. Porém, os resultados deste trabalho vão em descontro com a análise da autora, cujos resultados verificaram que quanto maior a concentração de proteína, menor a mobilidade das moléculas da mistura e mais equilibrado o sistema, sofrendo menos competição de separação de fases. Neste trabalho ocorreu o contrário, o amido puro ficou estável e o aumento da concentração de gelatina promoveu separação de fases após 16 horas (Figura 6).

5.2.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Ao serem aquecidos na presença de água em excesso, os grânulos de amido incham, e a organização cristalina se quebra formando regiões amorfas. Esse desordenamento molecular é chamado de gelatinização e é observado frequentemente em um fenômeno endotérmico quando realizado no DSC. Com base no termograma de cada ensaio no calorímetro, foram obtidos os valores de T_o (temperatura de início da gelatinização) e T_f (temperatura final de gelatinização), definidos pelo encontro das retas tangentes à linha base e à curva referente à endoterma de gelatinização. Depois, o programa *Universal Analysis* traçou uma reta entre os dois pontos e a partir daí foram fornecidos, pelo programa, os valores da temperatura de pico (T_p) e da entalpia (ΔH) de gelatinização, a qual equivale à área correspondente no termograma (Figura 7) (GOZZO, 2008).

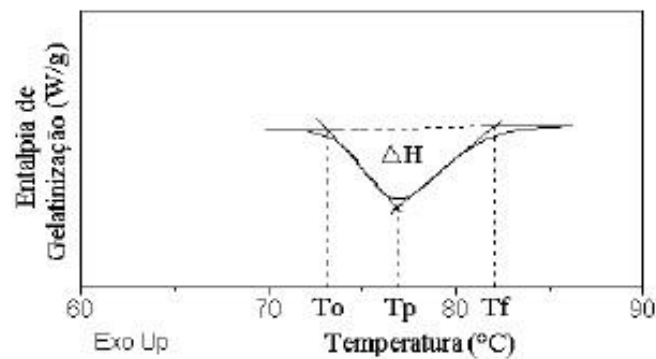


Figura 7 - Exemplo de um termograma de amido.
Fonte: Gozzo, 2008.

Kohyama *et al.* (2004) afirma que o termograma pode ser influenciado pela estrutura, ou seja, pelas dupla-hélices da amilopectina do amido. Através dos ensaios térmicos é possível entender qualitativamente a estrutura física da região ordenada da amilopectina, criada por pontes de hidrogênio. A energia necessária para a divisão de pontes de hidrogênio das amilopectinas contidas em um gel de amido é proporcional ao número e frequência das estruturas ordenadas contidas neste sistema. Então, o pico corresponde ao número de regiões cristalinas formadas por pontes de hidrogênio que envolvem o polissacarídeo.

Na Tabela 5 estão demonstrados os valores de T_o , T_p , T_f e ΔH dos géis de amido/gelatina. Através dos resultados nota-se o efeito da adição da proteína nas suspensões avaliadas, percebe-se que a adição de gelatina retardou levemente o fenômeno de gelatinização (a qual teve início a temperaturas superiores).

Pelos resultados, pode-se observar que a entalpia (ΔH) da proteína é superior à (ΔH) do amido, no entanto, os resultados de entalpia dos hidrogéis não seguiram um padrão, então, maiores estudos devem ser realizados para se obter uma conclusão confiável sobre esta propriedade.

Tabela 5 - Valores médios e seus respectivos desvios para os valores de T_o , T_p , T_f e ΔH dos ensaios em DSC.

Amostras	$\Delta H(J/g)^*$	T_o	T_p	T_f
Gelatina pura	$0,7987 \pm 0,14$	$71,17^b \pm 0,46$	$76,28^b \pm 0,41$	$83,48^b \pm 0,57$
75%G 25%A	$0,9768 \pm 0,35$	$70,63^a \pm 0,12$	$74,27^a \pm 0,33$	$81,28^a \pm 0,18$
50%G 50%A	$0,4457 \pm 0,28$	$70,26^a \pm 0,24$	$74,29^a \pm 0,67$	$81,25^a \pm 0,12$
75%A 25%G	$0,6987 \pm 0,21$	$70,42^a \pm 0,15$	$74,37^a \pm 0,22$	$81,38^a \pm 0,25$
Amido puro	$0,5786 \pm 0,18$	$69,64^c \pm 0,25$	$73,2^c \pm 0,25$	$79,24^c \pm 0,33$

*A = Amido; G = Gelatina.

