

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Caracterização de biofilmes obtidos a partir de amido de ervilha
(*Pisum sativum*) associado à goma xantana e glicerol**

Manoel Divino da Matta Junior

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Ciências e
Tecnologia de Alimentos

**Piracicaba
2009**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MANOEL DIVINO DA MATTA JUNIOR
Cientista de Alimentos

**Caracterização de biofilmes obtidos a partir de amido de ervilha (*Pisum sativum*)
associado à goma xantana e glicerol**

Orientadora:
Profa. Dra. **Silene Bruder Silveira Sarmento**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Ciências e
Tecnologia de Alimentos

Piracicaba
2009

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Matta Junior, Manoel Divino da

Caracterização de biofilmes obtidos a partir do amido de ervilha (*Pisum sativum*)
associado à goma xantana e glicerol / Manoel Divino da Matta Junior. - - Piracicaba, 2009.
113 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2009.
Bibliografia.

1. Amido 2. Biofilmes 3. Ervilha 4. Hidrocolóide I. Título

CDD 664.09
M425c

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Dedico esse trabalho à minha família, em especial aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre me iluminando, me guiando e dando forças nos momentos de dificuldades.

Aos meus pais, pela educação oferecida, por permitirem a realização de mais essa etapa dos meus estudos e por acreditarem no meu trabalho.

À Prof.^a Dra. Silene Bruder Silveira Sarmento pelo exemplo, orientação, amizade, compreensão, paciência e confiança.

À Carlota Boralli Prudente dos Anjos (a Cá) pela ajuda na realização das análises no laboratório, pela amizade e por me proporcionar momentos de alegria, que ficarão guardados para sempre.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão de auxílio à pesquisa (processo FAPESP Nº 2007/59515-9).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.

Às pesquisadoras Claire I. Sarantópoulos e Lea M. Oliveira, do CETEA-ITAL pelo auxílio com as análises das propriedades dos filmes.

A CPKelco pela doação da goma xantana.

Ao Professor Cláudio Rosa Galo, pela disponibilização de equipamentos para a produção dos filmes e também às técnicas Rosalina Ocangne, Cecília Nogueira e Cleomar Carvalho, do Laboratório de Microbiologia (LAN), pelo auxílio na produção das soluções filmogênicas.

Ao amigo Luis Fernando Polesi pelas muitas horas de discussão e risadas sobre a obscura ciência do amido e seus meandros.

A todos os amigos do curso de pós-graduação, pela amizade, apoio e ajuda nos momentos difíceis.

Aos amigos André Luis Pancieira, Ariane Vendemiatti, Daniele do Carmo Balestrin, a Murilo Saraiva Guimarães e Ana Carolina Ribeiro Dias por todos esses anos de amizade e por terem me apoiado e auxiliado inúmeras vezes.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
ABSTRACT.....	11
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 O amido.....	14
2.2 Os filmes.....	16
2.3 A goma xantana e a associação amido-goma.....	20
2.4 O uso de plastificantes.....	23
2.5 Características dos filmes.....	25
2.5.1 Espessura.....	25
2.5.2 Transparência.....	26
2.5.3 Solubilidade.....	26
2.5.4 Cor.....	27
2.5.4.1 Tonalidade.....	27
2.5.4.2 Luminosidade.....	28
2.5.4.3 Saturação.....	28
2.6 Propriedades dos filmes.....	29
2.6.1 Barreira a vapor de água.....	30
2.6.1.1 Teoria da Permeação.....	31
2.6.2 Barreira a oxigênio.....	33
2.6.3 Propriedades mecânicas.....	35
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	40
3.1 Material.....	40
3.2 Métodos.....	40
3.2.1 Extração dos amidos.....	40
3.2.2 Caracterização do amido extraído.....	41
3.2.3 Obtenção dos filmes.....	43
3.2.4 Avaliação dos filmes.....	46
3.2.4.1 Espessura.....	46
3.2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	46
3.2.4.3 Taxa de permeabilidade ao oxigênio.....	47
3.2.4.4 Taxa de permeabilidade ao vapor de água.....	47
3.2.4.5 Propriedades de tração.....	48
3.2.4.6 Resistência à perfuração.....	48
3.2.4.7 Solubilidade em água.....	49
3.2.4.8 Cor.....	50
3.2.4.9 Transparência.....	50
3.2.5 Delineamento experimental.....	51
4 RESULTADOS OBTIDOS.....	53
4.1 Caracterização do amido isolado dos grãos de ervilha.....	53
4.2 Obtenção dos filmes.....	57

4.3	Análise estatística geral.....	58
4.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	60
4.5	Espessura.....	67
4.6	Solubilidade em água.....	71
4.7	Parâmetros de cor.....	74
4.8	Transparência.....	79
4.9	Propriedades de tração.....	83
4.10	Resistência à perfuração.....	92
4.11	Coeficiente e taxa de permeabilidade ao vapor de água.....	94
4.12	Coeficiente e taxa de permeabilidade ao oxigênio.....	97
5	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	99
5.1	Caracterização dos filmes elaborados apenas com amido de ervilha.....	99
5.2	Influência da composição dos filmes nas propriedades dos filmes elaborados com amido de ervilha	99
6	CONCLUSÕES	101
	REFERÊNCIAS.....	102

RESUMO

Caracterização de biofilmes obtidos a partir de amido de ervilha (*Pisum sativum*) associado à goma xantana e glicerol

A busca por embalagens flexíveis rapidamente degradáveis tem sido intensa nos anos mais recentes. Amidos de variadas fontes têm sido avaliados para a produção de filmes, sendo que a maioria destes apresenta boas características mecânicas e de barreira ao oxigênio, entretanto, uma série de limitações é observada com relação às suas características hidrofílicas e permeabilidade ao vapor d'água. O amido de ervilha normalmente apresenta teores mais elevados de amilose, o que pode melhorar a obtenção da rede formadora de filmes. Além disto, as associações amido-goma podem modificar a gelatinização e retrogradação do amido, processos que interferem na formação de filmes. O acréscimo de plastificantes também tem se mostrado de importância para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes. Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito da adição de goma xantana e de glicerol ao amido de ervilha verde de alto teor de amilose (cv. Utrillo) na elaboração de filmes e em suas características. Soluções filmogênicas (SF) com diferentes teores de amido de ervilha (3, 4 e 5%), de goma xantana (0, 0,05 e 0,1%) e de glicerol (proporção glicerol-amido de 1:5 p/p) foram estudadas. As SF foram obtidas por ebulição (5 min.), seguida de autoclavagem por 1h. a 120°C. Os filmes foram preparados segundo a técnica de *casting*. O aumento da concentração de amido na solução filmogênica aumentou a espessura, fator de ruptura, resistência à perfuração e solubilidade dos filmes em água. O aumento da concentração da goma xantana interferiu apenas nas propriedades associadas à cor dos filmes, aumentando os valores da tonalidade e decrescendo o croma a^* e a transparência. O aumento da concentração do glicerol interferiu nas propriedades mecânicas dos filmes, gerando redução dos valores de resistência máxima à tração, tensão na ruptura, resistência à perfuração e fator de ruptura. O plastificante também gerou aumento do alongamento na ruptura, redução da transparência e aumento da espessura e da solubilidade do filme em água.

Palavras-chave: Filmes; Amido; *Pisum sativum*; Goma xantana; Glicerol

ABSTRACT

Characterization of biofilms produced from pea (*Pisum sativum*) starch associated with xanthan gum and glycerol

In the past few years, the attempt to obtain degradable flexible packaging has increased considerably. In this sense, starches obtained from different botanical sources have been evaluated to produce films. Most of these films present good mechanical characteristics and provide a good barrier to oxygen. Nevertheless, some limitations have been observed in relation to their hydrophilic properties and permeability to water vapor. Studies using starch from green peas with high levels of amylose to produce films were not found in the literature. The higher levels of amylose can improve the achievement of the matrix that forms films. In addition, starch-gum associations can modify starch gelatinization and retrogradation, processes which interfere with film formation. The addition of plasticizers has also been considered important to improve the mechanical properties of films. The aim of this study was to evaluate the effect of the addition of xanthan gum and glycerol to the starch of green peas with high content of amylose (cv. Utrillo) in the preparation of films and in their features. Filmogenic solution (FS) with different levels of pea starch (3, 4 and 5%), xanthan gum (0, 0.05 and 0.1%) and glycerol (glycerol-starch ratio of 1:5 p/p) were tested. The FS was obtained by boiling (5 min.), followed by autoclaving for 1h. at 120°C. The films were prepared by casting. The increased concentration of starch in the solution increased the thickness, factor of rupture, puncture force and solubility of films in water. Increasing amounts of xanthan affected only the properties associated with the color of the films, increasing the values of hue angle and decreasing the chroma a^* and transparency. The increased concentration of glycerol interfered in the mechanical properties of the films, causing reduction of the maximum values of tensile strength, strain at break, puncture force and factor of rupture. The plasticizer also caused an increase of elongation at break, reduced transparency and increased thickness of the film and the solubility in water.

Keywords: Films; Starch; *Pisum sativum*; Xanthan gum; Glycerol

INTRODUÇÃO

Muitos métodos físicos e químicos de conservação de alimentos como alta pressão, irradiação, agentes ativos vêm sendo desenvolvidos para estabilizar alimentos, preservando sua qualidade. O desempenho da embalagem é importante como última etapa do processo de preservação. A embalagem tem papel preponderante para a durabilidade do alimento (DEBEAUFORT; GALLO; VOILLEY, 1998).

Nos últimos anos foi observado constante progresso em embalagens sintéticas, tais como resinas, celulose e filmes plásticos, contudo, estes materiais acarretam problemas ambientais. Como consequência, nas últimas décadas, houve uma crescente necessidade de se encontrar alternativas para tais produtos. Nesta busca, muitos estudos com biopolímeros, como os polissacarídeos e as proteínas, têm sido desenvolvidos. Dentre as matérias-primas mais promissoras para este fim OLIVATO et al. (2006) citam os amidos, que podem ser obtidos de diversas fontes botânicas, são biodegradáveis, têm custo baixo e estão disponíveis em todo o mundo.

As leguminosas apresentam amidos com elevados teores de amilose (30-65 %), cristalinidade do tipo B e fortes interações entre as cadeias de amilose (HOOVER; ZHOU, 2003). Dentre as leguminosas, destaca-se a ervilha, com grande potencial para produção de filmes, visto que apresenta amido com elevados teores de amilose, variável entre 33 e 88 % (RATNAYAKE; HOOVER; WARKENTIN, 2002).

O amido de ervilhas amarelas, com teores de amilose em torno de 40 %, tem sido bastante pesquisado na literatura (MEHYAR; HAN, 2004; ZHANG; HAN, 2006a, ZHANG; HAN, 2006b; HAN et al., 2006) visando a elaboração de filmes. De acordo com MEHYAR e HAN (2004) os filmes gerados deste material são de baixo custo (a matéria-prima é subproduto da extração da proteína da ervilha), fácil preparação, não alergênicos e apresentam propriedades mecânicas e de barreira superiores às das outras fontes de amido, o que potencializa sua aplicação na conservação de alimentos. Na literatura, entretanto, não foram encontrados estudos com filmes de amido de ervilhas verdes.

A ervilha verde da cultivar Utrillo é bastante cultivada no Brasil. Esta cultivar apresenta amido com elevado teor de amilose (57 %) (MATTA JUNIOR; SARMENTO; ANJOS, 2006), ou seja, um potencial elevado para elaboração de filmes.

Os hidrocolóides (gomas) têm sido utilizados em produtos à base de amido visando à associação de propriedades. A incorporação de gomas em suspensões de amido melhora a estabilidade, modifica as propriedades reológicas, facilita o processamento, reduz os custos, controla a umidade e apresenta uma variedade de propriedades de gelatinização (CHAIWANG; SUPHANTHARIKA, 2005). Pesquisas nesta área concluíram que a adição de hidrocolóides como a guar e a xantana (ROJAS; ROELL; BARBER, 1999, MUNHOZ; WEBER; CHANG, 2004; CHAISAWANG; SUPHANTHARIKA, 2005; CHAISAWANG; SUPHANTHARIKA, 2006; WANG; ZHENGYU; YUAN, 2007) modifica o comportamento da gelatinização e retrogradação do amido, propriedades estritamente ligadas à obtenção de filmes.

Considerando-se que existe uma grande variedade de hidrocolóides no mercado e que estes podem acarretar alterações distintas nas propriedades do amido, pode-se dizer que há poucos estudos na literatura que se utilizam da interação amido/hidrocolóides para obtenção de filmes. Além disto, a associação amido/hidrocolóide para obtenção de filmes foi estudada utilizando-se apenas amidos de baixo teor de amilose (SANTOS et al. 2005 a; SANTOS et al. 2005 b; CHEN, J. et al. 2008; LI et al. 2008; THE; DEBEAUFORT; VOILLEY; LUU, 2009).

Os plastificantes são substâncias freqüentemente adicionadas aos filmes visando provocar mudanças nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Por interferir na associação das cadeias dos polímeros formadores de filmes os plastificantes conferem, principalmente, maior flexibilidade e facilidade no manusear os filmes. O plastificante mais freqüentemente utilizado é o glicerol.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito da adição de goma xantana e de glicerol ao amido de ervilha verde de alto teor de amilose na elaboração de filmes comestíveis e em suas características.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O amido

O amido é o principal carboidrato de reserva em todas as plantas superiores. Em seu estado nativo, o amido é insolúvel em água fria, apresentando grânulos parcialmente cristalinos e cuja morfologia, composição química e estrutura molecular são características de cada espécie em particular (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

O amido é constituído por dois tipos de polímeros de glicose, amilose, essencialmente sem ramificações, com ligações α (1 \rightarrow 4) em cadeia e a amilopectina, que apresenta moléculas unidas por ligações α (1 \rightarrow 4) em cadeia contínua, e ligações α (1 \rightarrow 6) (Figura 1), formando ramificações (KORTSTEE et al., 1998).

O amido deve muito de sua funcionalidade às duas macromoléculas que o compõem, assim como à organização física das mesmas dentro da estrutura granular (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

A maioria dos amidos contém 20-30 % de amilose e 70-80 % de amilopectina, razão que varia com a fonte botânica. O arranjo estrutural destas macromoléculas permite a formação de áreas cristalinas e amorfas nos grânulos. As áreas cristalinas mantêm a estrutura dos grânulos, controlam o seu comportamento na água e os tornam relativamente resistentes ao ataque enzimático e químico (CIACCO; CRUZ, 1982 e BILIADERIS, 1991).

A amilose é capaz de interagir com o iodo que produz um complexo de inclusão helicoidal, tendo aproximadamente seis moléculas de glicose por giro, na qual a molécula de iodo está na cavidade central da hélice do polissacarídeo. Este complexo apresenta cor azul comum à absorção máxima dos comprimentos de onda de 620 nm a 680 nm. Baseado na quantidade de amilose, os amidos podem ser classificados em diferentes grupos: amidos cerosos, que contêm pequenas quantidades de amilose (aproximadamente 1 %), amidos normais, que contêm entre 17 % e 24 % de amilose e amidos de alta amilose com 70 % ou mais deste polímero (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

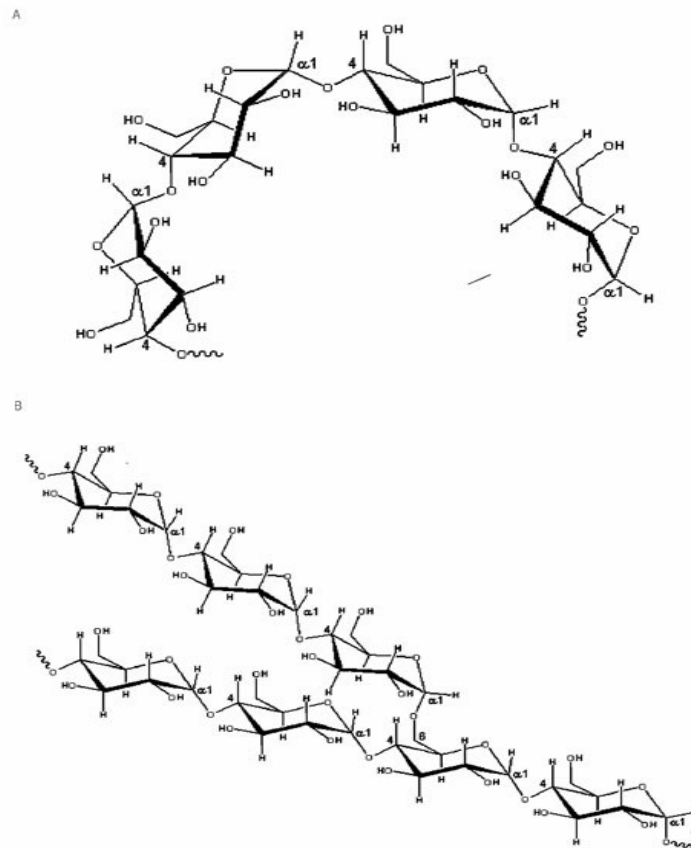


Figura 1 - Cadeias de A) amilose e B) amilopectina que formam o amido

Fonte: Bello-Pérez; Montealvo; Acevedo (2006)

As propriedades físico-químicas do amido e, portanto, suas aplicações dependem de fatores como a razão amilose/amilopectina, o tamanho dos grânulos e o grau de ramificação da amilose e da amilopectina (KORTSTEE et al., 1998).

Quando uma dispersão de amido é aquecida, os grânulos absorvem água, incham e produzem pastas viscosas que, ao se resfriarem, formam géis. Essas propriedades dependem da origem do amido e determinam seu aproveitamento em um processamento específico (CIACCO; CRUZ, 1982).

Quando uma pasta de amido fica em repouso, sem agitação antes ou depois do resfriamento, a tendência é que se estabeleçam ligações intermoleculares, formando um gel. As regiões de tais ligações nos géis aumentam em número durante o período

de repouso tornando a rede mais firme e compacta, em diferentes graus, segundo o número, tamanho e distribuição das regiões micelares (HODGE; OSMAN, 1985).

As propriedades dos amidos são únicas para cada fonte botânica. Muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de clarear a relação entre as características estruturais do amido e suas propriedades físico-químicas (KORTSTEE et al., 1998).

Os filmes

Em virtude do impacto ambiental das embalagens plásticas nos últimos anos, o interesse em substituir os polímeros sintéticos não biodegradáveis por materiais biodegradáveis tem crescido. Inúmeras pesquisas têm sido feitas tanto para descobrir novas fontes formadoras de plásticos, assim como melhorar as características das fontes já pesquisadas.

Plásticos biodegradáveis e compostáveis, especialmente os provenientes de fontes naturais renováveis, têm sido um foco de interesse para o desenvolvimento de novas tecnologias que visam, entre outros aspectos, a preservação ambiental e a busca de potenciais alternativas de substituição de plásticos convencionais oriundos de fontes petrolíferas. Neste contexto, o amido, após a sua conversão em um material termoplástico, tem sido considerado um polímero com alto potencial para estes fins, principalmente no setor de embalagens. Seu perfil atrativo envolve características tais como: baixo custo, alta disponibilidade, renovabilidade e biodegradabilidade (TEXEIRA, 2007).

A elaboração de biofilme envolve basicamente três componentes um agente formador de filme, um solvente e um plastificante.

Os filmes devem apresentar algumas características para atuarem como embalagens de alimentos: boas qualidades sensoriais; boas propriedades de barreira; propriedades mecânicas eficientes; estabilidade microbiológica, físico-química e bioquímica; serem livres de componentes tóxicos ou prejudiciais à saúde; terem tecnologia simples; serem de baixo custo e não poluir (DEBEAUFORT; QUEZADAGALLO; VOILLEY, 1998).

Os requisitos das propriedades de barreira para filmes flexíveis a serem aplicados em alimentos são variáveis (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; CANAVESI, 2001). Por exemplo, alta permeabilidade ao oxigênio é desejada para filmes utilizados no acondicionamento de carnes vermelhas frescas, uma vez que o oxigênio permite a formação de oximioglobina, pigmento responsável pela cor característica do produto e indesejável para alimentos ricos em lipídeos, pois o oxigênio leva à formação de radicais livres e ao desenvolvimento de ranço. Alta permeabilidade ao vapor de água causa dificuldades para alimentos de baixa umidade, pois o ganho de umidade favorece a formação de grumos e o crescimento microbiano, além de diminuir a crocância de alimentos em que esta característica é desejável. Para alimentos úmidos, embalagens com alta permeabilidade a vapor de água são prejudiciais no que tange a perda de peso como, por exemplo, o murchamento de hortaliças e vegetais minimamente processados (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; CANAVESI, 2001).

As substâncias formadoras de filmes são capazes de formar uma estrutura contínua pelo estabelecimento de interações entre as moléculas sob ação de tratamento químico ou físico (DEBEAUFORT; QUEZADA-GALLO; VOILLEY, 1998). Macromoléculas amplamente indicadas estudadas para este fim são os polissacarídeos e as proteínas, polímeros capazes de formar matrizes contínuas através de diversas técnicas de produção (MALI; GROSSMANN, 2003).

Os filmes elaborados com amido, entretanto, apresentam algumas restrições. As interações desses filmes com a água representam uma séria limitação tecnológica à sua comercialização, uma vez que as propriedades dos filmes são afetadas pela variação da umidade relativa do ar durante a sua estocagem ou o seu uso (THIRÉ; SIMÃO; ARAÚJO; ANCHETE, 2004).

A formação de filmes a partir do amido está associada às suas propriedades de gelatinização e retrogradação. Tako e Hizukuri (2002), estudando amido, amilose e amilopectina de batata propuseram um possível modelo para estas propriedades. Os autores relataram que a gelatinização desse amido pode ocorrer entre as moléculas de amilose e as cadeias laterais curtas (A ou B₁) das moléculas de amilopectina, através de pontes de hidrogênio em soluções aquosas, como descrito no esquema da Figura 2. As ligações de hidrogênio intermoleculares podem ocorrer entre o O₆ do resíduo de D-

glicose da amilose e o OH₂ de um resíduo de D-glicose das moléculas de amilopectina. Após isto, outras ligações de hidrogênio intermoleculares podem se formar entre o OH₂ de uma D-glicose da primeira molécula e o O₆ de uma D-glicose de uma cadeia lateral curta (A ou B₁) de uma molécula posterior, como ilustrado no esquema da Figura 3.

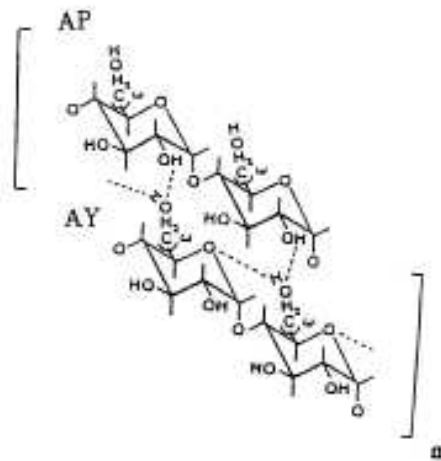


Figura 2 - Possível ligação de hidrogênio inter-molecular do amido de batata em solução aquosa
As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio. AY amilose, AP, cadeias laterais curtas (A e B₁) das moléculas de amilopectinas

Fonte: Tako; Hizukuri (2002)

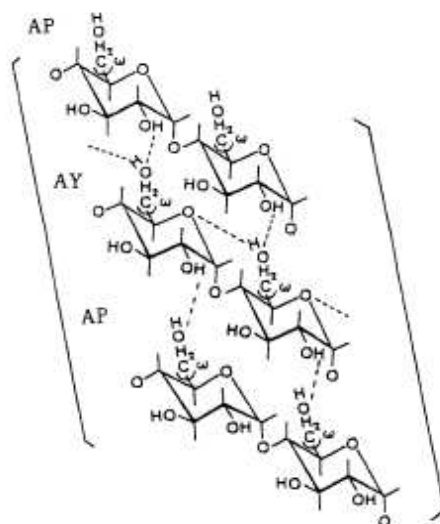


Figura 3 - Possível mecanismo de retrogradação do amido de batata

As linhas pontilhadas representam as pontes de hidrogênio AY amilose, AP, cadeias laterais curtas (A e B₁) das moléculas de amilopectinas

Fonte: Tako; Hizukuri (2002)

Ligações de hidrogênio muito mais intensas ocorrem durante o armazenamento a 4 °C por 24 horas (TAKO; HIZUKI, 2002). Como duas ou mais cadeias laterais curtas da molécula de amilopectina podem estar ligadas à molécula de amilose, após a saturação das ligações de hidrogênio entre as moléculas de amilose e de amilopectina (Figura 3), pode ocorrer uma associação entre diferentes moléculas de amilopectina mediante ligações de hidrogênio (Figura 4).

No caso do amido de batatas, soluções acima de 2 % apresentam saturação de ligações entre amilose e amilopectina (TAKO; HIZUKURI, 2002).

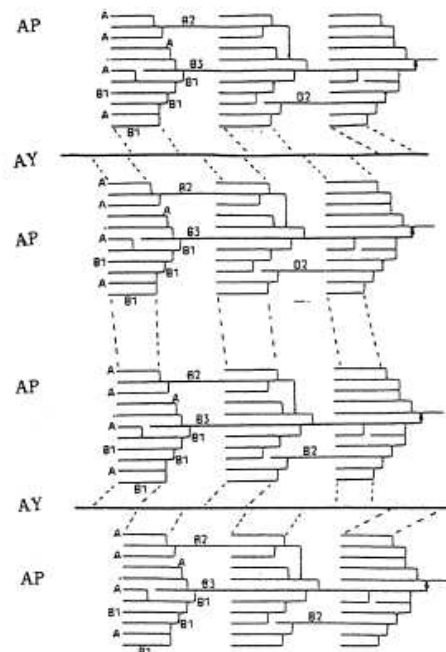


Figura 4 - Possíveis sítios de associação (linhas pontilhadas) entre as moléculas de amilose (AY) e amilopectina (AP) do amido de batata. Duas ou mais cadeias curtas (A e B₁) da molécula de amilopectina podem ter parte na interação com a molécula de amilose. Após armazenamento sob baixa temperatura e longo período de tempo, e após a saturação das pontes de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina (Figura 3), ocorrem associações dentro das moléculas de amilopectina

Fonte: Tako; Hizukuri (2002)

O estudo da microestrutura de filmes obtidos de amido de ervilha mostrou que o tratamento térmico normalmente utilizado nas suspensões filmogênicas não é capaz de

solubilizar o polissacarídeo completamente e liberar as moléculas de amilose e amilopectina. Para a completa solubilização do amido de ervilha é necessária a utilização de temperaturas maiores que 100°C. Isto tem implicação nas propriedades dos filmes uma vez que, a obtenção dos mesmos está ligada à associação entre as moléculas lixiviadas (ZHANG; HAN, 2006b).

O mecanismo de formação de filmes depende da concentração de sólidos e do teor de amilose. Geralmente a formação de filmes ocorre pela agregação e empacotamento dos grânulos de amido intumescidos de uma dispersão com concentração relativamente elevada de sólidos. A transição de espiral para hélice e a agregação das duplas hélices também atuam na formação de filmes a partir de soluções diluídas de amido. Além disto, o teor de amilose mostra efeitos significativos no momento e na extensão em que as duplas hélices se formam e se agregam. A solução de amilose resulta em maior formação de helicóides e agregação. Em resumo, a formação de filmes a partir de soluções diluídas de amido segue a ordem de formação de helicóides, agregação ou gelificação e reorganização dos agregados, sendo o início primariamente dirigido pelo resfriamento e o segundo pela desidratação (LIU; HAN, 2005).

