

TALITA MOREIRA DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILME
BIODEGRADÁVEL DE POLIETILENO INCORPORADO DE AMIDO
DE GRÃO-DE-BICO (*Cicer arietinum* L.)**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Alimentos
para obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2007

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

O48d
2007

Oliveira, Talita Moreira de, 1982-
Desenvolvimento e avaliação de filme biodegradável
de polietileno incorporado de amido de grão-de-bico
(*Cicer arietinum* L.) / Talita Moreira de Oliveira – Viçosa,
MG, 2007.
xii, 108f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Mônica Ribeiro Pirozi.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 99-108.

1. Alimentos - Embalagens. 2. Amido - Aplicações in-
dustriais. 3. Grão-de-bico. 4. Filmes plásticos. 5. Plásticos
nas embalagens. 6. Tecnologia de alimentos. I. Universi-
dade Federal de Viçosa. II. Título.

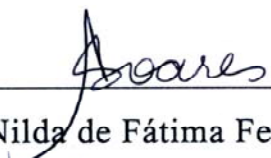
CDD 22.ed. 664.09

TALITA MOREIRA DE OLIVEIRA

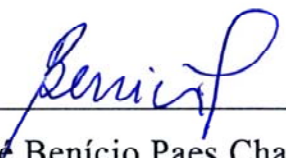
**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILME
BIODEGRADÁVEL DE POLIETILENO INCORPORADO DE
AMIDO DE GRÃO-DE-BICO (*Cicer arietinum* L.)**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Alimentos
para obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

APROVADA: 17 de julho de 2007.



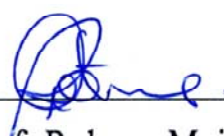
Prof.^a. Nilda de Fátima Ferreira
Soares
(Co-Orientadora)



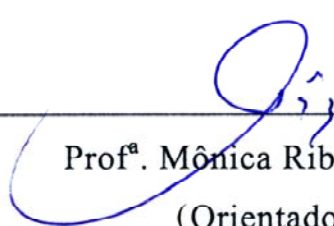
Prof. José Benício Paes Chaves
(Co-Orientador)



Prof. Renato Cruz



Prof. Robson Maia Geraldine



Prof.^a. Mônica Ribeiro Pirozi
(Orientadora)

Aos meus pais, Jayme e Sheila, pelo amor, incentivo
e confiança que sempre depositaram em mim.
Ao Giulliano pelo amor e companheirismo de todas as horas.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA) pela possibilidade de realização do trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro necessário ao desenvolvimento da pesquisa.

À Prof^a. Mônica pela orientação e amizade.

À Prof^a. Nilda pela orientação, atenção e conselhos.

Ao Núcleo de Microscopia e Microanálise da UFV e à Prof^a Cláudia Alencar Vanetti pelo auxílio na realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Departamento de Solos da UFV, ao Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes e ao técnico José Francisco Dias pelo apoio na realização das análises de difratometria de raios-X.

Ao CTAA/EMBRAPA e ao Sr. Rogério Germani pela realização das análises de DSC e RVA.

Ao Giulliano por me propiciar momentos tão felizes e por colaborar na execução do trabalho.

Ao Divino pela cooperação em todas as horas e pelas boas risadas no laboratório.

Ao João Tomaz pela mão amiga, conversas e pela dedicação incondicional.

Aos amigos do laboratório de amido pelo convívio e troca de conhecimentos.

Ao pessoal do laboratório de embalagens, em especial Washington, Nathália e Fernando pela boa vontade em ajudar sempre.

Aos funcionários do DTA que contribuíram para que este trabalho se concretizasse.

A todos os amigos da Engenharia de Alimentos que sempre torceram por mim.

A todos que direta ou indiretamente tornaram possível o cumprimento de mais esta etapa.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS.....	VIII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	XI
INTRODUÇÃO GERAL	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1. GRÃO-DE-BICO.....	3
2. AMIDO.....	5
2.1. <i>Introdução</i>	5
2.2. <i>Composição do amido</i>	6
2.2.1 Amilose.....	6
2.2.2 Amilopectina.....	7
2.2.3 Constituintes Menores.....	9
2.2.3.1 Proteínas.....	9
2.2.3.2 Lipídeos.....	9
2.2.3.3 Minerais.....	10
2.3 <i>Estrutura do Grânulo de amido</i>	11
2.4 <i>Padrões de cristalinidade do amido</i>	15
2.5 <i>Estudo do formato e tamanho dos grânulos de amido por microscopia</i>	17
2.6 <i>Propriedades tecnológicas do amido</i>	19
2.6.1 Poder de inchamento (PI) e Índice de Solubilidade (IS).....	19
2.6.2 Gelatinização.....	19
2.6.3 Retrogradação.....	20
2.6.4 Avaliação das propriedades de pasta do amido.....	22
2.6.5 Claridade da pasta de amido.....	23
2.6.6 Perfil de textura do gel de amido.....	24
3 FILME BIODEGRADÁVEL A BASE DE AMIDO.....	26
3.1 <i>Embalagens Alimentares</i>	26
3.2 <i>Polietileno (PE)</i>	28
3.3 <i>Propriedades mecânicas dos plásticos</i>	29
3.4 <i>Cristalinidade de plásticos</i>	31

3.5	<i>Propriedades Térmicas de Plásticos</i>	32
3.6	<i>Uso de plastificantes no processamento de plásticos</i>	33
3.7	<i>Processamento</i>	35
3.8	<i>Polímeros Biodegradáveis</i>	35
3.9	<i>Amido como formador de filme</i>	38
3.9.1	Características do Filme de Amido	39
3.9.2	União de amido e polietileno para a formação de filmes.....	41
3.10	<i>Processo de biodegradação de filmes</i>	42
4.	CONCLUSÃO	44
 CAPÍTULO 1 - CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE GRÃO-DE-BICO		45
1.	INTRODUÇÃO	45
2.	MATERIAL E MÉTODOS	46
2.1	<i>Material</i>	46
2.2	<i>Extração do amido de grão-de-bico</i>	46
2.3	<i>Composição centesimal do amido</i>	47
2.4	<i>Observação dos grânulos do amido por microscopia eletrônica de varredura</i>	47
2.5	<i>Análise de propriedades de pasta do amido em calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i>	47
2.6	<i>Determinação do padrão de cristalinidade do amido por difratometria de Raio-X</i>	48
2.7	<i>Poder de Inchamento (PI) e Índice de Solubilidade (IS) do amido</i>	48
2.8	<i>Análise de propriedades de pasta do amido em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA)</i>	49
2.9	<i>Caracterização do gel de amido</i>	49
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
3.1	<i>Extração do amido de grão-de-bico</i>	50
3.2	<i>Composição centesimal do amido de grão-de-bico</i>	50
3.3	<i>Caracterização do amido de grão-de-bico</i>	51
3.3.1	Formato e tamanho dos grânulos.....	51
3.3.2	Análise de propriedades de pasta do amido em calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	52
3.3.3	Determinação do padrão de cristalinidade do amido por difratometria de Raio-X.....	54
3.4	<i>Propriedades tecnológicas do amido de grão-de-bico</i>	55
3.4.1	Poder de Inchamento (PI) e Índice de Solubilidade (IS)	55
3.4.2	Análise de propriedades de pasta do amido em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA)	57
3.4.3	Caracterização do gel de amido de grão-de-bico.....	59
3.4.3.1	Turbidez	59
3.4.3.2	Ciclo de Congelamento/Descongelação	60
3.4.3.3	Perfil de textura do gel.....	61
4	CONCLUSÃO	63

CAPÍTULO 2 - ELABORAÇÃO DE FILME BIODEGRADÁVEL DE POLIETILENO E AMIDO DE GRÃO-DE-BICO	64
1. INTRODUÇÃO	64
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	65
2.1 <i>Material</i>	65
2.2 <i>Produção do filme de PE e amido</i>	65
2.3 <i>Análises dos filmes</i>	66
2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura	66
2.3.2 Propriedades óticas dos filmes	66
2.3.3 Espessura dos filmes	67
2.3.4 Cristalinidade dos filmes em difratometria de raios-X	67
2.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	67
2.3.6 Propriedades mecânicas dos filmes	67
2.3.7 Comportamento dos filmes em diferentes ambientes	68
2.3.8 Biodegradabilidade dos filmes	68
2.4 <i>Delineamento Experimental</i>	69
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
3.1 <i>Estrutura superficial e cortes transversais dos filmes observados por fotografias digitais e microscopia eletrônica de varredura</i>	70
3.2 <i>Espessura e propriedades óticas dos filmes</i>	75
3.3 <i>Cristalinidade dos filmes em difratometria de raios-X</i>	76
3.4 <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	79
3.5 <i>Propriedades mecânicas dos filmes</i>	80
3.6 <i>Comportamento dos filmes em diferentes ambientes</i>	84
3.7 <i>Biodegradação dos filmes no solo e na lagoa</i>	87
4. CONCLUSÃO	97
 CONCLUSÕES GERAIS.....	 98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

LISTA DE SÍMBOLOS

% - por cento
J - Joule
KN – kilo Newton
mm - milímetros
MPa – Mega Pascal
nm – nanômetro
rpm – rotações por minuto

RESUMO

OLIVEIRA, Talita Moreira de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2007.
Desenvolvimento e avaliação de filme biodegradável de polietileno incorporado de amido de grão-de-bico (*Cicer arietinum* L.). Orientadora: Mônica Ribeiro Pirozi. Co-Orientadores: Nilda de Fátima Ferreira Soares e José Benício Paes Chaves.