** ΔH em J/g de suspensão de amido.

***Amostras com letras diferentes são significativamente diferentes no teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Os resultados térmicos do presente estudo foram relativamente semelhantes aos encontrados na literatura. Bertolini *et al.* (2005), Erdogdu *et al.* (1995) e Gozzo (2008) observaram interações significativas em sistemas caseinato/amido promovendo aumentos em T_o , T_p , T_f e ΔH , sendo este, um amido com alto teor de amilopectina e uma temperatura de gelatinização próxima do amido de mandioca. Bertolini *et al.* (2005) observou também que a proteína compete pela água presente no sistema, limita a hidratação do polissacarídeo e, conseqüentemente, retarda sua gelatinização.

5.3 APLICAÇÃO DOS HIDROGÉIS COMO PELÍCULAS BIODEGRADÁVEIS

O amido pode ser fundido na presença de plastificantes como água e glicerol, sob ação de cisalhamento e em altas temperaturas. Durante a secagem do amido gelatinizado, formam-se pontes de hidrogênio entre as hidroxilas, estágio onde a matriz do filme é formada (OLIVEIRA, 2007). Essas pontes de hidrogênio tornam a rede produzida pela pasta de amido mais firme em diferentes graus. Isso ocorre porque, quando a mesma não sofre agitação, ocorrem ligações intermoleculares formando um gel, e essas, aumentam em número durante o repouso (HENRIQUE *et al.*, 2008). Esses rearranjos intra e intermoleculares dão origem a uma película (filme), cujos resultados serão abordados neste item.

5.3.1 Aspecto visual

Os bioplásticos produzidos por *casting* com 40 mL de solução foram visualmente homogêneos e transparentes, sendo facilmente removidos das placas de secagem. Jensen *et al* (2009) também obteve filmes à base de amido de mandioca, translúcidos e de fácil desprendimento das placas de secagem.

Os filmes produzidos com 20 ml de solução estão representados pelas Figuras 8 a 12, podendo ser observadas as falhas de ruptura devido ao pouco volume.



Figura 8 - Película contendo 100% de amido e 2% de glicerol.



Figura 9 - Película contendo 75% de amido, 25% de gelatina e 2% de glicerol.



Figura 10 - Película contendo 50% de amido, 50% de gelatina e 2% de glicerol.



Figura 11 - Película contendo 25% de amido, 75% de gelatina e 2% de glicerol.



Figura 12 - Película contendo 100% de gelatina e 2% de glicerol.

A partir das figuras de 8 a 12 é possível identificar que a transparência e cor das películas tiveram mudanças a partir do aumento da quantidade de gelatina e diminuição da quantidade de amido. Os filmes contendo essencialmente amido (Figura 8) foram mais opacos e quebradiços, o que também foi observado por Jensen *et al* (2009). Nas demais amostras (Figuras 9 a 12), ao aumentar a quantidade de gelatina, percebe-se que o brilho e a flexibilidade dos filmes aumentaram significativamente.

A caracterização do aspecto visual e opacidade é um procedimento importante, pois estas propriedades influem diretamente na aceitação do produto pelo consumidor. A transparência dos filmes flexíveis faz com que o consumidor conheça exatamente o produto a ser adquirido, já filmes opacos podem ser utilizados como rótulos de produtos alimentícios (FAKHOURI, 2009).