A goma xantana e a associação amido-goma

Tradicionalmente, os polissacarídeos usados no preparo e processamento de alimentos tem sido obtido a partir de plantas terrestres e aquáticas como carragena, goma guar e carboximetil celulose. Outra fonte possível de polissacarídeos para uso em alimentos é dada pela capacidade biossintética de alguns microrganismos não patogênicos com os quais se obtêm os biopolímeros bacterianos xantana, gelana e dextrana (DIAZ; VENDRUSCOLO; VENDRUSCOLO, 2004).

A goma xantana é um heteropolissacarídeo produzido por fermentação aeróbica submersa usando a bactéria *Xanthomonas campestris* em um meio estéril contendo carboidrato. A estrutura primária da molécula é composta por uma cadeia principal de β -D-glicoses unidas por ligações 1-4 com cadeias laterais contendo duas manoses e um ácido glucurônico (Figura 5).

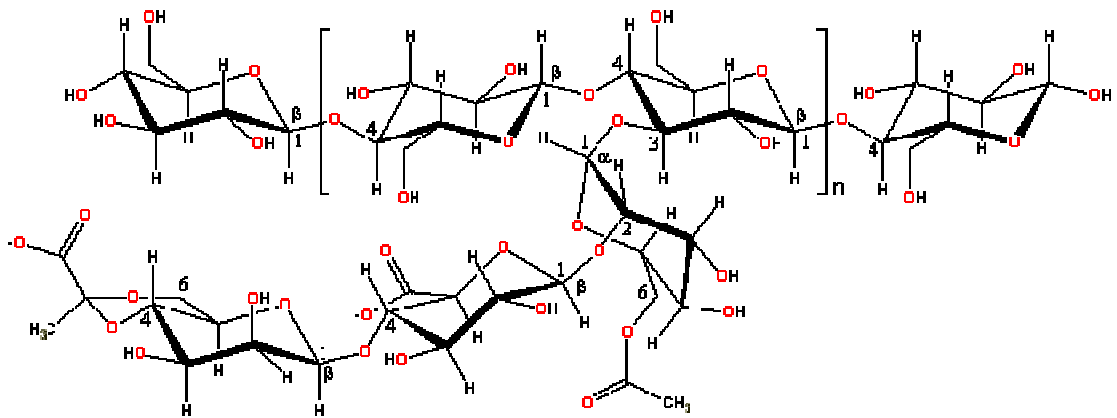


Figura 5 - Estrutura molecular da goma xantana

Fonte: Chaplin (2009)

A xantana apresenta elevada viscosidade e pseudoplasticidade. Também é estável em uma larga faixa de pH, pouco afetada em temperaturas entre 10 e 90 °C (mesmo na presença de sais), muito resistente à degradação enzimática e compatível com altas concentrações de sais (URLACHER; NOBLE, 1992).

As interações entre hidrocolóides e amidos têm sido avaliadas em diversos trabalhos científicos para avaliar as interferências na retrogradação e propriedades de pastas (LIU; ESKIN, 1998; ROJAS; ROSELL; BARBER, 1999; CHANG et al., 2004; CHAIZWANG; SUPHANTHARIKA, 2006).

Dois tipos de associações podem ser propostas para determinar o comportamento de pasta de amido associada ao hidrocolóide: associação com amido intumescido ou com as cadeias de amilose lixiviadas na pasta, e a competição com o amido pela água. Estas associações são altamente dependentes da estrutura da goma (LEE *et al.*, 2002).

A adição de diversos hidrocolóides (goma guar, pectina, alginato de sódio, carragena, xantana e hidroxipropilmetilcelulose) à farinha de trigo promove um grande efeito nas propriedades de pasta da mistura resultante e a extensão desta variação é altamente dependente da estrutura química do hidrocolóide adicionado (ROJAS; ROSELL; BARBER, 1998). A goma xantana promoveu decréscimo na temperatura de pasta, aumento da viscosidade máxima e decréscimo na tendência a retrogradação.

Nas interações contendo hidrocolóides e amidos podem ocorrer um efeito sinérgico entre esses ingredientes. Os fatores que interferem nesta interação e como ocorre ainda não estão totalmente esclarecidos, mas há evidências de que os hidrocolóides promovem maior estabilidade de géis de amidos (SUDHAKAR; SINGHAL; KULKAMI, 1995).

A presença de goma xantana em sistemas géis de farinha de trigo e de amido de milho não previne nem mesmo retarda a retrogradação da amilopectina, mas tem um efeito notável em inibir a formação de estrutura esponjosa característica da retrogradação da amilose (FERRERO et al., 1994).

Uma proposta para explicar o comportamento das características de gel de amido com adição de goma xantana (aniônica) foi apresentada por Chaisawang e Supphantharika (2006). Os autores supõem que a goma xantana, por envolver os grânulos de amido (Figura 6), dificulta o inchamento dos mesmos e a conseqüente gelatinização. Quando trabalharam com o sistema amido de mandioca aniônico e xantana aniônica, observaram comportamento oposto, com gelatinização retardada com relação ao controle, em função da repulsão devido às cargas idênticas.

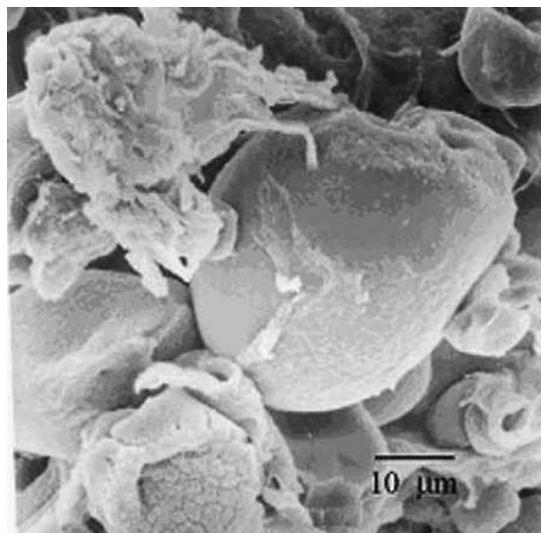


Figura 6 - Interação entre amido de mandioca e goma xantana aniônica

Fonte: Chaisawang; Supphantharika (2006)

Amidos com elevados teores de amilose são mais difíceis de serem dispersos em água para formar solução filmogênicas e retrogradam em velocidade muito alta para formar gel (JOKAY; NELSON, 1967). Os plastificantes, assim como a goma xantana, poderiam auxiliar nesta questão, embora por mecanismos diferentes.

O uso de plastificantes

Os plastificantes são definidos como substâncias com alto ponto de fusão e baixa volatilidade que, quando adicionados a outro material, provocam mudanças nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas (MCHUGH; KHOCHTA, 1994).

Os plastificantes alteram a flexibilidade dos filmes devido à habilidade em reduzir as pontes de hidrogênio entre as cadeias dos polímeros e interferir no espaço molecular (MALI; GROSSMANN, 2003).

Além da água, outras substâncias moleculares pequenas, como os polióis, podem ser usadas (STADING et al., 2000). A escolha do agente plastificante está relacionada com sua compatibilidade bioquímica (configuração, tamanho e grupos hidroxilas) com o polímero a ser utilizado e com as características que confere ao filme.

O plastificante deve ser uniformemente distribuído entre as moléculas de amido e posicionado entre elas. Ele deve assegurar certo grau de interação com o amido através de pontes de hidrogênio, de modo a evitar a separação de fases e a recristalização tanto do plastificante quanto do amido. Esse agente deve criar um espaço livre entre os amidos devido ao seu tamanho e deve armazenar água para auxiliar em seu trabalho (ZHANG e HAN, 2006b).

Durante a gelatinização dos grânulos de amido, as moléculas de amilose e amilopectina são liberadas na solução. As moléculas de amilose e amilopectinas liberadas interagem principalmente mediante pontes de hidrogênio (ZHANG; HAN, 2006a). De acordo com Liu e Han (2005), sem plastificantes, a amilose e a amilopectina formariam um filme com uma estrutura bifásica, que teria uma fase rica em amilose e uma outra fase rica em amilopectina. A rede de clusters seria embutida em um segundo plano de fase amorfa. Segundo Zhang e Han (2006a) que estudaram as interações entre as moléculas de amilose e as da amilopectina contribuíram para a formação do

filme, mas foram tão fortes, que os filmes de amido ficaram quebradiços e rígidos. A existência dos plastificantes no filmes de amido ajuda a interromper a formação de dupla hélice da amilose com fragmentos da amilopectina, reduzindo assim a interação entre a amilose e as moléculas da amilopectina, formando um filme flexível.

Filmes de amido de ervilha usando concentrações crescentes de monossacarídeos (glicose, frutose e manose) como plastificantes, mostraram resultados significativos com mais resistência à tração, menor permeabilidade ao vapor de água e módulo de elasticidade similar aos dos filmes que utilizaram polióis (glicerol e sorbitol), sugerindo que os monossacarídeos podem ser melhor plastificantes em termos de propriedades físicas. Os polióis, especialmente o glicerol, podem fazer a transição vítrea (TG) e a variação de entalpia dos filmes serem menores do que nos filmes com monossacarídeos. Assim, os polióis, especialmente o glicerol, podem ser considerados como plastificantes mais efetivos em termos de propriedades termomecânicas (ZHANG; HAN, 2006a).

O glicerol (1,2,3-propanotriol) é um álcool simples. De acordo com Laohakunjit e Noomhorm (2004) o glicerol é um dos plastificantes mais utilizados em filmes comestíveis.

O uso do sorbitol e glicerol como plastificantes em filmes de amido de arroz (30% amilose) promoveu homogeneidade, claridade, aspecto liso e menos impurezas insolúveis quando comparados com os filmes sem plastificantes. A maciez e a alongação dos filmes melhoraram com o aumento das concentrações de glicerol e sorbitol. A permeabilidade ao vapor de água (PVA) e da permeabilidade ao oxigênio (PO) dos filmes plastificados aumentaram com as concentrações de glicerol e sorbitol. O filme com glicerol apresentou permeabilidade ao vapor de água maior que aquele com sorbitol (LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004).

Zhang e Han (2006b), trabalhando com filmes de amido de ervilha amarela a 3% relataram que aqueles obtidos com os plastificantes glicose, frutose e manose apresentaram-se uniformes, transparentes, com superfície lisa de contato com as placas. Segundo os autores, o estudo demonstrou que os monossacarídeos são tão eficientes quanto os polióis normalmente utilizados, entretanto, nos que foram utilizados maltitol surgiram cor amarelada e maior densidade que nos outros filmes. Neste mesmo

trabalho os filmes de amido de ervilha com plastificante apresentaram espessuras diferentes dos não acrescidos de plastificante, o que os autores atribuíram ao peso molecular ou massa incorporada como plastificante.

Características dos filmes

Espessura

Espessura é definida como a distância entre as duas superfícies principais do material, é um parâmetro importante para filmes plásticos mono ou multicamadas. Conhecendo-se a espessura é possível obter informações sobre a resistência mecânica e as propriedades de barreira a gases e ao vapor de água do material, bem como fazer estimativas sobre a vida útil de alimentos acondicionados nestes materiais. Por meio da determinação da espessura é possível avaliar a homogeneidade de um filme quanto a este parâmetro. Variações na espessura de um material acarretam problemas no seu desempenho mecânico e flutuações nas propriedades de barreiras (CETEA, 1996).

Nos processos de produção do tipo casting o controle da espessura dos filmes se torna mais difícil quando se trabalha com solução filmogênica viscosa, pois dificulta seu espalhamento (SOBRAL, 1999).

Han et al. (2006) relataram dificuldades em manter a espessura padrão com o acréscimo de cera nas soluções filmogênicas. Este acréscimo, além de não apresentar diferença estatística entre diferentes concentrações, fez com que o coeficiente de variação fosse de 58,1% para o menor acréscimo e de 66,9 % para o maior acréscimo. Relataram ainda que os filmes com menor concentração de cera apresentaram-se mais homogêneos.

A configuração geométrica dos plastificantes pode afetar as forças das interações entre as moléculas do amido resultando em espessuras diferentes (ZHANG; HAN, 2006b).

Transparência

A transmissão de luz é necessária em embalagens cujo objetivo é mostrar o conteúdo, mas deve ser controlada quando os alimentos são suscetíveis à deterioração pela luz (p.ex., oxidação lipídica, destruição da riboflavina e pigmentos naturais). A fração de luz transmitida por um material de embalagem pode ser determinada usando a lei de Beer-Lambert (Eq. 1) (FELLOWS, 2006):

$$I_t = I_i e^{-\alpha x} \quad (1)$$

Sendo: I_t a intensidade de luz transmitida; I_i a intensidade de luz incidente; α a absorvância característica do material e x a espessura do material de embalagem (m).

A quantidade de luz absorvida ou transmitida varia com o material da embalagem e com o comprimento de onda da luz incidente. Alguns materiais (p.ex., polietileno de baixa densidade) transmitem tanto a luz visível quanto a ultravioleta em intensidade semelhante, enquanto outros (p. ex., cloreto de polivinilideno) transmitem a luz visível, mas absorvem a luz ultravioleta (FELLOWS, 2006).

Solubilidade

A solubilidade em água é uma importante propriedade dos filmes de amido. Seu potencial de aplicação pode requerer insolubilidade para proteger a integridade do produto e resistência à água. Entretanto, em outros casos, a solubilidade pode ser requerida no caso de encapsulação de alimento ou de aditivo (BERTUZZI; VIDAURRE; GOTTIFREDI, 2007).

Vicentini (2003) avaliou filmes de amido de mandioca e glúten encontrando valores baixos de solubilidade, comportamento atribuído ao fato de os filmes não conterem plastificantes e assim, constarem de uma matriz mais coesa e de maiores espessuras.

De acordo com Muller; Yamashita; Laurindo (2008) a solubilidade é influenciada pelo tipo e pela concentração do plastificante. Os autores constataram que o glicerol e os grupamentos (-OH) do sorbitol aumentaram os valores de solubilidade.

Para o armazenamento é requerida uma baixa solubilidade do filme, porém para alimentos que sofrerão cocção com os filmes uma solubilidade alta é uma boa propriedade (LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004).

Cor

A cor é parâmetro de fundamental importância de um produto, porém são poucos os trabalhos que realizam essa determinação para filmes e, quando o fazem utilizam diferença de cor (ΔE) ou simplesmente os valores obtidos no sistema $L^* a^* b^*$, em que L^* varia de preto a branco (0 a 100), a^* varia do verde ao vermelho (-60 a +60) e b^* varia de azul a amarelo (-60 a +60).

A cor dos filmes pode ser influenciada pela fonte de amido. De acordo com Silva et al. (2007) os filmes de amido de mandioca apresentam maior diferença de cor que filmes de amido de batata e milho. Essa diferença foi explicada pelo fato que durante o processo de gelatinização do amido ocorrem mudanças na coloração devido à perda de estrutura e cristalinidade dos grânulos de amido, tornando o gel uma estrutura com certa opacidade.

Tonalidade

Tonalidade (Hue) é o termo usado no mundo da cor para as classificações de vermelho, amarelo, azul, etc. Por definição o ângulo Hue se inicia no eixo do croma a^* e é expresso em graus, onde 0° seria $+a^*$ (vermelho), 90° seria $+b^*$ (amarelo), 180° seria $-a^*$ (verde) e 270° seria $-b^*$ (azul). Além disso, embora o amarelo e o vermelho sejam duas tonalidades totalmente diferentes, a mistura do amarelo com vermelho resulta na cor laranja (que é referido como amarelo-vermelho), a mistura de amarelo e verde resulta em amarelo-verde, o azul misturado com verde resulta em azul-verde, e assim

por diante (MINOLTA, 1998). A mistura destas cores pode ser visualizada pela Figura 7A.

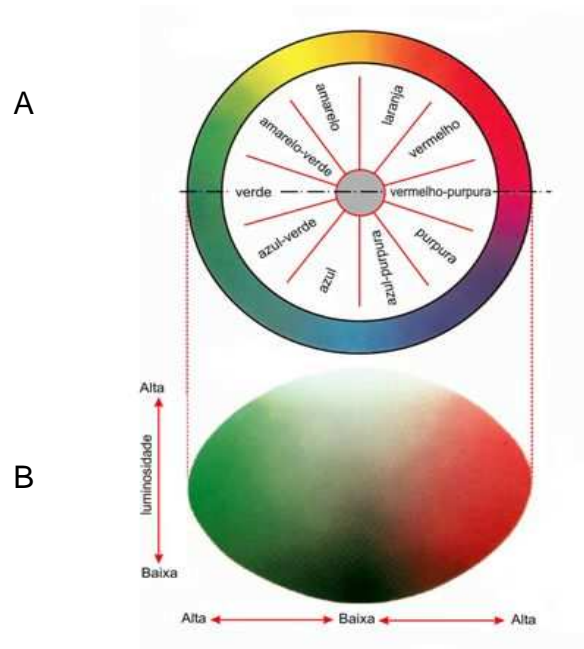


Figura 7. Alterações da luminosidade e da saturação para vermelho e verde
Fonte: Minolta (1998)

Luminosidade

As cores podem ser separadas em cores brilhantes e escuras quanto à sua luminosidade (L^*). Esta luminosidade pode ser medida independente da tonalidade. A Figura 7 B é uma seção transversal da Figura 7 A, um corte ao longo de uma linha reta entre a^* (verde) e do b^* (vermelho-púrpura). Conforme a Figura 7 B mostra, a luminosidade aumenta no sentido da parte superior e diminui para a parte inferior (MINOLTA, 1998).

Saturação

Este atributo é completamente separado da tonalidade e da luminosidade. Na Figura 7 B, podemos ver que a saturação muda do vermelho-rosa ou para verde

conforme se distancia horizontalmente do centro. As cores são mais opacas no centro e são mais vivas conforme se distanciam do centro. O valor de saturação é 0 (zero) no centro e aumenta conforme se distancia dele. Os adjetivos gerais usados para descrever a luminosidade e a saturação das cores estão demonstrados na Figura 8 (MINOLTA, 1998).

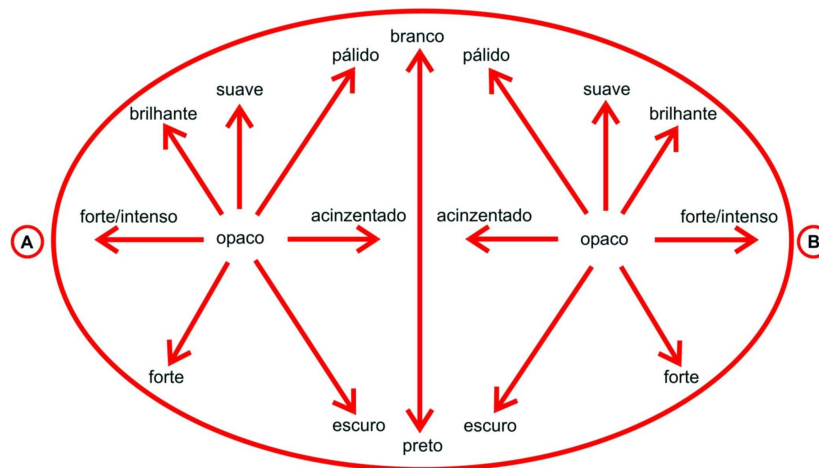


Figura 8. Adjetivos relacionados a cores para luminosidade e saturação

Fonte: Minolta (1998)

Propriedades dos filmes

A embalagem tem inúmeras funções, dentre elas a de proteger o produto. Geralmente, essa proteção está associada a dois aspectos. Primeiramente o produto precisa ser protegido contra danos físicos e mecânicos durante a movimentação, transporte e distribuição. Em segundo lugar, os produtos especialmente alimentos e bebidas, precisam ser protegidos contra ação de fatores ambientais como gases, luz, vapor d'água e odores. Assim, a embalagem deve constituir-se em uma barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A capacidade de uma embalagem de resistir à absorção ou a evaporação de gases vapores, resistir à permeação de lipídeos e a passagem de luz é definida como

barreira. As propriedades de barreira de uma embalagem não devem ser confundidas com sua resistência química, que esta associada à sua capacidade de não ser afetada (solubilizada, alterada, amolecida) quando em contato com algum agente (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A solubilização e o transporte de substâncias de baixo peso molecular em materiais plásticos constituem um conceito de muita importância na aplicação de embalagens plásticas para alimentos e outros produtos sensíveis a agentes ambientais. Em muitas embalagens o efeito de agentes ambientais, como a umidade, não tem sido adequadamente considerado nas propriedades dos filmes ou nas limitações de desempenho de barreira ou mecânico imposto pelas características de solubilização e transporte de substâncias nos plásticos (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Barreira a vapor de água

Vários produtos alimentícios são suscetíveis à deterioração devido ao ganho de umidade, como os alimentos desidratados e as misturas de pós que empedram ou se aglomeram com o aumento da umidade, ou como os biscoitos, nozes e snacks que perdem a crocância quando absorvem a umidade do ambiente. O aumento do teor de umidade de alguns alimentos pode acarretar outros efeitos indesejáveis como o crescimento de microorganismos, alteração de cor e sabor, perdas nutricionais, etc. Em outros alimentos como carne fresca, queijos, produtos congelados, a perda de umidade deve ser evitada, pois provoca perda de peso ressecamento, alterações de cor e de textura (CENTRO DE TECNOLOGIA DE EMBALAGENS -CETEA, 1996).

Para esses alimentos a embalagem deve funcionar como barreira à passagem do vapor de água de modo a lhes assegurar a estabilidade. Essa característica de barreira da embalagem pode ser avaliada pela taxa de permeabilidade ao vapor de água, definida como a quantidade de água que passa através de uma unidade de área, por unidade de tempo, no estado estacionário, sob as condições do ensaio. A permeabilidade do material ao vapor de água refere-se ao produto da taxa de permeabilidade pela espessura do material de embalagem, dividido pelo gradiente de pressão de vapor entre as superfícies do material (CETEA, 1996).

Permeabilidade pode ser definida como o produto da difusão e solubilidade apenas quando as leis de Fick e Henry são totalmente aplicadas (BERTUZZI; VIDAURRE; GOTTIFREDI, 2007).

Permeabilidades de filmes dependem de vários fatores, tais como: a integridade do filme, a relação entre as zonas cristalina e as amorfas, da quantidade de material hidrofílico-hidrofóbico e a mobilidade da cadeia polimérica. A interação entre o polímero formador do filme, do plastificante ou outros aditivos são fatores igualmente importantes na permeabilidade do filme (GARCÍA; MARTINO; ZARITZKY, 2000).

Teoria da Permeação

Fick propôs sua lei de difusão de massa, por analogia à lei de Fourier para condução de calor e à lei de Ohm para a condução elétrica. Wroblewski mostrou que a solubilidade dos gases em polímeros obedecia à lei de Henry e a combinou com a lei de Fick, chegando na expressão atual que relaciona a taxa de permeabilidade com a área e a espessura do filme plástico. Pode-se considerar que o processo de permeação de gases e vapores através dos espaços intermoleculares acontece em três etapas: sorção e solubilização do permeante na superfície do material; difusão do permeante através do material devido à ação de um gradiente de concentração e desorção e evaporação do permeante na outra face do material (Figura 9) (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Quando uma face do material é exposta a um gás ou vapor a certa pressão parcial, a primeira e a última etapas do processo de permeação (solubilização e evaporação) são mais rápidas que a difusão. Então a velocidade da difusão controla a permeação ou o fluxo do penetrante através do material. A difusão envolve o transporte do permeante através das regiões não cristalinas dos polímeros, que ocorre devido à movimentação de segmentos dos polímeros, criando espaços vazios (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

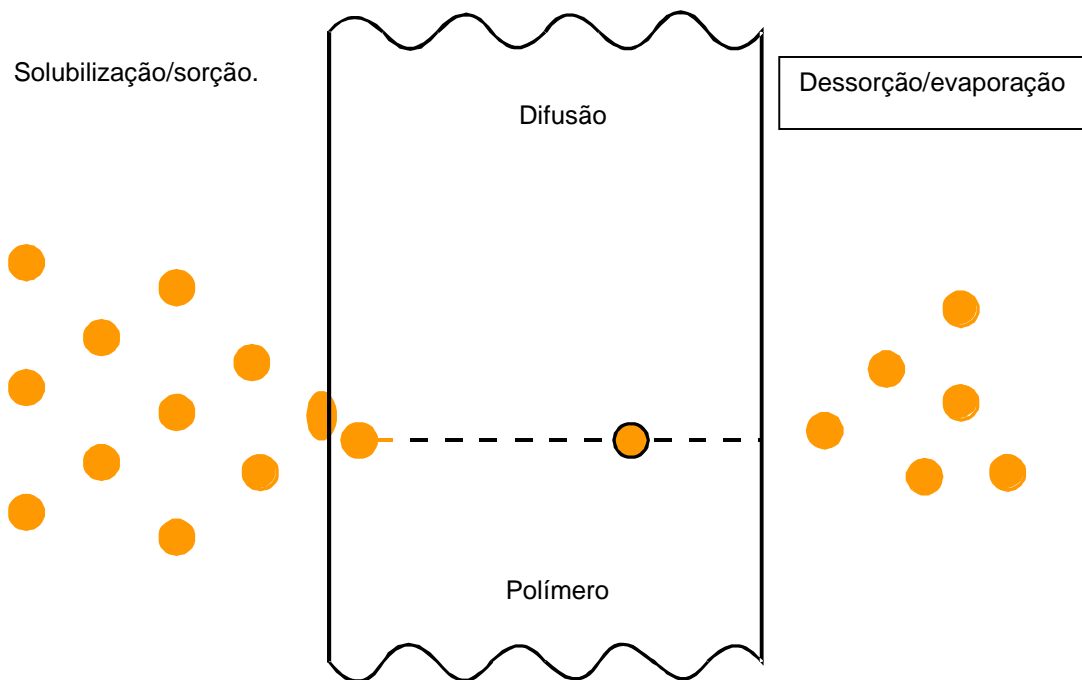


Figura 9- Processo de permeação de gases

Fonte: Sarantópoulos et al. (2002)

A primeira e a terceira etapas do processo de permeação dependem da solubilidade do permeante no polímero, ou seja, as forças de Van der Waals entre o permeante e as moléculas do polímero determinam a quantidade do permeante que irá dissolver. E, as determinações do coeficiente de permeabilidade devem ser feitas depois que se estabelece o estado estacionário de transferência de gases ou vapores. Este estado é atingido quando iguais quantidades do permeante chegam ao polímero e saem dele (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A taxa de permeabilidade do material ao vapor d'água refere-se ao produto da taxa de permeabilidade pela espessura do material de embalagem, dividido pelo gradiente de pressão de vapor entre as superfícies do material (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Os resultados de permeabilidade podem ser usados para entender o possível mecanismo de transferência de massa e soluto e a interação polimérica de filmes comestíveis. De acordo com a termodinâmica é um processo irreversível e a diferença de potencial químico da água é a força que dirige a transferência de água pelo filme (BERTUZZI; VIDAURRE; GOTTIFREDI, 2007).

