

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

ALINI FERNANDA GOMES

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO SORBITOL E DO GLICEROL NAS
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS DA
PELÍCULA E DO HIDROGEL DE AMIDO DE MILHO RETICULADO
COM GLUTARALDEÍDO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2014

ALINI FERNANDA GOMES

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO SORBITOL E DO GLICEROL NAS
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS DA
PELÍCULA E DO HIDROGEL DE AMIDO DE MILHO RETICULADO
COM GLUTARALDEÍDO**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Angela Maria Gozzo

CAMPO MOURÃO

2014



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DO EFEITO DO SORBITOL E DO GLICEROL NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS DA PELÍCULA E DO HIDROGEL DE AMIDO DE MILHO RETICULADO COM GLUTARALDEÍDO

POR

ALINI FERNANDA GOMES

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado no DIA 22 de dezembro de 2014 às 14 horas, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi argüida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^a. Dr^a. Karla Silva
(Membro da banca)

Prof^a. Dr^a. Marianne Shirai
(Membro da banca)

Prof^a. Dr^a. Angela Marina Gozzo
(Orientadora)

Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR *Campus* Campo Mourão.

Dedico este pequeno passo a realização de outros grandes sonhos a minha família. País (Antenor Gomes e Inês de Lima Gomes) e aos meus amados irmãos (Anny, Ariani, Viviani, Vivian e Anderson).

AGRADECIMENTOS

Ao contrário do que deveria ser, escrever os agradecimentos é uma das etapas mais difíceis e boa ao mesmo tempo, tanto pelo receio de acabar esquecendo alguém que de alguma forma teve um papel positivo para a realização deste sonho, quanto pelo fato de notar o quanto é bom ter a oportunidade de conhecer pessoas tão maravilhosas e que me proporcionaram a chance de dividir com elas um pouco de minha história e me deixaram estar presente nas suas.

Agradeço a Deus por toda sua misericórdia e amor. E como disse Shakespeare, “devemos ser gratos a Deus por não nos dar tudo o que lhe pedimos”. Agradeço a minha “mãe” irmã Evangeline por toda sua bondade, por todas as horas de conversa, por sempre tentar me ajudar e me mostrar o melhor caminho ensinando-me a ouvir um pouco meu coração e nem sempre tanto a minha razão, agradeço por todas suas orações, e agradeço novamente a Deus por tê-la colocado em minha vida

Agradeço a minha família pela oportunidade que me deram e por todo o amor, paciência e principalmente pelos valores que me passaram, dando-me os melhores exemplos e mostrando-me a importância do trabalho, da força de vontade e da meritocracia. Para mim é como se cada um tivesse um pouco de “super-herói” em si.

Agradeço aos obstáculos pelos quais passei, pois, como Chico Xavier disse uma certa vez “agradeço a todas as dificuldades que tive que enfrentar, pois, se não fosse por elas eu não teria saído do lugar”.

Agradeço a grande oportunidade que tive de conhecer e aprender com alguns professores da Universidade, principalmente aqueles que me mostraram “Eis aí o mundo, veja, explore “ (Rubem Alves).

Agradeço em especial a minha professora orientadora Dr^a Ângela Maria Gozzo, por toda a sua paciência, pelo carinho e por sua gentileza ao ensinar.

Agradeço também a professora Dr^a Marianne Shirai pela ajuda com esclarecimento de algumas dúvidas referentes a esta pesquisa e por toda a sua despreza e boa vontade em ajudar-me, sempre muito gentil. Agradeço também aos

professores Dr Odinei Hess e Paulo Henrique, por terem emprestado o material necessário para a realização de uma análise. Agradeço ao professor Dr Evandro Bona pelo esclarecimento de dúvidas referentes a pesquisa.

Devo também infinitos agradecimentos a alguns amigos e colegas, que como disse ao início, estiveram presente de forma tão positiva e enriquecedora ao longo desse período, foram horas de estudos, de compartilhamento, de lazer, de tristeza e alegria. Agradeço, dentre estes, em especial a Rayssa Cristine Simoni e a sua família por todo o carinho, pela paciência, orações e acolhimento que tiveram para comigo, e gostaria de deixar exposto o fato de terem se tornado uma família de coração para mim. Agradeço também a minha amiga Marília Gato pelo companheirismo, amizade, atenção e carinho.

Agradeço a grande amiga Susana Oliveira, pela irmandade, carinho, amizade, auxílio, companheirismos. Obrigada Su por todas as horas de conversas, conselhos e pela atenção que você sempre me ofereceu.

Também agradeço ao meu amigo camarada, Mateus Ferreira de Souza por toda a sua amizade, pelo companheirismo e pelas horas de filosofia. Sempre me mostrou que quando se quer aprender algo, basta tentar, que não há limites e nem barreiras para o conhecimento

Agradeço a, Mariana Terao, Letícia Gonçalves, Tânia Barbedo, Juliana Mendes, Ana Gabriela, Gustavo Makimori, Amanda Salgado, Luana Dalagrana, Isabella Oliveira, e Claudia Aline, por serem tão companheiro(a)s e por representarem um grande exemplo de otimismo, sinceridade, esforço e companheirismo. A presença de vocês foi fundamental para a realização deste sonho. Vocês estão em meu coração.

Agradeço também as queridas Jéssica Thais e Fernanda Rubio pela amizade durante todo este tempo, por todas as horas compartilhadas e por serem pessoas tão especiais e queridas que sempre me passaram força e confiança. Amizade de vocês é muito importante.

Agradeço a Franciele Viel, por toda sua simpatia esclarecendo algumas dúvidas e por sempre nos alegrar com seu grande sorriso e alegria. Obrigada pela atenção que teve comigo Fran

Agradeço aos técnicos de laboratório por toda sua atenção, paciência e pela companhia nas horas de laboratório, dentre estes agradeço em especial, ao Marcos Vieira, por todas as dúvidas esclarecidas, pela paciência e por sempre ser gentil e disposto a ajudar.

Agradeço a empresa Fleishmann por ter cedido as amostras de amido de milho ceroso aplicadas nessa pesquisa.

Agradeço a Marilane Tonagha pelo auxílio com as análises realizadas na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Agraço aos colegas que tive a grande oportunidade de conhecer e que estiveram comigo nos trabalhos voluntários de leitura com crianças, na organização AIESEC (*Association Internationale des Etudiants en Sciences Economiques et Commerciales*), Fundação Estudar e na empresa Júnior por sempre acreditarem nos trabalhos e por me ajudarem no desenvolvimento pessoal e a realizar um pouco do impacto positivo que almejo como ser humano.

Agradeço de forma geral a todos os funcionários da Universidade Tecnológica Federal do Paraná- *Campus Campo Mourão* pelo seu trabalho.

“Para além da vida inteira
Já que o homem não é ilha
Toda terra é sem fronteira”

(Autor desconhecido)

RESUMO

GOMES, A. F. **AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS DA PELÍCULA E DO HIDROGEL DE AMIDO DE MILHO MODIFICADOS COM SORBITOL, GLICEROL E GLUTARALDEÍDO**. 2014. 81p. Trabalho de Conclusão de Curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

O amido é utilizado na indústria alimentícia como espessante e estabilizante, além disso, possui degradabilidade e propriedades mecânicas que permitem seu uso na produção de películas biodegradáveis. Em função destas características possui potencial para substituir embalagens convencionais, sendo assim uma alternativa para a redução do impacto ambiental promovido pelos polímeros não degradáveis derivados do petróleo. O amido de milho ceroso é pouco estudado como base para a produção de películas, pois possui baixo teor de amilose. Em contrapartida, este ingrediente é um hidrocolóide de baixo custo que pode ser usado na indústria. Como as condições mecânicas dos filmes biodegradáveis e do hidrogel a base de amido são frágeis e pouco resistentes, torna-se necessária a adição de aditivos reticulantes e plastificantes possibilitando sua aplicabilidade. Portanto, este estudo avaliou a adição de 2- simplex-lattice, os sistemas de hidrogel e películas biodegradáveis ao amido de milho reticulado com 0,75% de glutaraldeído, variando a concentração (0 a 30%) dos plastificantes sorbitol e glicerol. A influência da aplicação e da concentração dos aditivos glicerol, sorbitol e glutaraldeído sobre as propriedades do hidrogel de amido de milho foi caracterizada por meio de análise de cinética de gelificação (através da turbidez), calorimetria diferencial de varredura (DSC), curvas de escoamento (reologia) e compressão (texturômetro). Os resultados obtidos através das análises propostas para o hidrogel mostram que o produto final tiveram características pseudoplásticas e tixotrópicas, grande rigidez e opacidade. O aumento na concentração de sorbitol promoveu um aumento na tensão de ruptura do hidrogel, tornando um gel mais forte e resistente. Já uma alta concentração de glicerol elevou sua elongação, formando um gel mais elástico. A análise térmica comprovou que o acréscimo de aditivos retardou a gelificação, sendo o resultado mais proeminente nos sistemas contendo alta concentração de sorbitol. No entanto, a aplicação deste sistema na produção de películas biodegradáveis foi limitada pela formação de filmes com características quebradiças e frágeis

Palavras-chave: Amido de milho. Hidrogéis. Películas biodegradáveis. Reticulantes. Plastificantes.

ABSTRACT

GOMES, A. F. **EVALUATION OF PHYSICAL CHARACTERISTICS, THERMAL AND FILM MECHANICAL AND HYDROGEL CORN STARCH MODIFIED SORBITOL, GLYCEROL AND GLUTARALDEHYDE**. 2014. 81p. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

Starch is used in food industry as a thickener and stabilizer, in addition, has apart from degradability and mechanical properties that enable their use in the production of biodegradable films. Due to these characteristics the starch has the potential to replace conventional packaging, as well as an alternative to reduce environmental impacts by non-degradable polymers derived from petroleum to reducing the environmental impact caused by the non-petroleum degradable polymers. Few studies have used Waxy corn starch as a basis of biopolymer's production owing to low amylose. Waxy corn starch has not been enough studied as a basis for the production of biopolymers, because it has a low amylose content. However, this ingredient is a low cost hydrocolloid low cost which can be used in industry. As the mechanical condition of biodegradable films and hydrogel based on starch are fragile and poorly resistant it becomes necessary to add plasticizers and crosslinking additives thus allowing its applicability. Therefore, this study evaluated the addition of 2-simplex lattice 2 simplex lattice, hydrogel systems and biodegradable film to the crosslinked corn starch with 0.75% glutaraldehyde, varying the concentration (0 to 30%) of the plasticizers glycerol and sorbitol. The influence of the application and concentration of additives glycerol, sorbitol and glutaraldehyde on the hydrogel starch properties of starch hydrogel was characterized by gelation kinetics analysis (by turbidity), differential scanning calorimetry (DSC), flow curves (rheology) and compression (texturometer). The results obtained from the proposed analysis, showed that the final hydrogel product may have been thixotropic and pseudoplastic characteristics, high rigidity and opacity. The increase in sorbitol concentration moved to an increase in the hydrogel breakdown voltage, making a stronger and resistant gel. Since a high concentration of glycerol increased its elongation, forming a more elastic gel. Thermal analysis proved that the addition of additives delayed gelation, the outstanding result in systems containing high concentrations of sorbitol. Nevertheless, the applicability of this system for upstream production of biodegradable films was limited by the formation of fragile and brittle films characteristics.

Keywords: Corn Starch. Hydrogel. Biodegradable films. crosslinking. plasticizers

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrura da amilopectina	22
Figura 2 - Gelatinização do amido.	23
Figura 3 - Estrutura química do Sorbitol.....	27
Figura 4 - Estrutura química do glicerol.....	28
Figura 5 - Mecanismo de ação do glicerol na formação de gel de gelatina.....	28
Figura 6 - Estrutura química do glutaraldeído.	29
Figura 7 - Curva de escoamento com a qual nota-se a relação entre a tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para os fluidos.....	30
Figura 8 - Curva de escoamento de fluidos reopeticos (anti-tixotrópico) e tixotrópico.	31
Figura 9 - Esquema do circuito de controle do DSC tipo “Power compensation”.	35
Figura 10 - Curva DSC de um polímero	36
Figura 11 - Exemplo de um termograma de amido.	42
Figura 12 - Esquema do corpo de prova para teste de tração.	42
Figura 13 - Curva de escoamento realizada no hidrogel.....	45
Figura 14 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o parâmetro Força (N).	48
Figura 15 - Termograma dos experimentos 1, 2 e 3 avaliando os complexos formados por glutaraldeído e 30% de sorbitol (experimento 1), 30% glicerol (experimento 2) e 15% glicerol e 15% sorbitol (experimento 3).	56
Figura 16 - Termograma dos experimentos 1, 2 e 3 avaliando os complexos formados por glutaraldeído e 30% de sorbitol (repetição 1), 30% glicerol (repetição 2) e 15% glicerol e 15% sorbitol (repetição 3).	56
Figura 17 - Hidrogel logo após o processo de gelatinização.....	58
Figura 18 - Hidrogel (sem plastificante) após cinco dias.	58
Figura 19 - Hidrogel na presença do aditivo sorbitol a pós cinco dias.....	58
Figura 20 - Hidrogel na presença do aditivo glicerol após cinco dias.....	58
Figura 21 – Exemplo da sinerese do hidrogel com aditivo após cinco dias.	59

Figura 22 - Cinética de absorção para hidrogéis de amido reticulado com sorbitol (Experimento 1), 30 % de glicerol (Experimento 2) e a mistura com 15% de sorbitol e 15% de glicerol (Experimento 3) medidas no comprimento de onda de 580nm.....	61
Figura 23 - Cinética de absorção para hidrogéis de amido reticulado com sorbitol (Repetição Experimento 1), 30 % de glicerol (Repetição Experimento 2) e a mistura com 15% de sorbitol e 15% de glicerol (Repetição Experimento 3) medidas no comprimento de onda de 580nm.....	61
Figura 24 - Absorbância obtida no espectrofômetro UV.....	62
Figura 25 - Película contendo 5g de ácido esteárico por 100 g de amid.....	63
Figura 26 - Película contendo 5g de ácido esteárico por 100 g de amid.....	63
Figura 27 - Película contendo 30 g de glicerol por 100 g de amido.....	63
Figura 28 - Película contendo 5g de glicerol por 100 g de amido, contaminadas durante a secagem.....	63
Figura 29 - Película biodegradável contendo 30% de sorbitol (experimento 1)	64
Figura 30 - Película biodegradável contendo 30 % de glicerol (experimento 2.....	64
Figura 31 - Película biodegradável contendo 15% glicerol e 15% sorbitol (Experimento 3).....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de Casson ajustados para as amostras de hidrogéis....	45
Tabela 2 - Matriz de ensaio do planejamento experimental de misturas (Simplex lattice {2;2}) com valores reais e codificados e as respostas obtidas para força (N), tensão (N) e Elongação (%) dos hidrogéis.....	47
Tabela 3 - ANOVA do modelo para predição da força (N) dos hidrogéis	49
Tabela 4 - Valores de força (N) previstos pelo modelo e desvios relativos observados	49
Tabela 5 - ANOVA do modelo para predição da elongação (%) dos hidrogéis..	51
Tabela 6 - Valores de elongação (%) previstos pelo modelo e desvios relativos observados	52
Tabela 7 - Valores médios e seus respectivos desvios para os valores de T_o , T_p , T_f e ΔH dos ensaios em DSC.alores médios e seus respectivos desvios para os valores de T_o , T_p , T_f e ΔH dos ensaios em DSC.	54

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	21
2.1. OBJETIVO GERAL	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. AMIDO	22
3.1.1. GELATINIZAÇÃO DO AMIDO	23
3.1.2. GELIFICAÇÃO DO AMIDO	24
3.2. HIDROGEL À BASE DE AMIDO	24
3.3. BIOPOLÍMEROS (EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS)	25
3.4. ADITIVOS UTILIZADOS NA FORMAÇÃO DE GÉIS E FILMES À BASE DE AMIDO	26
3.4.1 PLASTIFICANTES	26
3.4.1.1. SORBITOL	27
3.4.1.2. GLICEROL	28
3.4.2. RETICULANTES	29
3.4.2.1 GLUTALDEÍDO	29
3.5. REOLOGIA	29
3.5.1. MODELOS REOLÓGICOS	32
3.5.1.1. LEI DA POTÊNCIA	32
3.5.1.2. CASSON	33
3.5.1.3. BINGHAM	33
3.6. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	34
3.7. TEXTURÔMETRO	36
3.7.1. TENSÃO DE RUPTURA	36
3.7.2. ELONGAÇÃO	37
3.7.3. TRAÇÃO	37
3.8. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	37
3.8.1. PLANEJAMENTO DE MISTURA	37