5.3.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

De acordo com Fakhouri (2009), a temperatura de transição vítrea (T_g) é específica para cada material e refere-se à temperatura na qual ocorre uma mudança de fase de segunda ordem nos materiais amorfos. A mesma corresponde a uma transição de ordem estrutural, levando a uma mudança da mobilidade e flexibilidade molecular. Um valor único de T_g nos biofilmes obtidos é característico

de matrizes poliméricas que não apresentaram separação de fases, indicando uma mistura homogênea entre os compostos presentes (MAHECHA, 2009).

É necessário conhecer a Tg para que seja feita a escolha das melhores condições de armazenamento, pois as propriedades mecânicas e de barreira à vapor de água e gases dos filmes comestíveis e/ou biodegradáveis estão relacionados com ela (FAKHOURI, 2009).

Os valores de temperaturas de transição vítrea encontrados na análise de DSC para os filmes estudados encontram-se relatados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de temperatura de transição vítrea para as amostras de películas acondicionadas por 6 semanas.

Amostras	ΔH (J/g)*	Tg (°C)
Amido puro	4,78 ^a ± 0,1	49,6 ^c ± 0,2
75% A 25% G	4,98 ^a ± 0,2	50,4 ^a ± 0,1
50% A 50% G	4,45 ^a ± 0,2	50,2 ^a ± 0,2
25% A 75% G	7,76 ^b ± 0,3	50,6 ^a ± 0,1
Gelatina pura	7,98 ^b ± 0,1	51,1 ^b ± 0,4

*A = Amido; G = Gelatina.

** ΔH em J/g de suspensão de amido.

*** Amostras com letras diferentes são significativamente diferentes no teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

É possível observar pela Tabela 6, que a temperatura de transição vítrea obtida ficou entre 49 e 51°C, valores estes próximos aos encontrados por Fakhouri (2009), que avaliou filmes contendo amido de milho, gelatina e glicerol, obtendo Tg ao redor de 50 a 60 °C, que são características de bioplásticos de amido.

Segundo Mathew e Dufresne (2002) o rearranjo da fase amorfa do amido em presença de água (retrogradação) é um fenômeno favorecido pelo efeito plastificante da água. Desta maneira, o maior valor de Tg obtido para o biofilme de gelatina pura pode ser explicado em função de um maior grau de hidratação nas regiões amorfas da matriz.

Nota-se também, que a entalpia aumenta conforme o aumento da proporção de gelatina, demonstrando que as mudanças endotérmicas estão associadas com a quebra de pontes de hidrogênio, expondo os grupos hidrofóbicos da proteína, representado a mudança da entalpia (LI-CHAN; WA, 2002).

5.3.3 Propriedades mecânicas e espessura

Os resultados para as propriedades mecânicas em teste de perfuração (força) e de tração (tensão e alongação) obtidos na análise dos filmes de amido de mandioca, gelatina e glicerol podem ser observados na Tabela 7.

A análise estatística desses resultados foi realizada para determinar os efeitos da concentração de gelatina sobre as propriedades mecânicas dos filmes de amido de mandioca.

Tabela 7 - Análises de propriedades mecânicas e espessura das películas realizadas em texturômetro.

Amostras	F(N)	T (MPa)	E(%)	Espessura (mm)
Amido puro	0,33 ^c	0,23 ^c	75,3 ^d	1,03 ^a
75%A 25%G	1,25 ^b	0,95 ^b	96,2 ^c	1,20 ^a
50%A 50%G	1,46 ^b	0,98 ^b	98,6 ^c	0,99 ^a
25% A 75%G	1,82 ^b	1,12 ^b	102,4 ^b	1,00 ^a
Gelatina pura	0,81 ^a	0,56 ^a	89,56 ^a	1,20 ^a

* F: força de ruptura, T: tensão na ruptura, E: alongação.

**Amostras com letras diferentes são significativamente diferentes no teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

As análises de textura são fortemente alteradas pelas diferenças na espessura dos filmes. Nas amostras produzidas neste trabalho esta interferência não ocorreu, as películas foram desenvolvidas criteriosamente para que tivessem a mesma espessura, como pode ser comprovado estatisticamente na Tabela 7.