A taxa de permeabilidade ao vapor de água é comumente expressa em g água/ (m².dia) e o coeficiente de permeabilidade em (g.µm)/ (m².dia.mm Hg). Visto que a taxa de permeabilidade e a permeabilidade da maioria dos materiais são função da umidade relativa e da temperatura, as condições de ensaio devem sempre ser definidas (CETEA, 1996).

O transporte de água em filmes de amidos é um fenômeno complexo e de forte interação das moléculas de água com a estrutura polimérica do amido (BERTUZZI; VIDAURRE; GOTTIFREDI, 2007). As propriedades de barreira a vapor de água em filmes comestíveis são reduzidas com o acréscimo de plastificante (CHOI; HAN, 2001).

Filmes de amido ou de amilose têm valores altos de permeação ao vapor d'água. Esses valores são atribuídos à formação de *clusters* de moléculas de água na difusão das mesmas através de microcavidades. O aumento no teor do plastificante, tanto com água como com polióis, resulta em aumento dos valores de permeabilidade ao vapor de água (ARVANITOYANNIS et al., 1997).

Barreira a oxigênio

A taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂) é uma característica importante dos materiais flexíveis com propriedade de barreira, relacionada à proteção de produtos sensíveis ao oxigênio. É definida na norma ASTM (American Society for Testing and Materials) como a quantidade de oxigênio que passa através de uma unidade de área paralelamente à superfície de um filme ou chapa plástica por unidade de tempo, sob condições de ensaio. A TPO₂ é comumente expressa em cm³ (CNTP) / m²/ dia a uma atmosfera de pressão diferencial de oxigênio entre as superfícies do corpo de prova, a certa temperatura (CETEA, 1996). Não é, contudo, apenas esta propriedade que define a estabilidade de um produto sensível ao oxigênio (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

O oxigênio incorporado no produto, aquele presente no espaço livre da embalagem e a hermeticidade do fechamento da embalagem também são parâmetros que afetam sua estabilidade (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

As permeabilidades aos gases e ao vapor de filmes comestíveis dependem de vários fatores tais como: a integridade do filme, a taxa entre áreas amorfas e cristalinas,

a taxa hidrofiliicidade - hidrofobicidade e a mobilidade da cadeia polimérica. A interação entre o polímero formador do filme e o plastificante ou outros aditivos são também fatores importantes na permeabilidade de um filme (GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 2000).

A permeabilidade de um material, ou seja, o coeficiente de permeabilidade é obtido dividindo-se a TPO_2 pelo gradiente de pressão parcial de oxigênio e multiplicando-se pela espessura do material. Este coeficiente não deve ser usado, a menos que se conheça a relação entre a espessura e a TPO_2 do material em estudo (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A temperatura é um parâmetro crítico que afeta a TPO_2 . A temperatura também afeta a umidade relativa, até 5 % UR/ °C para certas faixas de temperatura. Portanto, faz-se necessário o controle da temperatura e umidade relativa durante estas determinações (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

As condições de umidade afetam a TPO_2 de polímeros hidrofílicos, como por exemplo, as poliamidas, o celofane e o EVOH (copolímero de etileno e álcool vinílico). A água absorvida pelos polímeros age como um plastificante, diminuindo a energia de ativação para a difusão do oxigênio no polímero, favorecendo o aumento da taxa de permeabilidade (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

O poder de permeabilidade depende grandemente da interação entre a matriz polimérica e o gás permeante e das condições ambientais como temperatura e umidade. Materiais sintéticos mostram baixas permeabilidades a gás, como o polietileno de baixa densidade que apresenta $2,16 \cdot 10^{-11}$ para O_2 e $9,45 \cdot 10^{-11}$ ($cm^3 m^{-1} seg^{-1} Pa^{-1}$) para CO_2 (GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 2000).

Garcia; Martino; Zaritzky (2000) demonstraram que a permeabilidade de filmes de amido ao O_2 é muito menor que a do CO_2 , indicando que os filmes têm uma ação seletiva à permeabilidade dos gases. Este efeito é atribuído à alta solubilidade do CO_2 nos filmes de amido.

Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de filmes flexíveis estão associadas com o desempenho mecânico desses materiais nos equipamentos de conversão, nas máquinas de acondicionamento e frente às inúmeras solicitações dos ambientes de estocagem e distribuição. Logo, são propriedades que afetam fabricantes e usuários de embalagens flexíveis (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Em filmes flexíveis de monocamadas as propriedades mecânicas dependem da espessura, das características inerentes ao material plástico e do processo de fabricação do plástico. As propriedades dos polímeros são função da estrutura química do material, da composição de blendas, da aditivação, da estrutura molecular, da densidade, do peso molecular, do grau de cristalinidade em polímeros cristalinos, das temperaturas de transição vítrea e do tipo do copolímero (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

As propriedades de tração expressam a resistência do material à deformação por alongamento quando submetido à tração, solicitação características das máquinas de acondicionamento, dos processos de conversão e do manuseio de embalagens. O ensaio de determinação das propriedades de tração de um filme flexível envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo de prova, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação (SARANTÓPOULOS et al., 2002). Dentre as propriedades de tração destacam-se:

Resistência máxima à tração (nominal) (Eq. 2) é a resistência máxima oferecida pelo material quando submetido à tração. A resistência à tração é a relação entre a força medida e a área transversal inicial do corpo de prova. É expressa em MPa ou N/ m² ou, se desejado em kgf/ cm² e é denominada nominal pois é calculada em relação às dimensões originais do corpo de prova antes do tracionamento.

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{F_{max}}{A_{min}} \quad (2)$$

Sendo: F_{\max} a força máxima registrada (N); A_{\min} - Área mínima transversal inicial do corpo de prova (m^2) ($A_{\min} = e_{\min} \cdot L$, sendo e_{\min} a espessura inicial do corpo de prova (m) e L a largura inicial do corpo de prova (m).

Tensão na ruptura (nominal) (Eq. 3) é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura, expressa em MPa ou N/ m^2 ou, se desejado, em kgf/ cm^2 .

$$\sigma_r = \frac{F_{rup}}{A_{\min}} \quad (3)$$

Sendo: F_{rup} a força registrada no ponto de ruptura (N); A_{\min} é a área mínima inicial do corpo de prova (m^2). $A = e_{\min} \cdot L$, sendo e_{\min} a espessura inicial do corpo de prova (m) e L a largura inicial do corpo de prova (m).

Fator de ruptura (nominal) (Eq 4) é a relação entre força máxima de tração por unidade de largura inicial do corpo de prova. É um parâmetro alternativo para caracterizar a resistência a tração de filmes cuja espessura não pode ser determinada com a precisão necessária. É expresso em MPa ou N/ m^2 ou, se desejado, em kgf/ cm^2 . O fator de ruptura deve ser relatado citando a espessura do corpo de prova.

$$Fr = \frac{F_{\max}}{L} \quad (4)$$

Sendo: F_{\max} a força máxima registrada (N); L a largura inicial do corpo de prova (m).

Porcentagem de alongamento ou deformação é a relação percentual entre o alongamento do corpo de prova e seu comprimento inicial, podendo ser determinada na força máxima, na ruptura ou no ponto de escoamento.

O processo de fabricação do filme, por sua vez, determina as propriedades associadas à orientação das moléculas, ao grau de cristalinidade, à homogeneidade da distribuição de espessura do filme, bem como a ocorrência ou não de defeitos superficiais. Resistência à tração, rigidez, propagação do rasgo, resistência ao impacto e à perfuração são características muito influenciadas por todos esses fatores. A capacidade de alongamento de um filme é uma característica do material, mas que é dependente do estiramento a que o filme foi submetido durante a fabricação (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

De maneira geral as propriedades que são influenciadas pela orientação das moléculas na fabricação diferem em relação à direção do filme como, por exemplo, as propriedades de tração e a resistência ao rasgamento, que devem ser determinadas separadamente para cada uma das direções do filme (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

As propriedades mecânicas dos filmes comestíveis dependem da natureza do material filmogênico utilizado e de sua coesão estrutural, a qual está relacionada como a aptidão do polímero em formar fortes e/ou numerosas ligações em nível molecular entre duas cadeias poliméricas, dificultando assim a sua separação quando submetida às forças mecânicas. Esta aptidão depende da extensão da cadeia polimérica, da sua geometria, da dispersão do seu peso molecular, da natureza e posição de agrupamentos laterais (GONTARD, 1991 apud VICENTINE, 2003).

Os materiais plásticos diferem entre si quanto à resposta à deformação por tração, conforme ilustrado na Figura 10.

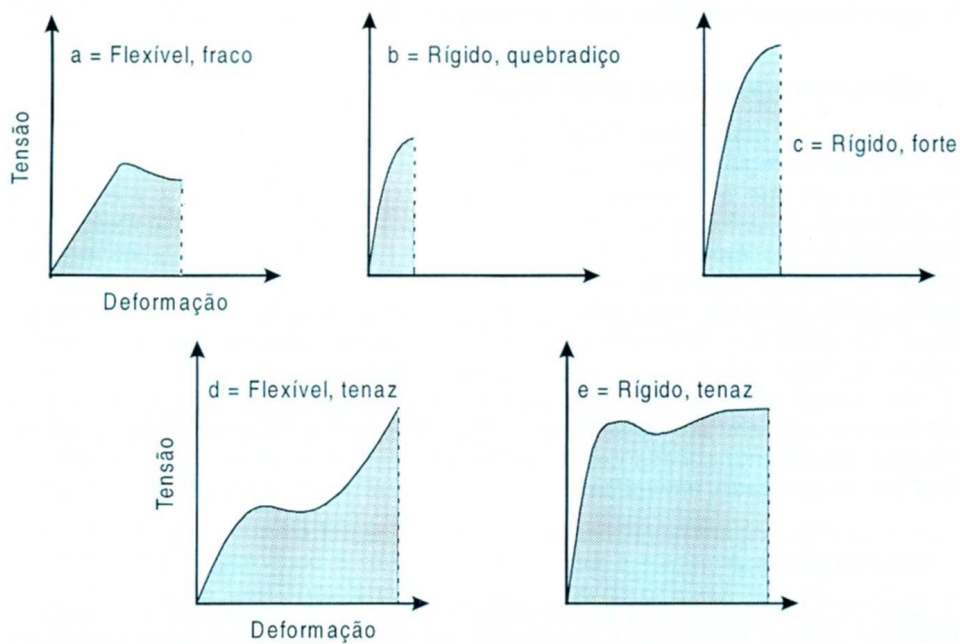


Figura 10 - Curva típica da relação entre a força e o alongamento ou entre a tensão de tração e a deformação de diferentes materiais plásticos.

Fonte: Sarantópoulos et al. (2002)

Estas propriedades são também influenciadas pela transição vítrea, que é uma transição de fase de segunda ordem, que ocorre em matérias amorfas, caracterizadas por uma transição vítrea (T_g). Abaixo da T_g , o material está no estado vítreo que é caracterizado por um sólido rígido e quebradiço. Neste estado, os movimentos moleculares estão restritos a movimentos vibracionais e rotacionais de fraca amplitude e não cooperativos. Quando a temperatura aumenta, acima da T_g , o material torna-se mole ou borrachudo, apresentando um comportamento caracteristicamente visco elástico. Neste caso, ocorre um aumento exponencial na mobilidade molecular, e o material passa a apresentar também, movimentos translacionais e cooperativos das moléculas inteiras e dos segmentos dos polímeros (GONTARD, 1991 apud VICENTINE, 2003). Neste ponto, as propriedades físicas dos materiais, inclusive suas propriedades mecânicas, sofrem uma forte mudança de comportamento. No estado vítreo o material se caracteriza por resistência, elasticidade elevada e baixa extensibilidade (VICENTINE, 2003).

A seleção dos aditivos e dos parâmetros de processo pode afetar significativamente a elasticidade, o alongamento e o ponto de ruptura dos filmes (VEIGA-SANTOS et al., 2004).

As propriedades mecânicas são altamente influenciadas pelos plastificantes, pois a fragilidade é uma característica inerente atribuída ao complexo: estruturas ramificadas e forças intermoleculares fracas. Os plastificantes, ao reduzirem as forças intermoleculares, reduzem a rigidez da estrutura da película e aumentam a mobilidade das cadeias poliméricas, melhorando assim as propriedades mecânicas (SRINIVASA; RAMESH; THARANATHAN, 2007).

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O presente experimento foi desenvolvido no Laboratório de Amido e Produtos Amiláceos, do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, em Piracicaba-SP.

Os amidos estudados foram extraídos de ervilhas verdes frescas (*Pisum sativum* L.) da cultivar Utrillo, adquiridas no CEASA/ CAMPINAS- SP. A goma xantana utilizada foi a do tipo aniônica, marca Keltrol®RD (Kelco), de grau alimentício, clarificada, para uso como estabilizante, espessante ou emulsificante. A viscosidade da goma a 1 % em KCl 1 % e 60 rpm foi de 1200-1600 mPa.s (centipoise).

Métodos

Extração dos amidos

Para extração de amido desses grãos foi utilizado o método alcalino modificado de Davydova (1995), segundo o fluxograma descrito na Figura 11. O pH foi ajustado para 7,6 utilizando-se NaOH 0,08 mol/ L. A centrifugação foi realizada em centrífuga da International Equipment Co. Modelo PR-2, e a secagem em estufa com circulação forçada de ar, Marconi MA 035 dotada do Programa Integrado Derivativo (PID).

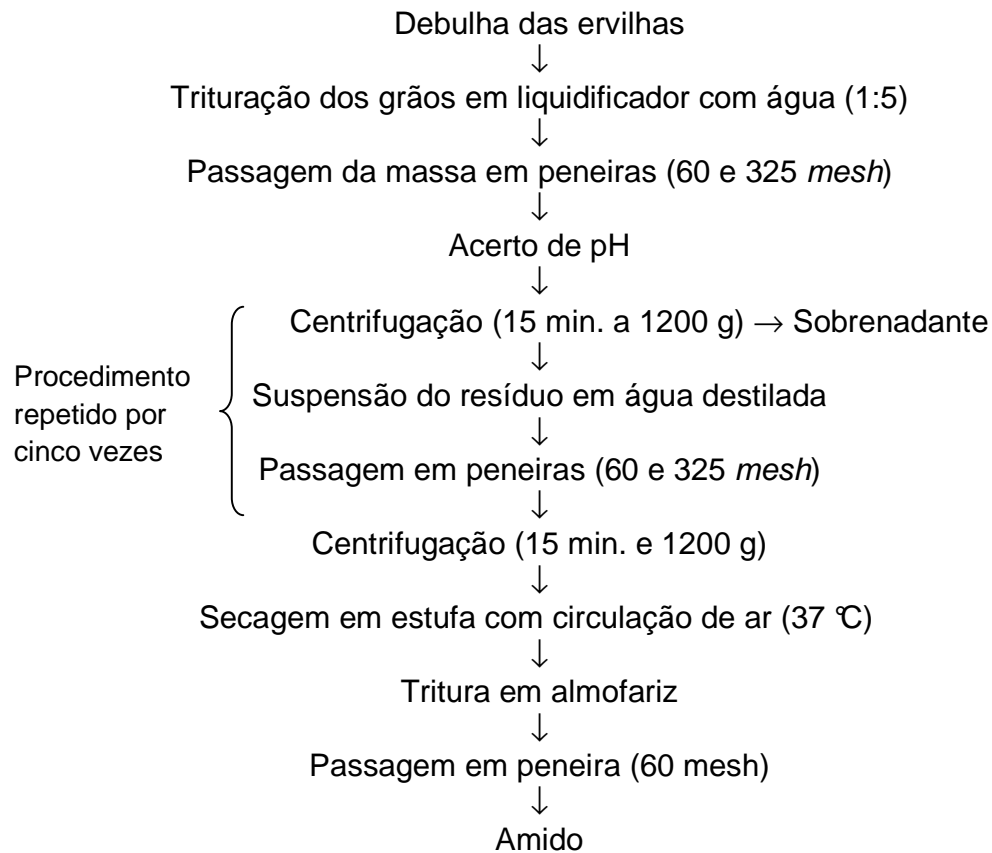


Figura 11 - Fluxograma de extração de amido de ervilha.

Caracterização do amido extraído

3.2.2.1 Composição

O amido foi avaliado quanto ao teor de umidade e de substâncias acompanhantes.

A umidade foi determinada no equipamento Infrared Moisture Balance (Bel Engineering Mod. Top Ray), utilizando-se 1 g da amostra.

Para avaliação do grau de pureza do amido extraído foram avaliados os teores de lipídeos, proteínas, cinzas e fibras, segundo os métodos descritos pela AOAC (2006). O teor de nitrogênio dos amidos foi determinado pelo método micro-Kjeldahl e o fator utilizado na conversão do teor de nitrogênio para proteína bruta foi 6,25. O teor

de lipídeos foi avaliado em aparelho Soxhlet tendo como solvente o hexano. O conteúdo de cinza foi determinado após calcinação em mufla por 2 horas a 550 °C.

O teor de amilose total foi determinado de acordo com a metodologia ISO 6647 (International Organization for Standardization, 1987), com alteração do peso da amostra de 150 mg para 50 mg.

3.2.2.2 Cristalinidade

As amostras de amido permaneceram em câmara saturada com água por uma noite, para padronizar o teor de umidade antes da análise. As amostras foram submetidas a um difrator de raios-X Shimadzu- XRD 7000 com radiação de cobalto 40 kV, 30 mA, velocidade de varredura de 2°/min. sob ângulo 2θ variando de 4 a 50°. Os perfis de difração dos raios-x foram classificados de acordo com os padrões de Zobel (1964).

O grau de cristalinidade relativa dos amidos foi determinado quantitativamente seguindo a metodologia descrita por Nara e Komiya (1983) com a utilização do *software* Origin 7.5 (Origin – version 7.5, Microcal Inc., Northampton, MA, USA). A cristalinidade foi determinada pela razão entre a área cristalina e a área total obtidas dos difratogramas.

3.2.2.3 Calorimetria diferencial de varredura

As propriedades térmicas do amido foram avaliadas em calorímetro diferencial de varredura (DSC, Perkin Elmer modelo Pyris 1– DSC, EUA), de acordo com o método descrito por Liu et al. (2005), com modificações. O amido foi pesado (6 mg) com precisão em panelinhas de aço inoxidável de alta pressão (0319-0218) e a água deionizada adicionada com uma microseringa na proporção amido:água de 1:3. Os recipientes foram selados em prensa universal (B013-9005) com adaptador (B050-5340) e mantidos em repouso por 24 h, em temperatura ambiente, antes da análise para o equilíbrio entre o amido e a água. O equipamento foi calibrado com o Índio. As análises foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ entre 40 e 200 °C.

Uma panelinha vazia foi utilizada como referência. Com base no termograma foram obtidos os seguintes valores de gelatinização: temperatura de início (T_i), temperatura de pico (T_p), temperatura final (T_f), faixa de temperatura ($\Delta T = T_f - T_i$) e variação de entalpia (ΔH).

Obtenção dos filmes

As soluções filmogênicas (SF) foram obtidas pela combinação de diferentes teores de amido, goma xantana e glicerol. Para as formulações foram calculados os teores dos diferentes compostos com base no percentual do peso. O teor de goma foi calculado em função do peso da solução e o de glicerol em função do peso do amido.

Os filmes foram preparados segundo a técnica de *casting*, que consiste na desidratação de uma (SF) colocada em placas de acrílico.

Na Tabela 1 é apresentado o esquema fatorial desenvolvido no experimento. Na primeira coluna é apresentada a seqüência de realização dos filmes. E em seguida, a composição de cada solução filmogênica.

As faixas de concentração do amido, goma e glicerol foram obtidas após pré-testes que priorizaram a flexibilidade, facilidade de manuseio e espessura dos filmes.

Foram realizados pré-testes para avaliar a melhor maneira de preparar a solução filmogênica dos filmes uma vez que a literatura aponta peculiaridades para o amido de ervilha em relação à temperatura de gelatinização e expansão dos grânulos.

O método comumente utilizado para preparo de solução filmogênica a partir de amidos usa temperatura de ebulição (temperaturas próximas a 100°C). Na obtenção de filmes de amido de ervilha esta temperatura não é eficiente para uma solubilização completa desse amido, requerendo temperaturas superiores a 100°C, juntamente com pressão extra e um tempo mais longo (ZANG; HAN, 2006b).

Tabela 1 - Formulação dos filmes e ordem de realização do experimento

Ordem de realização	Tratamento	Amido (%)	Xantana (%)	Glicerol (%)
11	1	3	0	0
8	2	3	0	20
2	3	3	0,1	0
9	4	3	0,1	20
3	5	5	0	0
10	6	5	0,1	20
12	7	5	0,1	0
4	8	5	0,05	20
1	9	4	0,05	10
5	9	4	0,05	10
6	11	4	0,05	10
7	12	4	0,05	10
13	13	4	0,05	10

Nos pré-testes dois procedimentos foram avaliados. No primeiro a solução filmogênica era aquecida até a temperatura de ebulição e mantida nesta condição por 5 minutos (método convencional). Depois de colocados em placas de acrílico (Plexiglass) de 15 cm de diâmetro, as soluções eram secas em estufa a 37 °C por 3 horas e o término da secagem ocorria em temperatura ambiente por 2 horas. Neste pré-teste menos da metade dos tratamentos resultou na formação de filmes aproveitáveis. Em alguns casos em que se conseguia a formação de filmes, estes se partiam ao serem retirados da placa ou eram tão quebradiços no manuseio que não se podia obter amostras com formato e tamanho suficientes para avaliar suas características.

No segundo pré-teste, além de um aquecimento inicial das soluções filmogênicas por 5 minutos em temperatura de ebulição, as mesmas eram autoclavadas por 1 hora a 121 °C e 1 atm. A desidratação foi realizada da mesma forma que no primeiro pré-teste.

Utilizando-se este segundo teste apenas um tratamento não formou filmes hábeis para serem avaliados. As características subjetivas, como aparência geral e manuseabilidade, facilidade de retirada da placa de acrílico se apresentaram bem melhor que no primeiro teste.

Desse modo, optou-se pelo segundo procedimento para a obtenção dos biofilmes de amido de ervilha, sendo utilizado o esquema descrito na Figura 12. As placas de acrílico (Plexiglass) utilizadas foram as de 15 cm de diâmetro. A secagem dos filmes foi utilizada a estufa Marconi modelo Ma 035, dotada de Programa Integrado Derivativo, que visa manter a homogeneidade de temperatura dentro da estufa.

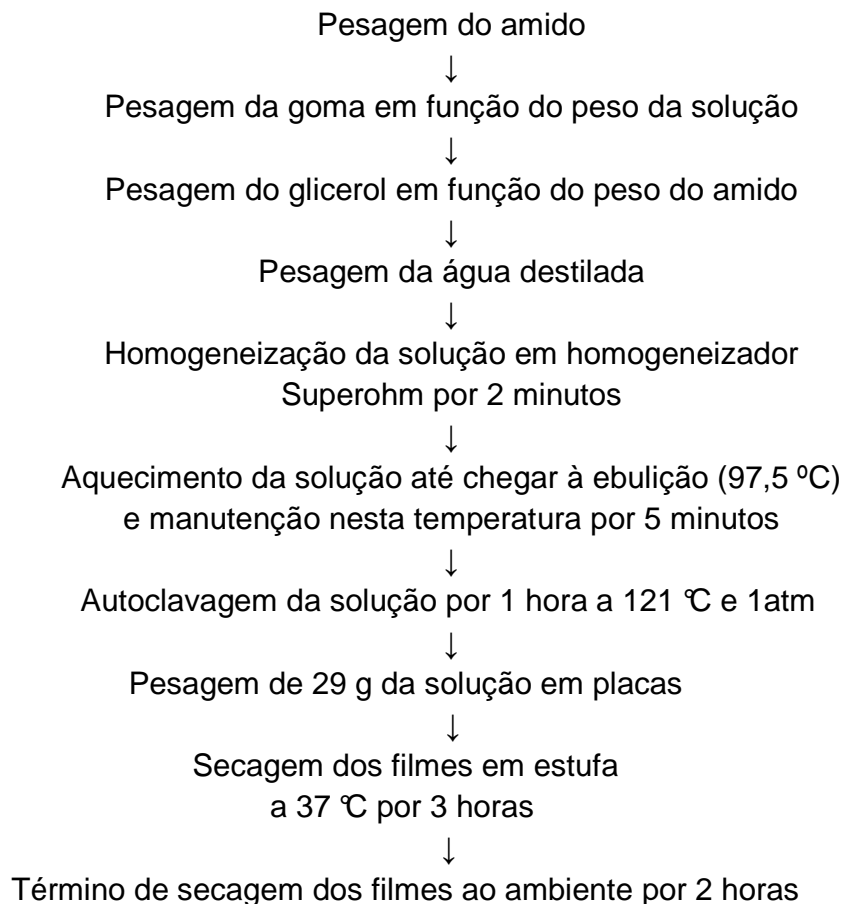


Figura 12 - Procedimento para obtenção do filme de amido de ervilha.

A necessidade de utilização de equipamento de ultrassom para eliminação de bolhas foi avaliada. Não houve diferença visual entre as soluções filmogênicas obtidas com e sem a utilização de ultrassom.

Avaliação dos filmes

Parte da avaliação dos filmes foi realizada na ESALQ/ USP e parte junto ao Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA) / Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), em Campinas – SP. No CETEA foram realizados os ensaios de propriedades mecânicas e de barreira ao oxigênio e ao vapor de água.

Espessura

A espessura dos filmes foi determinada com micrômetro digital marca Mitutoyo MDC 25 SB e calculada como a média aritmética de 12 medidas aleatórias do filme (CHOI; HAN, 2001).

Microscopia eletrônica de varredura

O aspecto geral dos filmes foi observado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), DSM 940 A marca ZEISS, sob amperagem de 80 mA e voltagem de 5 Kv. A montagem das amostras para visualização da superfície dos filmes foi feita em suportes (*stubs*) com fita adesiva dupla face, onde os filmes foram fixados e cobertos com uma fina camada de ouro em metalizador Balzers Med 010 por 3 minutos. Para a visualização lateral (espessura) os filmes foram congelados utilizando-se nitrogênio líquido, fragmentados com bisturi e fixados na fita adesiva dupla face no sentido transversal.

Taxa de permeabilidade ao oxigênio

A taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂) foi determinada por método coulométrico, segundo procedimento descrito na norma ASTM F 1927 (2007) (Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor), em equipamento OXTRAN, da MOCON, modelo 2/20, operando com oxigênio puro como gás permeante à temperatura de 23 °C e 78 % UR. O condicionamento dos corpos-de-prova durou 70 horas a 25 °C e 75 % UR. A área efetiva de permeação de cada corpo-de-prova foi de 50 cm². O resultado obtido foi corrigido para 1 atm de gradiente de pressão parcial de oxigênio. O ensaio foi realizado em duplicata.

A conversão de valores de taxa de permeabilidade em coeficiente de permeabilidade foi feita multiplicando-se a taxa pela espessura média de cada corpo-de-prova e dividindo-se pelo gradiente de pressão parcial do permeante entre as faces do filme.