4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. MATERIAIS	39
4.2. PREPARO DA AMOSTRA	39
4.2.1. PREPARAÇÃO DOS HIDROGÉIS.....	39
4.2.2. PREPARAÇÃO DO FILME	40
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO HIDROGEL	40
4.3.1. CURVA DE ESCOAMENTO – ENSAIOS ESTACIONÁRIOS.....	40
4.3.2. COMPRESSÃO	41
4.3.3. DSC (CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA)	41
4.3.4. CINÉTICA DE GELIFICAÇÃO.....	42
4.4. CARACTERIZAÇÃO DA PELÍCULA BIODEGRADÁVEL.....	42
4.4.1. ANÁLISE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DO FILME.....	42
4.4.2. ANÁLISE DE ESPESSURA	43
4.4.3. UMIDADE NO EQUILÍBRIO.....	43
4.5. ANÁLISES ESTATÍSTICAS	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1. ANÁLISES REALIZADAS NOS HIDROGÉIS	44
5.1.1. CURVA DE ESCOAMENTO – ENSAIOS ESTACIONÁRIOS.....	44
5.1.2. ANÁLISES MECÂNICAS	46
5.1.2.1. ANÁLISE DA FORÇA DE RUPTURA (N)	47
5.1.2.2. ANÁLISE DA TENSÃO (PA).....	50
5.1.2.3. ANÁLISE DE ELONGAÇÃO (%)	50
5.1.2.4. AVALIAÇÃO GERAL DA ANÁLISE MECÂNICA REALIZADA NOS HIDROGÉIS	52
5.1.3. DSC (CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA)	53
5.1.4. CINÉTICA DE GELIFICAÇÃO (TURBIDEZ)	57
5.2. APLICAÇÃO DO HIDROGEL NA FORMAÇÃO DE PELÍCULAS BIODEGRADÁVEIS	62
6. CONCLUSÕES	66
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	67
8. JUSTIFICATIVAS DO USO DE AMIDO PARCIALMENTE CEROSO	68

9. REFERÊNCIAS 69

ANEXO..... 81

1. INTRODUÇÃO

Os amidos são adicionados frequentemente aos alimentos devido as suas propriedades espessantes e de retenção de água, como estabilizantes coloidais e agentes gelificantes. O amido de milho, em particular, é um hidrocolóide de baixo custo e um ingrediente com grande potencial de uso industrial (BATALHA, 2009).

O Brasil é um país que possui enorme capacidade de produção de amido em grande escala, destacando-se o de milho (BONA, 2007). Dois polissacarídeos, a amilose e a amilopectina, formam este biopolímero, sendo que os diferentes tipos de amido na natureza se devem as diferentes proporções de amilose e amilopectina em sua composição, conferindo a cada tipo características únicas. O amido de milho é composto por uma grande quantidade de amilopectina, o que o torna estável em baixas temperaturas, ou seja, é resistente a ciclos de congelamento e descongelamento (OLIVEIRA, 2011; WEBER; QUEIROZ; CHANG, 2009).

Dentre os inúmeros polissacarídeos utilizados em alimentos, a aplicação na forma de hidrogel vem sendo largamente usada 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 decorrentes da interação do amido com os diversos ingredientes das formulações (proteínas, açúcares, polióis, ácidos, entre outros).

Além da aplicação do gel de amido como matéria prima, 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). Atualmente, é possível encontrar na literatura vários trabalhos utilizando filmes comestíveis para aumentar a vida-de-prateleira e melhorar a qualidade de alimentos frescos, congelados e processados (KESTER, FENNEMA, 1986; MATSURI; GAMBETTA; SANTOS, [s.d.]; CÉSAR; MORI; BATALHA, 2009; ARENAS, 2012; MARQUES, 2005).

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.

A tendência atual na elaboração de hidrogéis e películas é a combinação de diferentes materiais biológicos (lipídeos, proteínas, polióis, ácidos e polissacarídeos) para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos produtos formados (DONHOWE; FENNEMA, 1992; COLLA, 2004). A aplicação de componentes aditivos (agentes reticulantes e plastificantes) altera o comportamento de géis e películas. O plastificante auxilia nas características mecânicas e de rigidez dos sistemas formados, já o reticulante tem a função de melhorar as condições quebradiças, decorrentes da cristalização parcial das moléculas de amilose e amilopectina durante o processo de secagem (ARENAS, 2012; MARQUES, 2005).

Richard (2013) verificou que o plastificante possibilita uma ampliação das aplicações de géis de amido em alimentos. Podendo ser utilizados 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 polissacarídeo. Esta mistura pode apresentar efeitos antagônicos ou sinérgicos, dependendo de um grande número de parâmetros como concentração, pH, força iônica, conteúdo de açúcares, temperatura e peso molecular (SILVA, 2011).

O estudo dos plastificantes no comportamento de géis não tem sido muito explorado, as pesquisas normalmente são direcionadas para análise da sua ação e função em películas, o que promove um potencial para estudos nesta área. Os plastificantes comumente usados nas formulações de hidrogéis são compostos hidrofílicos como os polióis, estes 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 plastificante Sorbitol é um álcool de açúcar, é composto por seis grupos hidroxilas o que o torna capaz de fazer a interação com ligações de hidrogênio (BANEGAS, 2008). Já o glicerol, matéria-prima renovável, ao ser adicionado ao meio promove o aparecimento de ramificações na cadeia polimérica (JÚNIOR, 2010).

A adição, na concentração correta, de plastificantes como o sorbitol e glicerol em amido promove alterações significativas em suas propriedades ampliando a sua faixa de aplicações (MARQUES, 2005; SILVA, 2011; BANEGAS, 2008). De acordo com Silva (2011), durante a ocorrência de tratamentos térmicos para a obtenção da gelatinização, as moléculas de amilose e amilopectina são liberadas na solução havendo, assim, a interação entre estas, através de pontes de hidrogênio, que podem ter alto grau de força tornando o filme gerado quebradiço e rígido. Sem a presença do plastificante este filme apresenta estrutura bifásica, onde se encontra uma fase com maior concentração de amilose e outra de amilopectina. Este componente é capaz de interromper a formação da dupla hélice da amilose com frações de amilopectina diminuindo a interação e, conseqüentemente, aumentando a flexibilidade do filme.

Os reticulantes tornam o amido mais favorável e aplicável industrialmente, pois, gera melhoramentos quanto aos aspectos mecânicos do filme e auxilia na restrição da retrogradação, o que, conseqüentemente, torna possível o aumento da hidrofobicidade (MARQUES, 2005). Um dos principais reticulantes é o glutaraldeído, e de acordo com o informe técnico nº 04/07 glutaraldeído é um dialdeído, alifático de baixo peso molecular, líquido, miscível em água, álcool, solventes orgânicos e ácido (pH de 3 a 4).

Os mecanismos de interação e o comportamento dos géis e filmes de amido formados podem ser monitorados através de análises térmicas (calorimetria), físico-químicas e de textura (reologia e ruptura), fornecendo o grau de interação e informações básicas sobre a gelatinização, gelificação e retrogradação do amido (SILVA, 2011).

Segundo Ávila; Ascheri; Ascheri (2012), as propriedades térmicas do amido durante o período de gelatinização são determinantes para que a funcionalidade do mesmo seja conhecida. As taxas de calor e temperatura são parâmetros que podem ser obtidos através da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) com a qual é possível obter resultados quantitativos sobre a variação da energia entre a amostra e uma referência, onde, estes pontos estão ligados à transição do material em função do tempo e da temperatura em uma atmosfera controlada (SILVA, 2011; SCHEIBE, 2012).

A reologia é a técnica empregada para os estudos referentes à tensão e deformação sofrida pelo material e sua viscosidade (TONELI; MURR, PARK, 2005). Estes dados devem ser conhecidos, pois no processo de gelatinização estas propriedades são modificadas, sendo dependentes do estado físico, da estrutura da matriz e das propriedades físico-químicas. Conhecer estes parâmetros permite avaliar melhor sua aplicabilidade industrial (MARQUES, 2005; BARRETO, 2011).

Desta forma, as interações entre o amido de milho, glutaraldeído e os plastificantes sorbitol e glicerol serão estudadas a partir da avaliação da cinética de gelificação (por turbidez), curvas de escoamento (reologia) e análises térmicas e de textura, verificando a influência de cada componente dentro do sistema.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Preparar e caracterizar sistemas desenvolvidos com amido de milho, verificando a ação dos aditivos sorbitol, glicerol e glutaraldeído.

2.2. Objetivos Específicos

- Analisar diferentes concentrações dos aditivos sorbitol, glicerol e glutaraldeído para posterior análise sobre as melhores concentrações empregadas em filmes e hidrogéis;
- Avaliar o efeito (sinérgico ou antagônico) promovido pelo glutaraldeído e pelos plastificantes (sorbitol e glicerol) empregados;
- Realizar a caracterização do hidrogel através das análises em reômetro, DSC (Calorimetria diferencial de varredura) e cinética de gelificação com o espectrofotômetro;
- Produzir películas biodegradáveis.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Amido

A legislação brasileira define o amido como um polissacarídeo presente em grãos de cereais. A estrutura dos amidos é composta de cadeias de amilose (ligações 1-4 D-glicose) e amilopectina (ligações 1-4 D-glicose e α 1-6 D-glicose). As proporções destas cadeias dependem da origem botânica, variedade da espécie e da maturação da planta (BOBBIO; BOBBIO, 1985).

De acordo com Wang et al. (2001), o amido de milho ceroso tem se mostrado como produto de alto potencial na área alimentícia devido a sua composição única, com nenhuma ou pouca amilose, ser de fácil solubilização e espessamento, difícil retrogradação e de melhor digestibilidade (DIAMANTINO, 2013).

O amido de milho ceroso é composto por alto teor de moléculas de amilopectina (aproximadamente de 98 á 100%). Estas moléculas influenciam na capacidade de absorção e liberação de água, viscosidade e textura. São macromoléculas altamente ramificadas (CORRADINI et al., 2007; SHEIBE, 2012), o que pode ser observado através da Figura 1 abaixo exposta.

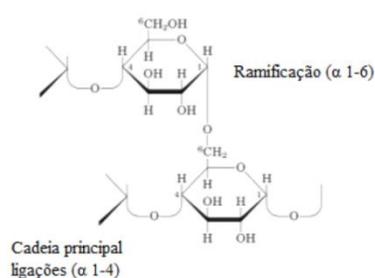


Figura 1 - Estrutura da amilopectina
Fonte: Sheibe, 2012.

3.1.1. Gelatinização do amido

A gelatinização trata-se do fenômeno de inchamento do grânulo de amido quando aquecido com água (agente plastificante nos cristais). Durante o aquecimento as ligações mais fracas de pontes de hidrogênio entre as cadeias de amilose e amilopectina são quebradas proporcionando a absorção de água e conseqüentemente o aumento do volume do grão de amido. Este processo chega ao fim com o rompimento da estrutura granular, o inchamento, a hidratação e a solubilização molecular do amido (BOBBIO;BOBBIO, 1985; DENARDIN; SILVA, 2008). A Figura 2, abaixo, é um exemplo do que ocorre no processo de gelatinização.

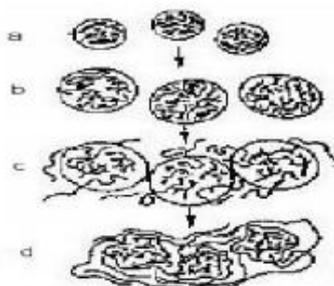


Figura 2 - Gelatinização do amido. Fonte – Silva, 2011.

Na Figura 2 tem-se que “a” representa os grânulos de amido de amilose e amilopectina, “b” o inchamento dos grãos devido à quebra da cristalinidade pela adição de água, “c” aumento do inchamento devido ao acréscimo de calor e água. Neste último ponto a amilose começa a se difundir para fora do grânulo e no ponto “d” os grânulos compostos quase que totalmente por amilopectina sofrem colapso e são mantidos em uma matriz de amilose formando um gel (SILVA, 2011).

A grande quantidade de amilopectina diminui o efeito de sinérese (liberação espontânea de água do gel), quando comparado a géis de amido de milho normal, uma vez que este polissacarídeo proporciona uma retrogradação lenta e menor, devido a dificuldade das moléculas em se rearranjarem (WEBER; QUEIROZ, CHANG, 2008; LIMA et al., 2011). O alto teor de amilopectina também está relacionado com a baixa viscosidade do gel de amido de milho ceroso, pois, este polissacarídeo é uma macromolécula altamente ramificada de cadeias curtas com

aproximadamente 15 unidades de glicose, o que reduz a formação de emaranhados, e conseqüentemente a viscosidade diminuí (CORRADINI et al., 2007).

3.1.2. Gelificação do amido

A gelificação é um fenômeno induzido por mudanças no meio do biopolímero, como as induzidas pelo aquecimento, resfriamento ou acidificação. Este estado promove alterações parciais na estrutura dos grãos, permitindo com que haja a ocorrência de interações específicas e não específicas entre as moléculas (YAMAMOTO, 2006). Um exemplo de efeito do processo de gelificação é o estado aparente da pasta que antes da ocorrência do fenômeno aparenta ser transparente, e com o processo de gelificação adquire característica opaca, devido ao aumento da turbidez, viscosidade e rigidez. Este processo de modificação pela qual o gel passa, está relacionado com à formação de uma rede tridimensional intermolecular constituída principalmente por moléculas de amilose (SIMÃO et al.; 2006).

O processo de formação dos géis deve ser conhecido para que haja o controle sobre suas condições mecânicas e sua microestrutura, associada à retenção de água (YAMAMOTO, 2006).

3.2. Hidrogel à Base de Amido

Segundo Oréfica e Vilanova (2010), o hidrogel pode ser definido como uma estrutura polimérica tridimensional constituída por grande quantidade de água. Normalmente são obtidos a partir da copolimerização entre monômeros ou polímeros hidrofóbicos com comonômeros polifuncionais, que promovem ligações cruzadas. Devido a estas ligações este material tem a capacidade de absorver grande quantidade de água sem se dissolver, o que torna o produto aplicável para diversas áreas como a alimentícia e a farmacêutica.

Existe uma grande quantidade de polímeros com capacidade para a formação e desenvolvimento de hidrogel com características desejáveis para a aplicação industrial, porém, é necessário correlacionar a estrutura macromolecular

dos polímeros com o grau de intumescimento e suas características mecânicas desejadas (PEPPAS et al., 2000).

As propriedades dos géis, a base de amido, variam de acordo com parâmetros como o tipo de amido, fonte, processo de gelatinização e a presença de aditivos plastificantes e/ou reticulantes (QUISPE, 2003).

3.3. Biopolímeros (Embalagens Biodegradáveis)

Mundialmente são produzidas milhões de toneladas de polímeros para a fabricação de embalagens plásticas, formadas por macromoléculas derivadas do petróleo, uma fonte não renovável. O aumento da produção de embalagens através deste polímero representa problemas graves para a poluição ambiental, uma vez que, trata-se de um material hidrofóbico e de longa vida útil (BRAGA, 2013).

Os biopolímeros são materiais poliméricos com estrutura constituída de polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas presentes em fontes de carboidratos como os amidos de milho e de batata. São fonte de carbono renováveis pesquisadas devido sua possível aplicação na confecção de material plástico. Os polímeros biodegradáveis a base de amido possuem grande potencial tecnológico, podendo ser aplicados em materiais de embalagens ecológicas (SILVA, 2011).