A preocupação com a poluição causada pelo grande volume de plásticos descartados no ambiente tem levado ao estudo de novos materiais biodegradáveis. O amido é um dos polímeros naturais com maior potencial de aplicação no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis, por ser renovável e obtido a partir de diversas fontes a baixo custo. O grão-de-bico é promissor para a utilização em filmes, principalmente pelo seu alto teor de amilose. O objetivo desse trabalho foi extrair e caracterizar o amido de grão-de-bico e incorporá-lo na produção de filme biodegradável de polietileno. O amido de grão-de-bico apresentou 28% de rendimento no processo de extração, com alta pureza. A observação em microscopia eletrônica de varredura mostrou grânulos de amido com formato cilíndrico e oval, com dimensões de 20 µm de comprimento e 10 µm de largura. O padrão de cristalinidade mostrado por difratometria de raios-X foi do tipo C, típico de leguminosas. A análise das propriedades de pasta foi feita por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e analisador rápido de viscosidade (RVA). Em DSC, foi encontrada a temperatura inicial de gelatinização de 65,51°C, a final de 86,90°C e a entalpia de gelatinização de 12,12 J/g. O RVA mostrou uma temperatura inicial de gelatinização de 73,1°C, valores elevados de viscosidade, baixa quebra e alta tendência à retrogradação. O

amido apresentou pouco inchamento e solubilidade, mesmo à temperatura de 90°C. O gel de amido de grão-de-bico mostrou-se turvo e com alta sinerese e apresentou elevada dureza e elasticidade em análise de perfil de textura. A resistência ao aquecimento, alta viscosidade da pasta e boa capacidade de formação de géis do amido de grão-de-bico asseguram sua potencial utilização em filmes que sofrem a ação de pressão e temperatura elevadas. Os filmes de polietileno (PE) incorporados com o amido de grão-de-bico nas concentrações de 5, 10, 15 e 20% foram processados em extrusora mono-rosca, utilizando 2.5% acetil tributílica citrato (ATBC) como plastificante. Os filmes com menores concentrações de amido apresentaram boa distribuição na matriz do PE, e gelatinização dos grânulos de amido mais completa. Aqueles com maiores concentrações provocaram desestruturação dos filmes devido à não gelatinização de boa parte dos grânulos. A incorporação do amido nos filmes de PE resultou em aumento da opacidade, mas não provocou alteração no padrão de cristalinidade e na temperatura de transição vítrea. Em termos de propriedades mecânicas, os filmes com amido se apresentaram rígidos e quebradiços, perdendo a capacidade de alongamento. Os filmes perderam peso nos testes de biodegradação no solo e na água, de no máximo 3% após 90 dias, com tendência de aumento com o tempo. Houve crescimento de fungos nos filmes enterrados no solo e algas naqueles submersos em água. O início da degradação se deu exatamente nos pontos de acúmulo de grânulos de amido, o que provocou a formação de buracos. Os resultados mostram incompatibilidade entre o plastificante ATBC e o PE, com exsudação e perda do plastificante para o ambiente, o que não era esperado. O amido de grão-de-bico permitiu a formação de filmes plásticos, com melhores propriedades mecânicas e aparência naqueles com concentrações mais baixas de amido incorporado, e favoreceu o aumento na taxa de degradação no ambiente. Estudos posteriores são necessários para a sua aplicação como embalagem alimentar.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Talita Moreira de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2007.
Development and evaluation of biodegradable film of polyethylene incorporated with chickpea starch (*Cicer arietinum* L.). Adviser: Mônica Ribeiro Pirozi. Co-Advisers: Nilda de Fátima Ferreira Soares and José Benício Paes Chaves.

The concern with the pollution caused by the great volume of waste plastics in the environment has led to the study of new biodegradable materials. The starch is one of natural polymers with greater potential of application in the development of biodegradable packaging, which is renewable and can be obtained from much variety of crops at low cost. Chickpea is promising for the use in films, mainly for its high quantity of amylose. The aim of this study was to extract and characterize starch from chickpea and use it to produce a biodegradable film of polyethylene. Chickpea starch yield was of 28%, having high purity. Scanning electron micrographs revealed cylindrical and oval granules, with mean length and width of 20 μm and 10 μm , respectively. X-ray pattern could be assigned to a C- type starch, typically of legume seeds. Pasting properties from chickpea starch were measured using differential scanning calorimetry (DSC) and rapid visco analyzer (RVA). The DSC parameters such as onset temperature, conclusion temperature and enthalpy of gelatinization were 65.51°C, 86.90°C and 12,12 J/g, respectively. Pasting temperature evaluated from RVA was 73.1°C and was observed high viscosity values and set-back and low shear thinning. Chickpea starch showed low swelling power and solubility at 90°C. Starch gel showed high turbidity values and syneresis and, at texture profile analysis, were

observed high compressive force and springiness. The heating resistance, high paste viscosity and good capacity to form gel could be related to a great potential to use chickpea starch for films that suffer high pressure and temperature during processing. Polyethylene films incorporated with 5, 10, 15 and 20% chickpea starch and plasticized with 2.5% of acetyl tributyl citrate (ATBC) were processing at a single-screw extruder. Films with less starch concentration presented good appearance and well gelatinized granules and that ones with more starch had structural problems because of not totally gelatinized granules. The incorporation of starch in the PE films resulted in increase of the opacity and it did not provoke alteration in the crystallinity pattern and the glass transition temperature. In terms of mechanical properties, the films with starch showed a characteristic of a rigid and brittle material, losing the elongation capacity. The films had lost weight in the biodegradation tests at soil and water, of 3% maximum after 90 days, with trend of increase with the time. It had growth of fungus in the films embedded in soil and algae in that submerge in water. The microorganisms had initiated the degradation for the starch points, provoking formation of holes. The control film (without starch and with plasticizer) showed to have incompatibility between ATBC and PE, with loss of the plasticizer for the environment. The chickpea starch allowed the formation of plastic films, with better mechanical properties and appearance at lowest concentrations, and increased the biodegradation at the environment. More studies are necessary for its application as food packaging.

INTRODUÇÃO GERAL

O interesse na utilização de produtos de origem vegetal na produção de materiais plásticos, principalmente com caráter biodegradável, tem se intensificado como política em diversos setores da sociedade. Nos últimos anos, vários países em todo o mundo têm reconhecido a necessidade de se reduzir a quantidade de materiais plásticos desperdiçados e descartados, incentivando a reciclagem (RÓZ, 2003). Em face ao contexto atual, uma nova tecnologia de produção de materiais plásticos biodegradáveis vem revolucionando o mercado de descartáveis.

Em razão da excelente biodegradabilidade, baixo custo de produção e obtenção a partir de recursos renováveis, o amido constitui-se uma fonte promissora para a obtenção de plásticos biodegradáveis. O amido é um carboidrato de reserva vegetal composto por dois polissacarídeos, ambos formados de monômeros de α -D-glicose: a amilose, molécula essencialmente linear, e a amilopectina, com estrutura altamente ramificada. Apresenta-se na forma de pequenos grânulos semicristalinos, que podem ser isolados a partir de diversas fontes, tais como milho, batata, mandioca, aveia e arroz (THIRÉ et al., 2004; CEREDA et al., 2002; WHISTLER e DANIEL, 1984).

O amido não é um verdadeiro termoplástico, ou seja, um material que amolece gradativamente com o aumento da temperatura até a sua fusão, podendo ser moldado em equipamentos como a extrusora. Entretanto, na presença de plastificante como, por exemplo, água, glicerina e sorbitol, altas temperaturas e cisalhamento, ele funde, permitindo seu uso em equipamentos de injeção, extrusão e sopro, como para os plásticos

sintéticos (CURVELO, CARVALHO e AGNELLI, 2001). A matriz do filme é formada durante a secagem de amido gelatinizado, quando pontes de hidrogênio são formadas entre os grupos hidroxilas. Como essas ligações são fracas, as propriedades mecânicas do filme baseado em amido não são satisfatórias (TAPIA-BÁCIDO, SOBRAL e MENEGALLI, 2005). Os plásticos de amido apresentam também uma séria limitação tecnológica, que advém de sua característica hidrofílica. O material absorve água facilmente e incha, o que pode resultar na perda de suas propriedades mecânicas e de barreira (THIRÉ et al., 2004).

Vários estudos vêm sendo realizados com o objetivo de melhorar as propriedades tecnológicas dos filmes a base de amido, e é interessante que novas fontes sejam investigadas. O grão-de-bico (*Cicer arietinum L.*) se apresenta como um material promissor para a produção de filmes, principalmente devido ao seu alto teor de amilose.

A superação de algumas limitações de filmes de amido e a utilização de misturas de plásticos sintéticos com amido para uso como embalagem para alimentos depende ainda de pesquisas adicionais e o grão-de-bico pode representar uma alternativa, ainda não estudada, na produção de filmes com características apropriadas.

O presente trabalho teve como objetivo a extração e caracterização do amido de grão-de-bico quanto às propriedades químicas, morfológicas e tecnológicas. Objetivou-se, ainda, avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações desse amido em filmes de polietileno em relação à estrutura dos filmes, propriedades mecânicas e sua biodegradabilidade em condições ambientais reais.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. GRÃO-DE-BICO

As leguminosas são fonte importante de proteínas e amido e utilizadas em várias partes do mundo na alimentação, possuindo um papel importante como fonte barata e acessível de proteínas para a população mais carente. São consumidas como grãos inteiros ou farinhas (KAUR e SINGH, 2007).

O grão-de-bico (*Cicer arietinum L.*), também conhecido como garbanzo na América Latina, encontra-se entre as cinco leguminosas mais importantes mundialmente, produzido em mais de 40 países. É cultura importante em vários países tropicais e subtropicais, principalmente na Ásia, usado na preparação de vários alimentos tradicionais e na formulação de produtos de panificação, de laticínios, de carne e alimentos infantis (RAVI e BHATTACHARYA, 2004).

Entre 2002 e 2004, a produção mundial de grão-de-bico foi de 8 milhões de toneladas anuais, representada por uma área de 10,1 milhões de hectares. Atualmente, os principais países produtores são Índia (64%), Turquia (8%), Paquistão (7%), Irã (3%), México (3%), Etiópia (2%), Austrália (2%) e Canadá (1%) (ICRISAT, 2005). No Brasil, o grão-de-bico é produzido principalmente no sul, por ser uma planta de origem asiática, que se adapta melhor em regiões frias. Apesar disso, existem variedades que podem se adaptar às condições do cerrado com uma produtividade muito boa, acima das médias mundiais (RURAL NEWS, s/d). Segundo TOMM et al. (1999), o cultivo do grão-de-bico no Brasil é

feito principalmente em regiões do sul do país com baixa precipitação, obtendo-se um rendimento médio de 1.370 kg/ha. Esse valor é considerado satisfatório, tendo em vista que em nível mundial os rendimentos para essa espécie são baixos e instáveis, na faixa de 400 a 800 kg/ha.

O grão-de-bico é fonte de proteínas, carboidratos, minerais, vitaminas e fibras, sendo boa fonte protéica principalmente para vegetarianos (SINGH, 1997). Possui boa digestibilidade, baixo teor de substâncias antinutricionais e a melhor disponibilidade de ferro quando comparado a outras leguminosas (FERREIRA, BRAZACA e ARTHUR, 2006). Sua proteína é considerada de alto valor nutricional entre as leguminosas (KAUR e SINGH, 2007).

A composição química média do grão-de-bico é de 17% de proteínas, 5% de lipídeos, 6% de fibras, 6% de açúcares solúveis, 3% de cinzas (ICRISAT, 2005) e o teor de carboidratos totais pode variar de 52,4 a 70,9%, sendo 37,5 a 50,8% deste total representado por amido. A quantidade de amilose tem se mostrado em torno de 28,6 a 34,3%, dependendo da variedade (SINGH, SANDHU e KAUR, 2004). Apresenta considerável quantidade de óleo, cujos valores variam de 3,8 a 10,2%, com alto teor de ácidos graxos insaturados, particularmente linoléico e oléico (FERREIRA, BRAZACA e ARTHUR, 2006).