Taxa de permeabilidade ao vapor de água

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) foi determinada para a condição 23 °C/ 75 % UR por método gravimétrico, segundo procedimento descrito na norma ASTM E 96/E 96 (2005) (Standard test methods for water vapor transmission of materials). Esse método baseia-se no aumento de peso do cloreto de cálcio anidro, colocado no interior de uma cápsula de alumínio e isolado do ambiente de condicionamento pelo material cuja TPVA se deseja conhecer. O ganho de peso foi quantificado em balança analítica Mettler, modelo AT 400, com resolução de 10⁻⁴g. O condicionamento foi feito em câmara Patra, com temperatura de 23 °C e umidade relativa de 75,0 % UR. O ensaio foi realizado em duplicata.

A conversão de valores de taxa de permeabilidade em coeficiente de permeabilidade foi feita multiplicando-se a taxa pela espessura média de cada corpo-de-prova e dividindo-se pelo gradiente de pressão parcial do permeante entre as faces do filme.

Propriedades de tração

As propriedades de tração foram determinadas segundo procedimento descrito na norma ASTM D 882 (2002) (Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting). Corpos-de-prova com 15 mm de largura foram tracionados em uma máquina universal de ensaios marca INSTRON, modelo 5500R, operando com célula de carga de 100 N, a uma velocidade de 500 mm/ min. A distância inicial entre as garras foi de 50 mm. O ensaio foi realizado com 5 repetições. A espessura de cada corpo-de-prova foi determinada em 3 pontos com micrômetro externo de ponta plana Starred, com resolução de 1 micron. A espessura média de cada corpo-de-prova foi utilizada no cálculo da tensão e da resistência à tração de cada repetição.

Alguns dos parâmetros avaliados neste ensaio foram obtidos a partir do gráfico apresentado na Figura 13. A tensão na ruptura avalia a resistência oferecida pelo corpo-de-prova no ponto de ruptura quando submetido à tração. Frequentemente a tensão na ruptura é igual em valor da resistência máxima, dependendo do material (CETEA, 1996). Entretanto, isto ocorre pelo fato destes dois pontos, tensão na ruptura e resistência máxima à tração serem muito próximos. Alguns autores consideram esses dois parâmetros iguais ou calculam a tensão na ruptura como resistência máxima à tração.

Resistência à perfuração

A resistência à perfuração foi determinada segundo procedimento descrito na norma ASTM F 1306-90 (2008): Standard test method for slow rate penetration resistance of flexible barrier films and laminates, em máquina universal de ensaios Instron, modelo 5500R, utilizando célula de carga de 100 N. A velocidade de perfuração, realizada com uma ponteira metálica de ponta esférica, com diâmetro de cerca de 3,2 mm, foi de 25 mm/ min. Cinco corpos-de-prova foram ensaiados.

Os ensaios de propriedades mecânicas foram executados em ambiente a 23 ± 2 °C e 50 ± 3 % de UR, após condicionamento da amostra por período mínimo de 48 horas a 25 °C e 75 % de UR.

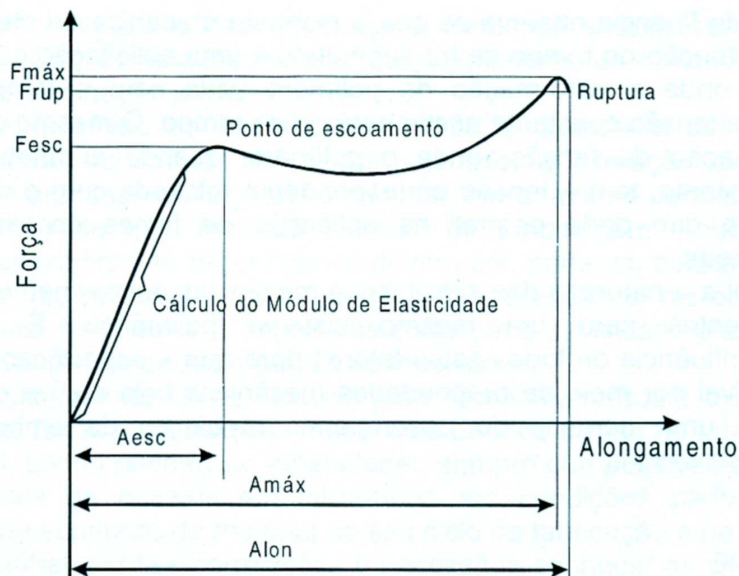


Figura 13- Curva característica da relação resistência à tração *versus* deformação.

Fonte: CETEA (1996)

Solubilidade em água

Os filmes utilizados para as análises de solubilidade foram armazenados por três dias em dessecadores contendo solução super saturada de cloreto de cálcio (51 % UR). A solubilidade em água foi avaliada de acordo com a metodologia modificada de Gontard et al. (1994). Foram cortados círculos de 2 cm de diâmetro dos filmes, que foram secos em placas colocadas em estufas de circulação forçada de ar 70°C, até peso constante. Os pedaços desidratados foram pesados colocados em béquer com tampa contendo 50 mL de água destilada. Os béqueres foram recobertos com papel alumínio e incubados em temperatura de 25 °C por 24 h, com agitação de 100 rpm em banho tipo Dubnoff, marca Marconi, MA 095. Após 24 h, os filmes foram novamente desidratados a 70 °C até peso constante. A porcentagem de solubilidade em água foi calculada pela Eq. (5).

$$\% \text{ Solubilidade} = [(\text{Peso}_{\text{inicial}} - \text{Peso}_{\text{final}}) / \text{Peso}_{\text{inicial}}] \times 100 \quad (5)$$

Cor

Os filmes utilizados para as análises de cor foram armazenados por três dias em dessecadores contendo solução super saturada de cloreto de cálcio (51% de UR). A cor foi avaliada pelo sistema HunterLab, sendo L a luminosidade, que varia de 0 (preto) a 100 (branco); o croma a^* , que varia do verde (-) ao vermelho (+) e o croma b^* , que vai do azul (-) ao amarelo (+), utilizando-se o colorímetro Minolta. O colorímetro foi calibrado com a placa de calibração padrão fornecida pelo fabricante do equipamento.

O ângulo Hue é o valor em graus correspondente ao diagrama tridimensional de cores: 0° (vermelho), 90° (amarelo), 180° (verde) e 270° (azul). Os valores numéricos de a e b foram convertidos no ângulo Hue, conforme Eq. (6) e a saturação (Croma C) pela Eq. (7).

$$H_{ab} = \tan^{-1} \frac{b^*}{a^*} \quad (6)$$

$$CromaC = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (7)$$

Transparência

Os filmes utilizados para as análises de transparência foram armazenados por três dias em dessecadores contendo solução super saturada de cloreto de cálcio (51 % de UR).

Antes de se avaliar os filmes quanto à transparência procedeu-se a determinação da espessura dos filmes de acordo com técnica descrita no item 3.2.4.1.

Embora a transparência dos filmes possa ser avaliada em diversos comprimentos de onda, a leitura a 600 nm é a mais comumente utilizada na literatura (HAN; FLOROS, 1997; SHIKU; HAMAGUCHIP; TANAKA, 2003; ZANG; HAN, 2006). Assim, a taxa de transmissão de luz foi avaliada em transmitância a 600 nm, utilizando-

se espectrofotômetro VIS, marca Femto, modelo 600S, de acordo com os procedimentos de Shiku; Hamaguchip; Tanaka (2003).

A transparência foi calculada segundo Han e Floros (1997) mediante a Eq. (8).

$$Transparência = \frac{A600}{Espessura} \quad \text{ou} \quad \frac{-\log T600}{Espessura} \quad (8)$$

Delineamento experimental

O delineamento fatorial completo 2^3 foi adotado para estudar a influência das três variáveis explanatórias, concentração de amido (x_1), concentração de goma (x_2) e concentração de glicerol (x_3) sobre propriedades (variáveis resposta y) dos filmes. O delineamento completo, conforme ilustra a Tabela 1, consiste em 13 pontos experimentais incluindo cinco repetições do ponto central ($x_1 = 0$, $x_2 = 0$ e $x_3 = 0$) que foram incluídos de forma a se estimar o erro puro e testar a falta de ajuste dos modelos propostos (Eq. 9).

Os dados obtidos nas avaliações dos filmes foram analisados considerando-se o modelo de regressão:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + e, \quad (9)$$

em que y é a variável resposta; $\beta_0, \dots, \beta_{23}$ são os parâmetros do modelo; x_1, x_2 e x_3 são as variáveis explicativas amido, goma e glicerol codificadas (Tabela 2) e e é o erro, com distribuição normal com média 0 e variância σ^2 . O ajuste do modelo e simplificação do mesmo foram realizados utilizando-se o método *stepwise* e procedimento REG do pacote estatístico SAS versão 9.0 (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, 1990).

Tabela 2 - Variáveis explicativas* codificadas e seus valores reais (entre parênteses)

	x_1	x_2	x_3
1	-1 (3)	-1 (0)	-1 (0)
2	-1 (3)	-1 (0)	1 (20)
3	-1 (3)	1 (0,10)	-1 (0)
4	-1 (3)	1 (0,10)	1 (20)
5	1 (5)	-1 (0)	-1 (0)
6	1 (5)	-1 (0)	1 (20)
7	1 (5)	1 (0,10)	-1 (0)
8	1 (5)	1 (0,10)	1 (20)
9	0 (4)	0 (0,05)	0 (10)
10	0 (4)	0 (0,05)	0 (10)
11	0 (4)	0 (0,05)	0 (10)
12	0 (4)	0 (0,05)	0 (10)
13	0 (4)	0 (0,05)	0 (10)

* x_1 = amido, x_2 = goma e x_3 = glicerol

Os gráficos resultantes de modelos matemáticos significativos foram obtidos com o auxílio do sistema de álgebra computacional da Maplesoft, Maple versão 9.5 ([Maplesoft 2004](#)).

Os resultados do parâmetro espessura foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao Teste de Tukey ($p < 0,05$) para comparação de médias utilizando-se o sistema estatístico SAS versão 9.1 (SAS, 2002/2003).

RESULTADOS OBTIDOS

4.1 Caracterização do amido isolado dos grãos de ervilha

4.1.1 Composição

O amido de ervilha extraído de grãos da cultivar Utrillo foram caracterizados quanto aos teores de substâncias acompanhantes e quanto à composição macromolecular (Tabela 3).

Tabela 3 - Composição do amido de ervilha da cultivar Utrillo

Umidade (%*)	Cinza (% **)	Nitrogênio (% **)	Proteínas (% **)	Lipídeos (% **)	Fibra Bruta (% **)	Amilose aparente (% **)
12,4	0,08	0,059	0,37	0,00	0,65	61,0

* = base úmida

** = base seca

O teor de nitrogênio no amido desta ervilha foi de 0,059 %. Este resultado foi inferior ao encontrado por ZHOU; HOOVER; LIU (2004) na ervilha lisa cv Mozart (0,08 %), entretanto, foi superior aos encontrados para ervilha lisa cv Sonata e ervilha rugosa que foram, respectivamente, de 0,03 e 0,02 %. Os teores de nitrogênio do amido da ervilha *field* variaram entre 0,04 e 0,07 % (RATNAYAKE et al., 2001) e de 0,03 a 0,04 % (HAN; TYLER, 2003). Já Davidova et al. (1995) em trabalho com ervilhas lisas obtiveram valores entre 0,006 e 0,057 % de nitrogênio no amido.

O teor de cinzas (0,08 %) deste amido se mostrou superior aos encontrados por ZHOU; HOOVER; LIU (2004) para amidos de ervilha lisa cv Mozart e Sonata (0,02 %) e de ervilha rugosa (0,01 %). Outros autores encontraram teores de cinzas no amido

variando entre 0,3 e 0,14 % para ervilha *field* (RATANAYAKE et al., 2001), 0,4 % (HOOVER; RATNAYAKE, 2002) e 0,01 % (DAVIDOVA et al., 1995) para ervilhas lisas e valores entre 0,01 e 0,09 % para ervilhas *field* (HAN; TYLER, 2003).

O amido extraído não apresentou lipídeos, entretanto mostrou ter um pouco de fibras apesar dos cuidados no processo de extração. A somatória de todas as substâncias acompanhantes, entretanto, é de 1,1%, atestando a pureza do amido extraído para uso posterior na elaboração de filmes.

Na literatura consta uma grande variedade de teores de amilose para o amido de ervilha, talvez por causa das diferentes variedades ou em decorrência dos diversos métodos de dosagem deste composto. Um estudo de variedades foi realizado por Themeier et al. (2005), que utilizaram amido de ervilha comercial, de variedades mutantes e de ervilha rugosa. Os teores de amilose variaram entre 20,7 e 70,6 %. O teor de amilose (61 %) apresentado pela cultivar Utrillo no presente trabalho está mais próximo a este último valor citado por Themeier et al. (2005) e pode ser considerado relevante quanto à capacidade de formação de filmes.

Os teores de amilose em ervilhas lisas são bem inferiores, sendo reportados 24 % no estudo de Hoover e Ratnayake (2002) e 35,1 e 34,7 %, respectivamente, para as ervilhas lisas das cultivares Mozart e Sonata (ZHOU; HOOVER; LIU, 2004). Por outro lado, as ervilhas rugosas apresentam teores bastante elevados desta macromolécula, como os 78,4 % observados por Zhou; Hoover; Liu (2004).

4.1.2 Cristalinidade dos grânulos de amido

A cristalinidade dos grânulos de amido de ervilha Utrillo foi avaliada por difração de raios X, sendo o difratograma apresentado na Figura 14.

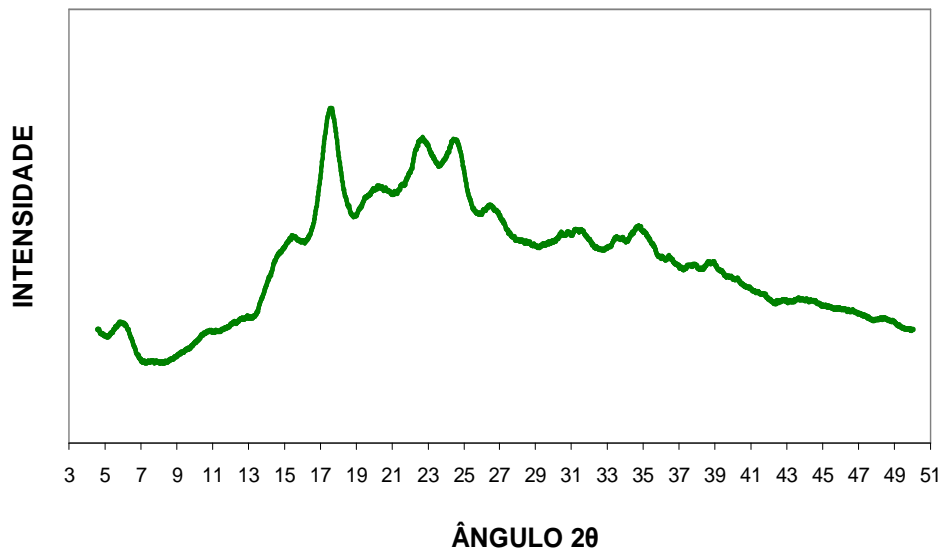


Figura 14- Difratoograma de raios X do amido de ervilha da cultivar Utrillo

Este amido apresentou padrão de cristalinidade do tipo B, de acordo com a classificação de Zobel (1964), com pico de intensidade fraca no ângulo 2θ de $5,5^\circ$, média nos ângulos $22,2^\circ$ e $24,0^\circ$ e forte no ângulo $17,1^\circ$. Este padrão B é característico de amido de tuberosas (DONALD, 2004). Colonna et al. (1982) também encontraram padrão B de cristalinidade em amido de ervilha rugosa com 62,8 % de amilose.

A cristalinidade relativa calculada para o amido da ervilha cultivar Utrillo foi de 28 %, superior aos 17,7 % encontrados para ervilha rugosa por Zhou; Hoover; Liu (2004). Estes autores avaliaram amidos de diversas leguminosas, e dentre estas, duas variedades de ervilhas lisas e uma de rugosa. Os amidos das ervilhas lisas apresentaram padrão do tipo C e cristalinidade relativa de 30 e 30,3 %, sendo 27,1 e 28,8 % de polimorfo B. A ervilha rugosa apresentou padrão B e cristalinidade relativa de 17,7 %, sendo 92,2% de polimorfo B. Esse autores relataram que o padrão B de cristalinidade é característico de amidos de alto teor de amilose e de tuberosas e os picos do difratograma com ângulo de 2θ foram $5,6^\circ$, 15° , 17° , 20° , 22° e 23° , sendo que a intensidade do pico $2\theta=5,6^\circ$ (característico da forma polimorfo B) foi mais alta do que em qualquer outro amido de leguminosa. A intensidade dos demais picos, entretanto, foi muito menor do que a dos outros amidos de leguminosas. As cristalinidades das

ervilhas rugosas foram baixas em relação às das demais leguminosas, fato atribuído ao baixo teor de amilopectina e /ou devido a uma estrutura cristalina pouco organizada.

4.1.3 Calorimetria diferencial de varredura

O termograma e as propriedades térmicas do amido de ervilha avaliadas em calorímetro diferencial de varredura podem ser avaliados pelo gráfico da Figura 15 e Tabela 4, respectivamente.

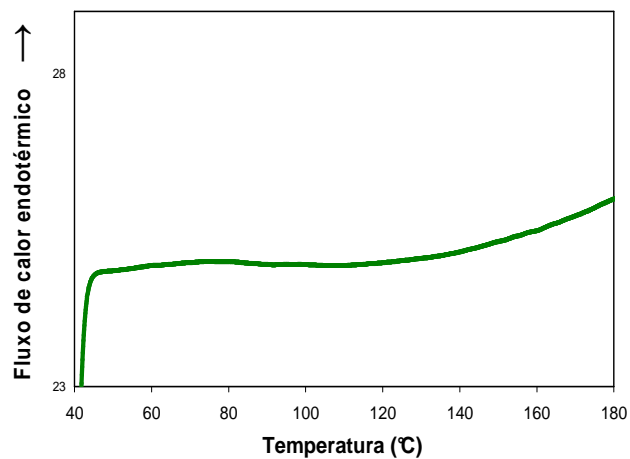


Figura 15- Calorimetria diferencial de varredura do amido de ervilha.

Tabela 4- Parâmetros de gelatinização do amido de ervilha da cultivar Utrillo

$T_{\text{início}} (^\circ\text{C})$	$56,1 \pm 1,6^1$
$T_{\text{pico}} (^\circ\text{C})$	$74,8 \pm 1,5$
$T_{\text{final}} (^\circ\text{C})$	$89,7 \pm 1,5$
$\Delta T (^\circ\text{C})$	$33,6 \pm 2,6$
$\Delta H (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$4,2 \pm 1,1$

Pode-se observar pela Tabela 4 que o amido de ervilha apresenta uma ampla faixa de temperatura de gelatinização (33 °C), tal como descrito na literatura (HEDLEY; BOGRACHEVA; WANG, 2002; BOGRACHEVA et al., 1999). Já a variação de entalpia foi bem maior, quando comparado com a literatura, que cita 2,4 J.g⁻¹ para ervilha mutante rugosa de alto teor de amilose (BOGRACHEVA et al., 1999).

Bogracheva et al. (1999) e Hedley; Bogracheva e Wang (2002) verificaram que as mudanças durante o aquecimento do amido de ervilha mutante *r* para a gelatinização foi muito lenta, não podendo ser referida como uma transição de primeira ordem. Esta mudança lenta refletiu em alto valor de ΔT . Nestes trabalhos a ausência de uma mudança térmica drástica durante a gelatinização não permitiu definir uma temperatura de pico para estes amidos, portanto, T_p foi determinada como uma faixa de temperatura. Além disso, as mudanças na capacidade de aquecimento foram relativamente baixas e resultaram em baixos valores de ΔH .

Zhou, Hoover e Liu (2004) não obtiveram endoterma para amido de ervilha rugosa numa faixa de temperatura de 25 a 145 °C, assim como Bogracheva et al. (1995), trabalhando com amido de ervilha mutante no gene *r*, numa faixa de temperatura de 20 a 110 °C.

A amilopectina desempenha o papel principal na cristalinidade do grânulo de amido e a amilose, por interferir na parte amorfa do grânulo, interfere na energia necessária para fusão dos cristais. Em amidos de alto teor de amilose há mais regiões amorfas e menos regiões cristalinas e, portanto, menor entalpia de gelatinização é obtida (SASAKI; YASUI; MATSUKI, 2000; SINGH et al., 2003).

4.2 Obtenção dos filmes

Dos 9 tratamentos propostos, um único tratamento, o T5, não gerou filmes aptos para análise. Os filmes do T5 apresentaram, ao final do processo de secagem, bordas que se dobravam sobre a superfície do filme (repuxadas), além de se mostrarem bastante rígidos e quebradiços. O percentual elevado (5 %) desse amido de alto teor de amilose na composição da solução filmogênica, sem adição de goma ou plastificante, se mostrou inviável para elaboração de filmes. Entretanto, para os demais tratamentos

com este mesmo percentual de amido (T6, T7 e T8), a presença da xantana ou do glicerol permitiu a formação de filmes viáveis.

Em soluções filmogênicas contendo apenas amido as interações são tão fortes que podem tornar o filme rígido e quebradiço (LEYVA et al., 2008), características estas observadas no filme T5. A adição de plastificantes nos filmes de amido pode interromper a formação de duplas hélices da amilose com as ramificações da amilopectina reduzindo a interação entre as moléculas de amilose e amilopectina, tornando o filme mais flexível (ZHANG; HAN, 2006b).

Os filmes dos demais tratamentos apresentaram-se visualmente transparentes, homogêneos e contínuos. Os filmes mostraram também, de um modo geral, boas características de maleabilidade e flexibilidade. Ao serem dobrados não apresentavam marcas esbranquiçadas nas marcas de dobras como ocorre com filmes de algumas outras fontes de amido.

4.3 Análise estatística geral

As condições de formação do filme foram mostradas na Tabela 1. As propriedades dos filmes correspondentes, assim como o resumo dos resultados da análise variância (ANOVA) para cada uma das propriedades, são mostradas na Tabela 5.

Os modelos matemáticos para espessura, resistência máxima à tração, tensão na ruptura, fator de ruptura, resistência à perfuração, solubilidade em água, transparência, croma a^* e tonalidade (ângulo Hue) foram significativos a 1% ($p \leq 0,01$).

Os modelos matemáticos para a variável L (luminosidade), alongamento na ruptura e taxa de permeabilidade ao vapor de água foram significativos a 5 % ($p \leq 0,05$).

Tabela 5. Estimativas dos coeficientes dos modelos polinomiais de regressão selecionados utilizando-se o método *stepwise* e respectivos coeficientes de determinação (R^2), valor -p do teste de significância do modelo, coeficiente de variação (CV) e valor -p do teste para falta de ajuste do modelo

Variável resposta (y)	Coeficientes do modelo de regressão										Modelo (D)	R ²	CV (%)	Falta de ajuste (D)		
	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉						
Espessura	0,077	0,011	***	0,007	*						0,66	0,0074	11,1	0,3765		
Res max tração	31,374			15,446	***						0,95	0,0001	10,0	0,1947		
Along força max	8,163			4,943	**						0,40	0,0261	58,1	0,0547		
Tensão ruptura	30,487			15,242	***						0,96	0,0001	9,0	0,4702		
Along ruptura	9,419			4,993	**						0,37	0,0354	54,9	0,1407		
Fator ruptura Realist	2,156	0,443	***	-0,882	***		0,184	**			0,94	0,0001	9,5	0,1032		
perforação Deforma	9,961	1,911	***	-2,158	***						0,79	0,0009	12,5	0,5366		
perforação	2,252			0,716	***						0,78	0,0001	13,7	0,0033		
Taxa perm vapor água	471,876	-145,589	**								0,34	0,0475	35,0	0,1260		
Coeff perm água	14,051	-2,920	*	3,639	*	-0,109	3,074	*	3,337	*	3,458	*	0,71	0,2321	22,7	0,0050
Taxa perm O ₂	8,431	-2,673	*	1,347	4,783	***	2,771	*	1,580		0,79	0,1121	25,7	0,0112		
Coeff perm O ₂	6,134	0,526		0,423	3,117	***	1,434		1,296		0,78	0,0520	28,3	0,0060		
Solubilidade	11,172	2,074	***	4,649	***						0,90	0,0001	13,9	0,1383		
Transparência	2,664	-0,167	**	0,273	***	-0,214	***				0,101	*	0,92	0,0006	4,6	0,4586
Transmitância	64,564	-0,135		0,116	-1,534		1,401		0,899		0,49	0,6168	7,0	0,2449		
Cor_L	90,458	-0,203	**								0,44	0,0189	0,2	0,7223		
Croma_a*	-0,050	-0,017	***	0,010	**		0,008	*			0,81	0,0028	-11,3	0,7715		
Croma_b*	0,533	0,085	***	0,103	***		0,055	**			0,82	0,0024	10,4	0,0044		
Croma_C	0,541	0,037	***	0,100	***		0,056	**			0,82	0,0023	10,1	0,0041		
COR_H_graus	99,769			2,983	***						0,76	0,0002	1,4	0,1450		

*, ** e *** = significativo considerando-se os níveis de significância 10%, 5% e 1%, respectivamente

Para alongamento na força máxima, deformação na perfuração, coeficiente de permeabilidade ao vapor de água, taxa e coeficiente de permeabilidade ao O₂, transparência, croma b* e saturação houve falta de ajuste do modelo.

Os modelos que se apresentaram de acordo com os dados experimentais foram utilizados para estudar o efeito das condições de formação do filme e nas propriedades dos mesmos.

O teor de amido na solução filmogênica influenciou as propriedades dos filmes de maneiras distintas. Para os parâmetros espessura, fator de ruptura, resistência à perfuração, solubilidade e cor a* os coeficientes dos modelos de regressão foram significativos em nível de 1 % e para a taxa de permeação a vapor de água, transparência e luminosidade foram significativos em nível de 5 %.

A goma xantana influenciou a transparência e a tonalidade dos filmes, apresentando coeficientes de modelo de regressão significativos em nível de 1 % e o croma a* em nível de 5 %.

A influência da adição de gomas sobre o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água e coeficiente de permeabilidade ao oxigênio dos filmes mostrou falta de ajuste estatisticamente significativa dos modelos, porém, revelou a necessidade de ensaios adicionais (pontos axiais extras) para o melhor ajuste dos modelos polinomiais de 2ª ordem completos.

A concentração do glicerol influenciou vários parâmetros do filme. Para a resistência máxima a tração, tensão a ruptura, fator de ruptura, resistência à perfuração, solubilidade e transparência, os coeficientes dos modelos de regressão foram significativos em nível de 1 % e para alongamento na ruptura em nível de 5 %.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura

Os filmes foram fotografados em sua superfície superior, inferior e seção transversal.

A superfície inferior (contato com a placa) de todos os filmes apresentou, como mostrada na Figura 16, a aparência de uma massa compactada e coesa. Algumas imperfeições lembrando grânulos arredondados são observadas e também a presença

de riscos devidos aos sulcos naturalmente presentes nas superfícies das placas de Plexiglass.