Através dos resultados obtidos, é possível perceber que para todas as análises a mistura de amido e gelatina teve efeitos positivos sobre as propriedades mecânicas, quando comparados ao amido e gelatina puros. Em concordância com estes resultados, os biofilmes com maior proporção de gelatina foram mais flexíveis (valores mais altos de alongação) e o biofilme de amido puro menos resistente e mais rígido, com menores resultados de força, tensão e alongação. Pode notar também que, a gelatina influenciou positivamente nos filmes de amido, e vice versa, tornando os sistemas mais resistentes (maiores valores de força e tensão de ruptura) e elásticos (maiores valores de alongação) do que os géis puros. Assim, a

força e a tensão obtidas seguiram os resultados de alongação proporcionalmente, sendo o filme de amido com 25% de amido e 75% de gelatina o mais flexível à tensão (maiores valores de alongação).

Observa-se também que o aumento na concentração de gelatina fez com que os filmes de amido de mandioca e glicerol apresentassem uma elevação nos valores de resistência à tração. Segundo Fakhouri (2009), a proteína é sinérgica com o amido, pois com o aumento de gelatina na mistura, ocorre uma maior porcentagem de matéria seca no bioplástico, causando também um aumento no entrelaçamento, gerando uma elevação na resistência mecânica dos biofilmes. Sarmiento (1999) também relatou que com o aumento do entrelaçamento, o filme de gelatina reticulada torna-se mais resistente à tração.

Através da análise estatística concluiu-se que, para as análises de força e tensão, os filmes de mistura de amido e gelatina não apresentaram diferenças significativas segundo o teste de Tukey ($p < 0,05$). Já para a análise de alongação apenas as películas de 75% amido e 25% gelatina e 50% amido e 50% gelatina não demonstraram diferenças. No entanto, é possível observar que géis formados a partir de misturas tiveram características mais interessantes que os sistemas puros.

Resultados semelhantes foram observados por outros autores, Sobral *et al.* (2004) observou que a alongação dos filmes teve um acréscimo quando maior quantidade de proteína foi adicionada à mistura e soluções mais concentradas de proteínas produziram filmes mais resistentes à perfuração e à tração, e com maior capacidade de alongação.

Estudos de Krochta *et al.* (1994) concluíram que a gelatina pode funcionar como um plastificante para o amido e quando presente nas películas aumenta o ponto de fusão e provoca mudanças nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Essa substância também é responsável por provocar um aumento da flexibilidade e da resistência mecânica, diminuindo possíveis descontinuidades e zonas quebradiças.

Na literatura, bioplásticos obtidos a partir desses dois grupos de polímeros (proteínas e polissacarídeos), apresentaram boas propriedades mecânicas, constituíram boa barreira aos gases (O_2 e CO_2) e apresentaram fácil aderência em frutas e vegetais, possuindo alta permeabilidade ao vapor de água. Esses materiais podem ser utilizados em aplicações onde o objetivo principal é controlar a

permeabilidade ao oxigênio, dióxido de carbono e migração lipídica em um sistema alimentício. A solubilidade em água e ácido de filmes polissacarídeos é vantajosa em situações em que o filme é consumido com o produto, provocando poucas alterações nas propriedades sensoriais do alimento (DONHOWE, FENNEMA, 1994).

Tendo em vista as vantagens e desvantagens de cada um dos componentes citados, a combinação dos mesmos vem sendo utilizada para melhorar as propriedades de aderência de coberturas e de barreira ao vapor de água e aos gases (COLLA, 2004).

Por isso, para uma melhor aplicação dos filmes elaborados, é necessária a realização de mais estudos que incluam variações na concentração de biopolímeros, plastificantes e reticulantes, realizando diferentes análises físico-químicas que incluam solubilidade em água e ácido e propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água).

6 CONCLUSÃO

Através deste trabalho foi possível concluir que amostras contendo maiores concentrações de gelatina obtiveram menor liberação de água, reduzindo a sinérese e fortalecendo a rede do gel. O aumento da concentração de proteína também teve influência na gelatinização das amostras, pois a gelatina compete pela água presente no sistema, retardando sua gelatinização. Em tais amostras o sistema é mais equilibrado, tornando constante a turbidez do gel. O amido puro não apresentou separação de fases, mas o aumento da concentração de gelatina promoveu uma pequena e assintótica elevação na separação de fases após 16 horas, o que pode não ser desejado em alguns produtos.