O grão-de-bico pode ser agrupado em dois tipos, baseado na coloração da semente e na distribuição geográfica; o *desi* originário da Índia e o *kabuli* originário do mediterrâneo e do oriente. Os grãos do cultivar *kabuli* são maiores, com coloração branca-creme em sua superfície (Figura 1a) e os do cultivar *desi* são pequenos, enrugados e com uma coloração mais escura, marrom ou verde (Figura 1b) (KAUR, SINGH e SODHI, 2005).

a. *kabuli*b. *desi*

FONTE: www.dspdirect.ca/chickpeas.php

FIGURA 1 - TIPOS DE GRÃO-DE-BICO.

O consumo do grão-de-bico ainda é muito limitado no Brasil, quando comparado a outras leguminosas como o feijão. Possui grande potencial a ser explorado, tanto nutricionalmente, a fim de minimizar deficiências protéicas e minerais da população (FERREIRA, BRAZACA e ARTHUR, 2006) quanto tecnologicamente, no desenvolvimento de processos e produtos adequados às necessidades e hábitos de consumo dos brasileiros.

2. AMIDO

2.1. Introdução

O amido é o biopolímero mais abundante no mundo após a celulose (BRAUTLECHT, 1953), podendo ser extraído comercialmente de várias fontes, como de cereais (milho, trigo, arroz, aveia, sorgo), tubérculos (batata), raízes (mandioca, inhame) e leguminosas (grão-de-bico, soja, lentilha, feijão) (PERONI, 2003; HUANG, 2006).

O amido nativo é um material semicristalino, sintetizado em vários tecidos vegetais dentro de organelas celulares, chamadas amiloplastos (JACOBS e DELCOUR, 1998). É estocado em grânulos em várias partes da planta, como em folhas, raízes, tubérculos, rizomas, frutas e sementes, sendo a principal forma de estocagem de energia. O tamanho, formato, distribuição dos grânulos, características físico-químicas e morfológicas dependem da origem botânica do amido (TESTER, KARKALAS e QI, 2004).

O amido possui ampla aplicação na indústria de alimentos, de cosméticos, de papel, farmacêutica e têxtil (BRAUTLECHT, 1953), e atualmente vem sendo empregado como material termoplástico para aplicações em embalagens (CORRADINI et al., 2005). Na indústria de alimentos, é usado principalmente como agente gelificante, ligante e agente de enchimento (CEREDA et al., 2002). É responsável por melhorar algumas propriedades tecnológicas, facilitar o processamento, fornecer textura, servir como espessante, entre outros. Os produtos de hidrólise, como os xaropes de glicose ou maltose, são utilizados nas indústrias de balas, doces, chocolates, bolos, biscoitos, assim como nas indústrias de geléias e de sobremesas como anti-cristalizante e adoçante (LACERDA, 2006; SILVA et al., 2006).

Para que seja possível analisar a estrutura e avaliar as propriedades tecnológicas, em primeiro lugar é necessária a extração do amido. Em nível de laboratório ou industrial, dificilmente se consegue obter 100% de extração. O amido de raízes e tubérculos é de mais fácil extração, enquanto que os amidos de cereais necessitam de tecnologias mais sofisticadas. A eficiência da extração é responsável pela qualidade tanto do amido quanto de produtos preparados com ele (MATSUGUMA, 2006).

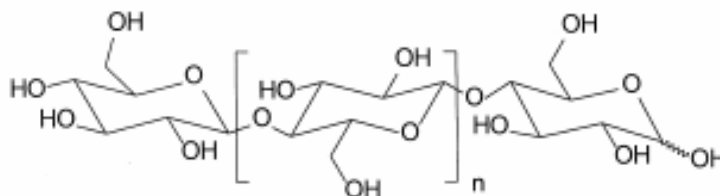
2.2 Composição do amido

O amido é um polissacarídeo composto de amilose e amilopectina e a proporção entre essas moléculas e sua organização dentro do grânulo estão diretamente relacionadas com a funcionalidade do amido (CEREDA et al., 2002; PERONI, 2003). Lipídios, proteínas e minerais podem estar presentes no amido em quantidade que depende da eficiência do processo de extração e podem ser considerados como impurezas. Esses constituintes podem ser desejáveis ou não, dependendo da aplicação, pois geralmente afetam as propriedades funcionais do amido.

2.2.1 Amilose

A amilose é uma molécula essencialmente linear formada por ligações D-glicose $\alpha(1-4)$ (Figura 2), com apenas algumas ramificações (BULÉON et al., 1998), cerca de 2 a 8 pontos por molécula. Seu peso molecular é de 1×10^5 a 2×10^6 g/mol e seu comprimento pode variar de 4 a 100 unidades de glicose. (JAYAKODY, 2001). Representa em média 15

a 30% do amido (SRICHUWONG et al., 2005a) e esse conteúdo varia de acordo com a fonte botânica, maturidade fisiológica e condições de solo e clima (CEREDA et al., 2002). HUANG (2006) cita que o amido de leguminosas é caracterizado por possuir uma elevada quantidade de amilose em relação aos cereais.



FONTE: PETERSEN et al. (1999).

FIGURA 2 - ESTRUTURA DA AMIOLOSE.

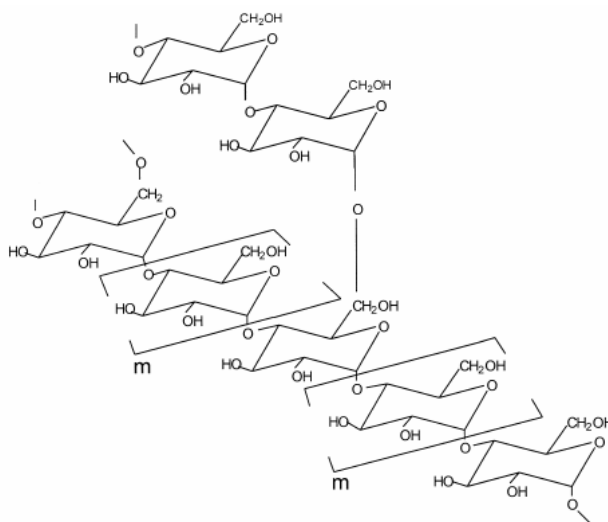
A molécula geralmente se apresenta em uma conformação helicoidal e devido à disposição das unidades de glicose tem um interior hidrofóbico (LACERDA, 2006), dentro do qual podem se acomodar átomos de iodo formando um composto de cor azul intensa. Essa reação é usada na determinação quantitativa de amilose e como indicador da presença de amido (BOBBIO e BOBBIO, 1999). A sua configuração e natureza linear permitem ainda algumas propriedades únicas, como a capacidade de formar filmes e complexos com álcoois, lipídeos e ácidos (WHISTLER e DANIEL, 1984).

Alguns lipídeos se ligam à hélice de amilose nas regiões hidrofóbicas, estabilizados por ligações de van der Waals. A parte alifática dos lipídeos fica dentro da hélice de amilose, enquanto as terminações polares ficam na parte de fora. Monoacil lipídeos, por exemplo, podem induzir a formação de complexos durante a gelatinização, dificultando a hidratação dos grânulos e influenciando seu inchamento, a lixiviação da amilose e a gelatinização (BULÉON et al., 1998; JAYAKODY, 2001).

2.2.2 Amilopectina

A amilopectina é formada por moléculas de D-glicose em ligações α (1-4), porém diferentemente da amilose, é bastante ramificada devido a unidades de glicose em ligações α (1-6) (Figura 3). A proporção entre amilose e amilopectina no grânulo é variável e depende da origem botânica do amido. É considerada uma das maiores biomoléculas encontradas na natureza, com peso molecular podendo chegar a mais de 10^9 Daltons. Esta

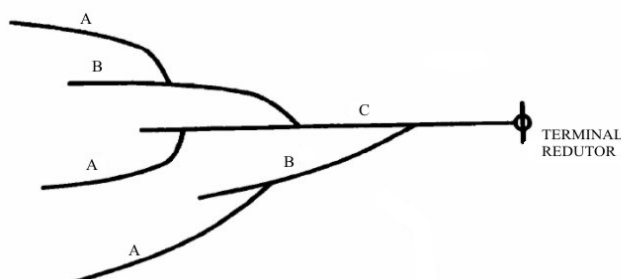
molécula representa em média 70 a 85% do grânulo. As cadeias externas da amilopectina se organizam na forma de dupla hélice e algumas formam estruturas cristalinas (SRICHUWONG et al., 2005a). A dupla hélice não possui uma cavidade central, assim como acontece na conformação da amilose, devido à presença das ramificações no interior. Com isso, a habilidade de formar complexos com outras moléculas é muito menor na amilopectina (BULÉON et al., 1998).



FONTE: PETERSEN et al. (1999).

FIGURA 3 - ESTRUTURA DA AMILOPECTINA.

A molécula de amilopectina é constituída de uma cadeia principal “C” que contém o terminal redutor da molécula e numerosas cadeias ramificadas “A” e “B”. As cadeias “A” são mais externas, não ramificadas e são conectadas às cadeias “B” ou “C”, porém não se ligam a outras; e as cadeias “B” são mais internas e ramificadas, podendo se ligar a outras do tipo “A” ou “B” (Figura 4) (BULÉON et al., 1998).



FONTE: JAYAKODY (2001).

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA AMILOPECTINA.

2.2.3 Constituintes Menores

Lipídeos, proteínas e minerais também estão presentes nos grânulos de amido em pequenas quantidades e são geralmente denominados “constituintes menores” (BULÉON et al., 1998). A presença desses constituintes resulta de uma deficiência da purificação do amido durante o processo industrial de extração e, mesmo em pequenas quantidades, desempenham um importante papel nas propriedades físico-químicas e tecnológicas do amido (YONEMOTO, 2006; JAYAKODY, 2001). É importante que a matéria-prima apresente baixos teores destes constituintes e alto teor de amido, porque alguns componentes, como as fibras, podem interferir no processo de extração do amido, alterando o rendimento final e contaminando o produto (PERONI, 2003).

2.2.3.1 Proteínas

Geralmente o nitrogênio existe no amido sob a forma de proteína ou outras formas relacionadas, como peptídeos, amidas, aminoácidos, enzimas e ácidos nucleicos. Amidos puros possuem baixas quantidades de proteína (<0.5%), que geralmente representam resíduos de enzimas da biossíntese de amido (TESTER, KARKALAS e QI, 2004).

Aproximadamente 10% das proteínas estão associadas na superfície do grânulo e geralmente elas não influenciam as propriedades tecnológicas, porém pode ocorrer formação de cor ou sabor indesejável em hidrolisados, favorecimento da reação de Maillard em produtos de hidrólise, como xaropes; são favoráveis no caso de fermentações. Em amido de trigo, o conteúdo de proteína normalmente varia de 0,25 a 0,8%; em batata cerca de 0,06% e mandioca 0,01% (JAYAKODY, 2001; PERONI, 2003). Para amidos de leguminosas (grão-de-bico, feijão branco, preto e rajado), HOOVER e RATNAYAKE (2002) encontraram valores de 0,25 a 0,62%.