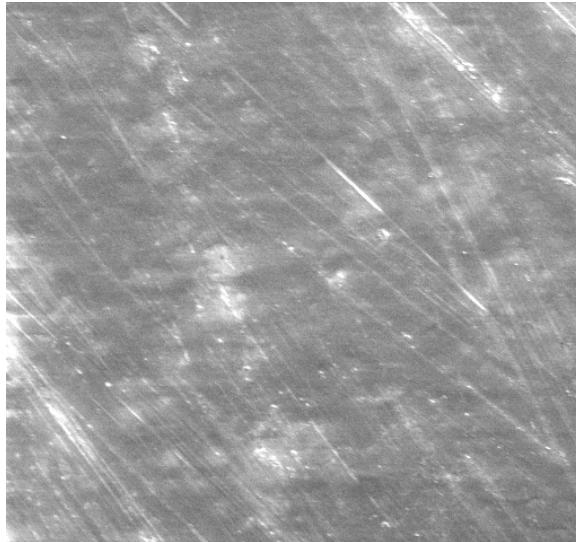


Figura 16- Aspecto da superfície inferior do filme do tratamento T7 (5 % de amido e 0,1 % de goma) a visualizado em microscópio eletrônico de varredura.

As fotos da parte superior dos filmes de todos os tratamentos mostraram uma superfície extensa de massa amorfa, com a presença de relevos arredondados. Para fins de ilustração são apresentadas as Figuras 17, 18 e 19, referentes à superfície dos filmes obtidos pelos tratamentos T3, T5 e T9. Esse aspecto é diferenciado daquele de superfícies inferiores. Estes podem decorrer da presença de grânulos não completamente gelatinizados ou fragmentados em meio à massa. Estes grânulos de amido mais na superfície externa apresentam os formatos característicos desta fonte vegetal, sendo observado em simples relevo ou em relevo com sulco ao redor. Estes últimos podem ter sido formados em decorrência da secagem. Formatos característicos dos grânulos de amido dessa ervilha são compatíveis com aqueles citados na literatura, ou seja, arredondados, ovalados e formas irregulares compostas de mais de um grânulo, dispostos em forma de círculo (THEMEIER et al., 2005, HEDLEY; BROGRACHEVA; WANG, 2002, ZHOU; HOOVER; LIU, 2004).

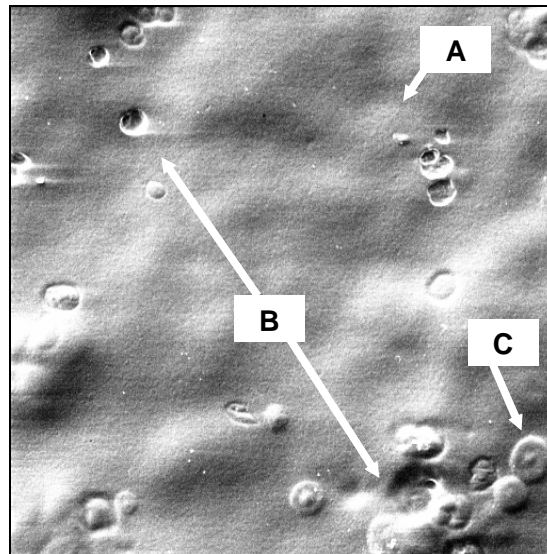


Figura 17 - Aspecto superficial do filme do tratamento T3 (3 % amido e 0,1 % goma) visualizado em microscópio eletrônico de varredura mostrando massa amorfa (A), depressões ou furos superficiais (B) e grânulo de amido (C).

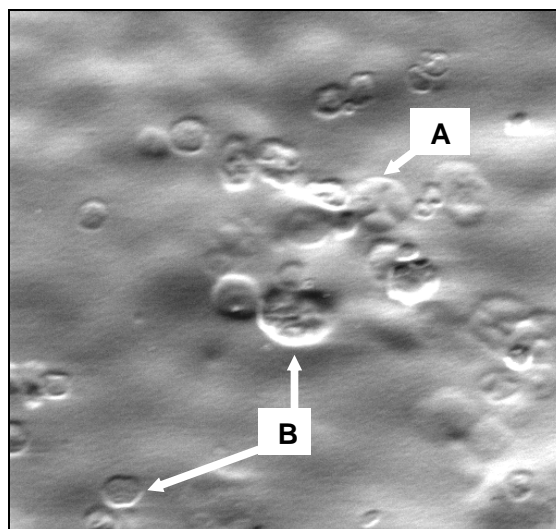


Figura 18 - Aspecto superficial do filme do tratamento T9 (4 % amido, 20 % glicerol e 0,05 % goma) visualizado em microscópio eletrônico de varredura. Grânulo de amido exteriorizado (A) e depressões superficiais (B).

A evidência da presença de grânulos conduz à suposição de que o processo de gelatinização deste amido pode não ter sido completo. Conforme discutido anteriormente o amido de ervilha da cultivar Utrillo avaliado por calorimetria diferencial

de varredura mostrou durante o aquecimento uma variação de entalpia ocorrendo em uma larga faixa de temperatura e com pico muito baixo, segundo comportamento característico de alguns amidos de altos teores de amilose. Zhou; Hoover e Liu (2004) consideraram que nem mesmo obtiveram endoterma para amido de ervilha rugosa ao avaliar em uma faixa de temperatura de 25-145 °C. De acordo com Zhang e Han (2006b) as macromoléculas do amido de ervilha requerem temperaturas elevadas de mais de 100 °C para sua completa solubilização, mesmo com pressão extra e um tempo mais longo.

Além destas considerações relativas à temperatura, os grânulos de amido podem também ter a capacidade de inchamento reduzida por estarem sujeitos ao envolvimento pela goma xantana, fato observado em estudo por Chaisawang e Supphantharika (2006).

De acordo Liu e Han (2005), enquanto a solução filmogênica está sendo desidratada para formar os filmes, devido à força motriz da evaporação da água, um grande número de grânulos de amido expandidos e suas reminiscências é agregado ao acaso e compactado para compor os filmes. Assim, a superfície dos filmes, não importando o tipo de amido, parece ser um arranjo desordenado de grânulos e seus fragmentos vistos ao microscópio.

Por outro lado, outros estudos detectaram também a presença de grânulos de amido e seus fragmentos, tendo ou não, elevados teores de amilose. Leyva et al. (2008) observaram em micrografias de filmes de amido de trigo; Zhang e Han (2006b) também observaram estas presenças em filmes de amido de ervilhas amarelas tipo *Field*, cv Miranda, mesmo nos filmes adicionados de plastificantes.

Em outros locais destas mesmas figuras também se observa a presença de depressões na massa, do tipo crateras, e também furos superficiais, sendo que estes últimos podem ser resultantes de microbolhas de ar que, às vezes se forma na solução filmogênica.

O filme da Figura 19, do tratamento que foi inviabilizado (T5) e que era composto apenas de amido (5 %) em sua composição, refletiu maior heterogeneidade na massa.

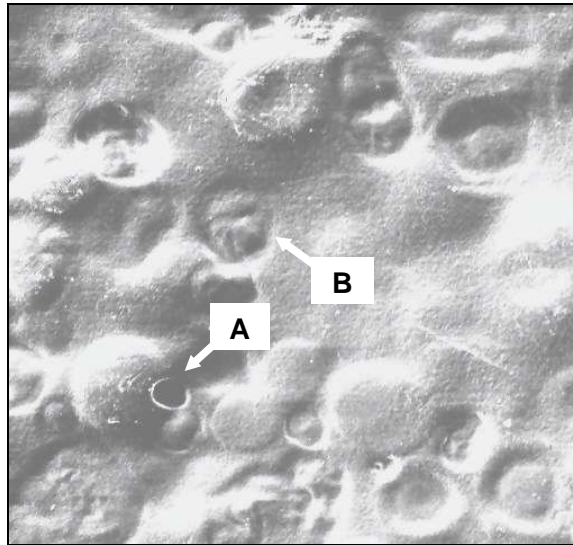


Figura 19 - Aspecto superficial do filme do tratamento T5 (5 % amido) visto em microscópio eletrônico de varredura. Presença de furo (A) e relevo com sulco ao redor (B).

As fotos da seção transversal dos filmes, ilustrados pelas Figuras 20 e 21, apresentaram-se semelhantes em todos os tratamentos, tendo uma fase (camada superior) mais homogênea e outra menos homogênea (camada inferior). A linha pontilhada (imaginária) foi adicionada à foto para ilustração da divisão de fases. A camada superior é mais lisa ou compacta e a inferior mais irregular, com relevos ou sulcos (menos compacta). Este tipo de corte (visão transversal) não evidencia a presença de grânulos de amido, como visualizado na superfície externa superior (Figuras 17 a 19).

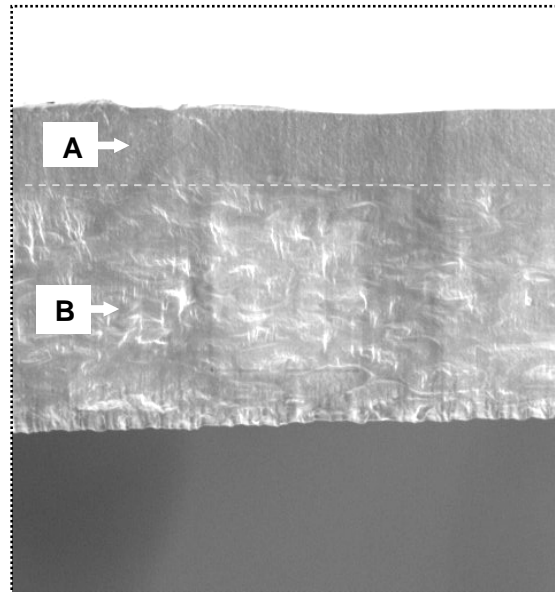


Figura 20 - Aspecto transversal do filme do tratamento T1 (3 % amido) visualizado em microscópio eletrônico de varredura. Região mais homogênea (A) e região menos homogênea (B).

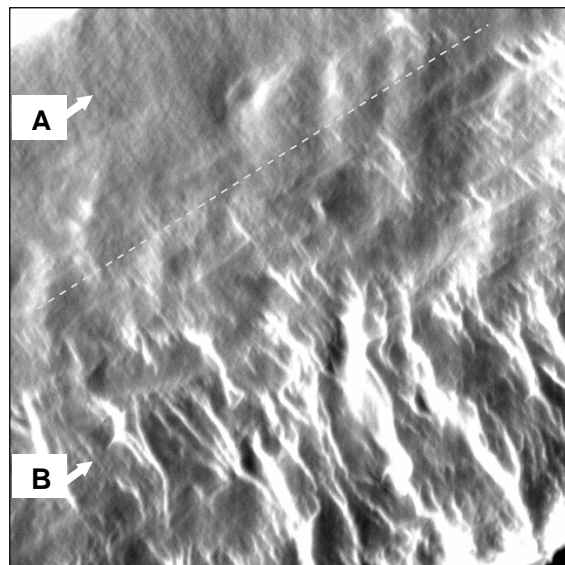


Figura 21 - Aspecto transversal do filme do tratamento T9 (4 % amido, 20 % glicerol e 0,05 % goma) visualizado em microscópio eletrônico de varredura. Região mais homogênea (A) e região menos homogênea (B).

Esta divisão de fases provavelmente decorre da velocidade de deposição ou de secagem dos componentes da solução filmogênica na placa de Plexiglass. Ela está presente tanto nos filmes obtidos somente com amido, como é o caso da Figura 19 como também naqueles com amido, goma e glicerol, a exemplo daquele da Figura 20.

Pelas fotos de microscopia eletrônica de varredura não foi possível observar evidências significativas de separação de fases amido e xantana.

É fato conhecido que a adição de outro polissacarídeo, tal como uma goma, pode controlar ou modificar os géis de amido. Estas interações, entretanto, dependem dos componentes do sistema.

Durante o aquecimento de uma mistura amido-xantana ocorre uma mudança conformacional da goma e sua estrutura rígida e ordenada passa a ser uma espiral desordenada. Após o resfriamento formam-se agregados. O processo de aquecimento em temperaturas acima da temperatura de transição conformacional da xantana pode facilitar a interação das cadeias desordenadas da xantana com outros polímeros (MANDALA; PALOGOU; KOSTAROPOULOS, 2002). Um exemplo é a formação de gel pela mistura xantana-goma locusta. Neste sistema o gel se torna mais forte com o aumento da temperatura (de 20 a 90 °C) de preparo da mistura sugerindo que a natureza dos géis é determinada pelo nível de desordem induzido nas moléculas de xantana antes da mistura (ZHAN; RIDOUT; BROWNSEY; MORRIS, 1993).

De acordo com Christianson; Hodge; Osborne; Detroy (1981) a adição de gomas espessantes às pastas de amido faz com que as forças exercidas sobre os grânulos no campo de cisalhamento sejam muito maiores que aquelas encontradas em suspensões amido-água. Estas forças aumentadas deveriam afetar significativamente a quebra dos grânulos e o teor de material exsudado no meio. Já Mandala, Palogou e Kostaropoulos (2002) observaram em sistemas amido solúvel de batata-goma xantana que a goma produz géis mais rígidos, entretanto, o aumento da concentração da xantana não promoveu um aumento proporcional da firmeza do gel e parece que esta não age sinergisticamente com a amilose. Em sistemas amido- xantana podem formar algumas regiões com microfases distintas como consequência da separação da mistura.

A xantana pode reduzir a consistência do sistema, mas pode também enredar grânulos de amido e formar uma rede ao redor dos mesmos atuando como uma

proteção física contra a perda de integridade pela aplicação de uma força. A xantana parece produzir sistemas mistos mais estáveis que aqueles só de amido e que poderiam ser preservados por mais tempo (MANDALA; PALOGOU; KOSTAROPOULOS, 2002).

Ao estudar dispersões e pastas de misturas amido de trigo/xantana, Mandala; Michon; Launay (2004) observaram uma sedimentação dos grânulos de amido, a qual se tornava mais demorada à medida que se adicionava xantana. Sistemas mistos de amilose-xantana mostraram evidências de uma separação de fase segregativa, mas após um tempo mais longo, quando a sedimentação de agregados de amilose parece ocorrer. Este atraso ocorre porque a xantana aumenta a viscosidade da fase contínua. Entretanto, sob baixas concentrações de sal, a xantana acelera a formação de agregados de amilose e sua sedimentação. A incompatibilidade termodinâmica, que poderia acelerar a separação de fase, pode explicar tal fenômeno. Quando sistemas mistos são macroscopicamente homogêneos, o fenômeno de exclusão de volume é claramente observado, resultando em um aumento da concentração equivalente de xantana na fase contínua. No estudo de sistemas mistos, a xantana domina o comportamento visco elástico e o principal efeito da adição de amido é um aumento de sua concentração efetiva.

4.5 Espessura

As espessuras dos filmes variaram de 0,055 mm para o T1 (contendo apenas amido 3 %) até 0,098 mm para o T6 (com 5 % de amido e 20% de glicerol), sendo que o filme do tratamento no ponto médio (T9) apresentou 0,073 mm.

A espessura dos filmes de amido pode variar com a composição utilizada, quantidade de solução filmogênica adicionada à placa e processo de obtenção dos mesmos, dentre outros fatores.

Liu; Kerry; Kerry (2005) estudaram a espessura de filmes de amido de ervilha obtidos por extrusão e encontram valores bem mais elevados de espessura (0,327 a 0,422 mm) do que estes obtidos por *casting*.

De acordo com os resultados da análise de variância (Tabela 5) a espessura dos filmes foi influenciada pelos teores de amido (x_1) e de glicerol (x_3) presentes na solução filmogênica, conforme ilustra o gráfico de superfície de resposta apresentado na Figura 22.

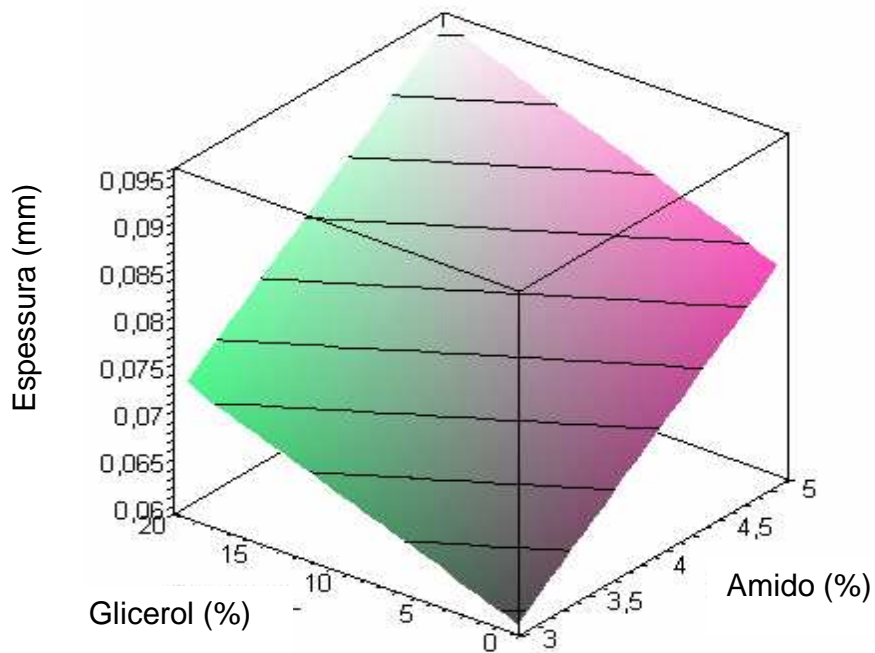


Figura 22– Superfície resposta para o efeito da concentração do glicerol e do amido na espessura dos filmes de amido de ervilha.

O gráfico de superfície de resposta mostrou que quanto mais elevados os teores de amido e de glicerol maior é a espessura dos filmes. Ao avaliar os coeficientes do modelo de regressão para este parâmetro temos que o acréscimo do amido implicou em aumento de 0,011 mm no valor da espessura do filme, enquanto que o aumento do nível de glicerol implicou em aumento de 0,007 mm na espessura dos filmes.

Durante a secagem das soluções filmogênicas, a água evapora, permitindo uma maior concentração de amido por área formadora de rede. A quantidade de goma utilizada, por seus teores, não contribui muito com o teor de sólidos, entretanto, o glicerol, além de contribuir com sólidos, altera a estrutura formada.

O plastificante, por atuar interrompendo a formação de dupla hélice da amilose com fragmentos da amilopectina, reduz assim a interação entre as moléculas de amilose e amilopectina (ZHANG; HAN, 2006a). A redução das associações diretas diminui a retração do gel e aumenta a espessura dos filmes.

Laohakunjit e Noomhorm (2004) estudaram o efeito da adição de glicerol em filmes de amido de arroz. Aqueles não acrescidos de glicerol apresentaram espessura de 0,100 mm. Já os acrescidos deste plastificante na proporção de 20, 25, 30 e 35 % geraram espessuras de 0,108, 0,105, 0,106 e 0,109 mm, respectivamente. Leyva et al. (2008) também observaram aumento de espessura dos filmes de amido de trigo com o acréscimo de glicerol de 25 a 40 %.

Outros estudos expõem comportamento oposto. Garcia; Martino; Noemi (2000), ao estudarem filmes elaborados com amido de milho, relataram que a adição de glicerol resultou em espessura menor (0,104 mm) que a do filme sem plastificante (0,120 mm).

Zhang e Han (2006b) realizaram estudos com filme de amido de ervilha (3 %) plastificado com monossacarídeos (manose, frutose e glicose) e com polióis (glicerol e sorbitol) nas proporções de 4,34, 6,5, 8,69, 10,87 mmol/g de amido. O aumento de plastificantes de 4,34 para 10,87 mmol/g implicou no aumento da espessura dos filmes. Esses autores ainda observaram que o glicerol foi o plastificante que, combinado com o amido de ervilha, gerou filmes com as menores espessuras, atribuídas ao menor peso molecular do glicerol, ou seja, na mesma proporção molar o binômio amido/glicerol apresenta o menor teor de sólidos da combinação do amido com plastificantes utilizados. E dentro do mesmo tratamento, ou seja, amido/glicerol, as três primeiras concentrações (4,34; 6,5 e 8,69), nem as três últimas (10,87; 8,69 e 6,5) diferiram entre si. Zhang e Han (2006b) observaram também que a manose gerou filme com maior espessura dentre os três monossacarídeos estudados, sendo que os três têm o mesmo peso molecular. A manose difere da glicose e frutose unicamente em um grupamento hidroxila. Logo, filmes plastificados com manose devem ser menos densos que os filmes com frutose e glicose. Os resultados indicaram que a espessura, muito mais do que uma simples relação de depósito de sólidos, como parecia ser no caso da espessura dos filmes com glicerol, é uma resposta à conformação molecular e geometria das interações entre a matriz do filme e o agente plastificante utilizado.

O efeito do teor de amido na espessura de filmes foi demonstrado por outros autores. Wang et al. (2007), estudando o efeito do aumento da concentração de amido de batata, obtiveram filmes com espessura de 0,044 mm para 2 % e de 0,069 mm para 3 % de amido. Estes filmes eram adicionados de glicerol (1:2 p/p amido/ glicerol).

A relação espessura de filmes e grau de retração das soluções filmogênicas durante o processo de secagem, ou seja, a evaporação do solvente e/ou envelhecimento do gel foi estudada por The et al. (2009). Segundo os autores este fenômeno de retração é o que mais afeta a espessura de filmes obtidos pela técnica de *casting* e é principalmente causado pela retrogradação e sinérese dos polímeros, ou seja, a porcentagem de retração está relacionada com a reorganização das cadeias poliméricas durante a secagem. Essa retração foi insignificante na presença de cadeias ramificadas, por suas estruturas prevenirem as associações moleculares.

Para elucidar este fato, bem como diante da possibilidade deste parâmetro poder influenciar outros como a permeabilidade dos filmes a gases e ao vapor de água (BERTUZZI; VIDAURRE; GOTTIFREDI, 2007; HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008) e propriedades mecânicas Mali et al. (2005) foi realizada uma análise estatística para avaliar diferenças na espessura dos filmes (Tabela 6).

Tabela 6 - Espessuras médias dos filmes de amido de ervilha

Tratamento	Espessura (mm)
T1	0,055 ^d
T2	0,076 ^{bc}
T3	0,069 ^{cd}
T4	0,076 ^{bc}
T5	—
T6	0,098 ^a
T7	0,088 ^{ab}
T8	0,096 ^a
T9	0,073 ^{bc}

Letras diferentes implicam em diferença estatística com $p < 0,05$.

Os filmes com as maiores espessuras (T6 e T8, com 5 % de amido e 20 % de glicerol) foram os que se apresentaram mais espessos e o filme T7 (também com 5 % amido, só que nada de glicerol) também não diferiu estatisticamente do T6 e T8. Os filmes menos espessos foram os do T1 e T3, ambos com 3 % de amido e sem glicerol.

No presente trabalho, a diferença no conteúdo de sólidos, as interações das cadeias de amido e as interações amido-glicerol podem estar influenciando a espessura.

Solubilidade em água

A solubilidade do filme fornece uma indicação do comportamento que o filme pode ter quando imerso em água ou em contato com ambientes úmidos ou superfícies aquosas.

A resistência dos filmes comestíveis à água é uma importante propriedade, pois estes podem atuar como proteção para alimentos em que a atividade de água é alta ou quando o alimento tem contato com a água durante a cocção do mesmo (GONTARD et al., 1994) ou mesmo quando os filmes são ingeridos para verificar digestibilidade.

Depois de ficarem imersos em água por 24 horas sob agitação todos os filmes apresentaram-se inteiros e aparentemente íntegros quanto à forma e bem flexíveis, dobráveis no manuseio. No aspecto visual, entretanto, os filmes apresentaram-se opacos (esbranquiçados).

Os filmes com maiores solubilidades foram os obtidos pelo T6, com 5% de amido e 20 % de glicerol (18,39 %) e pelo T8, com 5% de amido, 0,1% de goma e 20% de glicerol (18,19%). Esses filmes com maiores valores de espessuras tinham em comum a presença do glicerol e de amido nas concentrações máximas. O filme de menor solubilidade (3,14%) foi o do T3, com 3 % de amido e 0,1 % de goma, sendo o valor no ponto médio (T9) de 11,75 %.

O comportamento deste parâmetro (Figura 23) mostrou ser dependente da concentração de amido e de glicerol. Houve aumento da solubilidade dos filmes com o aumento da concentração de amido e de glicerol, porém, mais intenso com o aumento deste último.

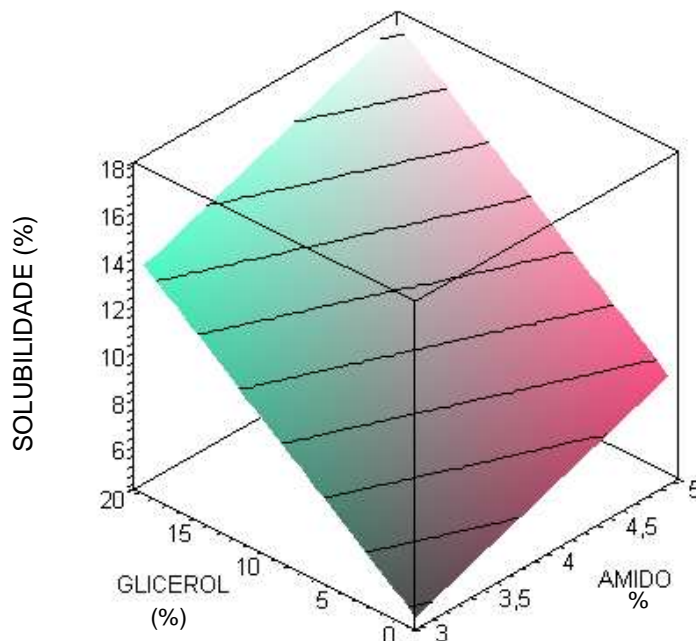


Figura 23– Superfície resposta do efeito da concentração do glicerol e do amido na solubilidade de filmes de amido de ervilha

Wang et al. (2007), estudando com filmes de amido de batata adicionados de glicerol de 1:2 (p/p glicerol/ amido), encontraram valores semelhantes de solubilidade, ou seja, 31,7 % ao utilizar 2 % de amido na solução filmogênica e 31,8 % ao utilizar 3 % de amido. Estes valores de solubilidade para filme de amido de batata (31 % após 24 h. de imersão em água) evidenciam uma resistência muito maior dos filmes do amido de ervilha da cultivar Utrillo utilizada no presente estudo à solubilidade em água, cujo valor máximo foi de 18,4 % (após 24 h. de imersão).

A solubilidade (após 30 min. de imersão em água) de filmes de frações de amido de trigo com padrões A e B de cristalinidade em água foi estudada por Montaño-Leyva et al. (2008). A solubilidade variou de 0,2 a 1,2 % quando os filmes eram adicionados de 25 % de glicerol e variou de 7 a 14 % quando adicionados de 40 % de glicerol. O tipo de grânulo também influenciou na solubilidade dos filmes plastificados com 40% de glicerol. A solubilidade dos grânulos de amido sem fracionamento (inteiros) foi de 14,1 % e daqueles filmes da fração de grânulos maiores foi de 7,5 %.

Nos filmes de amido de ervilha de alto teor de amilose no presente trabalho, o T3 (3,01 %) e o T4 (12,93 %), com mesma concentração de amido e de goma, a adição de glicerol chegou a resultar em valor de solubilidade 4 vezes maior.

Esta influência do glicerol sobre a solubilidade dos filmes já é bastante conhecida na literatura. Laohakunjit e Noomhorm (2004), trabalhando com filmes de amido de arroz, relataram que o aumento na concentração de glicerol implicou em aumento da solubilidade do filme. Todos os filmes contendo plastificantes apresentaram maior solubilidade que os filmes sem plastificantes. No trabalho destes autores os filmes com concentração de 35 % de glicerol apresentaram solubilidade de 30,5 % após 30 min. de imersão em água.