De uma forma geral, os resultados demonstram que hidrogéis de amido de mandioca/gelatina poderão ser utilizados, principalmente, em produtos congelados de alta qualidade, que necessitam de textura macia e uma maior vida de prateleira, sendo uma alternativa tecnológica em algumas aplicações industriais.

Os bioplásticos à base de amido mandioca/gelatina mostraram-se visualmente homogêneos e de fácil desprendimento do suporte de secagem. As matrizes poliméricas não apresentaram separação de fases, indicando uma mistura homogênea entre os compostos presentes. O aumento da concentração de gelatina na mistura provocou, de maneira geral, um aumento na resistência mecânica dos bioplásticos estudados, bem como uma diminuição na opacidade dos mesmos, características importantes e constantemente buscadas pela indústria de alimentos.

A gelatina atuou como plastificante nos filmes de amido, aumentando a alongação, ou seja, sua elasticidade. Além disso, a adição da proteína reticulou as películas, aumentando o entrelaçamento das moléculas e, conseqüentemente, elevando sua força de ruptura.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aprofundar os estudos das análises de transição vítrea (T_g) e entalpia (ΔH), buscando entender as variações nos resultados.
- Analisar maiores valores de concentrações de solutos, fortalecendo os resultados encontrados neste estudo.

REFERÊNCIAS

ALFARO, A. T.; COSTA, C. S.; JESUS, F. R.; COSTA, R.; KUHN, C.; BORGES, C.; PRENTICE, C. **Processamento e caracterização de gelatina de ossos de pescada (*Macrodon ancylodon*)**. Universidade Federal de Pelotas. Disponível em: < www.ufpel.edu.br/cic/2004/arquivos/CA_01245.rtf>. Acesso em: 8 abr. 2013.

AMANTE, E. R. **Caracterização de Amidos de Variedades de Mandioca (*Maninot esculenta*, *Crantz*) e de Batata-doce (*Ipomoea batatas*)**. 1986. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1986.

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engeneering**, v. 78, n. 3, p. 941-946, 2007.

AMAYA-FARFAN, J.; MARCÍLIO, R.; SPEHAR, C. R. Deveria o Brasil investir em novos grãos para sua alimentação? A proposta do amaranto (*Amaranthus* sp). **Segurança Alimentar e Nutricional**, v. 12, n. 1, p. 47-56, 2005.

ANDERSON, R. A.; CONWAY, H. F.; PFEIFER, V. F.; GRIFFIN, L. J. Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. **Cereal Science Today**, v. 14, n. 1, p. 4-11, 1969.

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

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D882 – 02: standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**. West Conshohocken: ASTM International, 2002.

BERMÚDEZ, J.J.H. **Valorización de las amiláceas “no-cereales” cultivadas en los países andinos: estudio de las propiedades fisicoquímicas y funcionales de sus almidones y de la resistencia a diferentes tratamientos estresantes**. Trabajo de Grado, Facultad de Ingeniería de Alimentos, Universidad de Bogotá, Colombia, 1997. 150p.

BERTOLINI, A. C.; LAWRENCE, K. C.; MIEKE, E. Some rheological properties of sodium caseinate – starch gels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, p. 2248-2254, 2005.

BLÁCIDO, D. R. T. **Filmes a base de derivados do amarantho para uso em alimentos**. 2006. 351p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 2 ed., 1 Reimpressão. São Paulo: Varela, p. 151, 1995.

BONA, J.C. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico, UFSC, Florianópolis, 2007.

BRAGA, A. L. M.; CUNHA, R. L. The effect of sucrose on unfrozen water and syneresis of acidified sodium caseinate–xanthan gels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 36, n. 1-2, p. 33-38, 2005.