2.2.3.2 Lipídeos

Os lipídeos representam a fração mais importante associada com grânulos de amido. Eles podem ser encontrados na superfície ou internamente na forma livre, ligados a componentes do amido, como complexado com a amilose, ou ligado a grupos hidroxilas de algum componente (TESTER, KARKALAS e QI, 2004). Os da superfície geralmente são triglicerídeos, com alguma quantidade de ácidos graxos livres, glicolipídeos e fosfolipídeos

e os internos são predominantemente monoacil lipídeos, como lisofosfolipídeos e misturas de ácidos graxos livres (JAYAKODY, 2001).

Teores altos de lipídeos são geralmente encontrados em amidos de cereais (0.8–1.2 para trigo e 0.6–0.8% para milho) em relação ao de tubérculos, como a batata que possui 0,1% (BULÉON et al., 1998; YONEMOTO, 2006). HOOVER e RATNAYAKE (2002) encontraram valores intermediários de lipídios (0,2 a 0,55%) para amido de grão-de-bico e feijão branco, preto e rajado.

De acordo com SWINKELS (1985), citado por JAYAKODY (2001), os efeitos causados pela presença de lipídeos no grânulo de amido são a redução da capacidade de se ligar com a água, afetando o poder de inchamento e a solubilização do amido; possibilidade de causar sabores indesejáveis devido à oxidação de lipídeos insaturados superficiais; redução da capacidade de gelatinização quando ligados à amilose e formação de pastas opacas resultantes de complexos insolúveis amido-lipídeos.

2.2.3.3 Minerais

Amidos podem conter quantidades pequenas de minerais (cálcio, magnésio, fósforo, potássio e sódio) que não se encontram distribuídos uniformemente no grânulo. O fósforo é o que exerce maior influência funcional em amidos, e pode ser encontrado em três principais formas: monoéster fosfato, fosfolipídeos e fosfato inorgânico. Amidos de cereais contêm fósforo geralmente na forma de fosfolipídeos (YONEMOTO, 2006). Monoésteres fosfato estão seletivamente ligados em regiões específicas dentro da molécula de amilopectina (TESTER, KARKALAS e QI, 2004) e introduzem nas cadeias de amido grupos carregados negativamente, o que favorece sua capacidade de ligação com a água (PERONI, 2003). Nos amidos de cereais, o fósforo está presente principalmente na forma de fosfolipídeos, enquanto amidos de tubérculos e raízes são os únicos que contêm monoéster fosfato, com um nível alto em amido de batata (0,089%). HUANG (2006) encontrou valores de fósforo em amido de leguminosas (feijão caupi e grão-de-bico) entre 0,007 e 0,022%. O fósforo exerce influência em propriedades reológicas de amidos, como formação de pastas transparentes e com alta viscosidade (BULÉON et al., 1998).

2.3 Estrutura do Grânulo de amido

O grânulo de amido possui um alto grau de organização molecular, característica responsável pela birrefringência, que pode ser observada pela cruz de malta sob luz polarizada, e cristalinidade (LACERDA, 2006; PERONI, 2003). A planta sintetiza amido em uma forma compacta semicristalina para minimizar o espaço e maximizar a concentração de energia estocada. Esse processo é complexo e envolve vários sistemas enzimáticos. Quando a planta necessita de energia para crescimento e desenvolvimento ela utiliza o amido (TESTER, KARKALAS e QI, 2004). As variações que ocorrem em algumas propriedades do amido dependem não só da composição química ou da relação amilose-amilopectina, mas também do arranjo dos componentes nas regiões amorfas e cristalinas (CEREDA et al., 2002).

O grânulo cresce dentro do amiloplasto por aposição, ou seja, deposição de sucessivas camadas a partir de um ponto central denominado hilo, formando vários anéis de crescimento. Cada anel, que pode ser chamado também de lamelas, estrias ou capas, varia na espessura dependendo da quantidade de carboidrato disponível no momento. Esses anéis representam camadas concêntricas alternando alto e baixo índice de refração, densidade, cristalinidade e susceptibilidade a ataques químicos ou enzimáticos (MATSUGUMA, 2006; BRAUTLECHT, 1953).

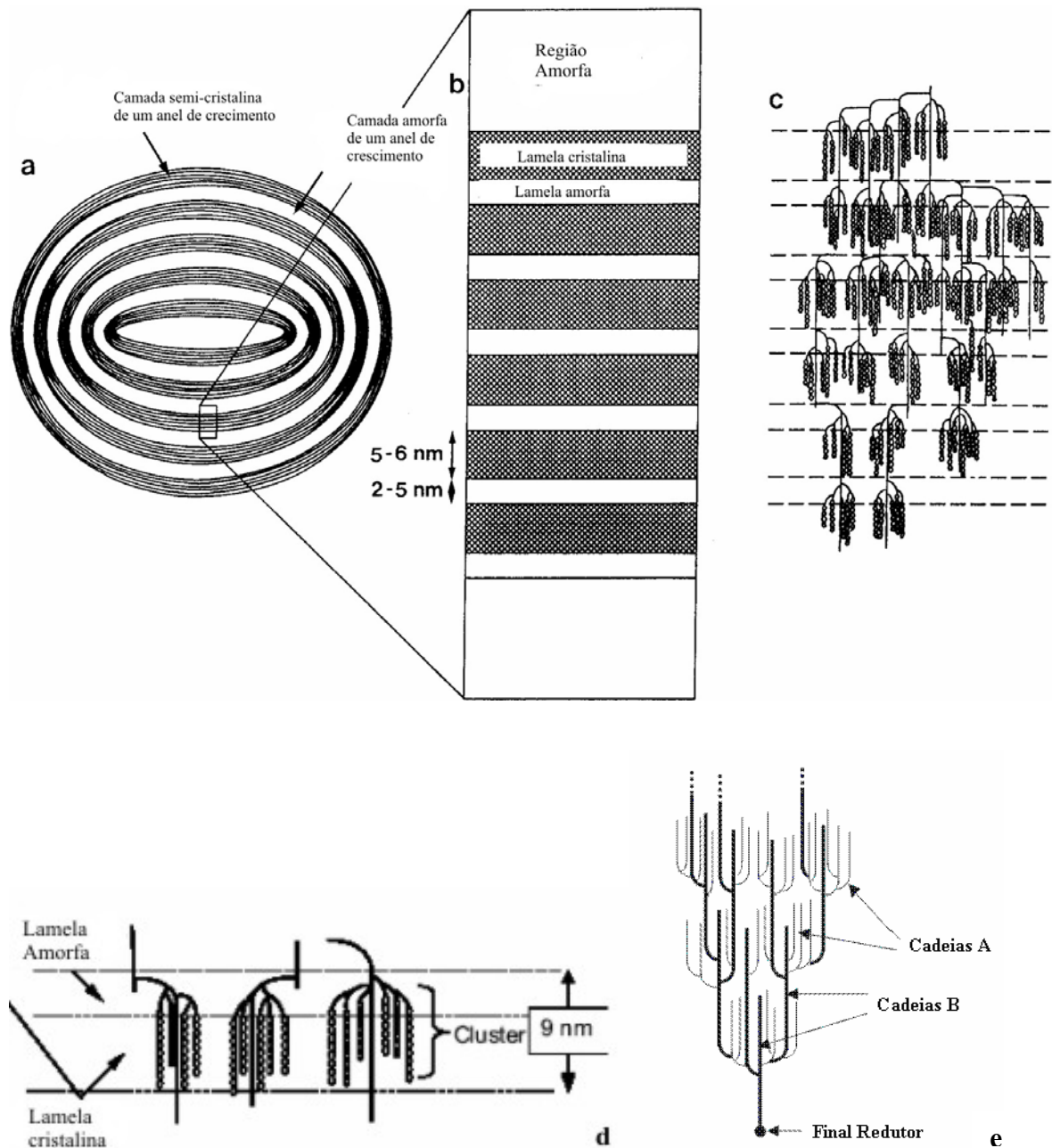
Um modelo da estrutura do grânulo de amido é mostrado na Figura 5. A camada mais densa consiste de lamelas cristalinas (5 a 6 nm) e amorfas (2 a 5 nm) alternadas, formando anéis de crescimento semicristalinos com cerca de 120-400 nm de espessura, que são rodeados por camadas amorfas de similar tamanho (JENKINS e DONALD, 1995) (Figura 5 a-b). As zonas amorfas são menos compactas e possuem ligações mais fracas, sendo mais susceptíveis ao ataque ácido ou enzimático (CEREDA et al., 2002; JACOBS e DELCOUR, 1998).

De acordo com BILIADERIS (1992), citado por LACERDA (2006), as áreas cristalinas do amido é que mantêm a estrutura do grânulo, controlando seu comportamento na presença de água e a resistência aos ataques enzimáticos ou químicos. A fase amorfa dos grânulos é a região menos densa, pois as moléculas se encontram mais distantes umas das outras, o que resulta em uma região mais frágil e que absorve mais água em temperaturas abaixo da de gelatinização.

A natureza cristalina é muito importante para o empacotamento do amido dentro dos grânulos. O grau de cristalinidade do amido é de difícil precisão devido ao pequeno

tamanho dos cristais, porém normalmente varia entre 15 a 45%. A presença de moléculas de água é fundamental para a manutenção da cristalinidade do grânulo, que pode ser destruída por ação mecânica como moagem, alta pressão ou por temperatura elevada, resultando na perda da característica de birrefringência e dos padrões de raios-X (JAYAKODY, 2001).

A estrutura aceita atualmente para a amilopectina é a de curtas cadeias formando duplas hélices, compactadas de forma paralela e se associando em “clusters”, que se associam para formar uma estrutura com zonas cristalinas e amorfas alternadas. As cadeias “A” mais externas formam duplas hélices que são arrançadas nas regiões cristalinas e os pontos de ramificação se distribuem nos “clusters” e se encontram principalmente nas regiões amorfas (JACOBS e DELCOUR, 1998; PERONI, 2003). O modelo de "clusters" para a amilopectina foi proposto inicialmente por NIKUNI (1969) e FRENCH (1972), com algumas modificações feitas por ROBIN et al. (1974) (Figura 5 c-e).



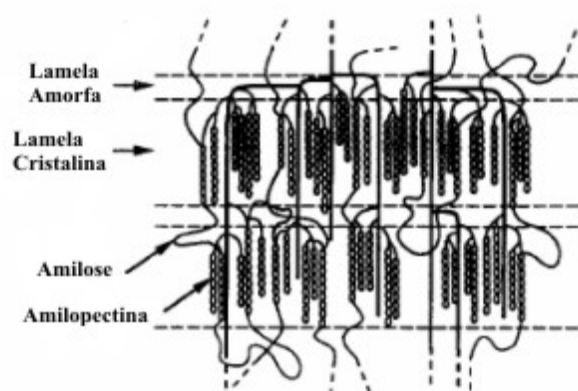
FONTE: JENKINS et al., 1994; TESTER, KARKALAS e QI, 2004; CEREDA et al., 2002.