Comparando os filmes de amido de arroz com os de ervilha a 3 %, Mehyar e Han (2004) constataram que as interações da rede formada nos filmes de amido de ervilha foram mais resistentes à água. Em filmes sem a adição de glicerol os valores de solubilidade após 24 h de imersão foram de 1,48 % para amido de arroz e de 1,50 % para amido de ervilha e quando adicionados de glicerol (1:2 glicerol/ amido), estes filmes apresentaram solubilidade de 44 e 32 %, respectivamente. Os autores atribuíram este aumento de solubilidade à incorporação ao filme de um componente solúvel como o glicerol. Concluíram também que a rede formada pelo amido de ervilha teve uma maior força de interação com as moléculas de glicerol, assim como mais elevada interação inter-molecular amido-amido que a estrutura do amido de arroz. Considerando que o amido de ervilha tem 10 % a mais de amilose que o amido de arroz, o aumento da força inter-molecular dos polissacarídeos do amido de ervilha poderia ter sido causado pela maior interação entre essas moléculas de amilose, o que, por hipótese, é o maior mecanismo de formação de filmes de amido.

A adição de plastificante, em particular o glicerol, tem uma grande influência sobre a solubilidade de filmes de amido, devido ao seu caráter hidrofílico. O glicerol interage fortemente com água adicionando-a facilmente à rede do filme através de pontes de hidrogênio. O glicerol interage também com a rede filme aumentando o espaço livre entre as cadeias, aumentando assim a entrada da água no filme e, conseqüentemente, a solubilidade (LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004; MEHYAR; HAN, 2004; GARCIA; PINOTTI; ZARITZKY, 2006, ZANG; HAN, 2006, MONTAÑO-LEYVA et al., 2008).

A solubilidade dos filmes também apresentou relação direta com o teor de amido utilizado na composição dos mesmos. Os filmes de maior teor de amido também foram os que apresentaram maior número de grânulos visíveis ao MEV e, considerando que pode não ter havido uma gelatinização completa, estes grânulos constituem material a ser lixiviado em meio aquoso. Além disto, um maior teor de sólidos insolúveis pode se perder mais quando se tem mais glicerol na composição, ampliando a rede e seus espaçamentos. Esta composição foi a utilizada nos tratamentos T6 e T8, ambos com 5 % de amido e 20 % de glicerol e que apresentaram as solubilidades mais elevadas. O T7, que continha um elevado teor de amido não apresentou elevada solubilidade porque o teor de glicerol na composição foi zero.

Parâmetros de cor

A cor da embalagem é um parâmetro importante para a aparência e aceitação do produto.

Os valores de luminosidade (L^*), que podem variar de 0 a 100, podem ser considerados muito próximos no caso dos filmes de amido de ervilha, pois variaram de 90,00 (T6, com 5 % de amido e 20% de glicerol) a 90,74 % (T3, com 3 % de amido e 0,1 % de goma). No ponto médio (T9) os filmes apresentaram o valor de 90,43 %.

Como estes valores estão mais próximos de 100, indicam que os filmes apresentam luminosidade mais próxima do branco, ou seja, são mais claros.

Embora a variação deste parâmetro tenha sido pequena entre os filmes, houve modelo estatístico significativo para explicar a variação do mesmo em função da concentração do amido. A Figura 24 mostra que o aumento da concentração de amido é inversamente proporcional aos valores da luminosidade, ou seja, o aumento deste polissacarídeo (maior teor de sólidos) no filme implicou no escurecimento dos mesmos.

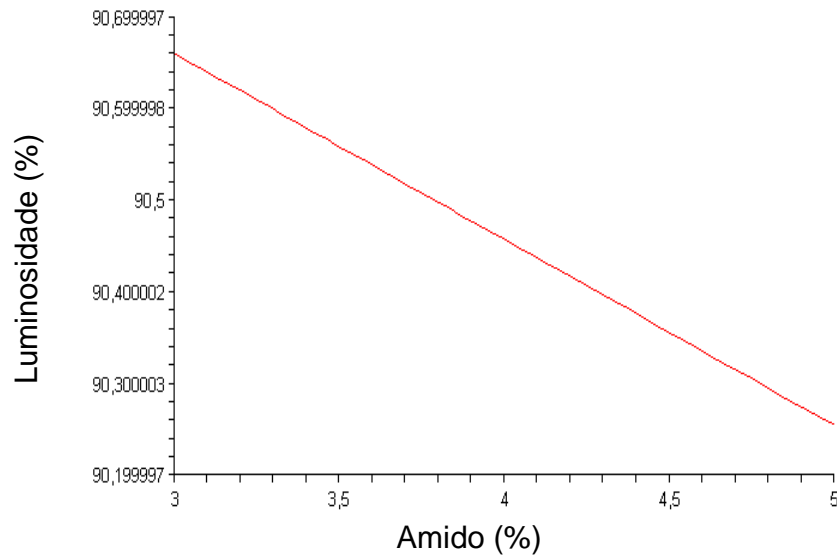


Figura 24 – Influência da concentração de amido na luminosidade dos filmes

Os valores de a^* dos filmes de ervilha da cultivar Utrillo variaram de -0,11 (T8, com 5 % de amido, 0,1 % de goma e 20 % de glicerol) até -0,04 (T2, com 3 % de amido, 0,05 % de goma e 20 % de glicerol), sendo que para os componentes em seus teores médios (T9) o valor foi de -0,09.

Esses valores foram baixos, próximos de zero, região que é pálida, opaca e se situa na região central no eixo das abscissas (região acromática). Entretanto, como se situam no lado negativo do eixo desta coordenada (0 a - 60), apontam para o lado da cor verde.

O gráfico de superfície de resposta (Figura 25) explica o comportamento do valor a^* dos filmes mostrando que este parâmetro foi influenciado tanto pela adição da goma xantana como de amido, sendo a influência deste último mais acentuada. Esta constatação pode ser feita considerando-se o gráfico no ponto zero (sem a adição) de goma, onde se observa uma variação significativa do valor de a^* com o aumento do teor de amido. Este aumento dos valores de a^* no sentido negativo significa que os filmes se tornaram mais verdes.

O aumento da cor verde pode ser atribuído aos pigmentos presentes nos grãos de ervilha. O processo de purificação do amido não foi suficiente para retirar totalmente tais pigmentos, influenciando, por conseguinte, a coloração dos filmes (Figura 26).

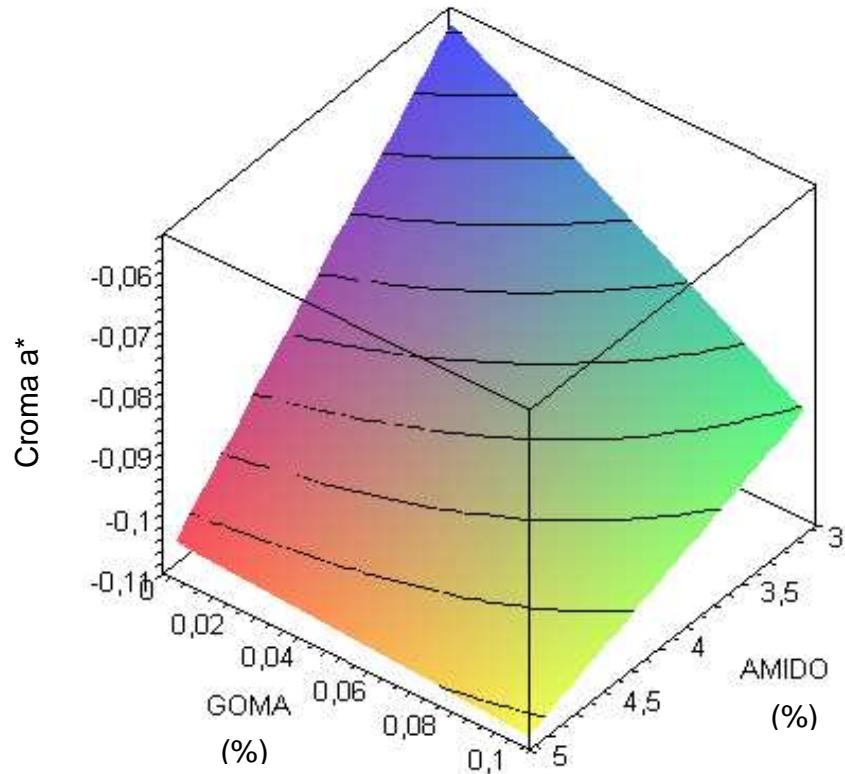


Figura 25 – Superfície de resposta para o efeito da concentração de amido e goma sobre os valores de a^* dos filmes de amido de ervilha

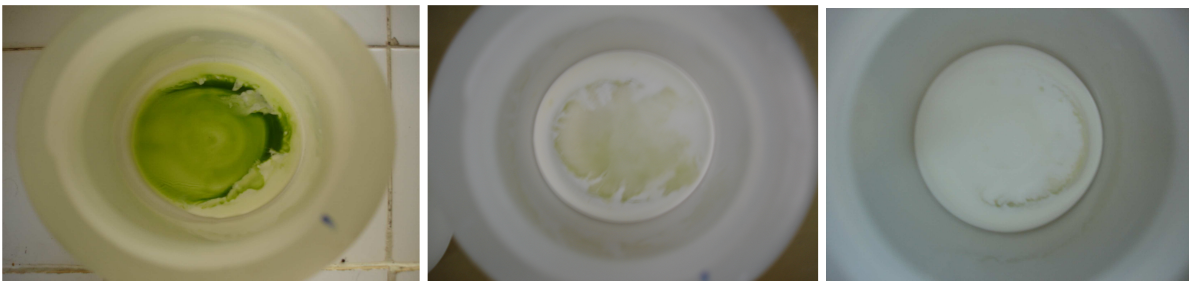


Figura 26 - Etapa do processo de extração de amido de ervilha visando a remoção dos pigmentos de cor

A tonalidade (ângulo Hue) dos filmes variou de 0,08 para o T2, com 3 % de amido, 0,05 % de goma e 20 % de glicerol até 0,26 para o T8, com 5 % de amido, 0,1% de goma e 20 % de glicerol. O valor no ponto médio (T9) foi de 0,19 (radianos).

A tonalidade foi influenciada significativamente pela concentração de goma xantana, onde o aumento da concentração deste composto implicou em aumento da tonalidade dos filmes, conforme demonstrado na Figura 27. Nesta Figura a tonalidade foi expressa em graus.

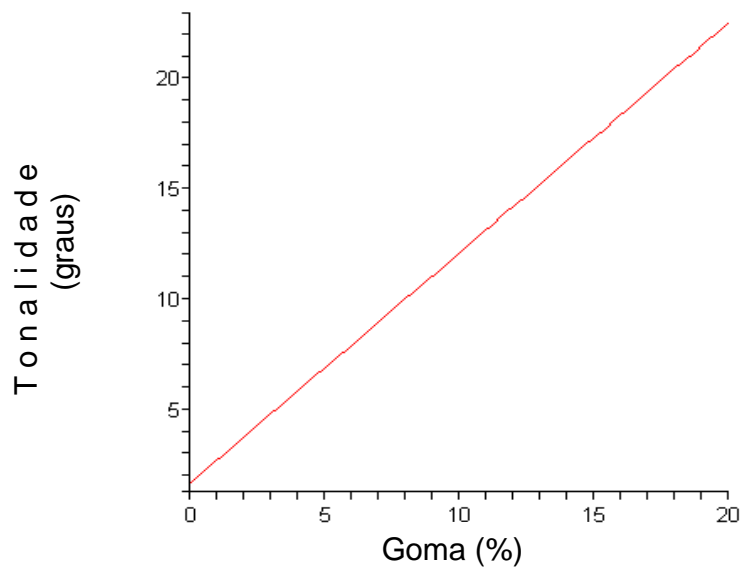


Figura 27– Efeito da concentração de goma xantana sobre a tonalidade dos filmes de amido de ervilha

Os valores médios do croma b^* e da saturação (croma C^*) dos filmes estão expressos na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores médios de b^* e de saturação dos filmes de amido de ervilha

Tratamentos	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Croma b^*	0,55	0,49	0,41	0,44	-	0,83	0,53	0,44	0,48
Croma C^*	0,55	0,49	0,42	0,45	-	0,84	0,54	0,45	0,49

O croma b^* variou de 0,41 (T3, com 3 % de amido e 0,1 % de xantana) a 0,83 (T6, com 5 % de amido, 0,1 % de goma e 20 % de glicerol), tendo no ponto médio o valor de 0,48.

O maior valor foi o dobro do menor, entretanto, esta variação não foi explicada por um modelo matemático. Se for considerado todo o eixo do lado positivo, os valores poderiam variar de zero a 60, tem-se que os resultados se mostraram relativamente próximos. Isto indica que os filmes apresentaram tendência de cor para o amarelo.

Na coordenada polar para saturação (croma C^*) os filmes apresentaram valores entre 0,42 e 0,85, mostrando baixa intensidade de cor. O comportamento se mostrou muito próximo ao observado para o croma b^* . E para o croma C^* também houve falta de ajuste para um modelo matemático que explicasse a variação ocorrida em função da composição da solução filmogênica.

Filmes elaborados com amido de mandioca e goma xantana acetilada e desacetilada, acrescidos de óleo de soja, sacarose, propileno-glicol e fosfato de sódio monossódico foram estudados por Santos et al. (2005b). Somente a concentração do amido de mandioca afetou a diferença total de cor nestes filmes. Todas as amostras apresentaram altos valores de luminosidade e baixos valores de cor a^* (vermelho) e b^* (amarelo), indicando que, independente dos aditivos utilizados ou dos valores de pH, os materiais eram, quase que totalmente sem cor, com um alto brilho. Neste estudo, os filmes elaborados com goma xantana apresentaram aumento dos valores de b^* com o acréscimo de sacarose e de amido de mandioca.

Filmes elaborados com misturas de amido de arroz e quitosana em diferentes proporções foram avaliados por Bourtoom e Chinnan (2008). A principal diferença nos parâmetros de cor foi que o acréscimo de quitosana resultou em filmes de cores mais suaves a julgar pelos valores de L , a^* e ΔE . Os valores de b^* aumentaram no sentido do croma amarelo em função da variação da taxa amido/quitosana ter passado de 2:1 para 0,5:1.

Transparência

Dos filmes obtidos pelos diferentes tratamentos, o filme T1, que é composto apenas por 3 % de amido, apresentou-se mais transparente (3,24). O tratamento (T8), que apresentava todos os componentes (amido x goma x glicerol) nas concentrações máximas, gerou o filme menos transparente (1,94), em decorrência do maior teor de sólidos e possíveis interações. No ponto médio (T9) o valor foi de 2,55.

Todos os filmes de amido de ervilha do presente trabalho apresentaram menores valores de transparência que o filme de polímero sintético a base de policloreto de vinilideno de 4,58, citado por Shiku; Hamaguchi; Tanaka (2003). Já outros filmes sintéticos no trabalho daqueles autores apresentaram transparências variáveis, como o de polietileno de baixa densidade, que foi de 3,05 e o de polipropileno orientado, que foi de 1,67.

A transparência dos filmes foi influenciada pelos três coeficientes do modelo de regressão (β_1 , β_2 , β_3) e foi influenciado também pela interação β_{23} . As Figuras 28 a 30 mostram os gráficos de superfície de resposta que expressam o comportamento da transparência sob a influência destes parâmetros, dois a dois, sendo fixado o terceiro parâmetro no valor médio.

A influência da goma e do glicerol na transparência dos filmes (Figura 28) mostra que a transparência foi reduzida com os incrementos da concentração de ambos os compostos.

A Figura 29 mostra que os filmes se mostraram menos transparentes conforme foram aumentados os teores de goma, conforme já havia sido apresentado na Figura 28. O aumento da concentração do amido também causou redução na transparência dos filmes.

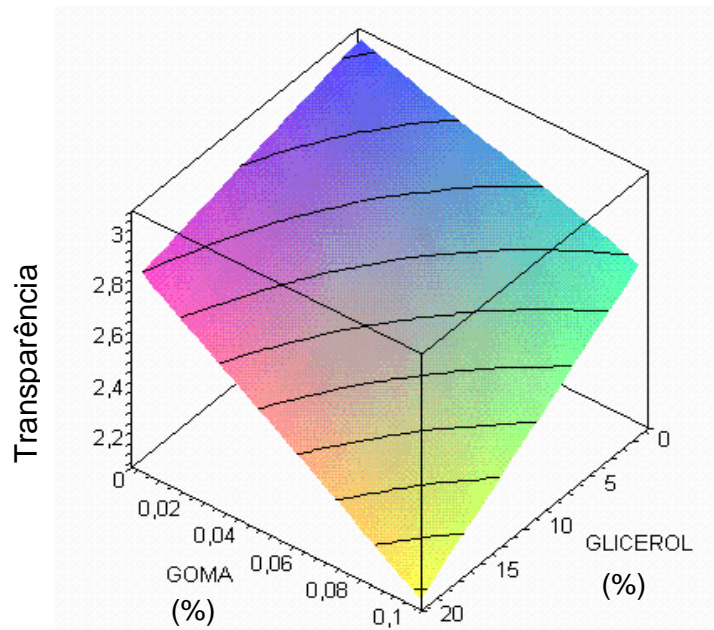


Figura 28 - Superfície resposta para o efeito da concentração de goma e glicerol na transparência dos filmes de amido de ervilha, sendo médio o teor de amido (4 %)

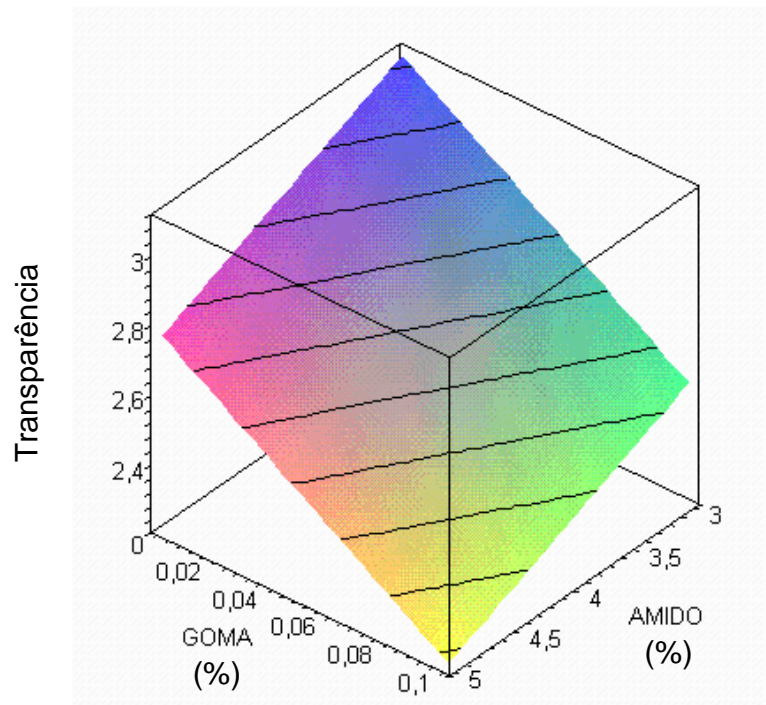


Figura 29- Superfície resposta para o efeito da concentração de goma e do amido na transparência dos filmes, em uma concentração fixa de glicerol (10 %)

Da mesma maneira, na Figura 30, as médias da transparência dos filmes diminuíram com o aumento da concentração do amido e do glicerol na solução filmogênica.

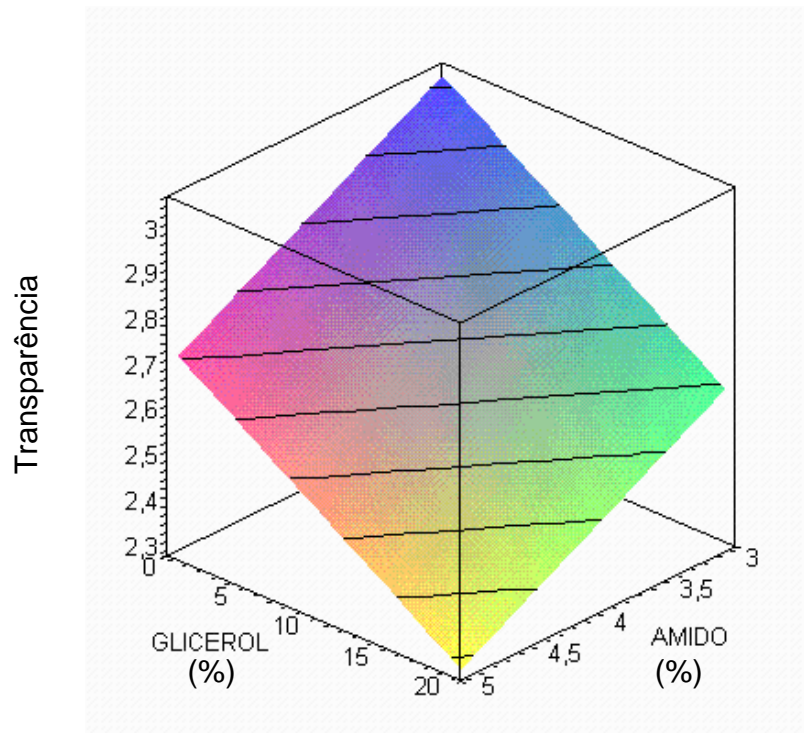


Figura 30 - Superfície de resposta para o efeito da concentração do glicerol e do amido na transparência dos filmes, sendo fixa a concentração de goma 0,05 %

O uso de plastificantes deixa a estrutura da rede mais flexível e os filmes mais opacos. Este fato foi comprovado por outros autores como Bertuzzi; Armada; Gottifredi (2007) que, ao estudarem filmes de amido de milho de alto teor de amilose com acréscimos de 0 a 60% de glicerol. Concentrações acima de 15 % de glicerol naquele trabalho acarretaram mudanças estruturais aumentando a mobilidade das cadeias. Após a adição de 30 % do plastificante houve aumento da umidade na rede aumentando assim a quantidade de água, reduzindo as forças intermoleculares da matriz da rede de amido, diminuindo a transparência ou desenvolvendo a opacidade no filme.

Filmes de amido de milho modificados (acetilado, ligação cruzada, acetilado, hidroxipropilados e modificados por ácido) com acréscimo de glicerol (de 0 a 5 g/ 100 g)

na suspensão filmogênica apresentaram redução de transparência, comportamento este mais evidenciado com acréscimos acima de 2,5 g do plastificante (LOPEZ; GARCIA; ZARITZKY, 2008)

Filmes de amido de ervilhas amarelas (3 %), com ou sem adição de glicerol (20/50 glicerol/amido, p/p) foram estudados por Zang e Han (2006b). Os filmes apresentaram valores de transparência de 1,25, independente da adição de glicerol. Este valor se mostrou inferior ao encontrado no presente trabalho nos tratamentos T1, T2 e T3, filmes que continham 3 % de amido na composição, ou seja, apenas o amido, amido e 20 % de glicerol e amido e 0,1 % de goma, respectivamente. O valor máximo dentre os filmes de ervilha da cultivar Utrillo no presente trabalho foi de 3,24 (T1).

Quando se requer do filme uma certa barreira à luz, os tratamentos T8 e T4 apresentam-se mais indicados. Estes tratamentos foram obtidos pela combinação do amido com as máximas concentrações de glicerol e goma xantana.

Já a transmissão de luz ou transmitância (%) de um filme é definida como a porcentagem total de luz incidente que é transmitida através do material. Um material transparente é definido como aquele que apresenta transmitância acima de 90%. A transmissão de luz, no entanto, não reflete a qualidade de luz transmitida, pois mesmo para um material com elevada transmissão de luz pode-se observar uma imagem mal definida através do mesmo. Isso decorre do fato da qualidade de imagem observada ser definida pelas propriedades de transmissão de luz especular (valor de transmitância obtido quando se mede apenas o fluxo de luz transmitido na mesma direção do feixe incidente) e de *haze* do material (transmissão de luz que sofre uma dispersão de 2,5° em relação à direção do feixe incidente) (SARANTOPOULOS et al, 2002)

Os valores de T_{600} nm dos filmes (Tabela 8) variaram de 57,6 %, obtido para o T6, que é composto por 5 % de amido e 20 % de glicerol até 67,1 % para o T4, com 3 % de amido, 0,1% de goma e 20% de glicerol.

Tabela 8 - Taxa de transmissão média de luz dos filmes

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
T_{600} (%)	65,77	58,93	62,78	67,07	-	57,56	59,39	65,97	66,10

Estes valores mostram que estes filmes de amido de ervilha da cultivar Utrillo não apresentam-se como transparentes, uma vez que apresentam valores de transmitância menores que 90 %.

A transmitância a 600 nm observadas para filmes de amido de ervilha comercial (3 %) com acréscimo de glicerol (20/50, p/p de glicerol/amido) foi de 79,2 % e para filme de amido sem acréscimo do plastificante foi de 83,6% (ZANG; HAN, 2006b).

Conforme relatam Sarantópoulos et al. (2002) essas propriedades de transmissão de luz especular e *haze* geralmente são afetadas por descontinuidades ou por irregularidades presentes na superfície do material como, por exemplo, a presença de cargas (minerais), aditivos não completamente dissolvidos, impurezas, pequenas bolhas, presença de cristalinos (que alteram o índice de refração) e outros fatores como condições climáticas, variação de temperatura, absorção de umidade e rugosidade na superfície. Essa rugosidade pode ser vista nas fotomicrografia obtidas por MEV neste presente trabalho, onde pode-se observar depressões e elevações na superfície do filme.

Para a porcentagem de transmitância (T) a 600 nm (Tabela 8) houve falta de ajuste de modelo matemático, ou seja, não houve modelo para explicar a influência da concentração do amido ou glicerol ou goma sobre este parâmetro.

Os filmes que apresentaram os maiores valores de transparência não foram os filmes que obtiveram os maiores valores de transmitância. Shiku; Hamaguchi; Tanaka (2003) também não observaram uma relação direta entre a transparência e a transmissão de luz dos filmes.

Propriedades de tração

Os ensaios de propriedades mecânicas neste trabalho foram realizados em ambiente a $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $50 \pm 3\%$ de UR, após condicionamento da amostra por um período mínimo de 48 horas a cerca de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 75 % de UR.

A resistência máxima dos filmes à tração variou de 11,37 MPa para o T2, contendo 3 % de amido e 20 % de glicerol até 47,28 MPa para o T7, com 5 % de amido e 0,1 % de goma. No ponto médio (T9) foi de 32,74 MPa.

Comparando com filmes de amido de outras ervilhas, mas obtidos por extrusão, Liu; Kerry; Kerry (2005) encontraram valores muito baixos de resistência máxima à tração (condicionamento a 23 °C e 50 % UR), variando de 2,65 a 4,32 MPa.

Os valores encontrados no presente estudo podem ser comparados a filmes sintéticos, como o polietileno de baixa densidade (PEBD), que apresenta resistência à tração variando de 6,9 a 16 MPa ou ao polietileno altamente linear de alta densidade e ramificado de alta densidade, que apresentam valores de 25-45 MPa e 20-40 MPa, respectivamente (COUTINHO et al., 2003).