Os filmes a base de amido apresentam como vantagens a barreira ao oxigênio e ao gás carbônico, ligações de hidrogênio ordenadas em uma estrutura interligada e baixa solubilidade. Suas desvantagens estão relacionadas à baixa resistência mecânica e a alta sensibilidade à umidade (TÁPIA - BLÁCIDO et al., 2004; GHANBARZADEH et al., 2010).

O processo de gelatinização e a quantidade de amilose presente no amido aplicado na formação do filme é extremamente importante, uma vez que, após a gelatinização ocorre o emparelhamento das moléculas de amilose, formando pontes de hidrogênio entre as hidroxilas dos polímeros adjacentes, o que promove a diminuição do volume e a redução da afinidade do polímero pela água, permitindo que o amido já gelatinizado seja capaz de formar filmes estáveis e flexíveis (DIAS, 2008).

Para que o amido assuma características verdadeiramente termoplásticas, este deve ser submetido a um tratamento termo-mecânico na presença de plastificantes como o sorbitol, glicerol e a água. Com os aditivos e com o processo termo-mecânico o polímero perde sua estrutura granular semicristalina e passa a ter comportamento similar a de um termoplástico fundido, ou seja, o amido funde e escoar, possibilitando o seu uso em equipamentos de injeção, extrusão e sopro, como o aplicado em processamento de plásticos sintéticos (LOURDIN et al, 1999).

Para a produção de películas biodegradáveis os aditivos polióis são os mais indicados. Estes ao serem aplicados nos materiais interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e conseqüentemente, a flexibilidade dos filmes (OLIVEIRA et al., [s.d]).

3.4. Aditivos Utilizados na Formação de Géis e Filmes à Base de Amido

Vários aditivos são utilizados nos hidrogéis e nas películas à base de amido, atuando como plastificante, reticulante, antimicrobiano e desumectante.

3.4.1 Plastificantes

Os aditivos plastificantes podem ser definidos como compostos de alto ponto de fusão e baixa volatilidade que são incorporados aos filmes com a finalidade de aumentar a flexibilidade e melhorar a processabilidade (MÜLLER, 2007; GHANBARZADEH et al., 2010). Com a plastificação é possível aprimorar as características mecânicas e de viscosidade dos sistemas.

A plastificação em polímeros semi-cristalinos, como o amido, afeta primeiramente as regiões amorfas, sendo que quanto maior o grau de cristalinidade menor é a ação do plastificante (RABELLO, 2000). Vários compostos atuam como plastificantes, dentre estes se encontram o sorbitol e o glicerol.

3.4.1.1. Sorbitol

O aditivo sorbitol pode ser obtido através da redução da D-glicose e tem como principais características o fato de ser capaz de produzir soluções viscosas e de grande aplicabilidade, principalmente na indústria de alimentos, farmacêutica e estética, também tem funções de plastificante como melhorador de processabilidade e promove o aumento da flexibilidade (VASQUES, 2007). A Figura 3 representa a estrutura química do Sorbitol.

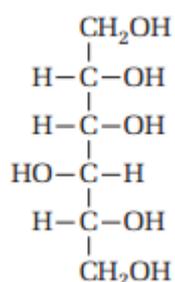


Figura 3-Estrutura química do Sorbitol. Fonte – Peruzzo e Canto, 2010.

3.4.1.2. Glicerol

O glicerol (1,2,3 propanotriol), também conhecido como glicerina, é um álcool simples, que quando puro é incolor, viscoso e inodoro. É largamente empregado na indústria de cosméticos, alimentos, farmacêutica, papel e celulose. Formado por 3 hidroxilas que são responsáveis pela solubilização em água e por sua natureza hidrocópica (SILVA; MACK; CONTIERO., 2009; RAHMAT, ABDULLAH, MOHAMED, 2010; WANG et al., 2001). A Figura 4 é a representação da estrutura química do glicerol.

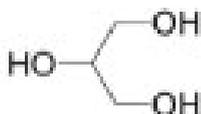


Figura 4 – Estrutura química do glicerol. Fonte – Beatriz; Araújo; Lima, 2011.

Os pesquisadores McHugh e Krochta (1994), afirmam que o aumento do teor de glicerol promove o aumento da permeabilidade aos gases de filmes hidrofílicos, pois, este aditivo liga-se as moléculas do biopolímero, aumentando a mobilidade e diminuindo a densidade entre suas moléculas, facilitando a passagem dos gases através do material.

A Figura 5 representa o mecanismo de incorporação do glicerol em gel de gelatina, sendo que a ação é semelhante para o hidrogel de amido.

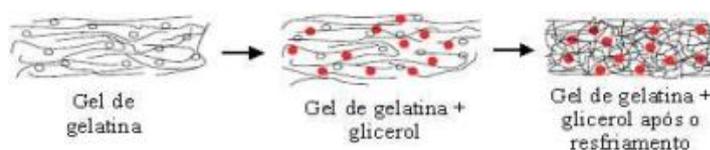


Figura 5 - Mecanismo de ação do glicerol na formação de gel de gelatina. Fonte: Adaptação de Hoque, benjakul, prodpran, (2011).

3.4.2. Reticulantes

A reticulação do amido é uma modificação química que envolve a formação de ligações cruzadas necessárias para que haja o controle sobre a dissolução e degradação do material quando há o contato com fluido biológico, como a absorção de água (VASQUES, 2007). Vários compostos são utilizados como reticulantes, dentre estes o glutaraldeído.

3.4.2.1 Glutaldeído

Martucci; Ruseckaite; Vazquez, (2006), ao realizar estudos com gelatinas constataram que dentre os produtos químicos aplicados na reticulação, o glutaraldeído é o de maior empregabilidade, devido a sua rápida ação no endurecimento, fácil disponibilidade e baixo custo. A Figura 6 trata-se da representação da estrutura química do glutaraldeído.

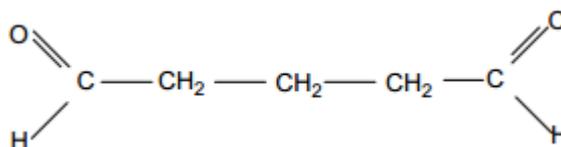


Figura 6 – Estrutura química do glutaraldeído. Fonte – Mello, 2009.

3.5. Reologia

Através da reologia, estudo da deformação dos materiais submetidos à aplicação de uma força (tensão), é possível obter informações microscópicas e macroscópicas do material, sendo assim, torna-se um mecanismo fornecedor de dados que permite a adequação dos produtos ao processo de industrialização, já que são obtidas informações referentes à estabilidade, processamento, armazenamento e até mesmo, custo do processo (ITO, 2011; ROHR, 2007; LUCKMANN, 2005). As propriedades reológicas são, em sua grande maioria, dependentes do tempo e da taxa de cisalhamento (ROHR, 2007). O fenômeno reológico dos materiais pode ser testado através do método estacionário, oscilatório e estático.

A análise reológica varia de acordo com o fluido estudado e estes podem ser classificados como Newtonianos (ideais) e não newtonianos de acordo com a relação entre a tensão e a taxa de deformação, tipos de deformações e a intensidade destas. Quando esta relação (tensão/taxa de deformação) é constante tem-se um fluido newtoniano e quando há alterações, não newtoniano. Estes fluidos sem comportamento ideal podem ser do tipo pseudoplástico, dilatante, viscoelástico, tixotrópico e reopético (LUCKMANN, 2005; CAMPOS et al, 1989). A Figura 7 representa a curva de escoamento com a qual nota-se a relação entre a tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para os fluidos.

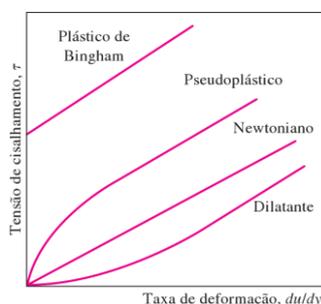


Figura 7 - Curva de escoamento com a qual nota-se a relação entre a tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para os fluidos. Fonte – Çengel; Cimbala, 2006.

Os dilatantes são substâncias que dependem da taxa de cisalhamento, já que o seu aumento promove o aumento da viscosidade. Conhecer este comportamento é importante principalmente nos casos em que há a necessidade de bombeamento, pois, este produto durante o processo sofre transformações físicas (semi-sólido no interior da tubulação, retornando ao estado inicial no término da agitação). Este tipo de substância pode ser encontrada nas suspensões de amido, tintas, cremes e cosméticos (SCHARAMM et al, 2006; CAMPOS et al, 1989).

Os fluidos pseudoplásticos possuem a característica de redução da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação, devido ao acréscimo da ordenação das moléculas. Este fenômeno ocorre em alimentos como a polpa de frutas, sucos, géis a base de hidrocolóides, cremes lipídicos e maioneses (CAMPOS et al, 1989; HERMANY, 2009)

A tixotropia e anti-tixotrópica (fluidos reopéticos) são comportamentos encontrados em substâncias não newtonianas que variam com o tempo. Na primeira

ocorre a diminuição da viscosidade, enquanto que na segunda tem-se o aumento (CASTRO et al, 2003).

A tixotropia descreve uma modificação reológica muito importante industrialmente, já que evidencia a existência de elasticidade e contribui para o conhecimento da estrutura interna da matéria quando em processamento. A tensão de cisalhamento aplicada no processo diminui a viscosidade com o tempo devido à destruição das ligações e a modificação da orientação molecular, geralmente fracas, que constituem o material até que seja atingido o nível mais baixo para a taxa de corte (CASTRO et al, 2003; SCHARAMM et al, 2006)

A anti-tixotropia possibilita o aumento da viscosidade através da velocidade. Isto ocorre porque a elevação da taxa de deformação provoca a orientação das moléculas e conseqüentemente, este rearranjo promove a formação de redes ou estabelece ligações que possibilitam o aumento da viscosidade (CASTRO et al, 2003).

A Figura 8 compara a curva de escoamento do fluido reopético e tixotrópico.

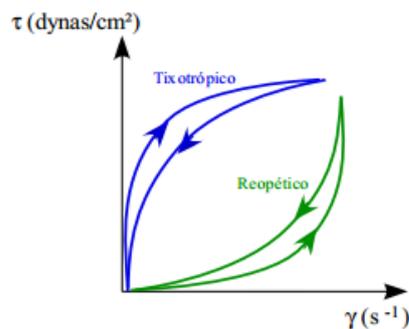


Figura 8 - Curva de escoamento de fluidos reopéticos (anti-tixotrópico) e tixotrópico.
Fonte – Shiroma, 2012.

A reologia dos géis, formados a base de amido, trata-se de uma função linear das características de sua fase contínua, sendo que MILES & MORRIS (1985) pioneiros em pesquisas sobre a formação de géis, expõem que esta rede é separada em duas fases, sendo uma rica em amilose e outra pobre (QUISPE, 2003).

3.5.1. Modelos reológicos

Os modelos reológicos mais comumente aplicados em produtos alimentícios são o da Lei da potência, Casson e Bingham.

3.5.1.1. Lei da Potência

O modelo reológico da lei da potência descreve o comportamento dos fluidos reofluídificantes e dos reoespessantes (SANTOS, 2007). De acordo com Mothe & Rao (1999) este modelo pode descrever o comportamento reológico em alimento por apresentar valores de taxa de deformação de até 10^4 s^{-1} . A Equação 1 representa a Lei da potência.

$$\tau = K \cdot \gamma^n \quad (1)$$

Onde os parâmetros reológicos aplicados são:

K: Índice de consistência [$P \cdot s^n$];

n: Índice de comportamento [Adimensional];

γ : taxa de deformação [s^{-1}]

O parâmetro *n* da equação que define se o fluido é ou não newtoniano. Para os newtonianos este fator apresenta valor de 1 enquanto que para os não-newtonianos é inferior a 1 (OLIVEIRA, 2005).

3.5.1.2. Casson

O modelo de Casson é aplicado para alimentos com partículas em suspensão em meios newtonianos (COSTA, 2007). É representado pela Equação 2, abaixo descrita.

$$\tau^{0,5} = k_{0c} + k_c (\dot{\gamma})^{0,5} \quad (2)$$

Onde:

τ : Tensão de Cisalhamento [Pascal];

k_{0c} : Índice de consistência inicial de Casson [Pa. sⁿ];

k_c : Índice de consistência de Casson [Pa. sⁿ]

$\dot{\gamma}$: Taxa de deformação $\left[\frac{1}{s} \right]$

3.5.1.3. Bingham

Os plásticos de Bingham, de comportamento semelhante ao newtoniano, necessitam de uma tensão de escoamento inicial para que o fluxo seja iniciado (COSTA, 2007; OLIVEIRA, 2005). A Equação 3 a seguir, descreve o comportamento estudado pelo modelo de Bingham.

$$\tau - \tau_0 = \mu \dot{\gamma} \quad (3)$$

Onde:

τ : Tensão de Cisalhamento [Pa];

K : Índice de consistência [Pa. sⁿ];

$\dot{\gamma}$: Taxa de deformação $\left[\frac{1}{s} \right]$;

n : Índice de escoamento

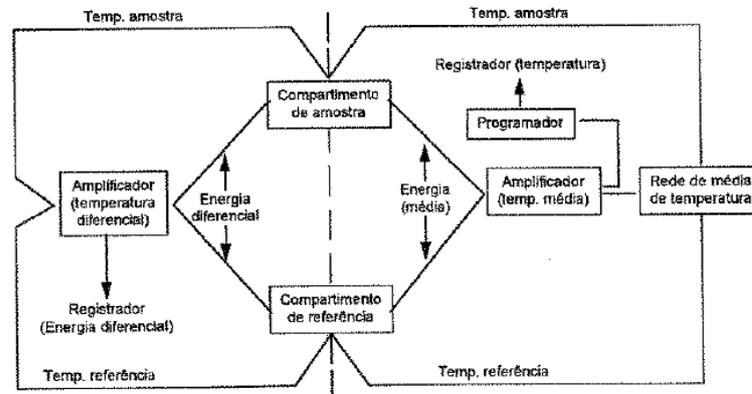
3.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura trata-se de uma análise térmica em função do tempo e da temperatura que fornece dados qualitativos e quantitativos de uma amostra estudada e de um material de referência, sendo estes, submetidos a processos de aquecimento ou resfriamento programado (TAKEUCHI, 2003; HIGUCHI; IJIMA, 1985). Na técnica DSC há a varredura de temperatura tanto nas cápsulas de amostra como nas de referência, e o calor adicionado à amostra, em relação à referência, é simultaneamente medido (GOZZO, 2008).

O funcionamento desta técnica baseia-se, resumidamente, no diferencial de energia que ocorre na transição térmica, na qual, a amostra ganha ou libera energia e para que seja mantido o balanço de temperatura. o calorímetro aumenta ou diminuí a taxa de fluxo de calor (energia) fornecida a amostra. Este balanço de energia permite a produção de uma medição calorimétrica da transição de energia, que é registrada na forma de um pico, no termograma, que possui área diretamente proporcional à mudança de entalpia, havendo assim, a indicação do produto estudado ter características endotérmicas (pico negativo) ou exotérmicas (pico positivo) (PEREIRA, 2004; GOZZO, 2008). Logo, o DSC determina o calor de transição que é absorvido ou liberado pela amostra durante o processo térmico, e este calor de transição é relacionado ao fluxo de calor medido pelo equipamento, assim, tem-se a diferença de entalpia entre a amostra e o material de referencia, quando aquecidos sobre as mesmas condições (CASTELLAN, 1999; McNAUGHTON; MORTIMER, 1975; LUND, 1983).

A Figura 9 representa o modelo de um calorímetro diferencial de varredura do tipo "Power compensation". Através desta é possível notar que a estrutura do equipamento é composta por pequenos fornos que permitem a velocidade de aquecimento ou resfriamento requerida. Os dados do equipamento são obtidos através de dois circuitos de controle, onde, o primeiro é o responsável por controlar a temperatura média de forma que a temperatura da amostra e da referencia aumentem na velocidade pré-determinada, enquanto que o segundo ajusta o fornecimento de energia nos dois fornos para que as temperaturas estejam sempre idênticas, não havendo assim, diferença de temperatura entre a amostra estudada e

a referência devido às reações endotérmicas ou exotérmicas na amostra (McNAUGHTON; MORTIMER, 1975; FYANS, 1985).