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DO GRÂNULO DE AMIDO.

(a) um grânulo contendo camadas amorfas e cristalinas, representando os anéis de crescimento; (b) visão ampliada da camada semicristalina de um anel de crescimento, consistindo de lamelas cristalinas e amorfas alternadas; (c) estrutura de *clusters* da amilopectina dentro da camada semicristalina do anel de crescimento. Visão ampliada dos *clusters* (d) e (e).

De acordo com BERTOFT (s/d), existe um certo consenso entre alguns estudos de que a amilopectina possui a conformação em cadeias “A”, “B” e “C” e de que o tamanho da lamela cristalina é de 5 a 7 nm, na qual as cadeias são encontradas na forma de dupla hélice. Porém, a real estrutura da amilopectina, como o tamanho das cadeias, as subdivisões das cadeias pequenas, a exata distribuição das ramificações e as possíveis diferenças estruturais existentes entre amostras diferentes ainda são questões não totalmente definidas.

Também, com relação à amilose, sua exata localização e função específica na formação do grânulo ainda não estão esclarecidas. Acredita-se que ela possa estar espalhada entre a amilopectina, ao invés de estar empacotada e concentrada em um ponto (JANE et al., 1992). De acordo com JENKINS et al. (1994), a maior parte da amilose encontra-se nas regiões amorfas; BOYER et al., citados por JAYAKODY (2001), mostram que ela está concentrada na região periférica do grânulo. Segundo JENKINS E DONALD (1995), é provável que a maior porção de amilose se encontre nos anéis amorfos e apenas pequenas quantidades nos anéis semicristalinos. No estudo realizado por esses autores, foi observado que, mesmo com o tamanho dos “clusters” de amilopectina constante, o aumento no teor de amilose resultou em aumento no tamanho da porção cristalina do “cluster”. Isso sugeriu que a amilose age rompendo o empacotamento das cadeias de amilopectina, o que também foi comprovado pela aparente redução da densidade de elétrons na lamela cristalina. Dois mecanismos foram usados para explicar esse efeito da amilose; um é de que ocorre uma co-cristalização entre amilose-amilopectina (Figura 6) e outro de que a amilose penetra nas regiões amorfas onde as ramificações estão localizadas, provocando desorganização. A comprovação exata de cada mecanismo ainda não existe.



FONTE: JENKINS e DONALD (1995).

FIGURA 6 - SUPOSTA ORGANIZAÇÃO DAS MOLÉCULAS DE AMIOLOSE E AMILOPECTINA

2.4 Padrões de cristalinidade do amido

Cerca de 95% de todo material sólido pode ser descrito como cristalino. A técnica de difratometria de raios-X permite realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e o percentual de cristalinidade. Quando os raios-X interagem com um material cristalino eles geram um padrão de difração, sendo que cada substância tem o seu padrão, que é único e representa a sua identidade. Quanto maior o número de cristais em um plano de uma estrutura, mais intensos, pontiagudos e estreitos serão os picos na difração de raios-X. As partes amorfas geram picos mais largos e menores (THERMO ARL, 1999 e NETO, 2003).

Macromoléculas e polímeros podem formar cristais da mesma forma que compostos inorgânicos e minerais. Para que um polímero cristalize, é necessário que ele apresente certas características moleculares, como um alto nível de organização das unidades repetitivas (monômeros), tanto do ponto de vista de composição quanto de estereoquímica. As regiões cristalinas do polímero agem como reforçadoras da estrutura, porém um excesso de cristalinidade pode resultar em fragilidade (NETO, 2003).

A radiação pode ser modelada e calculada considerando a sua reflexão pelos diferentes planos através da lei de Bragg (Equação 1).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

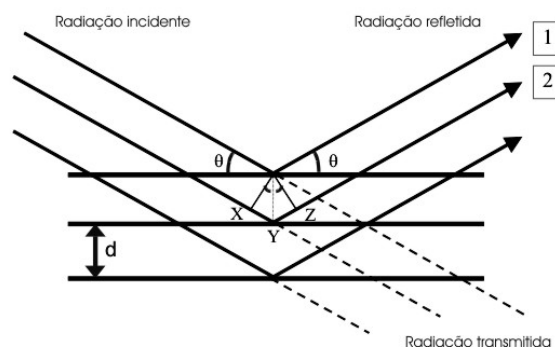
Em que, n – ordem de difração

λ - comprimento de onda da radiação incidente

d – corresponde ao espaço interplanar do cristal

θ - ângulo de difração

O valor “d” representa a distância entre planos adjacentes e paralelos da estrutura do polímero, contendo moléculas com a mesma orientação. Os cristais refletem a radiação de uma forma peculiar para cada valor de “d” (Figura 7).



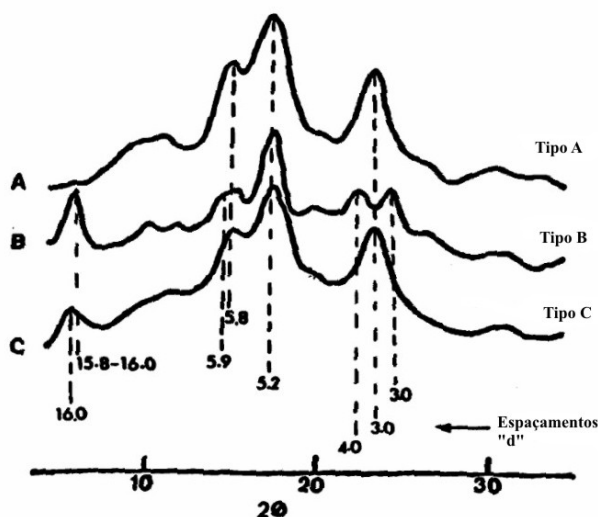
FONTE: NETO (2003).

FIGURA 7 - ESQUEMA MOSTRANDO A FORMA COM QUE AS RADIAÇÕES INCIDEM SOBRE AS MOLÉCULAS E SÃO REFLETIDAS PELOS CRISTAIS.

Os grânulos de amido, devido à sua cristalinidade, revelam na análise de difração em raios-X diferentes formas de empacotamento das duplas hélices de amilopectina, chamados cristais dos tipos A, B ou C (JACOBS e DELCOUR, 1998). O tipo A é comum em cereais, o B em tubérculos, variedades com alto teor de amilose e amidos retrogradados e o C é uma forma polimórfica, podendo ser considerada como uma mistura dos tipos A e B, e é típico de leguminosas (Figura 8). O tipo A consiste de duplas hélices formadas por amilose e amilopectina compactadas, dispostas em arranjo monocíclico; o tipo B possui uma estrutura aberta e altamente hidratada com duplas hélices dispostas em arranjo hexagonal (PERONI, 2003; SAJILATA, SINGHAL e KULKARNI, 2006).

Quando a amilose encontra-se complexada com compostos orgânicos, água ou iodo, um tipo “V” também pode acontecer, geralmente em amidos com alta quantidade de amilose, como em milho, arroz e aveia, em que ocorre um complexo de lipídios com a amilose (KROGARS, 2003; CEREDA et al., 2002).

A cristalinidade exerce importante função na estrutura do grânulo e em suas características físico-químicas, como a susceptibilidade a enzimas e a insolubilidade em água fria (TANG, MITSUNAGA e KAWAMURA, 2006). O polimorfismo dos padrões de amido é influenciado por condições ambientais, tamanho das cadeias de glicose, concentração de amido na solução, presença de outros solventes e moléculas orgânicas (JAYAKODY, 2001).



FONTE: JAYAKODY (2001).

FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DOS PADRÕES DE CRISTALINIDADE DOS GRÂNULOS DE AMIDO.

De acordo com SRICHUWONG et al. (2005a), o grau de cristalinidade para amidos tipo “A” (31 a 37,1%) é maior do que para o “B” (27,2 a 29,8%) e “C” (27,8%). O tipo “A” é mais densamente empacotado em estruturas de hélices e também contém maior proporção de cadeias menores ramificadas e um maior número de cadeias por “cluster”. Estudos desses autores mostraram haver relação entre o comprimento e a distribuição das cadeias de amilopectina e as propriedades tecnológicas do amido, mostrando que a estrutura molecular da amilopectina é um fator crítico e determinante dessas propriedades. Cadeias maiores podem formar longas hélices e pontes de hidrogênio mais fortes entre as moléculas, unindo toda a estrutura cristalina. Cadeias menores formam duplas hélices menores e mais fracas, resultando em menor cristalinidade da estrutura. As regiões cristalinas formadas por proporções maiores de cadeias longas são mais estáveis, o que pode retardar a gelatinização e a hidrólise enzimática, porém facilita a recristalização.

2.5 Estudo do formato e tamanho dos grânulos de amido por microscopia

Os grânulos de amido de diferentes fontes variam bastante em termos de tamanho e formato. A microscopia é uma ferramenta importante para caracterização da estrutura dos grânulos, da determinação da origem ou variedade de uma amostra desconhecida (KERR, 1950), no acompanhamento de desenvolvimento de plantas amiláceas, análise de produtos,

acompanhamento de processos, caracterização de resíduos, entre outros. O reconhecimento da origem botânica do amido utilizando microscopia possibilita a descoberta de fraudes ocasionadas por mistura indevida de produtos amiláceos de diferentes fontes, alterações causadas por modificações químicas ou físicas e controle de qualidade de produtos (CEREDA et al., 2002). O exame microscópico dos grânulos fornece informações sobre a origem botânica dos amidos contribuindo para sua caracterização e permite a visualização da sua estrutura superficial, principalmente forma e tamanho, que são característicos da planta de origem, e da presença de amidos danificados (LACERDA, 2006).

Além disso, o tamanho do grânulo interfere na velocidade de decantação durante os processos industriais. Grânulos com diâmetro homogêneo influem na biodegradabilidade dos amidos contidos em plásticos, os de maior tamanho têm sido evitados em produtos comestíveis como molhos e sobremesas lácteas que exigem uma sensação de maciez na boca. Grânulos pequenos podem ser usados como substitutos de gordura devido ao tamanho semelhante ao dos micélios de lipídeos (DAIUTO, 2005).

A forma e tamanho dos grânulos variam de acordo com a fonte botânica e as características de algumas fontes estão representadas no Quadro 1.