O modelo matemático que define a superfície de resposta demonstrou que o aumento da concentração do glicerol influenciou de modo inversamente proporcional a resistência máxima à tração, conforme apresentado na Figura 31.

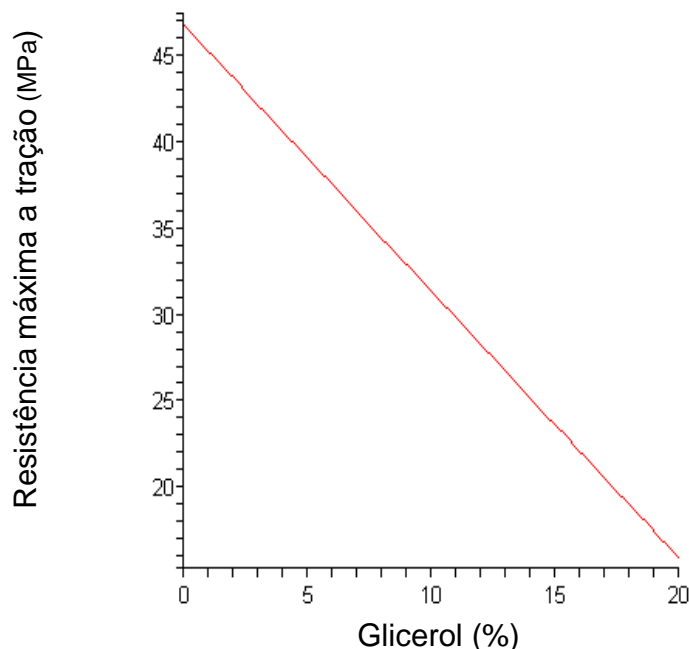


Figura 31 - Efeito da concentração do glicerol na resistência máxima dos filmes à tração

Li et al. (2008) sugerem que o aumento da agregação das moléculas formadoras do filme (estrutura molecular mais compacta) aumenta a resistência do filme à tração.

Mesmo um pequeno aumento na concentração de glicerol resulta em uma grande redução nas propriedades de tração (LAOHAKUNJIT E NOOMHORM, 2004). Outros trabalhos na literatura relatam que o acréscimo de plastificante diminui as interações diretas do polímero formador do filme (MALI; GROSSMANN, 2003; MALI *et al.*, 2005 ZHANG e HAN, 2006b), reduzindo assim a compactação da rede que forma o filme.

Filmes de amido de ervilha amarelas (3 %), acrescidos ou não de glicerol na proporção de 20/50 (p/p glicerol/ amido) e acondicionados por 72 h a 25 °C e 50 % UR, foram estudados por Zang e Han (2006b). Os autores encontraram 5,8 MPa de resistência máxima à tração (avaliação a 50 % UR e 25 °C) para filmes acrescidos de glicerol. Já os filmes de amido de ervilhas amarelas (3 %) acrescidos de glicerol na relação 60/40 (p/p amido/glicerol) estudados por Han et al. (2006) apresentaram resistência máxima à tração (condicionados por 48 a 50 % de UR) de 2,3 MPa.

Mehyar e Han (2004) estudaram filmes de amido de arroz (AA) e de ervilhas amarelas (AE) feitos com 3 % de amido e com glicerol (1:2 (p/p) glicerol: amido) e armazenados por 3 dias em duas umidades relativas distintas (51 e 90 %). Os filmes com AA acrescidos de glicerol e armazenados a 51 % UR apresentaram resistência máxima à tração de 3,2 MPa e aqueles com AE de 4,2 MPa. Para 90 % de UR os valores foram de 1,9 MPa (AA) e 2,8 MPa (AE) em filmes com glicerol. Os filmes contendo apenas amido (sem glicerol) nesta última UR apresentaram 12,1 MPa (AA) e 3,0 MPa (AE). O penúltimo valor é parecido com alguns encontrados no presente trabalho, como os tratamentos T8 (12,17 MPa) e T2 (11,37 MPa), embora realizados a 50 % UR.

Ao avaliar géis de sistemas mistos amido solúvel de batata-xantana, Mandala; Palogou; Kostaropoulos (2002) observaram que a elasticidade, assim como a deformabilidade dos géis, se mostrou menor que a dos sistemas de amido puro. Isso é devido à estrutura rígida da xantana que limita a mobilidade de suas cadeias. Durante os primeiros dias de armazenamento, a elasticidade dos géis de amido puro (preparados a 90 °C e armazenados a 5 °C) foi aproximadamente o dobro daquela dos

géis preparados na mesma temperatura contendo 0,1 % e 3 vezes maior do que aqueles géis contendo 0,3 % de xantana. Com o decorrer do armazenamento as diferenças entre as amostras foram reduzidas e as elasticidades dos sistemas com 0,1 e 0,3 % de xantana se correlacionaram com a mesma curva polinomial não diferindo significativamente.

A tensão na ruptura dos filmes de amido de ervilha variou de 11,08 para o T2, com 3% de amido e 20 % de glicerol até 46,17 MPa para o T7, com 5 % de amido e 0,1 % goma e 20% de glicerol. O valor no ponto médio (T9) foi de 17,32 MPa.

Estes dois parâmetros, tensão na ruptura e resistência máxima à tração, muito próximos no gráfico de resistência à tração *versus* deformação.

O aumento da concentração do glicerol causou redução proporcional nos valores de tensão dos filmes na ruptura (Figura 32), da mesma maneira que já havia sido constatado para a resistência máxima à tração.

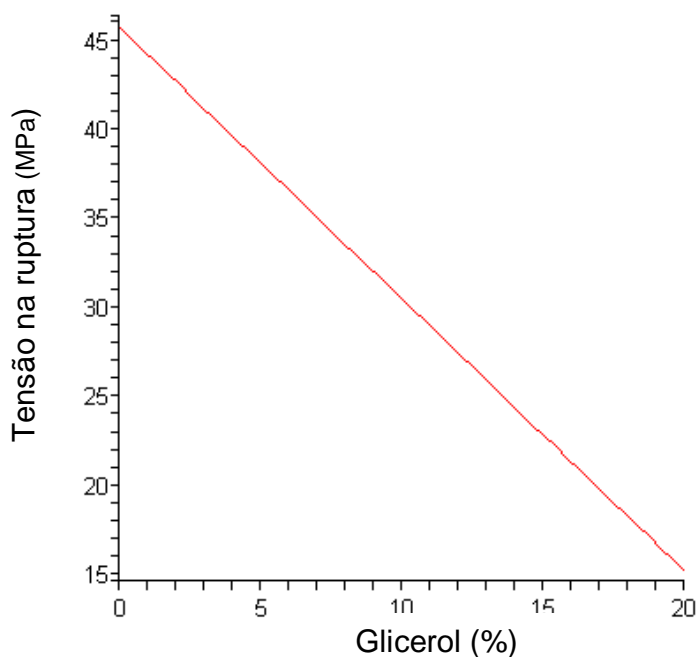


Figura 32– Influência da concentração do glicerol na tensão de ruptura dos filmes de amido de ervilha

Leyva et al. (2008) avaliaram a tensão na ruptura de filmes de amido de trigo com padrões A e B de cristalinidade adicionados de glicerol (condicionados a 57% U.R por 72h a temperatura ambiente). Nos filmes com amido padrão A estes pesquisadores encontraram valores de tensão na ruptura de 42,26 MPa (25% de glicerol) e de 11,79 MPa (40 % de glicerol). Para os filmes com padrão de cristalinidade B encontraram valores de 44,36 MPa (25 % glicerol) e 16,28 MPa (40 % glicerol). Esses valores de 11,79 MPa, 44,36, 16,28 MPa encontrados por Leyva et al. (2008) foram semelhantes aos obtidos para os filmes de amido de ervilha Utrillo no presente trabalho, nos tratamentos T8 e T2, T3, T1 e T7, e T6 e T9, respectivamente.

O aumento da concentração de glicerol torna o material mais dúctil, ou seja, com maior deformação e menor resistência à tração (LEYVA et al., 2008).

Mali et al. (2005) trabalhando com amido de inhame com acréscimo de glicerol nas relações amido:glicerol de 3,3: 1,3; 4,0: 1,3 e 3,3: 2,0, condicionados a 20°C e 64 % UR e avaliados a 25 °C e 64 % UR, encontraram, respectivamente, 7,84, 4,70 e 2,84 MPa. Esses autores relataram que esse parâmetro foi exclusivamente afetado pelo glicerol. O glicerol incorporado à rede de amido diminuiu a tensão dos filmes. O glicerol reduz a proximidade e as interações diretas entre as cadeias do amido e facilita a mobilidade das mesmas.

Westling-Rindlav et al. (1998) encontraram valores de tensão na ruptura de 20 MPa para filmes de amilose a 5 % com 2 % (p/p) de glicerol, condicionados por 2 dias a 90 % de UR e 23 °C e avaliados a 50 % de UR. Este valor se assemelha ao encontrado neste trabalho para o T4.

O efeito em reduzir interações intermoleculares e a da coesão entre as cadeias do amido pelo plastificante é chamado efeito de obstrução (blocking) e é o mecanismo principal da plastificação. Geralmente, os plastificantes realizam o efeito de obstrução interferindo com as interações intermoleculares diretas e aumentando a mobilidade do amido (TURHAN; SAHBAZ, 2004; MALI et al., 2005).

O alongamento dos filmes na ruptura variou de 4,91 % para o T1, com 3 % de amido até 28,59 % para o T8, com 5 % de amido, 0,1 de goma xantana e 20 % de glicerol, sendo o valor no ponto médio de 6,66 %.

A Figura 33 evidencia o comportamento do alongamento dos filmes na ruptura com as variáveis estudadas, sendo que o aumento da concentração de glicerol implicou em aumento dos valores de alongamento.

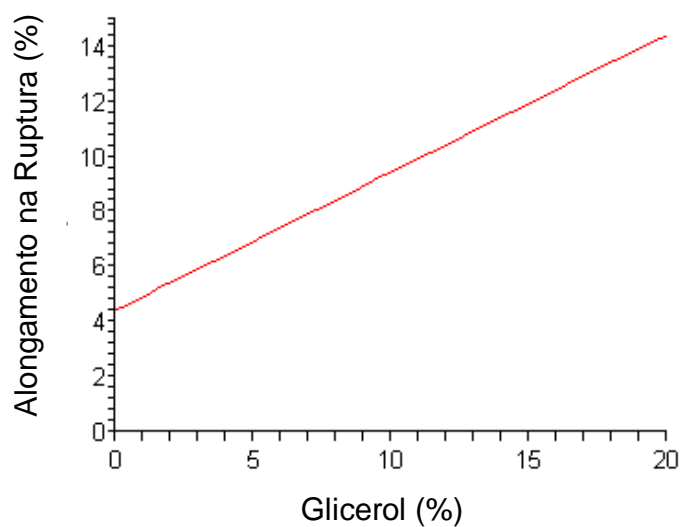


Figura 33 – Influência da concentração do glicerol no alongamento na ruptura dos filmes de amido de ervilha

Mali et al. (2005) encontraram valores de 10,3%, 34,5% e 47% para alongamento na ruptura de filmes de amido de inhame com 3,3:1,3; 3,3:2,0; 4,0:1,3 de amido/glicerol (p/p) condicionados a 20 °C e 64 % UR e avaliados a 25 °C e 64 % UR.

Zang e Han (2006b) trabalharam com filmes de amido de ervilha amarelas (3 %) acrescidos de glicerol na base glicerol/amido de 20/50 (p/p), acondicionados por 72 horas e avaliados a 50 % de UR e 25 °C, condições estas idênticas às usadas no presente trabalho. Os autores observaram um valor de alongamento na ruptura de 36,4 % para filmes com glicerol, resultados estes um pouco acima dos encontrados no presente trabalho. Houve superioridade nos valores de alongamento dos filmes no estudo de Zang e Han (2006b) em relação aos valores do presente trabalho e comportamento inverso para resistência máxima à tração, em que os filmes do presente trabalho resultaram em valores maiores os de Zang e Han (2006b).

Mehyar e Han (2004) estudaram filmes de amido de arroz (AA) e de ervilhas amarelas (AE), com concentração de amido de 3 %, e a relação de glicerol/amido de 1:2 (p/p) armazenados por 3 dias a 51 % e 90 % de UR. Encontraram para filmes acrescidos de glicerol e armazenados sob UR menor os valores de 266 % (AA) e de 324 % (AE). Para a UR de 90 % os valores foram de 751 % (AA) e de 421 % (AE) em filmes com glicerol. Para os filmes contendo apenas amido (sem glicerol) os valores foram de 332 (AA) e de 150 % (AE).

Han et al. (2006) avaliaram filmes de amido de ervilhas amarelas acrescidos de glicerol na relação 60/40 (p/p) amido:glicerol e condicionados por 48h a 50 % de UR. Encontraram valores de alongamento na ruptura de 51,4 %.

Mali et al. (2005) avaliaram filmes de amido de inhame acrescidos de glicerol nas relações (p/p amido:glicerol) de 3,3: 1,3, 4,0:1,3 e 3,3:2,0 e sob condições de 25 °C e 64% de UR e encontraram valores de alongamento de 10,3, 47,0 e 34,5 %, respectivamente.

Liu; Kerry; Kerry (2005) em trabalho com extrusão na obtenção de filmes de amido de ervilha condicionados a 23 °C e 50 % UR relataram valores de alongamento na ruptura variando de 16,10 a 26,3 %. Este valor máximo foi próximo ao 25,82 % encontrado para o filme do T8, composto por 5 % de amido, 0,1 % de goma e 20 % de glicerol, avaliado nas mesmas condições.

O fator de ruptura dos filmes de amido de ervilha variou de 0,83 N/mm para o T2, composto de 3 % de amido e 20 % de glicerol até 3,48 N/mm para o T7, com 5 % de amido e 0,1 % de goma xantana. No ponto médio (T9) o valor foi de 2,26 N/mm.

A variação do fator de ruptura foi diretamente proporcional ao aumento da concentração de amido e inversamente proporcional a concentração de glicerol (Figura 34), sendo que a influência do glicerol foi mais significativa que a do amido.

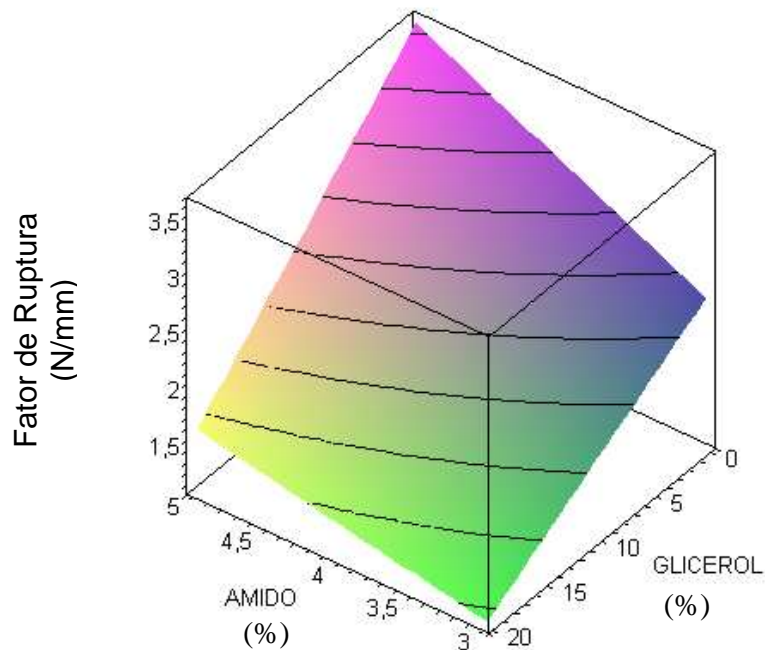


Figura 34 – Superfície de resposta para o efeito da concentração do amido e do glicerol no fator de ruptura dos filmes de amido de ervilha

O alongamento médio dos filmes na força máxima é apresentado na Tabela 9. Estes valores variaram de 4,75 % (T1, composto por 3 % de amido) a 25,82 % (T8, com 5 % de amido, 0,1 % de goma e 20 % de glicerol). No ponto médio (T9) o valor foi de 4,99%. Os tratamentos que apresentaram valor mínimo e valor máximo de alongamento na força máxima correspondem aos mesmos tratamentos que resultaram em valores máximo e mínimo para o alongamento na ruptura, entretanto, não houve um modelo matemático ajustado para explicar o comportamento dos filmes em relação ao alongamento na força máxima.

Tabela 9- Alongamento médio dos filmes na força máxima

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Alongamento na força máxima (%)	4,75	11,10	5,68	10,70	--	12,75	7,18	25,82	4,99

Os filmes apresentaram valores de alongamento inferiores aos de filmes sintéticos como o polietileno de baixa densidade (PEBD), cujo alongamento varia de 100-800 %. Já para os polietilenos altamente lineares de alta densidade o alongamento na ruptura foi de 50-900 % e para polietilenos de alta densidade com baixa ramificação os valores variaram de 50 a 1200 % (COUTINHO et al., 2003).

Leyva et al. (2008) relataram valores de alongamento na força máxima em filmes de amido de trigo com grânulos com cristalinidade do tipo A de 1,42 e do tipo B de 1,73 % quando acrescidos de 25 % de glicerol. Quando a concentração de glicerol subiu para 40 %, entretanto, os valores deste parâmetro aumentaram para 38,87 (tipo A) e 24,60 % (tipo B). No presente estudo (ervilha cultivar Utrillo com 20 % de glicerol), o alongamento na força máxima foi maior que os de Leyva et al. (2008) em todos os tratamentos. Com acréscimo de 40 % de glicerol os valores encontrados por estes autores foram superiores a todos os tratamentos do presente trabalho. Os autores deste trabalho classificaram os filmes elaborados com amido de padrão cristalográfico do tipo B como fortes e resistentes, porém, com pouca ductibilidade.

No estudo de Laohakunjit e Noomhorm (2004) sobre efeito do plastificante em filmes de amido de arroz, foi observado que os filmes plastificados apresentaram maior alongamento que os não plastificados, e o aumento de 20 para 30 % de glicerol no filme causou elevado aumento de alongamento, porém, a 35 % de glicerol o alongamento diminuiu. Para estes autores um pequeno aumento no teor de glicerol nas soluções filmogênicas resulta em uma grande queda de tensão dos filmes e aumenta significativamente o alongamento (LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004).

Geralmente quando a estrutura do filme torna-se menos rígida, as propriedades relacionadas à resistência/ tensão são reduzidas e o alongamento aumenta. Um alongamento maior indica que o filme é mais flexível. Quando este ganho em alongamento está associado à resistência, tem-se um material com maior capacidade de suportar esforços de tração e compressão. No caso de filmes, isto pode ser associado à melhoria de performance em máquinas de acondicionamento e durante manuseio e transporte.

Em filmes obtidos de proteínas e polissacarídeos, de acordo com Wang et al. (2007), as propriedades de tensão são inversamente proporcionais às propriedades de alongamento.

A literatura e os dados do presente trabalho indicaram uma relação entre a elasticidade e a tensão em biofilmes, sendo que o aumento de um destes parâmetros sempre é acompanhado pelo decréscimo do outro. Este comportamento foi também comprovado na literatura pelos trabalhos de Laohakunjit e Noomhorm, 2004; Mali et al., 2005; Zang e Han 2006b; López; Garcia; Zaritzky, 2008; Bergo et al., 2008; Tajla et al., 2008 em filmes de arroz, inhame, ervilha amarelas, milho modificado quimicamente, mandioca e batata, respectivamente.

Resistência à perfuração

A resistência à perfuração variou de 6,26 N para o filme do T2, composto de 3 % de amido e 20 % de glicerol a 14,91 N para o filme do T7, com 5 % de amido e 0,1 % de goma xantana), tendo o filme do T9 apresentado o valor de 1,58 N. Assim, têm-se que um elevado teor de amido na ausência de glicerol apresentou a maior resistência à perfuração, enquanto que o maior teor de glicerol associado a um menor teor de amido resultou no oposto. Isto pode ser comprovado pelo gráfico de superfície de resposta (Figura 35).

A resistência dos filmes à perfuração é afetada pelas concentrações de amido e de glicerol. Ocorreu aumento de resistência à perfuração pelo aumento da concentração de amido e redução do plastificante. Esta propriedade não foi afetada pelas concentrações de goma na faixa empregada. Este comportamento está possivelmente relacionado com o estado de compactação da rede formadora do filme.

Comportamento semelhante a este foi observado por Mali et al. (2005), que estudaram filmes de amido de inhame com acréscimos de glicerol (p/p de amido: glicerol) de 3,3: 1,3; 4,0:1,3 e 3,3:2,0 (condicionados a 20 °C e 64 % UR e testados a 25 °C e 64 % UR). As altas concentrações de amido combinadas com baixas concentrações de glicerol ou elevadas espessuras induziram à formação de filmes com alta resistência à perfuração.

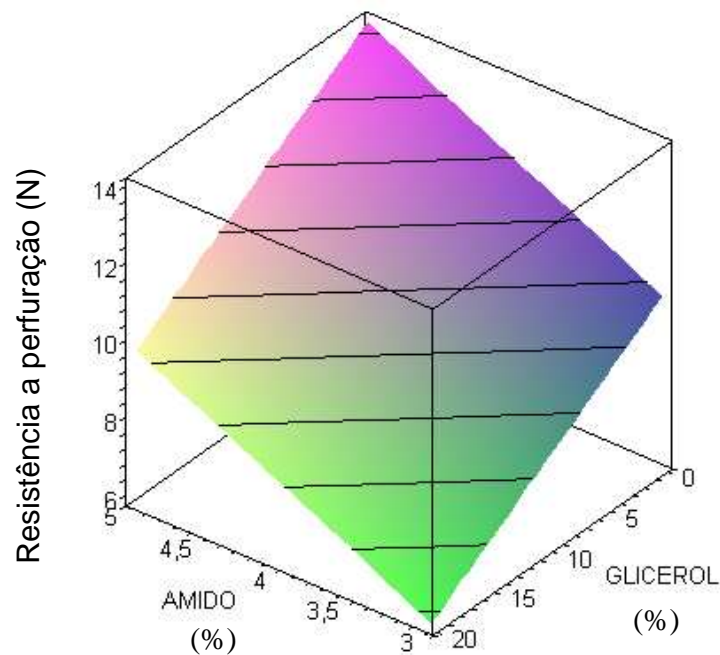


Figura 35- Superfície de resposta do efeito da concentração do amido e do glicerol na resistência dos filmes à perfuração

A deformação média dos filmes no momento da perfuração é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 - Deformação média dos filmes na perfuração

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Deformação na perfuração (mm)	1,66	3,37	1,74	2,80	-	3,45	1,89	2,92	1,58

Na deformação média na perfuração variou de 1,66 mm para T1, com 3 % de amido) a 3,45 mm para o T6, com 5 % de amido e 20% de glicerol, sendo que os filmes com composição média (T9) apresentaram o valor de 1,58 mm.

Não houve ajuste de modelo para explicar o comportamento deste parâmetro em função da composição das soluções filmogênicas.

Mali et al. (2005) ao estudar filmes de amido de inhame com acréscimo de glicerol nas relações (p/p amido:glicerol) de 3,3: 1,3, 4,0:1,3 e 3,3:2,0 (condicionados a 20 °C e 64 % UR e testados a 25 °C e 64 % UR), relataram que apenas a concentração de glicerol influenciou na deformação do filme na perfuração. Os autores explicam que o acréscimo de glicerol pode alterar a estrutura da rede de amido, tornando os filmes menos densos e facilitando a mobilidade das cadeias do polímero.

Coeficiente e taxa de permeabilidade ao vapor de água

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) variou de 258,4 g água/(m².dia) para o T6, composto de 5 % de amido e 20 % de glicerol até 968,2 g água/(m².dia) para o T3, com 3 % de amido e 0,1 % de goma. O valor no ponto médio foi de 382,5 g água/(m².dia).

A taxa de permeabilidade dos filmes foi influenciada pela concentração de amido na solução filmogênica (Figura 36). As menores concentrações de amido como o T3 geraram filmes com maior taxa de permeabilidade e os filmes com maior concentração de amido, como o T6, apresentaram os menores valores.

Filmes de amido de arroz a 5% plastificados com glicerol (20, 25, 30 e 35 % p/p), sorbitol (30, 35, 40 e 45 % p/p) e polietileno glicol (3, 6 e 9 % p/p) estudados por Laohakunjit e Noomhorm (2004) apresentaram taxa de permeabilidade ao vapor de água (38 °C e 90 % UR) variando de 159,60 a 174,40 g.mm.m⁻².d⁻¹. Esses autores atribuem os altos valores de TPVA à elevada afinidade do glicerol pela água, que promove a difusão destas últimas moléculas. O glicerol é uma molécula relativamente pequena e hidrofílica que pode se alojar entre as moléculas de amido estabelecendo pontes de hidrogênio com os grupamentos hidroxila da amilose e da amilopectina no amido.

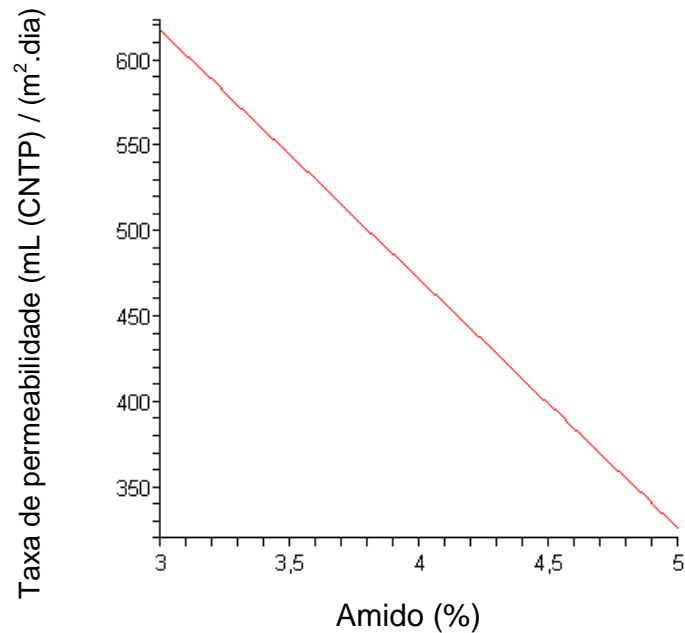


Figura 36 - Efeito da concentração de amido na taxa de permeabilidade ao vapor de água de filmes de amido de ervilha

Os coeficientes médios de permeabilidade ao vapor de água, obtidos como o quociente da taxa de permeabilidade pela espessura dos filmes, são apresentados na Tabela 11. Não houve ajuste do modelo matemático para explicar a variação deste parâmetro com os componentes formadores dos filmes.

Tabela 11 - Valores médios de coeficientes de permeabilidade ao vapor de água (23 °C) dos filmes de amido de ervilha

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (g água.µm/ (m ² .dia.kPa))	19,12	16,43	24,45	13,36	-	13,86	20,82	17,60	9,44

Neste trabalho o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água variou de 9,44 g água. $\mu\text{m}/(\text{m}^2.\text{dia.kPa})$ para o T9 (ponto médio) a 24,45 g água. $\mu\text{m}/(\text{m}^2.\text{dia.kPa})$ para o filme do T3, composto por 3% de amido apenas.