**Figura 9 - Esquema do circuito de controle do DSC tipo "Power compensation".
Fonte: Nassu, 1994.**

Esta técnica de análise térmica apresenta vantagens como a fácil preparação da amostra, aplicabilidade em sólidos e líquidos, rápido tempo de análise e ampla faixa de temperatura, além, de considerar os processos endotérmicos e exotérmicos. E dentre suas desvantagens tem-se a dificuldade de interpretação dos resultados de fluxo de calor quando outros processos ocorrem na mesma faixa de temperatura e a sobreposição de diferentes tipos de transição, (HATAKEYAMA, NAKAMURA, HATAKEYAMA, 1988).

As curvas do calorímetro diferencial de varredura são uma forma representativa dos registros da energia diferencial fornecida à amostra. Os fenômenos térmicos das amostras são apresentados como desvios de linhas de bases na direção endotérmica (linhas acima da linha de base, ou seja, aumento de transferência de calor da amostra em relação à referência) ou exotérmica (NASSU, 1994).

A Figura 10 trata-se da curva de DSC de um polímero, exemplificando uma curva típica da calorimetria diferencial de varredura.

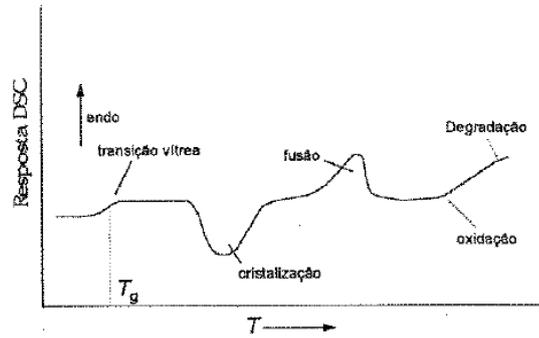


Figura 10 - Curva DSC de um polímero. Fonte: NASSU, 1994.

3.7. Texturômetro

A análise em texturômetro, equipamento capaz de fazer medidas de força/trabalho de tensão e compressão, fornece informações referentes às características mecânicas do produto (CORRÊA et al., 2012).

3.7.1. Tensão de Ruptura

A tensão trata-se da razão entre a carga ou força de tração e a área da seção transversal inicial do corpo de prova, como demonstrado na Equação 4. Para a obtenção dos dados requeridos para o conhecimento da tensão realiza-se ensaios com a aplicação de uma força ao material, sob condições controladas, até que haja a ruptura deste, ou até que seja atingido um valor já pré-estabelecido (MOTA, 2009). Assim, este parâmetro registra a resistência oferecida pelo corpo-de-prova no ponto de ruptura quando submetido à tração.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4)$$

Onde:

σ : Tensão (Pa)

F : Força no momento da ruptura [N]

A : Área [m²]

3.7.2. Elongação

A elongação pode ser definida como a habilidade da amostra em estender-se (MOTA, 2009).

3.7.3. Tração

Tração é a relação entre a força máxima necessária para promover a ruptura e a área da secção transversal da película (ZAVAREZE et al., 2012).

3.8. Planejamento Experimental

O planejamento de experimentos consiste em ensaios para investigar um sistema em que são alteradas as variáveis de entrada e observadas às respostas obtidas, e assim determinar as variáveis que mais influenciam o resultado (MONTGOMERY, 2001).

3.8.1. Planejamento de Mistura

A mistura da matéria-prima é uma etapa de diversos processos nos setores tecnológicos. O planejamento experimental de mistura tem sido largamente empregado na ciência, engenharia e particularmente na indústria. Com a utilização do delineamento de misturas pode-se compreender como as propriedades de interesse podem ser afetadas pela variação de concentração dos componentes aplicados, possibilitando uma previsão quantitativa da formulação no sistema estudado (CORNELL, 1990; CAMPOS; FERREIRA; AMORIM; 2007).

Segundo Spanemberg (2010), o projeto de experimentos com misturas, é particularmente útil à indústria de alimentos, já que estes de forma geral são constituídos por uma mistura de componentes. Estes experimentos são capazes de reduzir significativamente o tempo e o custo de desenvolvimento das formulações e de gerarem resultados robustos e confiáveis, o que por sua vez, fará diferença na

permanência da empresa no mercado, já que assim, é possível tornar o produto mais viável.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O amido de milho, aplicado na pesquisa, foi fornecido pela empresa Fleishmann. Os aditivos utilizados foram o glicerol (Vetec), Sorbitol (Dinâmica) e o glutaraldeído (Dinâmica).

4.2. Preparo da Amostra

4.2.1. Preparação dos hidrogéis

Para sistema modelo, o amido foi gelatinizado em banho-maria à 80°C, por quinze minutos. Em seguida, adicionou-se o aditivo na concentração estipulada pelo planejamento experimental de mistura 2- simplex-lattice expresso na Tabela A1 (Anexo), permanecendo em banho-maria por mais 2 minutos.

A composição dos sistemas estudados, de acordo com o planejamento experimental de misturas e as denominações aplicadas (Tabela A1), estão descritas a seguir:

- a. Experimento 1: Formado por 30 % de sorbitol, 0% de glicerol e 1,5 % de glutaraldeído para 200 g de água e 16 g de amido;
- b. Experimento 2: Formado por 30 % de glicerol, 0% de sorbitol, 1,5 % de glutaraldeído para 200 g de água e 16 g de amido;
- c. Experimento 3: Formado por 15% de glicerol, 15% de sorbitol, 1,5 % de glutaraldeído para 200 g de água e 16 g de amido;

Para o controle foi utilizado o amido puro.

Antes da realização das análises foram efetuados pré-testes, nos quais avaliou-se a aplicação isolada do ácido esteárico, sorbitol e do glicerol conforme Tabela A2 (Anexo). As concentrações indicadas na Tabela A2 também foram

testadas em metodologias diversificadas. Nem todos os sistemas apresentaram um bom resultado, no entanto, direcionaram para as escolhas dos aditivos (assim como suas concentrações) utilizados neste trabalho, sendo estes os quais constituíram os melhores sistemas para o estudo.

4.2.2. Preparação do filme

O sistema foi preparado conforme item 4.2.1. Após, as bolhas de ar formadas foram retiradas manualmente. O gel foi acondicionado em formas de silicone ou anti-aderente e as películas produzidas com aproximadamente 2mm (80 g de suspensão). Os filmes, então, foram secos em estufa de secagem (Nova Ética, 400/9D) com circulação de ar à 50°C, até que o equilíbrio fosse atingido (umidade constante de 5 a 6%). No equilíbrio, o filme foi armazenado em sacos plásticos etiquetados.

4.3. Caracterização do Hidrogel

4.3.1. Curva de escoamento – Ensaio estacionários

As amostras foram preparadas conforme item 4.2.1 e os ensaios realizados à temperatura ambiente, com intervalos fixos de taxas de deformação, utilizando-se o reômetro (RVD-III - Brookfield) programável, com interface acoplada para microcomputador, conectada ao programa Rheocalc V 3.1.1. O intervalo de aquisição dos dados foi de 10 segundos com tempo total de obtenção de 15 minutos. Os valores da viscosidade aparente e da tensão de cisalhamento foram adquiridos em função das taxas de deformação, as quais já haviam sido pré-estabelecidas em pré-testes, segundo o limite máximo do torque do equipamento. Uma segunda análise foi realizada no reômetro cone-placa, seguindo as mesmas condições. As análises foram realizadas em triplicata.

4.3.2. Compressão

Inicialmente os géis (metodologia item 4.2.1) foram inseridos em placas de petri e mantidos refrigerados (8°C) até a execução das análises. Para as medidas utilizou-se o texturômetro com célula de carga de 25 Kg. A velocidade de compressão empregada na pesquisa foi de 0,2 mm/s até 70% de sua altura inicial, aplicando-se uma geometria (100 mm de diâmetro). Os resultados alcançados para a altura (H) e para força (F) foram os parâmetros empregados para a obtenção dos dados de textura.

4.3.3. DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura)

As faixas de temperatura de gelatinização das suspensões do amido de milho estudado foram obtidas através do calorímetro diferencial de varredura (DSC) (TA instruments, 2920). A obtenção dos termogramas foi possível com a aplicação da taxa de aquecimento de 10°C por minuto, varrendo a faixa de temperatura de 20 a 100°C.

Das suspensões de amido (preparadas de acordo com o item 4.2.1, porém sem gelatinizá-las) foram retiradas alíquotas, com o auxílio de pipeta (líquidos) de 8 a 12 mg de suspensão, estas foram inseridas em cápsulas de alumínio e seladas hermeticamente. Pesou-se as cápsulas para a obtenção da massa real.

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. O programa *Universal Analysis* traçou uma reta entre os dois pontos fornecendo os valores da temperatura de pico (T_p), que corresponde ao tamanho da estrutura ordenada, e da entalpia (ΔH) de gelatinização, a qual equivale à área correspondente no termograma (Figura 11) (GOZZO, 2008).

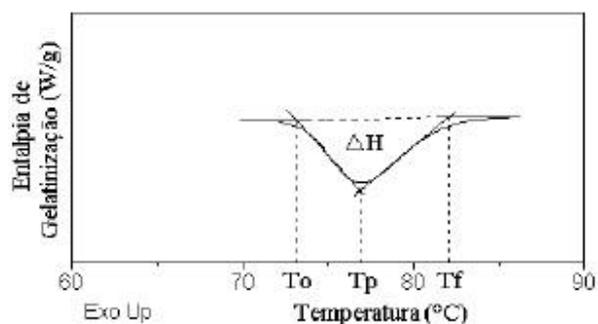


Figura 11 - Exemplo de um termograma de amido. Fonte: Gozzo, 2008.

4.3.4. Cinética de Gelificação

A cinética de gelificação foi obtida através da análise de turbidez. A amostra, preparada de acordo com o item 4.2.1, foi inserida em cubetas e, então, observou-se as leituras em espectrofotômetro UV-Vis (OCEAN OPTICS, UV-RED TIB USB 650 UV) em temperatura ambiente, no intervalo de luz visível a 580 nm, até ponto constante.

4.4. Caracterização da Película Biodegradável

4.4.1. Análise de Propriedades Mecânicas do Filme

Para determinar a tensão e a alongação em teste de tração foram cortados corpos de provas, segundo a Figura 12, estes 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.

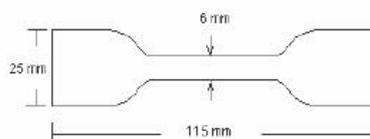


Figura 12 - Esquema do corpo de prova para teste de tração. Fonte: Blácido, 2006.

4.4.2. Análise de espessura

Os testes de análise de espessura foram realizados com a utilização de micrometro de precisão (MITUTOYO, 3A).

4.4.3. Umidade no Equilíbrio

A umidade foi determinada de acordo com a metodologia do instituto Adolfo Lutz, na qual se indica a utilização de estufa a 105°C até a obtenção do peso constante (LUTZ, 1985).

4.5. Análises Estatísticas

Para a análise estatística utilizou-se o planejamento experimental de mistura 2- simplex-lattice no software STATISTIC 7.0 e o teste de Tukey.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados obtidos através de curvas de escoamento (reologia), análises térmicas (DSC), textura (texturômetro) e cinética de gelificação (turbidez) aplicados aos experimentos das amostras de hidrogéis e filmes.

Alguns parâmetros de processo devem ser levados em consideração antes da análise, já que estes causam modificações no produto que conseqüentemente podem ter influenciado nas respostas obtidas. Um dos pontos mais importantes é a temperatura de gelatinização. Na pesquisa, utilizou-se de 80°C a 85°C aproximadamente, para a gelatinização do gel, porém, deve-se levar em consideração que esta foi medida através de termômetro e não com termopares internos, o que pode possivelmente levar a erros instrumentais. A temperatura de gelatinização empregada foi mais elevada do que a estipulada para a formação do gel de amido de milho ceroso (aproximadamente 75 °C), entretanto, assim como é mostrado por Horn (2012), a adição de plastificantes promove o aumento da temperatura de gelatinização, pois, aumenta a interação com ligações de hidrogênio, sendo, deste modo, necessária uma temperatura maior para a formação do gel. A estrutura do amido, quase totalmente constituída por amilopectina (91,5%), também foi um fator importante para a formação do hidrogel e da película biodegradável, assim como as alterações nas forças formadoras das redes.

5.1. Análises Realizadas nos Hidrogéis

5.1.1. Curva de escoamento – Ensaio estacionários

Os géis gelatinizados foram analisados quanto as suas características reológicas com a utilização do reômetro RDV-III – Brookfield. Inicialmente notou-se que os sistemas gelificados propostos nesta pesquisa, tanto no experimento como também em suas repetições, apresentavam condições fracas de resistência, pois, quando cisalhados perdiam, rapidamente, sua forma física e rígida e tornavam-se

líquidos pouco viscosos. Devido a esta característica não foi possível a finalização desta análise no reômetro de cilindros concêntricos Brookfield, uma vez que, os resultados obtidos para a tensão de cisalhamento não estavam de acordo com o esperado. Assim, para a concretização e obtenção de resultados referentes à viscosidade do produto foi necessária a utilização de um reômetro cone-placa. As curvas de escoamento estão apresentadas na Figura 13.

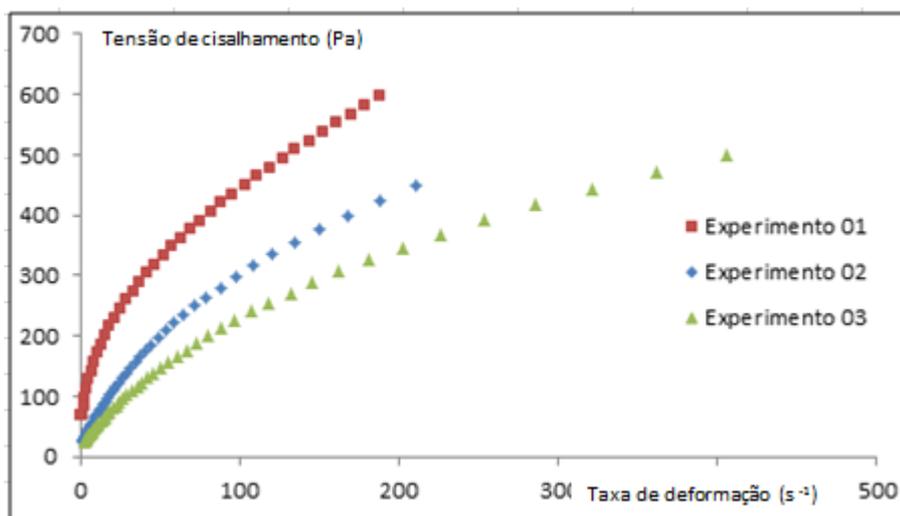


Figura 13 - Curva de escoamento realizada no hidrogel

O modelo que melhor se ajustou aos resultados reológicos foi o modelo Casson, cujos parâmetros estão expressos na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de Casson ajustados para as amostras de hidrogéis

c	Experimento 01	Experimento 02	Experimento 03
$k_0 (\text{Pa})^{0.5}$	68,2169	25,9043	23,0210
$k_c (\text{Pa.s})^{0.5}$	89,7274	43,6017	48,1545
X^2	0,0871	0,1314	2,7806
R^2	0,9994	0,9990	0,9994

Onde,

k_0 : Índice de consistência inicial de Casson [$\text{Pa} \cdot \text{s}^n$];

k_c : Índice de consistência de Casson [$\text{Pa} \cdot \text{s}^n$]

R^2 : Coeficiente de determinação linear

Pode-se verificar com a Figura 13 que trata-se de um fluido não newtoniano do tipo pseudoplástico com comportamento tixotrópico.

Weber, Queiroz & Chang (2009) e Corradini et al., (2007), ao pesquisar as características reológicas de amido de milho ceroso, natural e com alto teor de amilose concluíram que os amidos com alto teor de amilose possuíam maior força, enquanto que os amidos com maior teor de amilopectina obtiveram valores inferiores, além disso, seus resultados comprovaram que os modelos de Casson e Bingham apresentaram os melhores ajustes. Resultados semelhantes aos observados nesta pesquisa.