QUADRO 1 - COMPARAÇÃO DA FORMA E TAMANHO ENTRE DIFERENTES FONTES DE AMIDO

Fonte de amido	Forma	Diâmetro (µm)	
		Maior	Menor
Mandioca ¹ <i>Manihot esculenta</i>	Truncada	35	4
Batata doce ¹ <i>Ipomoea batatas</i>	Esférica	15	12
Milho ¹ <i>Zea mays</i>	Poliédrica	15	12
Trigo ¹ <i>Triticum aestivum</i>	Lenticular	19	13
Banana ² <i>Musa AAB 'TERRA'</i>	Polimorfismo	50	10
Biri ³ <i>Canna edulis</i>	Oval	9 a 65	4 a 50
Feijão ⁴ <i>Vigna unguiculata</i> L.	Riniforme	26,7	11,8
Lentilha ⁵ <i>Pisum sativum</i> L.	Elíptica	25	10

¹ CEREDA et al. (2002); ² TEIXEIRA et al. (1998); ³ LEONEL, et al. (2002); ⁴ SALGADO et al., 2005; ⁵ RATNAYAKE et al., 2001.

2.6 Propriedades tecnológicas do amido

2.6.1 Poder de inchamento (PI) e Índice de Solubilidade (IS)

O amido é insolúvel em água fria, porém pode absorver determinada quantidade de água reversivelmente a partir da região amorfa. Quando se fornece calor ao sistema, o grânulo absorve água de uma forma irreversível, perdendo sua estrutura cristalina (FRENCH, 1984), que é rompida devido ao relaxamento de pontes de hidrogênio e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina. Isso causa um aumento do tamanho dos grânulos em virtude do inchamento e também ocorre parcial solubilização (MATSUGUMA, 2006).

O PI dos grânulos pode ser determinado pelo aquecimento de uma solução de amido e é expresso como o peso do grão mais a água absorvida dividido pelo peso da amostra seca. A solubilidade é expressa como o peso da amostra de amido solubilizada após o aquecimento (PERONI, 2003).

TESTER e MORRISON, citados por SRICHUWONG et al. (2005b), propuseram que a propriedade de inchamento é atribuída a amilopectina, sendo que a amilose agiria como um solvente. A estrutura molecular da amilopectina, a composição do amido, a conformação do grânulo (relação de regiões cristalinas e amorfas) e a presença de componentes menores como fosfolípidos e fosfato monoéster influenciam essas propriedades.

2.6.2 Gelatinização

Quando o amido é aquecido em solução aquosa, os grânulos incham até que mudanças irreversíveis acontecem com o rompimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina (CEREDA et al., 2002). Com o rompimento da estrutura cristalina e perda da integridade granular, a água penetra no grânulo e se liga a grupos hidroxila das moléculas, provocando perda de amilose para a solução, aumento da viscosidade, perda de birrefringência, dissociação das duplas hélices e solubilização do amido. Estas alterações fazem parte de um processo chamado gelatinização (JACOBS e DELCOUR, 1998; KROGARS, 2003; SRICHUWONG et al., 2005b), que resulta em um sistema formado por uma fase rica em amilose (dispersa na solução) e grânulos inchados

de amido (parcialmente desintegrados), constituídos principalmente de cadeias de amilopectina.

A gelatinização geralmente ocorre em uma faixa de temperatura de cerca de 5 a 15°C, considerando que em uma suspensão existe uma grande quantidade de grânulos de amido com diferentes tamanhos, conformações e susceptibilidade à gelatinização (PEREIRA, 2004).

De acordo com JENKINS (1994), citado por JAYAKODY (2001), o inchamento do grânulo através da entrada de água pela região amorfa, mais instável, resulta em uma desestabilização da região cristalina a partir de cristais menores que se estende para toda a estrutura quando água e temperatura são fornecidos em quantidade suficiente. Isso resulta em uma forma essencialmente amorfa, uma pasta fina ou gel. A água funciona como um plastificante nos arranjos amorfos e depois hidrata as duplas hélices quando elas são desfeitas pelo aumento da temperatura (TESTER, KARKALAS e QI, 2004). A gelatinização de grãos de amido por aquecimento é facilitada, portanto, em amidos com elevado poder de inchamento (PEREIRA, 2004).

Uma importante propriedade que antecede a gelatinização é a transição vítrea das regiões amorfas a uma determinada temperatura denominada Tg. Quando a temperatura ultrapassa a Tg durante o aquecimento, as regiões amorfas transformam-se de um formato rígido para um estado de maior mobilidade (JACOBS e DELCOUR, 1998).

Com a gelatinização ocorre o chamado estado de pasta, em que os grânulos são totalmente rompidos, as moléculas de amilose e amilopectina encontram-se em suspensão e ocorre uma total solubilização dos grânulos, o que leva a um aumento máximo da viscosidade da suspensão (JACOBS e DELCOUR, 1998; KROGARS, 2003; CEREDA et al., 2002).

2.6.3 Retrogradação

Quando a pasta é resfriada a energia cinética diminui, o que permite que as moléculas se associem novamente, tendendo à formação de uma estrutura organizada (SRICHUWONG et al., 2005b). Esse processo é denominado retrogradação, em que se verifica a recristalização das moléculas de amilose e amilopectina e a formação de um gel (JACOBS e DELCOUR, 1998) e de um precipitado devido à cristalinização de moléculas grandes e pesadas (CEREDA et al., 2002).

A retrogradação exerce importante influência na textura, digestibilidade e aceitabilidade do consumidor em produtos baseados em amido. Durante a estocagem, a rigidez do gel aumenta com o tempo (JAYAKODY, 2001). As características dos géis dependem da relação amilose/amilopectina na solução. Géis formados com elevadas concentrações de amilose exibem maior resistência térmica e mecânica e são menos degradados química ou enzimaticamente quando comparados com géis ricos em amilopectina (KROGARS, 2003).

A amilose é considerada a responsável pelo processo de retrogradação a curto prazo. Moléculas muito grandes ou curvas têm dificuldade de se reassociar, diminuindo a velocidade de retrogradação (PERONI, 2003), que acontece mais rapidamente com polímeros de cadeia linear (MATSUGUMA, 2006). Assim, a reorganização das cadeias de amilopectina acontece de uma forma bem mais lenta que a associação da amilose (PEREIRA, 2004) e isso favorece o aumento da rigidez do gel quando estocado por longo tempo (SRICHUWONG et al., 2005a).

Durante o processo de retrogradação, ocorre liberação de água do gel, o que é denominado sinerese. Essa propriedade é indesejável para alguns produtos, como aqueles que passam por congelamento e descongelamento durante o período de comercialização, pois resulta em alterações na textura, acelerando a perda de qualidade (MATSUGUMA, 2006).

À medida que a demanda por alimentos prontos para consumo aumenta, mais produtos congelados são introduzidos no mercado. Durante o congelamento, o gelo pode resultar em prejuízos físicos à matriz do alimento. Quando esse produto é descongelado para ser consumido, a umidade rapidamente separa-se da estrutura polimérica e causa problemas como perda de textura e deterioração da qualidade em geral. Em vários produtos congelados, o amido contribui para melhorar a consistência e textura, normalmente devido às propriedades de pasta e gelatinização. Conforme LEE et al. (2002), fenômenos como sinerese, retrogradação e mudanças de textura no gel de amido durante congelamento/descongelamento não são desejáveis. De acordo com HUANG et al. (2007a), à medida que a água congela, ela aumenta de volume, o que pode ocasionar danos à estrutura do gel de amido, podendo romper determinadas ligações. Um gel mais fraco sofre danos maiores em sua estrutura, o que resulta em maior sinerese.

Segundo HUANG (2006) e AGUNBIADE e LONGE (1999) os amidos de leguminosas possuem alta temperatura de gelatinização; as pastas geralmente são mais viscosas do que as de cereais, com maior resistência ao inchamento e a ruptura; rápida

retrogradação e alta elasticidade dos géis. Essas duas últimas propriedades são necessárias para produtos como salsichas, patês e macarrão instantâneo. A resistência da pasta a altas temperaturas garante boa aplicação em enlatados e produtos extrusados.

2.6.4 Avaliação das propriedades de pasta do amido

Vários tipos de análises são usados para avaliação das propriedades de pasta de amidos, como o viscoamilógrafo, o RVA (analisador rápido de viscosidade) e o DSC (calorimetria diferencial de varredura). Os dois primeiros avaliam as mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de suspensões de amido e o DSC registra a transição de temperatura durante a gelatinização.

O RVA registra um pequeno aumento de viscosidade na fase inicial de aquecimento, quando os grânulos começam a inchar e moléculas de baixo peso molecular e amilose começam a ser lixiviadas do grânulo. Um pico de viscosidade é obtido quando a maioria dos grânulos está inchada. Durante o período de temperatura constante, o restante dos grânulos se rompe e a solubilização dos polímeros continua, resultando em queda na viscosidade. No resfriamento, os polímeros começam a se reassociar e novamente um aumento na viscosidade é registrado, e que representa a tendência a retrogradação (Figura 9). Geralmente quanto maior o teor de amilose maior é essa tendência (PERONI, 2003).

O DSC é muitas vezes preferido para avaliação da gelatinização, pois quantifica a temperatura e energia envolvidas durante esse processo, que é endotérmico. O DSC permite avaliar as variações de entalpia que ocorrem com uma dada substância durante um processo de aquecimento ou resfriamento. Ele mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência enquanto estas são submetidas a uma programação controlada de temperatura (LACERDA, 2006). Quando uma transição térmica ocorre, a energia absorvida ou liberada pela amostra é suprida por um aumento ou decréscimo da energia fornecida à mesma pelo calorímetro, para manter o balanço de temperatura. O registro deste balanço de energia é feito na forma de um pico; a área sob o pico é diretamente proporcional à mudança na entalpia (ΔH) e a sua direção indica se o evento térmico é endotérmico ou exotérmico (PEREIRA, 2004). O DSC mede a temperatura inicial (T_o), intermediária (T_p) e de conclusão (T_c), e a entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) (JAYAKODY, 2001). Em amido, depois de atingida a temperatura de conclusão, toda hélice de amilopectina é dissociada e o intervalo T_c-T_o representa o período de gelatinização (PERONI, 2003) (Figura 9).

O estudo de propriedades térmicas pode auxiliar na exploração e entendimento da estrutura granular e conseqüentemente no processamento. A análise por DSC permite verificar e monitorar propriedades térmicas e transições de fase dos amidos (LACERDA, 2006).