As propriedades da barreira dos filmes dependem da temperatura, umidade relativa, espessura do filme e concentração de plastificante. A temperatura afeta seriamente o equilíbrio (solubilidade) e a cinética de difusão. O glicerol favorece a permeação de vapor d'água devido à sua natureza hidrofílica e aumenta a taxa da difusão da água dentro do filme. Os plastificantes conferem flexibilidade maior à estrutura polimérica, aumentando a mobilidade da água dissolvida dentro da estrutura e, conseqüentemente, facilitando a permeação da água através do filme (BERTUZZI; VIDAURRE; GOTTIFREDI, 2007).

Zang e Han (2006b) estudaram filmes de amido de ervilha amarelas, com a relação de glicerol/amido de 20/50 (p/p) e condicionados a 50 % UR. Os autores avaliaram a permeabilidade dos filmes colocados em copos de acrílico contendo 10 mL de água destilada, com 10 % UR dentro da câmara de armazenamento da célula de permeação e temperatura de 22 °C, encontrando coeficientes de permeabilidade ao vapor de água de $6,6 \cdot 10^4$ g água. $\mu\text{m}/(\text{m}^2.\text{dia.kPa})$.¹

Han et al. (2006) estudaram a permeabilidade de filmes de amido de ervilhas amarelas a 3 % com acréscimo de glicerol na proporção de 60/40 (p/p amido:glicerol) a 25 °C em célula com água destilada em câmara fechada com sulfato de cálcio anidro e encontraram valores de $1,86 \cdot 10^6$ g água. $\mu\text{m}/\text{m}^2.\text{dia.kPa}$.

Ao avaliar filmes de amido de batata plastificados com diversos polióis, Talja et al. (2007) relataram que tanto a presença quanto a quantidade de plastificante influenciam a permeabilidade. O glicerol foi o que mais afetou os filmes aumentando os valores de permeação, independentemente da umidade relativa usada nos testes.

Mali et al. (2002) observaram que o aumento da concentração do glicerol em filmes de amido de inhame não causou diferença estatística nos valores de permeabilidade ao vapor de água, porém uma tendência ao aumento da permeabilidade de vapor de água foi observada com o aumento da concentração do glicerol.

Coeficiente e taxa de permeabilidade ao oxigênio

Os coeficientes e taxas de permeabilidade dos filmes ao oxigênio são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores médios de coeficientes de permeabilidade e taxas de permeabilidade ao oxigênio dos filmes

Tratamento	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio a 23°C (mL(CNTP) $\mu\text{m}/(\text{m}^2.\text{dia.kPa})$)	4,65	10,19	4,53	6,27	-	10,81	5,70	12,93	3,81
Taxa de permeabilidade ao oxigênio (mL (CNTP) / (m ² .dia)	9,06	17,90	8,64	12,62	-	12,07	7,58	14,08	5,52

Os coeficientes variaram de 3,81 mL (CNTP) $\mu\text{m}/(\text{m}^2.\text{d. kPa})$ para o T9 (ponto médio) a 12,93 mL (CNTP) $\mu\text{m}/(\text{m}^2.\text{d. kPa})$ para o T8, composto de 5 % de amido, 0,1 % de goma e 20 % de glicerol e as taxas variaram de 5,52 mL (CNTP) $\mu\text{m}/(\text{m}^2.\text{d. kPa})$ para o T9 até 17,90 (mL (CNTP) / (m².dia) para o T2, composto de 3 % de amido e 20 % de glicerol.

Filmes de amido (3 %) de arroz (AA) e de ervilhas amarelas (AE) acrescidos de glicerol na proporção de 1:2 (p/p glicerol/ amido) e armazenados por 3 dias a 51 % e 90 % de UR foram avaliados por Mehyar e Han (2004). Os coeficientes de permeabilidade ao oxigênio (PO) obtidos nas condições de 23°C em umidades de 30, 35 e 45 %, levaram os autores a classificarem os filmes testados a 35 % (0,5 cm³ $\mu\text{m}/\text{m}^2/\text{dia}/\text{kPa}$) como filmes de excelente barreira ao oxigênio. Mehyar e Han (2004) relatam ainda que o aumento de 35 % para 45 % de UR causou aumento dos valores de PO de 0,5 cm³ $\mu\text{m}/\text{m}^2/\text{dia}/\text{kPa}$ para 1,2 cm³ $\mu\text{m}/\text{m}^2/\text{dia}/\text{kPa}$.

Os filmes de amido com alto teor de amilose apresentam maior cristalinidade e menor permeabilidade ao oxigênio. Filmes de amido de milho comum e de milho com

alto teor de amilose (20 g/L) acrescidos de glicerol (20 g/ L de solução) e condicionados e avaliados a 20 °C e 63,8 % UR apresentaram valores de coeficiente de permeabilidade ao O₂ variáveis de 15,92.10¹⁰ para amido de milho sem glicerol, 4,61.10¹⁰ para amido de milho com glicerol, 26,45.10¹⁰ para amido de alta amilose sem glicerol e 3,21.10¹⁰ cm³.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ para amido de milho de alta amilose com glicerol (GARCÍA; MARTINO; ZARITZKY, 2000). Estes autores relataram que a permeabilidade dos filmes de amido sem adição de plastificantes foi mais elevada devida à presença de poros e fissuras no filme. A adição de plastificante evitou a formação desses poros e fissuras.

Filmes de amilose (5 %) com glicerol a 2 % (p/p) e de amilopectina (3 %) com glicerol a 1,2 % (p/p) no trabalho de Westling-Rindlav et al. (1998) foram armazenados por 2 dias a 50 % UR e avaliados a 50 % UR. Os filmes apresentaram valor de coeficiente de permeabilidade ao O₂ de 7 mL.µm/ (m².dia.kPa) para amilose e 14 mL.µm/ (m².dia.kPa) para amilopectina.

Han et al. (2006), trabalhando com filmes de amido de ervilhas amarelas a 3 % com acréscimo de glicerol na proporção de 60/40 (p/p amido:glicerol), encontraram valor de coeficiente de permeabilidade ao oxigênio para filmes com glicerol a 23 °C e 50% UR por 1 hora de 76,64 mL.µm/ (m². dia. kPa).

Laohakunjit e Noomhorm (2004) relataram que o aumento de plastificante implicou em mobilidade de cadeias de amido de arroz reduzindo a resistência do filme a gases e aumentando a taxa de permeação ao oxigênio.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

5.1 Caracterização dos filmes elaborados apenas com amido de ervilha

O filme elaborado apenas com amido de ervilha (3 %) da cultivar Utrillo apresentou baixa solubilidade em água comparativamente a outros filmes de polissacarídeos. Esta é uma indicação de que este filme pode ser utilizado em produtos com teor alto de umidade, ou semi-líquidos, sem perder muito de sua estrutura.

Comparativamente aos filmes sintéticos, sua transparência se assemelha ao polietileno de baixa densidade, mas é menor que a do filme à base de policloreto de vinilideno.

Quanto às propriedades mecânicas, o filme de amido (3 %) de ervilha se mostrou rígido ou fisicamente resistente se comparado a outros filmes de amido como o de milho, mandioca, arroz e até de outras cultivares de ervilha (amarela, comercial), entretanto, sua tensão na ruptura se assemelha à de filmes de batata, por exemplo. São mais resistentes que filmes sintéticos como o polietileno de baixa densidade e mais próximo ao polietileno de alta densidade (o altamente linear ou o ramificado). Trata-se de filme de baixa elasticidade se comparados a outros filmes como de amido de arroz, mas muito menos elásticos que os sintéticos como o polietileno de baixa densidade ou de alta densidade.

Este filme pode ser considerado de boa barreira ao oxigênio, contudo bastante permeável ao vapor d'água. Neste aspecto, é comparável às poliamidas, polímero muito usado nas embalagens a vácuo.

5.2 Influência da composição dos filmes nas propriedades dos filmes elaborados com amido de ervilha

No estudo dos componentes da solução filmogênica foi observado que, nas faixas (teores) utilizadas, tanto o amido como o glicerol influenciaram oito dos parâmetros estudados e a goma xantana apenas três.

O aumento da concentração de amido de ervilha na solução filmogênica implicou no aumento da espessura, no fator de ruptura, na resistência à tração na ruptura e na solubilidade em água. Maiores teores implicaram em decréscimo da taxa de permeabilidade água, na transparência e nas cores L e a^* dos filmes.

O aumento da concentração da goma xantana interferiu apenas nas propriedades associadas à cor dos filmes, aumentando os valores do ângulo Hue e decrescendo o croma a^* e a transparência. Apesar de haver indicações estatísticas acerca da influência da goma nas permeações ao oxigênio e ao vapor de água, estudos adicionais, com mais pontos axiais ou teores adicionais deste componente, seriam necessários para ajuste dos modelos polinomiais.

O aumento da concentração do glicerol interferiu nas propriedades mecânicas dos filmes, com redução dos valores de resistência máxima à tração, tensão na ruptura, resistência a tração na ruptura e fator de ruptura e com aumento do alongamento na ruptura. Este plastificante também reduziu a transparência e aumentou a espessura e a solubilidade do filme em água. O glicerol afeta o arranjo molecular da estrutura do filme de amido, reduzindo as interações diretas as cadeias poliméricas e aumentando o espaçamento entre elas, conferindo maior mobilidade às mesmas e facilitando a permeação de moléculas como a do vapor d'água.

CONCLUSÕES

As propriedades dos filmes de ervilha verde da cultivar Utrillo se apresentaram diferenciadas daquelas de filmes de outras fontes de amido ou mesmo de amido de ervilha de outras variedades. As propriedades de maior destaque foram a baixa solubilidade em água, alta rigidez, baixa elasticidade, baixa permeabilidade ao oxigênio e alta permeabilidade ao vapor de água.

Se comparado aos filmes sintéticos, a rigidez e a permeabilidade ao oxigênio dos filmes de amido de ervilha são elevadas e equiparáveis às das poliamidas (nylon), polímero sintético muito utilizado na área de embalagem para alimentos.

As propriedades dos filmes foram afetadas pela composição da solução filmogênica. O teor de amido afetou principalmente a espessura, a resistência à perfuração e a taxa de permeabilidade ao vapor de água. A maior influência do glicerol foi nas propriedades mecânicas dos filmes. A goma xantana afetou apenas as propriedades relacionadas à cor e transparência dos filmes.

Novos testes com concentrações maiores de goma xantana visando modificar as propriedades de permeabilidade à água e ao oxigênio seriam interessantes para complementar o presente estudo.

Testes adicionais com concentrações superiores de glicerol também poderiam melhorar as propriedades de elasticidade dos filmes, que foram baixas no presente trabalho. Concentrações maiores de glicerol, entretanto, poderão reduzir a resistência dos filmes.

REFERÊNCIAS

ABAD, M.J.; ARES, A.; BARRAL, L.; EGUIAZA, J.I. Influence of the ethylene (methacrylic acid) – Zn²⁺ ionomer on the thermal and mechanical properties of blends of polypropylene (PP)/ ethylene–(vinyl alcohol) copolymer (EVOH). **Polymer International**, London, v. 54, p. 673–678, 2005.

ARVANITTOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S.; YAMAMOTO, N. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, part 3. **Food Chemistry**, Chicago, v. 60, p. 593-604, 2007.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY - AOAC **Official methods of analysis of the association of official analytical chemists**. 18 th ed. Arlington, 2006. 1141 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) INTERNATIONAL. **D 882-02**: standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Philadelphia, 2002. 9 p.

_____. **E 96/E 96M-05**: standard test methods for water vapor transmission of materials. Philadelphia, 2005. 11 p.

_____. **F 1306-90 (Reapproved 2008)**: standard test method for slow rate penetration resistance of flexible barrier films and laminates. Philadelphia, 1990. 5p.

_____. **F 1927-07**: standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using coulometric sensor. Philadelphia, 2007. 6 p.

BELLO-PÉREZ, L.A.; MONTEALVO, M.G.M.; ACEVEDO, E.A. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carbohidratos em alimentos regionales iberoamericano**. São Paulo: Edusp, 2006. cap. 1, p. 17-46.

BERGO, P.V.A.; CARVALHO, R.A.; SOBRAL, P.J.A.; SANTOS, R.M.C.; SILVA, F.B.R.; PRISON, J.M.; SOLORZA-FERIA, J.; HABITANATE, A.M.Q.B. Physical properties of edible films based on cassava starch as affected by the plasticizer concentration. **Packaging Technology and Science**, Weinheim, v. 21, p. 85-89, 2008.

BERTUZZI, M.A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J.C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**. Essex, v. 82, p. 17-25, 2007.

BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, Ottawa, v. 69, p. 60 -78, 1991.

BOGRACHEVA, T.Y.; DAVYDOVA, N.I.; GENIN, Y.A.V.; HEDLEY, C. L. Mutant genes at r and rb loci affect the structure and physico-chemical properties of pea seed starches. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 46, 1905–1913,1995.

BOGRACHEVA, T. Y.; CAIRNS, P.; NOEL, T. R.; HULLEMAN, S.; WANG, T. L.; MORRIS, V. J.; RING, S. G.; HEDLEY, C. L. The effect of mutant genes at the *r*, *rb*, *rug3*, *rug4*, *rug5* and *lam* loci on the granular structure and physico-chemical properties of pea seed starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 39, p. 303-314, 1999.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M.S. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. **Food Science and Technology**, London, v. 41, p. 1633-1641, 2008.

CENTRO DE TECNOLOGIA DE EMBALAGENS- CETEA. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. Campinas, 1996. 219p.

CHAI SAWANG, M.; SUPHANTHAKIRA, M. Effects of guar gum and xanthan gum additions on physical and rheological properties of cationic tapioca starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 61, p.1-8, 2005.

_____. Pasting and rheological properties of native and anionic tapioca starches as modified by guar gum and xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 20, p. 641–649, 2006.

CHAPLIN, M. Structure and science. Disponível em <http://www.lsbu.ac.uk/water/hyxan.html>. Acesso em: 5. jan. 2009.

CHEN, J.; LIU, C.; CHANGHUA, L.; CHEN, Y.; CHEN, Y.; CHANG, R.P. Structural characterization and properties of starch/konjac glucomannan. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 74, p. 946-952, 2008.

CHEN, Y.; CAO, X.; CHANG, P.R.; HUNEAULT, A. Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/ pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 73, p. 8-17, 2008.

CHOI, W.S.; HAN, J.H. Physical and mechanical properties of pea-protein-based edible films. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 66, n. 2, p. 319-322, 2001.

CHRISTIANSON, D.D.; HODGE, J.E.; OSBORNE, D.; DETROY, R.W. Gelatinization of wheat starch as modified by xanthan gum, guar gum and cellulose gum. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 58, p. 513-517, 1981.

CIACCO, C.F.; CRUZ, R. **Fabricação de amido e sua utilização**. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. 1982. 152p. (Série Tecnologia Agroindustrial, v. 7).

COLONNA, P.; BULÉON, A.; LEMAGUER, M.; MERCIER, C. *Pisum sativum* and *Vicia faba* carbohydrates: Part IV – Granular structure of wrinkled pea starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 2, p. 43-59, 1982.

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; MARIA, L.C.S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 13, p. 1-13, 2003.

DAVYDOVA, N.I; LEONT'EV, S.P.; GENIN, Y.V; SASO, A.Y; BOGRAHEV, T.Y. Some physic-chemical properties of smooth pea starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking v.27, p.109-115, 1995.

DEBEAUFORT, F.; GALLO, J.A.Q.; VOILLEY, A. Edible films and coatings: Tomorrow's packagings: a review. **Critical Reviews in Food Science**, Philadelphia, v.38, n.4, p. 299-313, 1998.

DIAZ, P.S.; VENDRUSCOLO, C.T.; VENDRUSCOLO, J.L.S. Reologia de xantana: uma revisão sobre a influência de eletrólitos na viscosidade de soluções aquosas de gomas xantana. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 25, n. 1, p. 15-28, 2004.

DONALD, A.M. Understanding starch structure and functionality. In: ELIASSON, A.C (Ed.) **Starch in food: structure, function and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2004. p. 156-184.

FANG, Y.; TUNG, M .A.; BRITT, I. J.; YADA, S.; DALGLEISH, D.G. Tensile and barrier properties of edible film made from whey proteins. **Journal of Food Science**, London, v. 67, p. 188-193, 2002.

FELLOWS, P.J. **Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. 602 p.

GARCIA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. **Journal of Food Science**, London, v. 65, n. 6, p. 941-947, 2000.

GARCIA, M.A.; PINOTTI, A.; ZARITZKY, N.E. Physicochemical, water vapor barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films. **Starch/Stärke, Weinheim**, v. 58, p. 453–463, 2006.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Edible composite film of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 29 p. 39-50, 1994.

HAN, H.J.; FLOROS, D.J. Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, Lancaster, v. 13, n. 4, p.287-298, 1997.

HAN, J.H.; SEO, G.H.; PARK, I.M.; KIM, G.M.; LEE, D.S. Physical and mechanical properties of pea starch edible films containing beeswax emulsions. **Journal of Food Science**, London, v. 71, n. 6, p. 290-296, 2006.

HAN, J.Y.; TYLER, R.T; Characterization of pea starches in the presence of alkali and borax. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 55, p. 457-463, 2003.

HEDLEY, C.L.; BOGRACHEVA, Y.T.; WANG, T.L. A genetic approach to studying the morphology structure and function of starch granules using pea as model. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 54, p. 235-242, 2002.

HODGE, J.E.; OSMAN. E.M. Hidratos de carbono. In: FENNEMA, O.R. Introducción a la ciencia de los alimentos. Barcelona: Reverté, 1985. v.1, p. 48-160.

HOOVER, R.; RATNAYAKE, W.S. Starch characteristics of black bean, chick pea, lentil, navy bean and pinto bean cultivars grown in Canada. **Food Chemistry**, Chicago, v.78, p.489-498, 2002.

HOOVER, R.; ZHOU,Y. *In vitro* and *in vivo* hydrolysis of legume starch by α -amylase and resistant starch formation in legumes – A review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 54, p. 401-417, 2003.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Norme internationale**: Riz-détermination de la teneur en amylose, 1987. ISO 6647.

JOKAY, L.; NELSON, E.G.; POWELL, E.L. Development of edible amylaceous coatings for foods. **Food Technology**, Chicago v. 21, p. 12-14, 1967.

KONICA MINOLTA SENSING, INC. Precise color communication. Color control from perception to instrumentation. Japão, 1998. 59 p.

KORTSTEE, J.A.; SUURS, L.C.J.M.; VERMEESCH, A.M.G.; KEETELS, C.J.A.M.; LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 56, n. 8, p. 348-356, 1998.

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.

LEE, M.H.; BAEK, M.H.; CHA, D.S.; PARK, H.J.; LIN, S.T. Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 16, p. 345-352, 2002.

LEYVA, M.B.; CHÁVEZ, P.T.; WONG, B.R.; JATOMEA, M.P.; BOJÓRQUEZ, F.B. Physical and mechanical properties of durum wheat (*Triticum durum*) starch films prepared with a- and b- type granules. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 60 n. 8, p. 559-567, 2008.

LI, Y.; SHOEMAKER, C.F.; MA, J.; SHEN, X.; ZHONG, F. Paste viscosity of rice starches of different amylose content and carboxymethylcellulose formed by dry heating and the physical properties of their films. **Food Chemistry**, London, v. 109, p. 616-623, 2008.

LIU, H.; XIE, F.; CHEN, L.; YU, L. ; DEAN, K. ; BATEMAN, S. Thermal behavior of high amylose cornstarch studied by DSC. **International Journal of Food Engineering**, Essex, v.1, n. 1, p.1-6, 2005.

LIU, L.; KERRY, J.F.;KERRY, J.P. Section of optimum extrusion technology parameters in the manufacture of edible/biodegradable packaging films derived from food-based polymers. Helsinki, **Journal of Food Agriculture Environment**, v. 3, p. 51-58, 2005.

LIU, Z.; ESKIN, N.A.M. Interactions of native and acetylated pea starch with yellow mustard mucilage, locust bean gum and gelatin. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 12, p. 37-41, 1998.

LIU, Z.; HAN, J.H. Film-forming characteristics of starch. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 70, n. 1, p. 31-36, 2005.

LÓPEZ, O.V.; GARCIA, M.A.; ZARITZKY, N.E. Film forming capacity of chemically modified corn starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 73, p. 573-581, 2008.

MALI, S; GROSSMAN, M.V.E. Effects of yam starch films on storability and quality of fresh strawberries. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton v. 24, p. 7055-7011, 2003.

MALI, S; GROSSMAN, M.V.E; GARCIA, M.A.; MERTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Mechanical and thermal properties of yam starch film. **Food Hydrocolloids**, Wrexham v. 19, p. 157–164, 2005.

_____. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking v. 50, p. 379-386, 2002.

MANDALA, I.; MICHON, C.; LAUNAY, B. Phase and rheological behaviors of xanthan/amylose and xanthan/starch mixed systems. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 58, p. 285-292, 2004.

MANDALA, I.G.; PALOGO, E.D.; KOSTAROPOULOS, A.E. Influence of preparation and storage conditions on texture of xanthan–starch mixtures. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 53, p. 27-28, 2002.

MAPLESOFT. 2004. Maple 9.5 getting started guide. Maplesoft, Waterloo, Ontario, Canadá.

MATTA JÚNIOR, M. D.; SARMENTO, S.B.S.; ANJOS, C.B.P. Características físico-químicas do amido de ervilha (*Pisum sativum*) modificado por tratamento térmico e baixa umidade. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, 14., Piracicaba, 2006. **Resumos...**Piracicaba: USP, CNPq, 2006. CD-Rom.

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**, Easton v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994a.

MEHYAR, G.F.; HAN, J.H. Physical and mechanical properties of high-amilose rice and pea starch films as affected by relative humidity and plasticizer. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 69, p. 449-454, 2004.

MUNHOZ, M.P.; WEBER, F.H.; CHANG, Y.K. Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 3, p. 403-406, 2004.

MÖLLER, C.M.O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J.B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 72, p. 82-87, 2008.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the relationship between water-saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 35, n. 12, p. 407-410, 1983.

OLIVATO, J.B.; MALI, S; GROSSMANN, E. Efeito de embalagem biodegradável de amido no armazenamento de queijo processado. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 27, n. 1, p. 81-88, 2006.

RATNAYAKE, W, S; HOOVER, R; SHAHIDI, F; PERERA, C; JANE, J. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of starches from four field pea (*Pisum sativum L.*) cultivars. **Food Chemistry**, London, v.74, p. 189-202, 2001.

RATNAYAKE, W.S.; HOOVER, R.; WARKENTIN, T. Pea starch: composition, structure and properties - a review. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 54, p. 217-234, 2002.

ROJAS, J. A.; ROSELL, C. M.; BARBER, C. B. Pasting properties of different wheat flour-hydrocolloid systems. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 13, p. 27-33, 1999.

SANTOS, V.P.; SUZUKI, M.P.; CEREDA, M.P.; SCAMPARINI, A.R.P. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**. Wrexham, v. 19, p.1064-1073, 2005a.

SANTOS, V.P.; SUZUKI, M.P.; CEREDA, M.P.; SCAMPARINI, A.R.P. Microstructure and color of starch–gum films: Effect of gum deacetylation and additives. Part 2. **Food Hydrocolloids**. Wrexham, v. 19, p. 1064-1073, 2005b.

[SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R.M.V.O.;](#) Garcia, E.E.C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas : CETEA/ ITAL, 2002. 276 p.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; OLIVEIRA, M.L; CANAVESI, E. **Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis**. Campinas: CETEA/ ITAL. 2001. 215p.

SARMENTO, A.L.S.C. Elaboração e caracterização de biofilmes a partir de gelatina reticulada. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 1999.

SASAKI, T.; YASUI, T.; MATSUKI, J. Effect of amylose content on gelatinization, retrogradation, and pasting properties of starches from waxy and nonwaxy wheat and their F1 seeds. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 77, n. 1, p. 58-63, 2000.

SHIKU, Y.; HAMAGUCHI, Y.P.; TANAKA, M. Effect of pH on the preparation of edible films based on fish myofibrillar proteins. **Fisheries Science**, Tokyo, v. 69, p. 1026-1032, 2003.

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

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N.S.; GILL, B.S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, Chicago, v. 81, p. 219-231, 2003.

SRINIVASA, P.C.; RAMESH, M.N.; THARANATHAN, R.N. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 21, p. 1113–1122, 2007.

STADING, M.; RINDLAV-WESTLING, A.; GATENHOL, M.P. Humidity-induced structural transitions in amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 45, p. 209-217, 2000.

STATISCAL ANALYSIS SYSTEM. **Procedures guide**: version 6. 3th ed. Cary, NC, SAS Institute, 1990. 705p.

SUDHAKAR, V.; SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R. Effect of sucrose on starch hydrocolloid interactions. **Food Chemistry**, London, v. 207, p.281-284, 1995.

TAKO, M.; HIZUKURI, S. Gelatinization mechanism of potato starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 48, n. 4, p. 397–401, 2002.

TALJA, R.A.; HELÉN, H.; ROSS, Y.H.; JOUPPILA, K. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 67, p. 288-295, 2007.

TALJA, R.A.; HELÉN, H.; ROSS, Y.H.; JOUPPILA, K. Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 71, p. 269-276, 2008.

TEXEIRA, E.M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 201p. Tese (Doutorado em Ciência Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.

THE, D.P.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A.; LUU, D. Biopolymer interactions affect the functional properties of film based on gar, cassava starch and arabinoxylan blends. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 90, p. 548-558, 2009.

THEMEIER, H.; HOLLMANN, J.; NEESE, U.; LINDHAUER, M.G. Structural and morphological factors influencing the quantification of resistant starch II in starches of different botanical origin. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 61, p. 72-79, 2005.

THIRÉ, R.M.S.; SIMÃO, R.A.; ARAÚJO, P.J.G.; ANCHETE, C.A. Redução da hidrofiliidade de filmes biodegradáveis a base de amido por meio de polimerização por plasma. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 14, p. 57-62, 2004.

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

URLACHER, B.; NOBLE, O. Xanthan gum. In: IMESON, A. (ed.). **Thickening and gelling agents for food**. London, Blackie Academic & Professional, p. 284-311, 1992.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L.M.; CEREDA, M.P.; ALVES, A.J.; SCAMPARINI, A.R.P. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 19, p. 341-349, 2005.

VICENTINE, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. 2003. 198p. Tese (Doutorado em Agronomia - Área de concentração em Horticultura). Faculdade de Ciências Agrônomicas "Júlio de Mesquita Filho". Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003.

WANG, J.; ZHENGYU, J.; XIAOPING, Y. Preparation of resistant starch from starch-guar gum extrudates and their properties. **Food Chemistry**, Chicago, v. 101, p. 20-25, 2007.

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

ZHANG, Y.; HAN, J.H. Mechanical and thermal characteristics of pea starch films plasticized with monosaccharides and polyols. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 2, p. 109-118, 2006a.

_____. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 6, p. 253-261, 2006b.

ZHANG, Z.; BRITT, I.J.; TUNG, A.M. Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as Influenced by relative humidity. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 82, p.1866-1872, 2001.

ZHOU, Y; HOOVER, R; LIU, Q. Relationship between α -amilase degradation and the structure and physicochemical properties of legume starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 57, p. 209-317, 2004.

ZOBEL, H.F. X-ray analysis of starch granules In: Whistler, R.L. (Ed.). **Methods in carbohydrates chemistry**, New York: Academic Press, 1964. v. 4, chap. 29, p. 109-143.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)