A forte característica pseudoplástica do produto pode estar relacionada a constituição estrutural do amido aqui empregado, que possui aproximadamente 90% de amilopectina.

5.1.2. Análises mecânicas

Aplicou-se a análise em texturômetro para avaliar os parâmetros de força (N), tensão (Pa) e alongação (%) de hidrogéis de amido de milho ceroso acrescidos de glutaraldeído (reticulante) e de diferentes concentrações de glicerol e de sorbitol (plastificantes).

Na Tabela 2 encontra-se a matriz dos ensaios com os valores reais (entre parênteses) e codificados das variáveis estudadas, e as respostas obtidas para a força, tensão e alongação dos hidrogéis. Ressaltando novamente, que foram estudadas três concentrações diversificadas que correspondem aos números de experimentos 1, 2 e 3 e as sequências numéricas (4, 5 e 6) correspondem a repetição de cada experimento, respectivamente. Os resultados descritos foram analisados estatisticamente através do tratamento de dados no software STATISTIC 7.0

Tabela 2 - Matriz de ensaio do planejamento experimental de misturas (Simplex lattice {2;2}) com valores reais e codificados e as respostas obtidas para força (N), tensão (N) e Elongação (%) dos hidrogéis.

Experimento	Sorbitol (%)	Glicerol (%)	Força (N)	Tensão (Pa)	Elongação (%)
1	1 (30,0)	0 (0,0)	0,73 ^a	0,56 ^a	94,56 ^a
2	0 (0,0)	1 (30,0)	1,82 ^b	1,12 ^b	65,49 ^b
3	0,5 (15,0)	0,5 (15,0)	1,25 ^c	0,95 ^c	88,56 ^c
4	1 (30,0)	0 (0,0)	0,74 ^a	0,6 ^a	92,38 ^a
5	0 (0,0)	1 (30,0)	1,86 ^b	0,18 ^b	67,27 ^b
6	0,5 (15,0)	0,5 (15,0)	1,32 ^c	0,92 ^c	86,24 ^c

*Letras iguais representam semelhança estatística segundo o teste de Tukey.

Os resultados experimentais de cada parâmetro foram ajustados de acordo com o modelo linear e quadrático. A escolha do modelo que ajusta-se adequadamente ao experimento é fundamental para que se tenha a melhor capacidade preditiva do delineamento (OLIVEIRA et al., [s.d]).

5.1.2.1. Análise da Força de Ruptura (N)

O Modelo Simplex apresenta o sinergismo ou antagonismo possíveis em sistemas que envolvem misturas. A Equação 5 representa o modelo ajustado para a força em função da quantidade de sorbitol (x_1) e glicerol (X_2) utilizados neste trabalho.

$$Força (N) = 0,73 X_1 + 1,84 X_2 \quad (5)$$

O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,9973 indicando que houve um bom ajuste aos dados experimentais. O valor de R^2 nos mostra a adequação quase perfeita, já que este varia de 0 à 1, porém, como mostrado por Spanemberg (2010), este valor não comprova com exatidão e adequação do modelo pois a cada adição de um termo ao modelo sempre haverá o aumento do R^2 , mesmo que o termo não seja significativo estatisticamente. Deste modo, é importante a avaliação e uso do coeficiente de determinação ajustado (R^2_a), no qual o grau de liberdade é

considerado, aumentando a sua confiabilidade quando comparado ao R^2 . Na pesquisa, o R^2_a obtido foi de 0,9966 comprovando a qualidade do modelo.

A qualidade do modelo e de seus resultados pode também ser avaliada pelo gráfico de distribuição normal de resíduos (Figura 14). Segundo Montgomery & Peck (1984), estes gráficos são aplicados para a detecção de desvios da consideração da normalidade do erro experimental e pontos fora da tendência. Em um modelo bem ajustado o comportamento dos resíduos (no gráfico representado pelas circunferências) deve ser o mais próximo quanto for possível ao da reta de normalização (reta em vermelho), pois assim, pode-se dizer que os resíduos seguem a normalidade. Como observado na Figura 14, nota-se que os resíduos tiveram comportamento semelhante ao da reta de normalização, além de uma distribuição homogênea, logo, o modelo selecionado, e bem como os resultados com ele obtidos, são confiáveis.

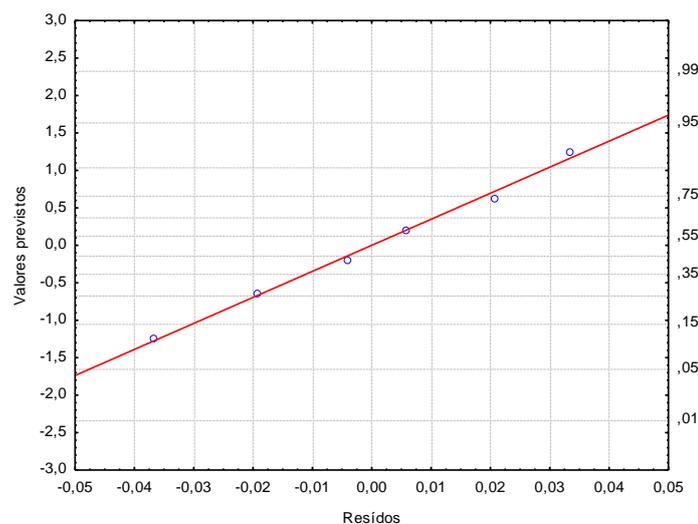


Figura 14 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o parâmetro Força (N).

O glicerol e o sorbitol apresentaram efeitos altamente significativos sobre a força do hidrogel, com valores de probabilidade de $p < 0,000002$ e $p < 0$, respectivamente. Ambos aditivos aumentaram a força, porém, o efeito da adição do glicerol foi maior, como pode ser observado na Equação 5 e na Tabela 2, promovendo ao hidrogel maior resistência aos processos industriais. Devido ao modelo apresentar uma correlação positiva entre os parâmetros obtidos tanto para o

sorbitol como para o glicerol sabe-se que o efeito entre os componentes ocorre de forma sinérgica.

O estudo realizado por Almeida (2010) analisou a interação do glicerol na formação de hidrogéis para aplicação biomédica utilizando glicerol e quitosana. Foi observado que o plastificante foi um melhorador da força do gel, segundo este pesquisador, a principal força que levou a formação do gel foi a interação hidrofóbica de moléculas neutras de quitosana devido a ação estrutural do glicerol em água a temperaturas elevadas.

De acordo com a análise de variância (ANOVA), mostrada na Tabela 3, observa-se que o $F_{\text{calculado}}$ para a regressão foi altamente significativo ($p=0,000003$).

Tabela 3 - ANOVA do modelo para predição da força (N) dos hidrogéis

Fonte.de Variação	SQ	GL	MQ	F	p-valor
Regressão	1,221	1	1,22	1476,302	0,000003
Resíduo	0,003	4	0,001		
Falta de ajuste	0,000	1	0,000	0,008	0,936125
Erro puro	0,003	3	0,001		
Total ajustado	1,224	5	0,245		R_{ajustado}= 99,96%

SQ: soma dos quadrados; GL: graus de liberdade; MQ: quadrados médios.

Observa-se ainda, baixos desvios relativos (Tabela 4), comprovando o ajuste adequado do modelo aos dados experimentais.

Tabela 4 - Valores de força (N) previstos pelo modelo e desvios relativos observados

Experimento	Força (N)	Força revista*	Desvio relativo (%)**
1	0,73	0,73	0,00
2	1,82	1,84	-1,10
3	1,25	1,29	-2,80
4	0,74	0,73	1,35
5	1,86	1,84	1,08
6	1,32	1,29	2,65

* Valores de Força (N) previstos pelo modelo.
 ** Desvio relativo: $((Y - \hat{Y})/Y) \cdot 100$; onde Y= resposta experimental e \hat{Y} = resposta prevista pelo modelo

O amido de milho ceroso forma um gel com aplicação industrial limitada quando não modificado, o grão é de fácil hidratação e rápido intumescimento, porém, produz gel pouco espesso, com baixa viscosidade, muito elástico e coesivo (Aditivo & ingrediente). De fato, o gel formado para a realização destas análises

confirmou a descrição da literatura, porém, com a adição do plastificante houve melhorias quanto suas condições estruturais, o que mostra que a adição do glicerol na concentração de 30% juntamente com a ação de reticulação do glutaraldeído melhorou a estruturação da rede do sistema quando o parâmetro estudado é a força.

Jensen et al (2005), em suas pesquisas com isoterma de adsorção de filmes biodegradáveis de amido de aveia plastificados com glicerol e Sorbitol observou que o glicerol tem maior efeito plastificante tornando o filme mais flexível e hidrofóbico. A análise estatística do hidrogel estudado nesta pesquisa indicou que o glicerol foi mais efetivo como melhorador da força e esta melhora está relacionada com a flexibilidade do gel e com sua resistência.

5.1.2.2. Análise da Tensão (Pa)

Para a tensão tanto o modelo linear como o quadrático testados não foram significativos. Os valores de R^2 e de R^2_a obtidos para o modelo linear foram de 0,008383 e 0,00, respectivamente, o que mostra que o modelo não é adequado. Através da análise de variância (ANOVA) verifica-se que o valor da probabilidade (p) obtida foi maior que o nível de significância de 5% ($p > 0,05$), logo, para a faixa estudada, ambos os plastificantes (sorbitol e glicerol) e a mistura destes não apresentaram valor significativo sob a tensão (Pa).

Apesar da análise estatística do Modelo Simplex não apresentar ajustes adequados e conclusivos pode-se observar, a partir da Tabela 2, que o valor de tensão (Pa) nas amostras contendo alta concentração de glicerol apresentou resultados superiores, assim como na força de ruptura, comprovando que o uso deste aditivo atua positivamente no ganho de resistência dos hidrogéis.

5.1.2.3. Análise de Elongação (%)

A Equação 6 representa o modelo ajustado para a elongação em função da quantidade de sorbitol (x_1) como de glicerol (x_2) e da mistura (x_1x_2) entre estes.

$$\text{Elongação (\%)} = 93,47 X_1 + 66,38 X_2 + 29,29 X_1X_2 \quad (6)$$

Através destes coeficientes nota-se que a interação de maior efeito para a alongação foi obtida no experimento 1 (30% de sorbitol). Assim, este modelo mostra que a interação é sinérgica (todos os coeficientes da equação são positivos), e o sorbitol mostrou-se mais eficiente para o melhoramento da alongação, pois possui o maior coeficiente da equação.

Para a alongação (%) o modelo mais adequado foi o quadrático com probabilidade (p) inferior a 0,05 (nível de significância de 5%) e R^2_a de 98,64%. A Tabela 5 apresenta a análise de variância (ANOVA) com a qual pode-se verificar que haverá influência (a nível de 5 % de significância) significativa dos aditivos na resposta , uma vez que $p < 0,05$ (0%), o R^2 de 90% e o R^2_a de 87,55%.

Tabela 5 - ANOVA do modelo para predição da alongação (%) dos hidrogéis

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F	p-valor
Regressão	808,369	2	404,184	182,295	0,000
Resíduo	6,652	3	2,217		
Falta de ajuste	0,000	0	0,000		
Erro puro	6,652	3	2,217		
Total ajustado	815,020	5	163,004		$R_{ajustado} = 87,55\%$

SQ: soma dos quadrados; GL: graus de liberdade; MQ: quadrados médios.

Carulo (2005) testou a aplicação do sorbitol e do glicerol para a formação de filme a base de amido e constatou, assim como nesta pesquisa, que o sorbitol proporcionou o aumento da alongação.

Através da Tabela 6, abaixo, verifica-se que houve grande proximidade entre os valores previstos e os observados, além disso, os desvios relativos foram baixos.

Tabela 6 - Valores de alongação (%) previstos pelo modelo e desvios relativos observados

Experimento	Elongação observada (N)	Elongação prevista*	Desvio. relativo (%)**
1	94,56	93,47	1,15
2	65,49	66,38	-1,36
3	88,56	87,40	1,31
4	92,38	93,47	-1,18
5	67,27	66,38	1,32
6	86,24	87,40	-1,35

* Valores de Elongação (%) previstos pelo modelo.
** Desvio relativo: $((Y - \hat{Y})/Y) \cdot 100$; onde Y= resposta experimental e \hat{Y} = resposta prevista pelo modelo

5.1.2.4. Avaliação Geral da Análise Mecânica Realizada nos Hidrogéis

Os modelos obtidos tanto para a força (N) como para a alongação (%) foram adequados para pesquisa, o que é comprovado pelos valores satisfatórios de R^2 e de R^2_a que se aproximam do limite máximo de 1 (variam de 0 à 1). A análise de variância (ANOVA) comprova que a influência dos plastificantes é significativa para cada parâmetro, já que os valores de probabilidade (p) a nível de 5% também foram satisfatórios, pois, os valores obtidos experimentalmente estão no limite de confiança de 95%. Os dois modelos mostram-se com efeito sinérgico para a relação entre os componentes.

De acordo com Horn (2008) & Aouada; Mattoso (2009), a integridade do hidrogel varia de acordo com as ligações formadas entre as cadeias poliméricas, tanto por ligações químicas (obtidos por reticulação) como físicas (como a força de Van der Waals e ligações de hidrogênio).

As ações dos plastificantes devem ser consideradas juntamente com o papel exercido pelo reticulante. Segundo Bispo (2009), os reticulantes reagem com o polímero formando redes com maior estabilidade para o material. Considerando que o sistema proposto no estudo deveria apresentar boas características de rede através de melhorias proporcionadas pela aplicação do reticulante e do plastificante e que os sistemas apresentaram-se bons, constata-se que houve uma possível relação benéfica entre a junção do reticulante glutaraldeído e dos plastificantes, de forma separada e em mistura.

Laohakunjit e Noomhorm (2002), ao aplicarem o sorbitol e o glicerol como plastificantes para a formação de filmes de amido com aproximadamente 30% de amilose, verificaram que conforme se aumentou as concentrações destes plastificantes melhores condições de maciez e alongação são obtidas. Este estudo está de acordo com os resultados verificados nesta pesquisa.

5.1.3. DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura)

A gelatinização (desordenamento molecular na presença de água e calor) do amido pode ser conhecida através da calorimetria diferencial de varredura (DSC) por meio da determinação do calor envolvido. Os resultados são interpretados em relação à quebra das ligações de hidrogênio e da ligação amido-amido em favor das ligações amido-água, com o conseqüente aumento da entalpia (FEIRA, 2010). A análise de DSC é uma técnica de grande importância para pesquisas sobre a perda da ordem cristalina durante a gelatinização (BENINCA, 2008).

As propriedades de inchamento e gelatinização são controladas por fatores como a presença e o teor de amilopectina (pontos de cristalinidade), composição do amido e arquitetura (proporções de regiões cristalinas e amorfas). Normalmente as altas temperaturas de transição estão associadas aos altos graus de cristalinidade, pois, estes fornecem a estabilidade estrutural tornando os grânulos mais resistentes à gelatinização (SINGH et al, 2003).

A Tabela 7 apresenta os valores de temperatura e entalpia extraídos dos termogramas.

Tabela 7 - Valores médios e seus respectivos desvios para os valores de T_o , T_p , T_f e ΔH dos ensaios em DSC. 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
Experimento 1	0,7987 \pm 0,25	73,17 ^a \pm 0,21	77,28 ^a \pm 0,13	85,48 ^a \pm 0,22
Experimento 2	0,4457 \pm 0,24	70,26 ^b \pm 0,16	74,29 ^b \pm 0,51	81,25 ^b \pm 0,19
Experimento 3	0,5786 \pm 0,19	68,64 ^b \pm 0,38	72,29 ^c \pm 0,53	78,24 ^c \pm 0,32
Repetição 1	0,7768 \pm 0,24	73,63 ^a \pm 0,23	76,27 ^a \pm 0,22	85,28 ^a \pm 0,18
Repetição 2	0,4867 \pm 0,11	70,88 ^b \pm 0,27	74,33 ^b \pm 0,16	81,88 ^b \pm 0,25
Repetição 3	0,5867 \pm 0,14	68,11 ^c \pm 0,23	72,97 ^c \pm 0,18	78,56 ^c \pm 0,39
Branco***	0,4286 \pm 0,13	68,26 ^c \pm 0,16	71,59 ^c \pm 0,53	77,41 ^c \pm 0,12

* ΔH em J/g de suspensão de amido.