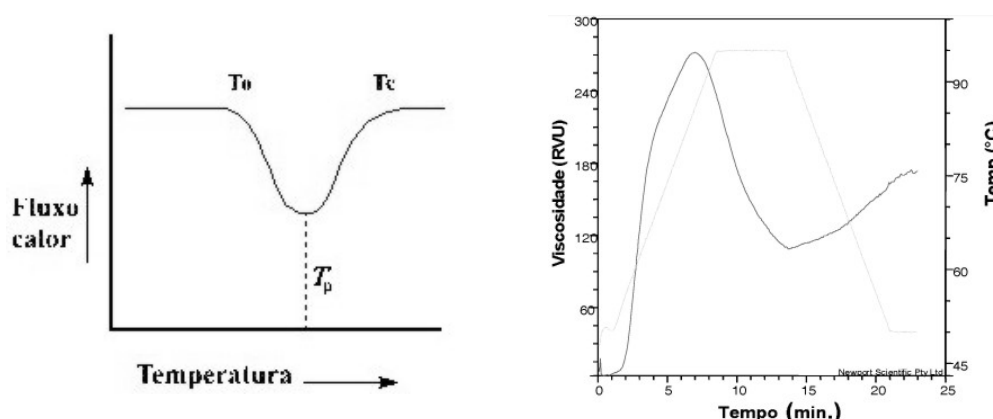


Figura 9: Exemplo de uma curva obtida em DSC à esquerda e RVA à direita

Fatores como o conteúdo de água, a fonte de amido, quantidade de lipídeo e amido danificado, condições ambientais durante crescimento, presença de íons e solutos e a estrutura da região cristalina afetam a temperatura de gelatinização. A variação de entalpia está relacionada com a perda da estrutura de dupla hélice e reflete a cristalinidade total (qualidade e quantidade de cristais) (JAYAKODY, 2001). O pico endotérmico no DSC reflete a perda da estrutura de dupla hélice na amilopectina. Quanto maior a energia total gasta, mais fortes e com maior orientação molecular são as estruturas cristalinas (SRICHUWONG et al., 2005a).

2.6.5 Claridade da pasta de amido

A claridade de pasta é um atributo importante para aplicação do amido em alimentos. Dependendo do produto, pode ser preferível a característica de transparência ou de opacidade. De maneira geral, amidos com alta tendência a retrogradação produzem pastas mais opacas (MATSUGUMA, 2006), pois a maior compactação das moléculas dificulta a passagem de luz.

Segundo CRAIG et al. (1989), as pastas podem ser classificadas em três categorias, dependendo da sua estrutura. A pasta transparente possui pouca associação das cadeias

após a formação de pasta, sem estrutura granular, o que favorece a passagem da luz através dela. A pasta opaca apresenta uma estrutura granular mais organizada, com maior associação entre as cadeias, o que dificulta a passagem de luz. Entre essas pode haver variações na claridade de acordo com a associação molecular.

2.6.6 Perfil de textura do gel de amido

A avaliação de textura é um importante passo no desenvolvimento de novos produtos ou na otimização de processos industriais. Tanto técnicas de avaliação sensorial quanto medidas instrumentais são usadas na determinação de parâmetros de textura nos alimentos (MEULLENET et al., 1998).

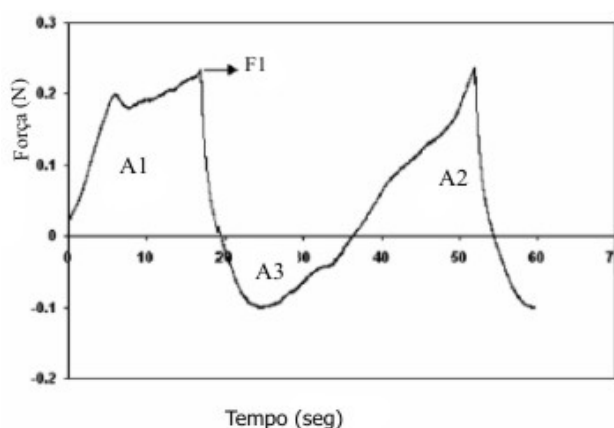
O amido é um polímero muito importante na indústria de alimentos e suas propriedades de pasta e gel são usadas para controlar a textura dos produtos. As propriedades de textura e mecânicas dos géis dependem dos constituintes do amido, da amilose, do volume e deformação dos grânulos e da interação entre as fases contínuas e dispersas (CHOI e KERR, 2003). SANDHU e SINGH (2007) estudaram as propriedades de amido de milho e concluíram que a amilose está diretamente relacionada com a dureza e gomosidade dos géis. De acordo com os autores, a firmeza dos géis é causada pela retrogradação, associada à sinerese e à cristalização da amilopectina. Amidos que possuem géis mais duros geralmente possuem maior teor de amilose e longas cadeias de amilopectina.

Amidos são muito usados como espessantes ou para a formação de géis em produtos como pudins, mingaus, flans, etc, e a textura é muito importante nesses tipos de alimentos, principalmente relacionado à sua viscosidade. As propriedades avaliadas na análise de perfil de textura estão listadas no Quadro 2 e um modelo do gráfico obtido no teste na Figura 10.

QUADRO 2 - PROPRIEDADES AVALIADAS NO PERFIL DE TEXTURA

Propriedade	Unidade	O que é?	Medida no gráfico	Relação com a análise sensorial
Dureza	N	Força necessária para deformar o produto a uma determinada distância.	Força máxima necessária para comprimir o gel na primeira compressão	Corresponde à força para morder e comprimir o alimento na boca
Adesividade	J	Trabalho necessário para deslocar o dispositivo de compressão da amostra	Área negativa na curva entre a primeira e segunda compressão	Força necessária para remover o alimento que adere na língua, dentes e mucosas
Coesividade	adimensional	Força simulada para romper as ligações internas da massa	Área da segunda compressão dividida pela área da primeira	Grau de deformação da amostra durante a ruptura pelos dentes
Elasticidade	mm	Forma com que o produto retorna à sua condição inicial após parcial compressão	Relação entre a força da segunda compressão e a força da primeira	Grau como o alimento retoma a sua forma após uma compressão parcial da língua contra os dentes ou céu da boca
Gomosidade	N	Força necessária para desintegrar o material	Dureza x Coesividade	Energia requerida para desintegrar um alimento semi-sólido para um estado pronto a ser engolido, sem mastigar.
Mastigabilidade	N.mm	Força necessária para desintegrar o material	Gomosidade x Elasticidade	Número de mastigações necessárias para tornar o alimento com consistência adequada para ser engolido

FONTE: KÄLVIÄINEN, ROININEN e TUORILA (2000), BOURNE (s/d), TEXTURE (s/d).



FONTE: KAUR et al. (2007).

FIGURA 10 – MODELO DE GRÁFICO OBTIDO NO TESTE DE PERFIL DE TEXTURA NO INSTRON.

F1: Força máxima da primeira compressão, A: área, A2/A1: Coesividade, A3: Adesividade.

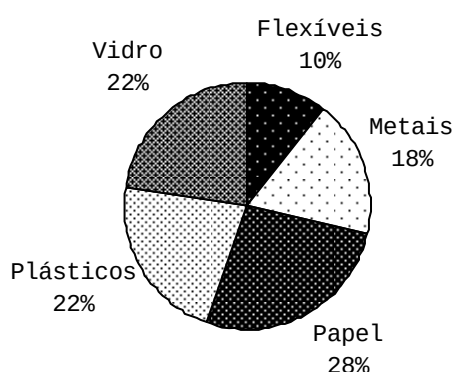
3 FILME BIODEGRADÁVEL A BASE DE AMIDO

3.1 Embalagens Alimentares

A função primordial das embalagens é preservar e proteger os alimentos e matérias-primas acondicionadas, particularmente contra deteriorações oxidativas e microbiológicas, visando um aumento na vida de prateleira do produto. Nos últimos anos têm ocorrido grandes mudanças nos hábitos alimentares em consequência da alteração dos estilos de vida, favorecendo um aumento da oferta de alimentos pré-preparados e prontos para consumo. Este crescimento do mercado alimentar, associado às exigências dos modernos sistemas de distribuição e ao maior nível de exigência dos consumidores, tem favorecido o desenvolvimento de novas embalagens resultantes da aplicação de novas tecnologias de fabricação, do aparecimento de novos materiais ou mesmo novas combinações de materiais tradicionalmente usados (GUINÉ, 1997).

Os grupos de embalagens utilizadas para acondicionamento de alimentos compreendem as de vidro, papel, cartão, metal, plástico e, ainda, as laminadas, que possuem uma representação percentual no mercado de embalagens como mostrado no Gráfico 1.

GRÁFICO 1 - MERCADO DE EMBALAGENS POR MATERIAL



FONTE: DATAMARK (2005).

NOTA: Metais incluem alumínio, folha de flandres e aço.

As embalagens de vidro têm as vantagens de serem inertes, podendo ser reutilizadas ou recicladas. O papel e o cartão na indústria alimentar são usados, principalmente, como embalagens secundárias, com as vantagens de serem biodegradáveis

e recicláveis. As embalagens metálicas, largamente utilizadas para as conservas e bebidas, têm a grande vantagem de suportar o processamento de esterilização, mas são susceptíveis de sofrer corrosão e permitir migrações para os alimentos (GUINÉ, 1997).

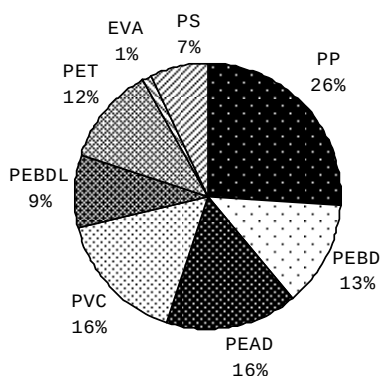
As embalagens de plástico apresentam uma demanda crescente devido ao seu baixo custo, leveza e versatilidade, e são atualmente muito utilizadas na indústria de alimentos. Em relação ao metal e ao vidro, os plásticos têm as desvantagens de possuir maior permeabilidade e de, em alguns casos, permitir a migração de compostos, principalmente plastificantes, para o alimento (BUCCI, 2003; GUINÉ, 1997).

As embalagens flexíveis podem ser de materiais diversos, inclusive de celulose, alumínio, plástico ou laminadas. As embalagens multicamadas ganham ampla aplicação em embalagens de alimentos que exigem barreiras e maior tempo de vida de prateleira (BUCCI, 2003).

As resinas plásticas são utilizadas nas mais diversas aplicações, como em brinquedos, construção civil, calçados, utilidades domésticas e outros, mas segundo a ABIPLAST (2005), o setor de embalagens responde por 42% do mercado de plásticos no Brasil, representando a maior fatia de destinação desse material. No Brasil, em 2005, o consumo total de resinas termoplásticas foi estimado em mais de 4 milhões de toneladas, segmentado por resina de acordo com o Gráfico 2. Essas resinas possuem diversas aplicações na indústria de alimentos, como mostrado na Tabela 1.

GRÁFICO 2 - CONSUMO DE RESINAS TERMOPLÁSTICAS

EVA: Etil Vinil Acetato, PET: Polietileno Tereftalato, PEBD: Polietileno de Baixa Densidade, PEBDL: Polietileno de baixa densidade linear, PEAD: Polietileno de alta densidade, PS: Poliestireno, PP: Polipropileno, PVC: Policloreto de vinila



FONTE: ABIPLAST (2005).

TABELA 1 – PROCESSAMENTO, UTILIZAÇÃO E FINALIDADE DE RESINAS PLÁSTICAS.