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

CALZETTA R. A.; AGUERRE, R. J; SUAREZ, C. Analysis of the sorptional characteristics of amaranth starch. **Journal of Food Engineering**, v. 42, p. 51-57, 1999.

CHARLES, A. L. et al. Influence of amylopectin structure and amylose content on the gelling properties of five cultivars of cassava starches. **J. Agr. Food Chem.**, v. 53, n. 7, p. 2717-2725, 2005.

CHAVES, M. C. V.; GOUVEIA, J. P. G.; ALMEIDA, F. A. C.; LEITE, C. A.; SILVA, F. L. H. Caracterização físico-química do suco de acerola. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, v. 4, n. 2, p. 1-10, 2004.

CIACCO, C.F. & CRUZ, R. **Fabricação do Amido e sua Utilização**. São Paulo: Secretária de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982. 152p.

COLLA, E. **Biofilmes de farinha de amarantho adicionados de ácido esteárico: elaboração e aplicação em morangos frescos (*Fragaria ananassa*)**. 2004. 119p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade

Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

COSTA, D. L. M. G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. 249p. 2008. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

DIAS, L. T.; LEONEL, M. Caracterização físico-química de farinhas de mandioca de diferentes localidades do Brasil. **Ciênc. Agrotec.**, v.30, n.4, p.692-700, Lavras, 2006.

DONHOWE, I. G., FENNEMA, O. **Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions and testing methods**. In: Edible coating and films to improve food quality, 1-21. Technomic Pub. Co., Lancaster, PA., 1994.

ELIASSON, A. C. **Starch in food: structure, function and application**. Boca Raton: CRC. 597p. 2004.

ERDOGDU, N.; CZUCHZJOWSKA, Z.; POMERNZ, Y. Wheat Flour and fatted Milk fractions characterized by differential scanning calorimetry. **Cereal Chemistry**, v. 72, p. 76-79, 1995.

FAKHOURI, F. M. **Bioplásticos flexíveis e biodegradáveis à base de amido e gelatina**. 2009. 249p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

FERREIRA, M. F. **Extração e caracterização de gelatina proveniente de subprodutos do frango: pés**. 2013. 48p. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2013.

FERRERO, C., MARINO, M.N. E ZARITZKY, N.E. Corn starch-xanthan gum interaction and its effect on the stability during storage of frozen gelatinized suspensions. **Starch/Stärke**, v. 46, p.300-308. 1994.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Trchnology**, v. 29, p. 39-50, 1994.

GOZZO, A. M. **Comportamento reológico e térmico de sistemas amido de amaranto-caseinato de sódio: efeito da adição de açúcar e tempo de acidificação**. 2008. 348p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

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

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

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 4 ed. São Paulo, 2008.

JENSEN, S; GROSSMANN, M. V. E; MALI, S. Microestrutura e estabilidade de filmes de amido de mandioca adicionados de emulsificantes com diferentes equilíbrios hidrofílico/lipofílico. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 12, n. 2, p. 97-105, 2009.

KAPLAN, D. L. **Biopolymers from Renewable Resources**. Editora Springer, New York, 1998.

KOHYAMA, K.; MATSUKI, J.; YASUI, T.; SASAKI, T. A differential thermal analysis of the gelatinization and retrogradation of wheat starches with different amylopectin chain lengths. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 71-77, 2004.

KROCHTA, J. M., BALDWIN, E. A., NISPEROS-CARRIEDO, M. Edible coatings and films to improve food quality. **Technomic Publishing Co, Inc**. Lancaster USA, 1994.

LADEIRA, T. M. S.; PENA, R. S. Propriedades físico-químicas e tecnológicas dos polvilhos azedos de três cultivares de mandioca. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 22, n. 4, p. 631-640, 2011.

LI, J. Y.; YEH, A. I. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. **Journal of Food Engineering**, v. 50, p. 141-148, 2001.

LI-CHAN, E. C. Y.; MA, C. Y. Thermal analysis of flaxseed (*Linum usitatissimum*) proteins by differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**, v.77, p.495-502, 2002.