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

*** As amostras contendo apenas o reticulante glutaraldeído, sem a adição de plastificantes foram denominadas de "Amostra BRANCO".

Onde,

ΔH : Entalpia (J/g)

T_o : Temperatura inicial de gelatinização ($^{\circ}C$)

T_f : Temperatura final de gelatinização ($^{\circ}C$)

T_p : Temperatura de pico ($^{\circ}C$)

O experimento 1 (30% de sorbitol) e sua repetição (repetição 1) tiveram a maior temperatura inicial para a gelatinização, e conseqüentemente, maior gasto de energia para a quebra das moléculas, resultando em maiores valores de entalpia (energia necessária para a mudança de fase), logo, o sorbitol, na concentração estudada, foi o plastificante de maior interação no complexo (amido, glutaraldeído) promovendo a formação de ligações mais resistentes durante o processo de aquecimento e conseqüentemente aumentando as temperatura de início e término da gelatinização, sendo assim, este aditivo auxiliou na fortificação das ligações formadas. Por outro, lado a mistura dos plastificantes (15 % sorbitol e 15% glicerol) tanto no experimento (experimento 3) como na repetição (repetição 3) tiveram os menores valores de temperatura inicial e final, o que mostra que neste caso a gelatinização foi mais rápida, sendo preciso menor temperatura, ou seja, o sistema

formado foi o com ligações mais fracas, entretanto, houve o segundo maior gasto de energia do sistema (entalpia) para que o processo ocorresse.

Weber, Queiroz & Chang (2009), em sua pesquisa sobre a caracterização físico-química, morfológica e térmica dos amidos de milho normal e ceroso e com alto teor de amilose, ao comparar a gelatinização de amido normal (aproximadamente 71 % de amilose) e o amido ceroso (aproximadamente 100% de amilopectina) obteve na análise de DSC os valores de 77,26 °C, para o normal e de 75,13 °C para o ceroso, concluindo que o alto teor de amilose do amido normal diminui a mobilidade molecular o que promoveu a necessidade de maior temperatura para a obtenção da gelatinização. Os resultados encontrados pelos pesquisadores confirmam os obtidos neste trabalho, onde a adição de plastificantes retardou o início e término da gelatinização.

Horn (2012), ao estudar sistemas de quitosana formados com amido gelatinizado, observou que a adição de polióis aumentou a temperatura de pico endotérmico, sugerindo que há a interação maior entre a água e os polímeros. Este resultado confirma a variação das temperaturas obtidas para as diferentes concentrações de plastificantes aqui estudados (Tabela 7), já que, é possível notar nesta pesquisa, que os plastificantes nas concentrações empregadas, modificaram as condições de formação dos complexos analisados, aumentando ou diminuindo as ligações realizadas, promovendo a obtenção de menor ou maior entalpia e modificando as temperaturas de início, pico e término da gelatinização. Logo, pelo exposto, pressupõe-se que o sorbitol é capaz de realizar maior interação com água e com o sistema, havendo a formação de complexos mais resistentes, enquanto que nos outros dois casos estudados (30% glicerol e a mistura de 15% de sorbitol e glicerol) verifica-se que a interação foi menor.

De acordo com o observado pela pesquisa, através da Tabela 7 e dos termogramas (Figura 15 e 16), nota-se que o sorbitol na concentração de 30% fará maior número de ligações promovendo a formação de um sistema com redes complexas, sendo necessárias maiores temperaturas para que ocorra a gelatinização.

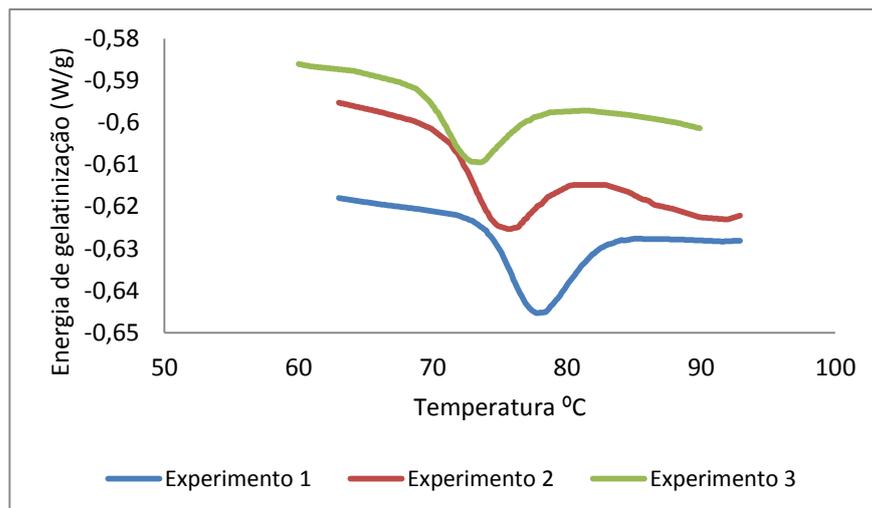


Figura 15 - Termograma dos experimentos 1, 2 e 3 avaliando os complexos formados por glutaraldeído e 30% de sorbitol (experimento 1), 30% glicerol (experimento 2) e 15% glicerol e 15% sorbitol (experimento 3).

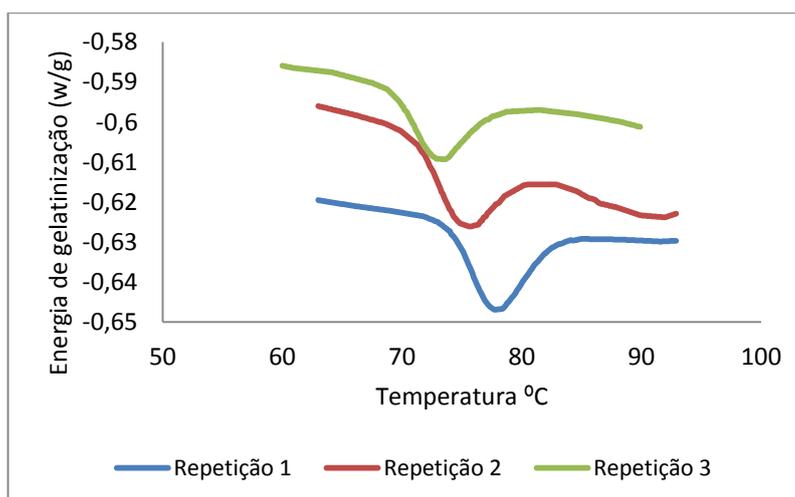


Figura 16 - Termograma dos experimentos 1, 2 e 3 avaliando os complexos formados por glutaraldeído e 30% de sorbitol (repetição 1), 30% glicerol (repetição 2) e 15% glicerol e 15% sorbitol (repetição 3).

De acordo com Marques (2005), os resultados obtidos no termograma podem variar de acordo com a origem do amido, sua estrutura (quantidade de amilopectina) e composição. As temperaturas obtidas se modificam de acordo com a quantidade de regiões amorfas e cristalinas, sendo assim, a amilose reduz o ponto de fusão das regiões cristalinas e a energia necessária para que seja iniciado o processo de gelatinização. Ou seja, maiores regiões amorfas e menor quantidade de regiões cristalinas, apresentam menor temperatura de gelatinização (DENARDIN; SILVA, 2008). Assim para as condições de gelatinização o amido de milho ceroso,

com menor teor de amilose, necessita de maiores temperaturas para que o processo ocorra. Esta afirmação literária foi observada na pesquisa em questão, na qual, tem-se uma grande quantidade de regiões cristalinas.

Nas Figuras 15 e 16 observa-se qualitativamente o efeito dos aditivos (sorbitol, glicerol e glutaraldeído) na formação do hidrogel de amido de milho. Nestas, verifica-se que o sorbitol e o glicerol, na presença de glutaraldeído, agiram como um retardador do processo de gelatinização, provavelmente, tornando a rede formada mais complexa e com características mais resistentes ao aquecimento e a atividade com a água. Observa-se também que a mistura de sorbitol-glicerol (experimento e repetição 3) teve uma menor influência na gelatinização, uma vez que suas temperaturas iniciais, de pico e finais foram estatisticamente semelhantes as amostras “BRANCO” (Tabela 7).

5.1.4. Cinética de Gelificação (Turbidez)

O estudo da influência dos aditivos reticulantes e plastificantes na formação de hidrogéis é uma ferramenta importante, auxiliando no entendimento e na formação de novos produtos em busca de melhorias. O estado físico dos géis, após a gelatinização, está apresentado nas Figuras 17 a 21, onde se observa a opacidade dos géis e a liberação de água expelida naturalmente (sinérese) nos sistemas contendo plastificantes (Figuras 19 a 21) em um período de cinco dias.

De acordo com Semenova & Savilova (1998), conhecer as interações macromoleculares é fator primordial para o desenvolvimento de novos produtos e o entendimento sobre novos processos. O estudo da cinética de gelificação dos sistemas formados pelo amido de milho, plastificantes (sorbitol e glicerol) e pelo reticulante glutaraldeído, permite, com o auxílio da microscopia, compreender a formação e os rearranjos das moléculas. A impossibilidade de se realizar o estudo microscópico inviabilizou o entendimento completo, mas as leituras no espectro, apresentadas nas Figuras 22 e 23, comprovaram a ausência de separação de fases, mesmo com a visível sinérese (Figuras 19 a 21).

Segundo Yamamoto (2006), para que ocorra a gelificação o sistema deve passar por processos como o de resfriamento. Neste trabalho as amostras foram

armazenadas refrigeradas, porém as análises foram realizadas na temperatura ambiente devido à influência negativa das baixas temperaturas nas medidas do equipamento.

Como o amido de milho estudado possui grande quantidade de amilopectina e esta é altamente ramificada, não haverá tendência à retrogradação, porém, em baixa temperatura ou em condições de congelamento o gel formado torna-se opaco e encorpado, com presença de sinérese.



Figura 17 - Hidrogel logo após o processo de gelatinização.



Figura 18 - Hidrogel (sem plastificante) após cinco dias.



Figura 19 - Hidrogel na presença do aditivo sorbitol a pós cinco dias.



Figura 20 - Hidrogel na presença do aditivo glicerol após cinco dias.

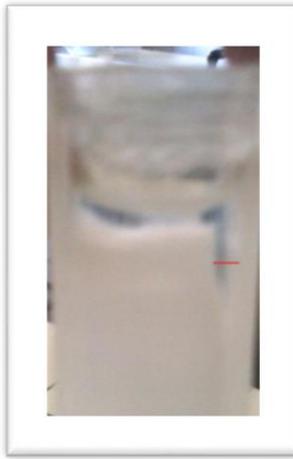


Figura 21 – Exemplo da sinerese do hidrogel com aditivo após cinco dias.

Segundo Lourdin et al. (1999), o alto teor de amilose é um fator favorável para a gelificação quando não há a adição de plastificantes. Porém, quando este aditivo é aplicado ao sistema, os polissacarídeos com maior teor de amilopectina reagem com maior eficiência e formam complexos com melhor plasticidade, preferindo-se assim, os amidos com menor teor de amilose no caso de adição de plastificantes.

A estabilidade dos géis é importante, pois estes refletem o comportamento dos alimentos, os quais passam por vários processos (aquecimento, resfriamento, congelamento e descongelamento) e estes podem influenciar fortemente nas estruturas físico-químicas, diminuindo a estabilidade e promovendo desconforto sensorial e de textura.

Weber; Queiroz & Chang (2008), ao estudarem a estabilidade de géis formados por amaranto, que assim como o amido de milho ceroso é constituído praticamente apenas por moléculas de amilopectina, verificaram que os géis plastificados de amido de amaranto tiveram maior estabilidade que os de milho normal (rico em amilose). Esta afirmação auxilia na comprovação de que a rigidez estrutural do gel plastificado de amido de milho deve-se a grande quantidade de amilopectina presente e a adição dos aditivos podem ter auxiliado para o aumento da sua estabilidade.

Esta relação (amilose/amilopectina/aditivos) é importante devido à procura pela melhora da qualidade do alimento produzido, bem como o seu melhoramento tecnológico, como no caso de alimentos de rápido consumo que passam por processos de congelamento e descongelamento em que o amido é aplicado como

forma de melhoria nas condições estruturais, textural e para a diminuição da sinérese (RAHMAN, 2002; WEBER; QUEIROZ; CHANG, 2008).

Conforme houve a acomodação estrutural, e conseqüentemente, o aumento da firmeza do gel e sua maior aglomeração, notou-se a ocorrência de sinérese (Figuras 19 a 21), contudo, Sudhakar et al., (1996), constatou que ao comparar-se amido de milho ceroso com o regular, o segundo normalmente apresenta maior ocorrência do fenômeno de sinérese, isso porque, a retrogradação das cadeias de amilopectina, que tem sua estrutura ramificada, é menor e mais lenta, devido a dificuldade que as moléculas possuem de se rearranjarem. Logo, mesmo que tenha ocorrido o fenômeno, este foi em menor intensidade do que ocorreria com os amidos tradicionais.

Segundo Vieira et al., (2011) a presença dos plastificantes causa variações quanto ao grau de cristalinidade, claridade ótica, e ainda na resistência à degradação biológica, evitam fissuras e em altas concentrações podem evitar a formação de poros. O hidrogel obtido nesta pesquisa ao final dos cinco dias de armazenamento apresentou pontos de crescimento microbiano (principalmente quando plastificado com sorbitol), houve alguns pontos de “quebra”, havendo assim, o aparecimento de fissuras e através das análises no espectrofotômetro UV (Figuras 22 e 23), torna-se evidente a sua grande opacidade.

Nota-se, através dos gráficos que descrevem a cinética de absorção (Figuras 22 e 23), que os valores de absorbância apresentaram poucas variações, demonstrando que tanto a mistura de aditivos como a ação individual de cada plastificante não resultaram em mudanças no rearranjo das moléculas capazes de alterar a passagem de luz e/ou promover separação de fases.

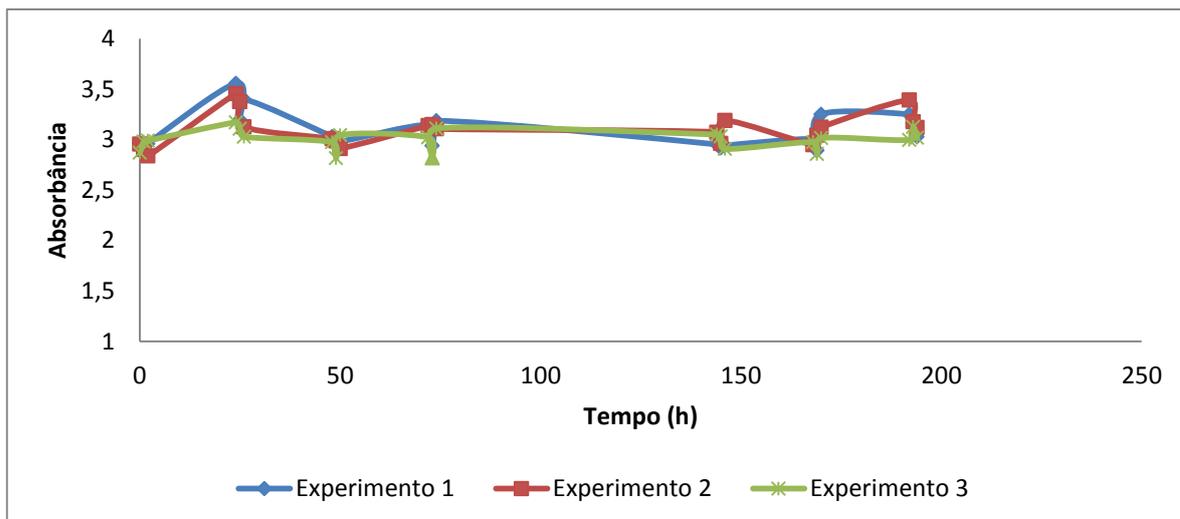


Figura 22 - Cinética de absorção para hidrogéis de amido reticulado com sorbitol (Experimento 1), 30 % de glicerol (Experimento 2) e a mistura com 15% de sorbitol e 15% de glicerol (Experimento 3) medidas no comprimento de onda de 580nm.

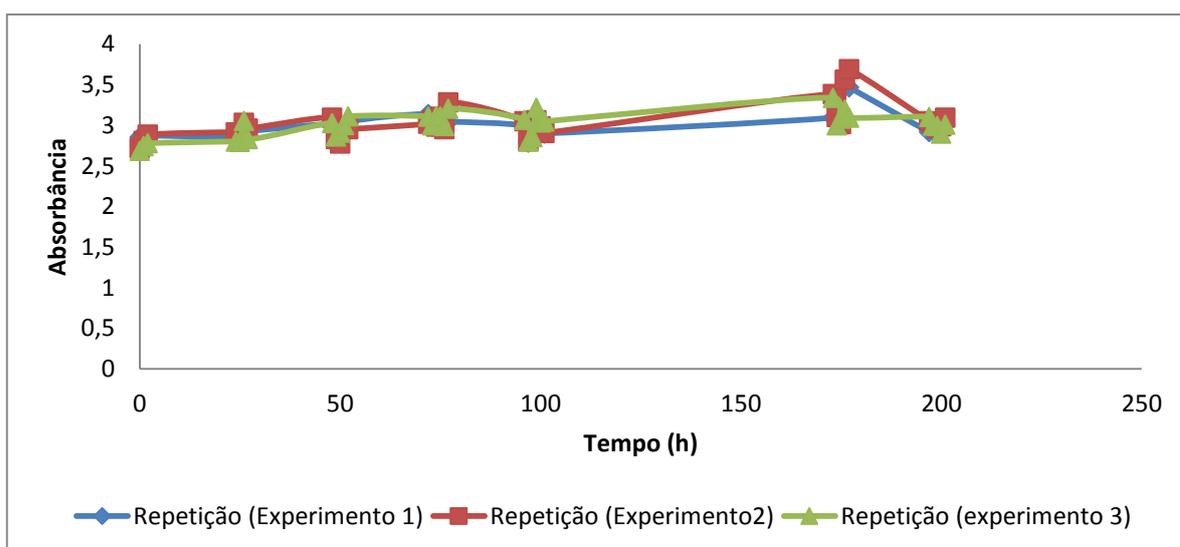


Figura 23 - Cinética de absorção para hidrogéis de amido reticulado com sorbitol (Repetição Experimento 1), 30 % de glicerol (Repetição Experimento 2) e a mistura com 15% de sorbitol e 15% de glicerol (Repetição Experimento 3) medidas no comprimento de onda de 580nm

Rodrigues (2008), ao realizar experimentos com quitosana e glicerol obteve menores resultados de arranjo molecular para o glicerol e afirma que este fenômeno pode ser explicado com a incorporação do aditivo às membranas, provocando a modificação da estrutura destas, influenciando negativamente na absorção. No entanto, para concluirmos algo neste sentido, precisa-se aliar a cinética de absorção aos resultados de microscopia.

Segundo Gozzo (2008), deveria haver a redução da turbidez com o rearranjo das moléculas acompanhando a formação inicial de um gel mais compacto e posteriormente mais ordenado e translúcido. O que não foi obtido nesta pesquisa, provavelmente devido à estrutura completamente formada por amilopectina.

Para a leitura de absorvância realizada nas Figuras 22 e 23, utilizou-se o comprimento de onda 580 nm. Mas quando se avalia o espectro de uma forma completa, com os comprimentos de onda variando de 200 a 850 nm, observa-se uma grande variação (Figura 24) nos valores de absorvância, indicando que em muitos comprimentos os hidrogéis não apresentam leitura, obtendo-se picos de 0 a 5,7 OD.

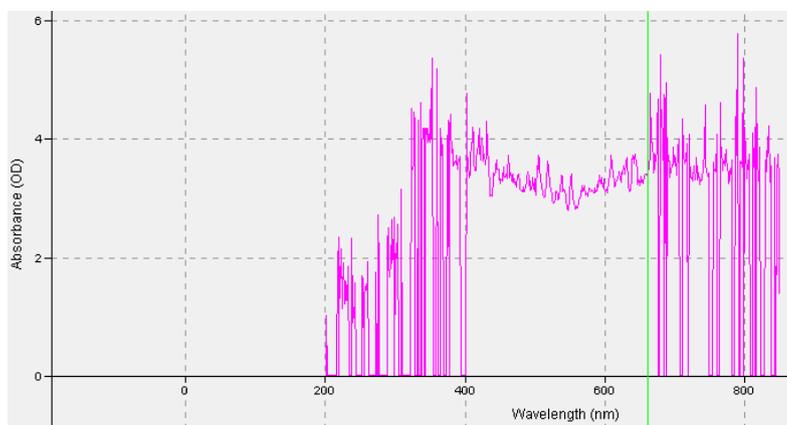


Figura 24 - Absorvância obtida no espectrofômetro UV.

5.2. Aplicação do Hidrogel na Formação de Películas Biodegradáveis

No início da pesquisa foi utilizado, para a formação das películas, o ácido esteárico nas contrações de 5, 10, 15 e 30 g para 100 g de amido (Tabela A2). A metodologia, como pode ser observado nas Figuras 25 e 26, não apresentaram bons resultados devido a incompatibilidade do ácido esteárico com as redes de amido (pontos brancos). Os testes foram refeitos por aproximadamente três vezes e em duplicada das concentrações, buscando alterações no processo, porém, os resultados se repetiram. Através dos dados obtidos confirmou-se que este aditivo não era adequado para a aplicação pretendida.



Figura 25 - Película contendo 5g de ácido esteárico por 100 g de amido.



Figura 26 - Película contendo 5g de ácido esteárico por 100 g de amido

Também foram realizados pré-testes com a aplicação isolada do glicerol nas proporções de 5,10,15 e 30 g de aditivo por 100 g de amido de milho parcialmente ceroso. Estes também foram realizados em duplicada com aproximadamente três repetições. Como é possível verificar através das Figuras 27 e 28, os filmes obtidos eram quebradiços e o crescimento de bolores e leveduras originava durante o processo de secagem.



Figura 27 - Película contendo 30 g de glicerol por 100 g de amido.

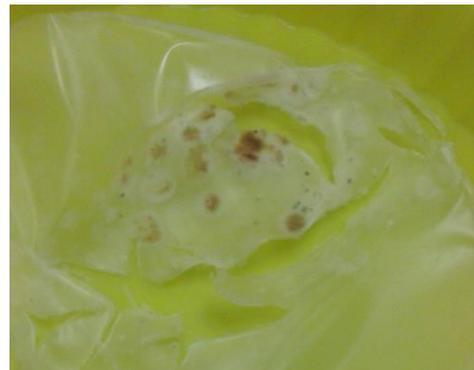


Figura 28 - Película contendo 5g de glicerol por 100 g de amido, contaminadas durante a secagem.

Após realizar estas análises prévias optou-se por substituir o ácido esteárico pelo reticulante glutaraldeído, desenvolvendo um planejamento experimental de mistura.

Os filmes a base de amido de milho parcialmente ceroso obtido para as condições aplicadas nesta pesquisa não foram satisfatórios, pois, apresentaram-se fortemente quebradiços, não havendo a formação de uma película homogênea e extensa e sim a constituição de diversos pedaços pequenos de filme. A conclusão destas afirmações pode ser verificada através das Figuras 29, 30 e 31.



Figura 29 - Película biodegradável contendo 30% de sorbitol (experimento 1).



Figura 30 - Película biodegradável contendo 30 % de glicerol (experimento 2).



Figura 31 - Película biodegradável contendo 15% glicerol e 15% sorbitol (Experimento 3).

Esta condição quebradiça da película é um ponto extremamente negativo para o produto, já que segundo Fakhouri (2009), a textura homogênea é uma

propriedade fundamental para a aplicação da película e para a aceitação do produto pelo consumidor.

Para que os filmes produzidos a base de amido sejam considerados adequados para aplicação como embalagem alimentícia, estes devem ser resistentes à ruptura, tração e resistirem ao rasgamento (GONTARD; GUILBERT, 1994). Nas concentrações estudadas nesta pesquisa, o filme obtido não possui as condições indicadas pela literatura como necessárias para que a película seja aplicada como embalagem de alimentos.

Para a produção de filmes biodegradáveis o teor de amilose presente no amido é de grande importância uma vez que quanto maior a proporção de amilose melhor é a qualidade do filme formado (OLIVEIRA et al., [s.d]). Este estudo demonstrou que a utilização de amidos com baixo teor de amilose impossibilita o uso para a formação de películas, mesmo quando estes são acrescidos de aditivos como reticulantes e plastificantes.

Segundo Jensen et al (2005) o glicerol, quando comparado ao sorbitol, exerce a plastificação mais efetiva, tornando os filmes mais flexíveis e com maior interação com a água (hidrofílico). No entanto, apesar de se obter filmes com espessuras uniformes (2 mm), neste estudo não foi possível realizar esta comparação, pois as análises de textura foram inviáveis.

6. CONCLUSÕES

O hidrogel formado apresentou características de alta rigidez e opacidade, com características pseudoplásticas e trixotrópicas. Através da análise em texturômetro, verificou-se que o plastificante glicerol teve maior ação de melhorador da força (N) do gel, enquanto que o sorbitol forneceu melhorias quanto às condições de alongação do produto. A mistura dos dois plastificantes não teve ação significativa para a força (N), alongação (%) e tensão (Pa).

Os termogramas obtidos através da calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostraram que a rede formada pelo amido com plastificante sorbitol (30%) apresentou maior complexidade, resultando em maior gasto de entalpia e maiores valores de temperatura inicial e final, portanto, o sorbitol funcionou como um retardador do processo de gelatinização.

Como o amido de milho estudado possui grande quantidade de amilopectina e esta é altamente ramificada, não houve tendência à retrogradação, porém, em baixas temperaturas o gel tornou-se opaco e encorpado, com presença de sinérese.

A película biodegradável não apresentou as condições esperadas, devido ao seu aspecto altamente frágil e quebradiço, sem a formação de rede que propiciassem a utilização desta como embalagem. As características indesejáveis do filme se devem, provavelmente, a constituição estrutural do amido, devido ao seu alto teor de amilopectina, não sendo possível a formação adequada de redes. O estado obtido para as amostras impossibilitou a análise de umidade proposta.

Porém, os hidrogéis apresentaram características industriais interessantes, as quais possibilitam seu uso como hidrocolóides em derivados do leite, sorvetes, produtos açucarados, panificação e diversas linhas de cosméticos.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

1. Testar a aplicação de *blends* contendo o amido de milho parcialmente ceroso juntamente com outro amido, como o de mandioca que possui maior teor de amilose;
2. Testar outras concentrações de plastificantes (atentando-se para a metodologia empregada, bem como as concentrações escolhidas uma vez que o aditivo pode ter ação inversa ao de melhorador);
3. Testar a aplicação de fibras naturais (devido a compatibilidade entre os biopolímeros e as fibras naturais, estas tornam-se uma alternativa para reforçar as propriedades mecânicas dos biopolímeros (Yu et al., 2006).
4. Realizar a análise de microscopia, que possibilitem entender o rearranjo físico-químico entre as moléculas e possam ser analisadas em conjunto com a cinética de absorção.

8. JUSTIFICATIVAS DO USO DE AMIDO PARCIALMENTE CEROSO

Apesar do prévio conhecimento das dificuldades de reticulação do amido parcialmente ceroso, optou-se por utilizar o amido de milho devida a busca pela ampliação do seu uso industrial. Este projeto faz parte de um grupo de pesquisa que visa reutilizar amidos provenientes de efluentes industriais (primeira lavagem do equipamento) e colágenos extraídos de subprodutos de frango, suínos e pescados. Pesquisas anteriores, realizadas pelo referido grupo, recuperaram e caracterizaram estes amidos e comprovam que sua característica principal é a alta relação amilopectina/amilose. Conhecendo suas limitações, surge a necessidade de estudo que ampliem sua aplicação.

9. REFERÊNCIAS

AOUADA, F.A; MATTOSO, L.H.C. Hidrogéis biodegradáveis: uma opção na aplicação como veículos carreadores de sistemas de liberação controlada de pesticidas. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento n 28**. EMBRAPA, 2009.

ALMEIDA, L.S.F..J. **Preparação e caracterização de hidrogéis para aplicações biomédicas**. 2010.Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de Coimbra, 2010.

Aditivos e Ingredientes: Amidos: Fontes, estruturas e propriedades funcionais.

ARENAS, M.Z. **Filme Biodegradável à base de fécula de mandioca como potencial indicador de pH**. 2012. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia na área de concentração: Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP. 2012.

ÁVILA, DE R; ASCHERI, D.I.R; ASCHERI, J.L.R. caracterização dos rizomas filhos e da fécula do mangarito (*Xanthosoma mafaffa Schott*) e elaboração de filmes biodegradáveis. **B.CEPPA**, Curitiba, v.30, n.1, p.35-52, jan/jun.2012.

BANEGAS, S.R. **Filmes formados por Goma Aguar: Efeito do plastificante e agente reticulante nas propriedades térmicas, mecânicas e absorção de água**. 2008. 25f. Dissertação (Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de ciências físicas e matemática departamento de química. Florianópolis. SC. 2008.

BARRETO et al. **Produção e comportamento reológico de biopolímeros produzidos por rizóbios e caracterização genética**. Pelotas, v.17, n. 2-4, p.221-227, abril-jun, 2011.

BATALHA, A. C Some rheological properties of sodium caseinate – starch gels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, p. 2248-2254, 2009.

BEATRIZ, A; ARAÚJO, Y.J.K; LIMA, D.P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**. Vol. 34, n.2. São Paulo, 2011.

BENINCA, C. **Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas.** 2008. 76f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, Ponta Grossa, 2008.

BISPO, V.M. **Estudo do efeito da reticulação por genipin em suportes biocompatíveis de quitosana – PVA.** 2009. 206f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, Belo Horizonte. MG. 2009.

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

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, SC. 2007.

BOOBIO, F. O; BOBBIO, P. A. Capítulo I: Carboidratos, In: **Introdução à Química de Alimentos**, Fundação Cargil, Ed. XV, 1985. p. 306.

BRAGA, A.H.F. **Elaboração e caracterização de filmes coacervados à base de gelatina/quitosana, gelatina/pectina e gelatina/goma arábica.** 2013. 278f. Dissertação (Doutorado em Alimentos e Nutrição) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2013.

CAMPOS, S D. S. et al. **Reologia e textura em alimentos.** Campinas: ITAL, 84 p. 1989.

CAMPOS, L.F.A; FERREIRA, H.C; AMORIM, L.V. **Utilização do planejamento experimental no estudo do efeito da composição de misturas de bentonitas na reologia de fluidos de perfuração. Parte II : Composição ternária. Cerâmica 63.** 2007. 6f. Universidade Federal de Campina Grande- Departamento de Engenharia de Materiais, Campo Grande. 2007.

CASTRO, I. A. et al. Simultaneous optimization of response variables on protein mixtures formulation: complex method approach. **Internacional J. Food Sci. Technol.**, Mysore, v.38, p.103-110, 2003.

CARULO, F.M. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos contendo sorbato de potássio, feitos de alginato de cálcio e ácidos graxos.** 2005. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.2005.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química.** Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos. 1999

CORNELL, A **Experiments with mixtures-designs, models, and the analysis of mixtures data,** 2nd Ed., Wiley, New York.1990.

CORRÊA, T.R.A; FERNANDES, C.P; SCRAMIN, J.A; FILHO, R.B. Análise de rigidez de pêras e maçãs revestidas com filmes de zeína e nanofibras de celulose. **Anais da IV Jornada Científica – EMBRAPA – São Carlos.** Dezembro, 2012.