LIU, Q.; THOMPSON, D.B. Effects of moisture content and different gelatinization heating temperatures on retrogradation of waxy-type maize starches. **Carbohydrate Research**, v. 314, n. 3, p. 221-235, 1998.

MAHECHA, M. M. A. **Elaboração e caracterização de biofilmes de farinha de biri (*Canna indica L.*)**. 2009. 159p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

MALI, S., **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará**. 150p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos)- Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, 2002.

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

MARCON, M. J. A. **Proposta para o mecanismo de expansão do polvilho azedo com base nas características físico químicas**. 2009. Dissertação (Doutorado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, 187f, 2009.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy maize starch: Effect of polyols and relative humidity on material properties. **Biomacromolecules**, v.3, n.5, p.1101–1108, 2002.

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

MORAES, J. O.; RESZKA, A.; LAURINDO, J. B. Espalhamento e secagem de filme de amido-glicerol-fibra preparado por “tape-casting”. **Pesq. agropec. bras.**, v.49, n.2, p.136-143, Brasília, 2014.

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

OLIVEIRA, T. M. **Desenvolvimento e avaliação de filme biodegradável de polietileno incorporado de amido de grão-de-bico (*Cicer arietinum L.*)**. 2007. 108p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

OLIVEIRA, D. C. **Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*)**. 2011. 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

PADONOU, W.; MESTRES, C.; NAGO, M. C. The quality of boiled cassava roots: instrumental characterization and relationship with physicochemical properties and sensorial properties. **Food Chem., London**, v. 89, n. 2, p. 261-270, 2005.

PERONI, F. H. G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto, 2003.

QUEIROZ, A. U. B.; COLLARES-QUEIROZ, F. P. Innovation and industrial trends in bioplastics. **Polymer Reviews**, in press, 2009.

RIBEIRO, A. P. L. **Estudo dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados por via química para utilização na indústria alimentícia**. Tese (Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

RIGO, L. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis**. 2006. 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Ciências Agrárias, URI, Erechim, 2006.

ROCHA, G. O. **Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de misturas de amido de mandioca e extrato protéico de soja**. 2009. 75p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Tecnologia, UFRRJ, Saropédica, 2009.

SÁNCHEZ, T. *et al.* Screening of starch quality traits in cassava (*Manihot esculenta Crantz*). **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 61, n. 1, p. 12-19, 2009.

SARMENTO, A. L. S. C. **Elaboração e caracterização de biofilmes a partir de gelatina reticulada.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

SANTOS, P.V. **Elaboração, aditivação e caracterização de biofilmes à base de fécula de mandioca.** Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP, 2004.

SEBIO, 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. 158f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SOARES, R.M.D, **Caracterização parcial de amido em cultivares brasileiros de cevada (*Hordeum vulgare L.*).** Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, 111 f, 2003.

SOBRAL, P. J. A; MONTERREY-QUINTERO, E. S.; HABITANTE, A. M. Q. B. Glass transition of Nile tilapia myofibrillar protein films plasticized by glycerin and water. **Journal of Thermal Analysis and Colorimetry**, v. 67, n. 2, p 499-504, 2002.

SOBRAL, P. J. A; MONTERREY-QUINTERO, E. S.; HABITANTE, A. M. Q. B: Properties of edible films based on different concentrations of plasticizer and Nile muscle proteins. **Pesq. Agropec. Bras.**, v.39, n.3, 2004.

SOUSA, L. O. **Obtenção e caracterização de membrana de gelatina e membrana de gelatina com prata para uso em regeneração tecidual guiada.** 2013. 79p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

TESTER, R. F.; MORRISON, W. R. Swelling and gelatinization of cereal starches. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. **Cereal Chemistry**, 67, 6, 551-557,1990.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. **Starches.** São Paulo: Zagan Press, p. 93. Universidade Estadual de Campinas. 1999.

VILPOUX, O.; CEREDA, M. P. **Caracterização das empresas de fécula no Brasil.** CERAT – Centro de Raízes Tropicais da UNESP, Botucatu, 1995. 91p.

WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses.** Boca Raton: CRC. 1986.