COSTA, Q.F. **Viabilidade de uso de um misturador para a análise de propriedades reológicas de produtos alimentícios.** 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em agrônômia) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, SP. 2007.

CÉSAR,A.S; MORI, C; BATALHA, M.O. Inovações tecnológicas de embalagens nas indústrias de alimentos: estudo de caso da adoção de embalagem ativa em empresas de torrefação de café. **Revista Brasileira de Inovação,** Rio de Janeiro. 2009.

COLLA, E. **Biofilmes de farinha de amaranto (Amaranthus Cruentus) adicionados de ácido esteárico: Elaboração e aplicação em morangos frescos (Fragaria ananassa).** 2004. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP. 2004.

CORRADINI, E; TEIXEIRA, M. E; AGNELLI, M.A.J; MATTOSO, C.H.L. Amido Termoplástico. **EMBRAPA.** Embrapa instruções agropecuárias. São Carlos, SP. 2007.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural.** Santa Maria, v.39, n.3, outubro 2008. p.945-954.

DIAMANTINO, R.V. **Efeito da adição de amido de milho ceroso em queijo minas frescal com teor reduzido de gordura**. 2013. 92f . Tese (Mestrado em engenharia e ciência de alimentos) – Instituto de biociência, letras e ciências exatas ,Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, SP. 2013.

DIAS, A. B. **Desenvolvimento e Caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico (CTC). Florianópolis, 2008.

DONHOWE, I.G.; FENNEMA, O.R. The effect of relative humidity gradient on water vapor permeance of lipid and lipid-hydrocolloid bilayer films. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, n.11, p.1081-1087, 1992.

FAKHOURI, F.M.; FONTES, L.C.B.; GONÇALVES, P.V.M.; MILANEZ, C.R.; STEEL, C.J.; COLLARES-QUEIROZ, F.P. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson.**Ciência e Tecnologia de alimentos**, v. 27 n. 2, p.369-375, 2009

FYANS, R.L. The evolution of differential scanning calorimetry: a review. **Thermochimica Acta 92**: 385-389, 1985.

FEIRA, C.M.J. **Obtenção de polieletrólitos poliméricos a partir da modificação química de amido de mandioca**. 2010. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2010.

GONTARD, N. & GUILBERT, S. **Bio-packaging: Technology and properties of edible and /or biodegradable material of agricultural origin**. In: Food packaging and preservation. Mathouthi, M. ed. Blackie Academic & Professional, Glasgow, p. 159-181, 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, SP. 2008.

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

HIGUCHI, A.; IIJIMA, T. DSC investigation of the states of water in poly(vynilalcohol) membranes. *Polymer*, v. 26, n. 8, p. 1207-1211, 1985.

HERMANY, L. **Escoamento de fluidos pseudoplástico e viscoplásticos: Avaliação analítica e aproximação por elementos finitos.** 2009. 27f. Dissertação (Diploma de engenharia mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2009.

HORN, M.M. **Blendas e filmes de quitosana/amido de milho: Estudo da influência da adição de polióis, oxidação do amido e razão amilose/amilopectina nas suas propriedades.** 2012. 147f. Dissertação (Doutorado em Química) – Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2012.

HORN, M.M. **Obtenção e caracterização de hidrogéis de quitosana, xantana e colágeno aniônico.** 2008. 73f. Dissertação (mestrado) – Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2008.

HOQUE, M.S.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Effects of partial hydrolysis and plasticizer content on the properties of film from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin gelatin. *Food Hydrocolloids*, v. 25, p. 82-90, 2011

HATAKEYAMA, T.; NAKAMURA, K.; HATAKEYAMA, H. **Determination of bound water content in polymers by DTA, DSC and TG.** *Thermochimica Acta*, v. 123, p. 153-161, 1988.

Informe Técnico nº 04/07. Glutaraldeído em estabelecimentos de assistência à saúde. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).** Março 2007.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz.** V. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3. Ed. São Paulo: IMESP, 1985. P. 21-22.

ITO, H.T. **Reologia e estabilidade de micelas gigantes.** 2011. 147f. Dissertação (Mestrado em química na área de físico-química) – Instituto de química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2011.

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

JÚNIOR, A.B.S. **Produção do poli (tereftalato de etileno) modificado com glicerol e derivados**. 2010.79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. RJ. 2010.

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

LAOHAKUNJIT, N; NOOMHORM, A. **Effect of plasticizer on mechanical and barrier properties of rice starch film**. **Starch/stärke**. Weinheim, v 56, p.348-356, 2002.

LIMA, G.C.S; OLIVEIRA, D.P; JÚNIOR, L.B.J; RODRIGUES, S.L; NERES, S.L. Efeito da adição de diferentes sólidos na textura, sinérese e característica sensorial de iogurte firme. **Instituto laticínio “Cândido Tostes”**, nº 383.66, p 32-29, nov-dez, 2011.

LOURDIN, N. et al. **“Polymères biodégradables: mise en ceuvre et propriétés de l’amidon”**, Caoutchoucs et Plastiques, v. 780, 1999.

LUCKMANN, L. **Reciclagem de resíduos de espuma rígida de poliuretano através da incorporação em polímeros termoplásticos, ABS, PSI e OS**. 2005. 171f. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de materiais) – Universidade do estado de Santa Catarina, Joinville, SC. 2005.

LUND, D.B. Application of Differential Scanning Calorimetry in foods. In: PELEG. M. & BAGLEY, E.B. **Physical Properties of Foods**. Westport, AVI, 1983. Cap.4, p.125-143.

MARTUCCI, J.F.; RUSECKAITE, R.A.; VAZQUEZ, A. Creep of glutaraldehyde-crosslinked gelatin films. **Materials Science and Engineering A**, v. 435–436, p.681–686, 2006.

McNAUGHTON, J.L; MORTIMER, C.T. Differential Scanning Calorimetry in: Sinner, H.A.ed. **International Reviews in Science: Physical Chemistry**. Nº2, p.1-44, London, Butterworths, 1975

McHUGH, T. H; KROCHTA, J. M. Sorbitol- vs glycerol – plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994.

MILES, M.J., MORRIS, V.J., ORFORD, P.D.,RING, S.G. “**The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch**”. Carbohydrate research, 135, 271-281, 1985.

MALI, S. **Produção, caracterização e aplicação de filmes de plástico biodegradáveis a base de amido de cará**. 2002. 150f. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.2002.

MARQUES, T.P. **Propriedades térmicas, mecânicas, reológicas, de filmes de amido de mandioca: Efeito da adição de plastificante e de agentes reticulantes**. 2005. 120f. Dissertação (Doutorado em ciências na área de concentração: Físico-Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Pós-graduação em Química. Florianópolis. SC. 2005.

MATSURI, K.N; GAMBETTA, R; VEIGA SANTOS, P. **Elaboração de Embalagens Inteligentes através de um Indicador Natural de Mudança de pH Acondicionado em Sachês de Polietileno**. Departamento de Engenharia Química - Centro de Tecnologia – UFRN, Parque de Estação Biológica- Embrapa Agroenergia e Faculdade de Ciências Agrônômicas – UNESP.

MELLO, K.G.P.C. **Imobilização de pepsina em membranas liofilizadas de quitosana e O-carboximetilquitosana**. 2009. Dissertação (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Faculdade de ciências farmacêuticas, São Paulo, 2009.

MOTA, P.R. **Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis através de belnda polimérica de amido de lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*) e de amido de fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hill)**. 2009. 116f. Dissertação (Mestrado em ciência molecular) – Universidade Estadual de Goiás, Anópolis, GO. 2009.

MÜLLER, C. M. O. **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com**

fibras de celulose. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina, 2007.

MONTGOMERY, D. C. & PECK, E. A. **Introduction to linear regression analysis.** New York: John Wiley and Sons, 2nd ed, 1984.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** 5th ed. New York: John Wiley and Sons, 2001.

MOTHE', C. G., & Rao, M. A. Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum Arabic: Effect of concentration and blending. **Food Hydrocolloids**, 501–506.1999.

NASSU, T.R. **Estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC).** 1994. 106f. Dissertação (Mestrado em tecnologia de alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.1994.

OLIVEIRA, T.P; ASCHERI, D.P.R; ASCHERI, J.L; CARVALHO, W.C. **Efeito do sorbitol e da mistura de amidos de milho e de lírio-do-brejo (*Hedychium Coronarium*) no tempo de secagem das soluções filmogênicas e nas características dos filmes biodegradáveis.** Cap. 8. Universidade Estadual de Goiás. [s.d].

OLIVEIRA, H.K. **Caracterização reológica de diferentes tipos de sorvete.** 2005. 65f. Dissertação (Mestrado em engenharia de alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. 2005.

OLIVEIRA D. C. **Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca.** 2011. 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina:centro tecnológico. Florianópolis. SC. 2011.

ORÉFICE, R; VILLANOVA, O.C.J. Aplicação farmacêutica de polímeros. **Ciência e Tecnologia**, v.20, nº 1, p.51-64, 2010. Oxford, v. 79, n. 4, p. 1130–1139, 2010.

PEREIRA, L.B. **Caracterização de suspensões e géis de amido de amaranto: efeito da adição de sacarose e NaCl nas propriedades reológicas e térmicas.** 2004. 167f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2004.

PERUZZO, T; CANTO, E. **O que é o Sorbitol? Que riscos causa aos diabéticos?**. Informe n.40. 2010.

PEPPAS, A; BURES, P; LEOBANDURG, W. ICHIKAWA, H. Hydrogel in pharmaceutical formulations. **European Journal of Pharmaceutics and biopharmaceutics**, v.50, p.27-46, 2000.

QUISPE, P.B.N. **Estudo do comportamento reológico em cisalhamento estacionário e oscilatório de suspensões de amido de amaranto**. 2003. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2003.

RAHMAN, M. S. Food Preservation by freezing. In: LEE, M. H. et al. Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 345-352, 2002.

RODRIGUES, P.A. **Preparação e caracterização de membranas de quitosana e alginato para aplicação na terapia de lesões**. 2008. 173p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2008.

RABELLO, M. S. Aditivação de Polímeros. São Paulo: **Artliber Editora**, 2000.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, p. 987–1000, 2010.

RICHARD, P.E.; LINN, T. P. Interactions between polyols and starch gels. **XX Chemical engineering inter-american congress**. México, 2013.

ROHR, G.T. **Estudo reológico da mistura carboximetil celulose/amido e sua utilização como veículo de inoculação bacteriano**. 2007. 113f. Dissertação (Mestrado em ciência – Concentração e tecnologia química) – Instituto de tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, RJ. 2007.

SANTOS, N.A.A. **Estudo da reologia de fluidos análogos ao sangue**. 2007. 85f. Universidade do Porto, FEUP Faculdade de Engenharia.

SCHARAMM, G. Reologia e Reometria – Fundamentos teóricos e práticos, ed. **Artliber**, 2006. 232 p.

SCHEIBE, S. A. **Produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras usando a técnica de Tape-Casting**. 2012. 131 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2012.

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**. Campinas: UNICAMP, 2003. Tese de doutorado em Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

SEMENOVA, M. G.; SAVILOVA, L. B. The role of biopolymer structure in interactions between unlike biopolymers in aqueous medium. **Food Hydrocolloids**, vol. 12, p. 65-75, 1998

SHEIBE, S.A. **Produção e caracterização de embalagens biodegradáveis de amido de mandioca e fibras usando a técnica de tape-casting**. 2012. 154f. Tese (Mestrado em engenharia de alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2012.

SHIMAZU, A.A; MALI,S.; GROSSMANN, E. Efeitos plastificantes e antipastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciências de Alimentos**. Ciências Agrárias, Londrina, Londrina, v. 28, n.1, p. 79-88, jan/mar.2007.

SHIROMA, H.P. **Estudo do comportamento reológico de suspensões de aquosas de bentonita e CMC: Infuência da concentração de NaCl**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2012.

SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v.81, n.219-231, 2003.

SILVA, E.M. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão**. 2011. 37 f. Tese (Diplomação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

SILVA, G. P. DA; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 30–39, 2008.

SPANEMBERG, M.E.F. Planejamento de experimentos com mistura no estudo da vida útil de balas duras. **XXX Encontro nacional de Engenharia de Produção**, São Carlos, SP, 2010.

SUDHAKAR V.; SINGHAL R. S.; KULKARNI, P. R. Starch-galactomannan interactions: functionality and rheological aspects. **Food Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 259-264, 1996.

SIMÃO, R. A., da SILVA, M. L. V. J., MARTINS, M., *et al.*, 2006, “Sulfur Hexafluoride starch dispersions with different pasting conditions. **Carbohydrate Polymers**.

TÁPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. **Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*)**. Journal of Food Engineering, v.67, maio 2004. p. 215–223.

TONELI, J.T.C.L; MURR, F.E.X; PARK, K.J. Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos. **Revista Braileira de Produtos Agroindustriais**, Campo Grande, Especial, v.7, n.2, p.181-2004, 2005.

TAKEUCHI, P.K. **Análise reológica e calorimétricas de sistemas-modelo de proteínas do leite adicionados de carragena e sacarose**. 2003. 117f. Dissertação (mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2003.

WANG, Z-X.; ZHUGE, J.; FANG, H.; PRIOR, B.A. Glycerol production by microbial fermentation: A review. **Biotechnology Advances**, v. 19, p. 201–223, 2001.

WEBER, H.F; QUEIROZ, C.P.F; CHANG, K.Y. Estabilidade de géis de amido de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose adicionados de goma guar e xantana durante os processos de congelamento e descongelamento. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, p 413-417, abr-jun, 2008

WEBER, H.F; QUEIROZ; C.P.F; CHANG, K.Y. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de alimentos**, 748-753p, out-dez, 2009.

VASQUES, T.C. **Preparação e caracterização de filmes poliméricos a base de amido de milho e polipirrol para aplicação como biomaterial.** 2007. 140f. Dissertação (Doutorado em química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. 2007.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A. da; SANTOS, L. O. dos; BEPPU, M.M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 254–263, 2011.

YAMAMOTO, F. **Reologia e microestrutura de géis ácidos de gelena.** 2006. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2006.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 576-602, 2006..

ZAVAREZE , E.R; HALAL, S.L.M; TALLES, A.C; PRENTICE-HERNÁNDEZ,C. Filmes biodegradáveis à base de proteínas microfibrilares de pescado. **Braz.J.Food Technol**, Campinas, V.15, p 53-57, maio 2012.

ÇENGEL, Y.A; CIMBALA, J.M. **Mecânica dos Fluidos: Fundamentos e aplicações.** São Paulo: Gisélia Costa, 2006. 788p.

ANEXO

Tabela A1 - Planejamento Experimental de mistura (2 Simplex Lattes)

N ^o Experimento	Sorbitol	Glicerol
1	1	0
2	0	1
3	0,5	0,5
4	1	0
5	0	1
6	0,5	0,5

1 significa que foi aplicado 30% e 0,5 representa 15% do aditivo

Tabela A2- Composição das mistura para formação dos sistemas modelo.

Amido *	Ácido esteárico	Sorbitol	Glicerol
4%	0	0	0
4%	0	0	5 g/100g de amido
4%	0	0	10 g/100g de amido
4%	0	0	15 g/100g de amido
4%	0	0	30 g/100g de amido
4%	0	5 g/100g de amido	0
4%	0	10 g/100g de amido	0
4%	0	15 g/100g de amido	0
4%	0	30 g/100g de amido	0
4%	5 g/100g de amido	0	0
4%	10 g/100g de amido	0	0
4%	15 g/100g de amido	0	0
4%	30 g/100g de amido	0	0

OBS: Para todos os sistemas apresentados na Tabela A2 foram feitos estudos de absorvância e espectrofotometria, além da elaboração das películas biodegradáveis. Observou-se que o ácido esteárico precipitava, formando uma grande separação de fases, o mesmo ocorreu com os filmes, os quais apresentavam pontos visíveis de ácido esteárico precipitado. Por este motivo, optou-se por substituir o ácido esteárico por glutaraldeído, no qual se baseou toda a pesquisa realizada.