<i>Resina</i>	<i>Processamento</i>	<i>% Utilização</i>	<i>Finalidade</i>
PET	Sopro	99,99	Garrafas e frascos
	Extrusão	0,01	Sacos, invólucros
PVC	Sopro	48,4	Garrafas, frascos
	Injeção	19,1	Bandejas, potes, tampas
	Extrusão	32,5	Filmes <i>shrink</i> , filmes <i>stretcht</i>
PEAD	Sopro	50,3	Garrafas, frascos
	Injeção	20,5	Baldes, copos , tampas, potes
	Extrusão	29,3	Sacos, invólucros
PEBD	Sopro	0,4	Bisnagas, garrafas e frascos
	Injeção	1,0	Tampas
	Extrusão	98,6	Sacos
PP	Sopro	12,4	Garrafas e frascos
	Injeção	42,7	Tampas
	Extrusão	44,8	Sacos de ráfia
PS	Sopro	25,0	Garrafas e frascos
	Injeção	75,0	Bandejas, copos , tampas, potes

FONTE: BORSCHIVER, MENDES e ANTUNES, 2002.

3.2 Polietileno (PE)

O PE é um polímero do etileno, um hidrocarboneto derivado do petróleo, com larga utilização na indústria de alimentos (Figura 11). Ele pertence à classe de termoplásticos denominada poliolefinas, incluindo o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o de alta densidade (PEAD) (ROBERTSON, 1993). A diferença principal entre eles é que no PEAD predominam cadeias lineares e o PEBD possui ramificações em suas cadeias, que dificultam o processo de cristalinização e empacotamento das cadeias, resultando em um PE de menor densidade.

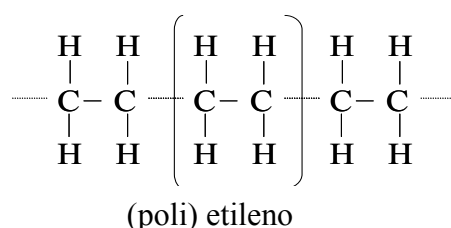
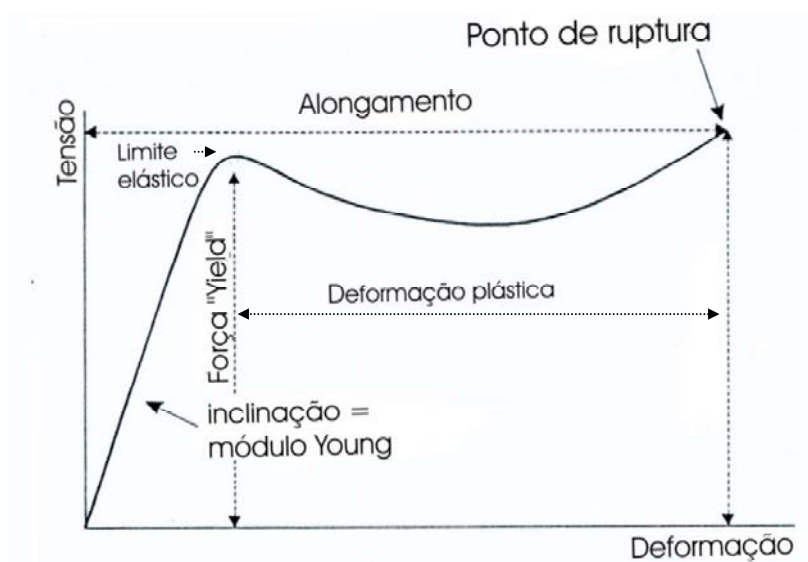


Figura 11 - Estrutura do polietileno

A cristalinidade do PEBD geralmente varia entre 50 a 70%, sendo uma fase cristalina rígida, em que as cadeias se encontram paralelas e mais próximas, responsável pela resistência, e outra amorfa, responsável pela elasticidade e flexibilidade. O PEBD apresenta bom desempenho a baixas temperaturas, baixa permeabilidade ao vapor de água e alta permeabilidade a gases. Possui boa resistência química a ácidos, bases e soluções inorgânicas. É permeável a óleos e gorduras, inerte, transparente, apresenta boa termosoldabilidade e ótimo desempenho em equipamentos de transformação, conversão e acondicionamento, boa flexibilidade, baixo custo, resistência à oxidação e ao impacto (ROBERTSON, 1993; CRIPPA, 2006). É muito utilizado em sacolas de supermercado e filmes para embalar leite e outros alimentos.

3.3 Propriedades mecânicas dos plásticos

Os testes para se estudar as propriedades mecânicas de um filme são feitos através da aplicação de uma força ao material e as alterações resultantes são monitoradas pelo equipamento. Os testes de tração são bastante utilizados para determinação de propriedades mecânicas de filmes, e expressam a resistência do material ao alongamento e ao rompimento, quando submetido à uma força de tração. A Figura 12 apresenta uma curva característica da relação tensão *versus* deformação de filmes flexíveis sintéticos (VICENTINI, 2003).



FONTE: Modificado de ROBERTSON (1993) e VICENTINI (2003).

FIGURA 12 - CURVA CARACTERÍSTICA DA RELAÇÃO TENSÃO X DEFORMAÇÃO EM TESTES DE TRAÇÃO

Esse gráfico mostra a deformação de um plástico quando submetido a uma força de tração. Na parte inicial da curva ocorre um aumento pronunciado da força de tensão, conhecida como região linear. O material oferece resistência à força e, até um ponto máximo (limite elástico), se comporta como um elástico ideal, ou seja, a sua deformação não é definitiva e ele pode retornar ao seu comprimento inicial com a remoção da força. Nesse ponto máximo, pode ser obtido um valor de força denominado “Yield”, definido como o valor em que ocorre o primeiro sinal de deformação não-elástica. A inclinação da reta nessa primeira etapa representa a rigidez do material e é denominada módulo de Young ou módulo de elasticidade, medido pela razão entre a tensão e a deformação dentro do limite elástico.

Na segunda parte da curva, ocorre a transição da região elástica para a região plástica, caracterizada inicialmente pelo escoamento do filme e um aumento relativamente grande da deformação, com pequena variação da tensão aplicada. A partir do ponto máximo, a força necessária para deformar o material diminui, este passa a ser plástico e permanentemente deformado. Após o escoamento, o filme passa pela etapa de endurecimento por deformação a frio, até o ponto de tensão máxima aplicada, ocorrendo a ruptura do material. No ponto de ruptura, pode-se medir a máxima força de tensão que o material pode sustentar, e a deformação ou alongamento em relação ao comprimento inicial do filme. Um valor elevado de deformação indica que o material absorve muita energia antes de arrebentar (VICENTINI, 2003; ROBERTSON, 1993; CRIPPA, 2006).

De acordo com as características do polímero, ocorre uma variação no formato da curva da Figura 12 e o plástico pode ser classificado como (ROBERTSON, 1993):

- Material quebradiço: aquele que quebra no estágio inicial da curva, próximo ao limite elástico;
- Material duro: aquele que apresenta elevado valor de módulo “Young” (declividade), ou seja, alta elasticidade;
- Material macio: aquele que necessita pouca força para atingir o ponto “Yield”;
- Material fraco: aquele que necessita pouca força para atingir o alongamento máximo;
- Material forte: aquele que necessita muita força para atingir a tensão máxima.

A deformação inicial que ocorre é a da fase amorfa devido à pequena força requerida para o seu alongamento. A fase amorfa sofre uma orientação das moléculas

devido à força aplicada nas duas direções e, no final, as duas fases (cristalinas e amorfas) tendem a estar completamente orientadas. Com a continua aplicação de força, as lamelas inter-moleculares vão ficando mais finas até que ocorra a sua ruptura (PSOMIADOU et al., 1997).

Materiais com grande teor de ligações cruzadas são fortes e duros, porém quebradiços. A parte inicial da curva de tensão x deformação, em que o material exibe perfeita elasticidade, representa o desenovelamento e alinhamento das cadeias macromoleculares longas e flexíveis. Extensão posterior do polímero acarreta deslizamento das macromoléculas com o rompimento de ligações secundárias entre cadeias adjacentes, podendo resultar em deformações permanentes (VILAR, 2004).

As propriedades mecânicas do filme estão diretamente relacionadas com a natureza do material utilizado e com a coesão da matriz polimérica (distribuição e estrutura das cadeias) (DAVANÇO, 2006).

Para os filmes, o fator mais importante é apresentar uma alta resistência à tensão, enquanto que o valor da elongação depende do tipo de aplicação do filme. É essencial que o filme mantenha a sua integridade e propriedades de barreira, sob a tensão normal aplicada durante transporte e manuseio. Um filme com propriedades de barreira adequadas pode ser ineficiente se as propriedades mecânicas não permitirem a manutenção da integridade do filme durante o processo de manipulação, empacotamento e transporte. Os biofilmes devem ser resistentes à ruptura e à abrasão, fazendo com que o alimento não perca sua proteção por manuseio ou armazenamento (DAVANÇO, 2006).

3.4 Cristalinidade de plásticos

A cristalinidade está relacionada com a forma com que as moléculas se dispõem em uma ordem e padrão regulares. A maioria dos polímeros não se encontra em uma organização linear, mas eles se dispõem de uma forma mais compacta e a distância entre as moléculas varia entre polímeros. As regiões mais desorganizadas são chamadas amorfas e aquelas que possuem um padrão de organização são as cristalinas. Os polímeros são geralmente materiais semi-cristalinos, o que é uma vantagem para os plásticos. Um excesso de cristalinidade faz com que o material se torne forte, porém quebradiço. As regiões amorfas permitem maior maleabilidade ao polímero. O que faz um polímero ser mais cristalino ou mais amorfo é a sua estrutura e as forças intermoleculares. No caso do polietileno apenas os lineares possuem alta cristalinidade (MACROGALLERIA, s/d).

3.5 Propriedades Térmicas de Plásticos

Filmes plásticos podem apresentar uma característica vítrea ou emborrachada. O estado vítreo é aquele em que o material encontra-se mais duro e frágil. Com o aumento da temperatura, o material vítreo pode se transformar em um estado de menor viscosidade, como uma borracha. A transição entre esses dois estados é chamada de transição vítrea, em que se observa uma redução na rigidez e um aumento na mobilidade das moléculas. As propriedades mecânicas de materiais amorfos são seriamente modificadas em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (T_g). Abaixo da T_g os materiais são rígidos, e acima se tornam visco-elásticos e até líquidos (GUILBERT, GONTARD e GORRIS, 1996). A T_g é o parâmetro mais importante na determinação das propriedades mecânicas de polímeros e no controle da cinética de cristalinização desses materiais e depende de alguns fatores, como o tipo de polímero utilizado e o tipo e quantidade de plastificante (KROGARS, 2003). Para amilose e amilopectina secas a T_g é estimada em 227°C (MYLLÄRINEN et al., 2002).

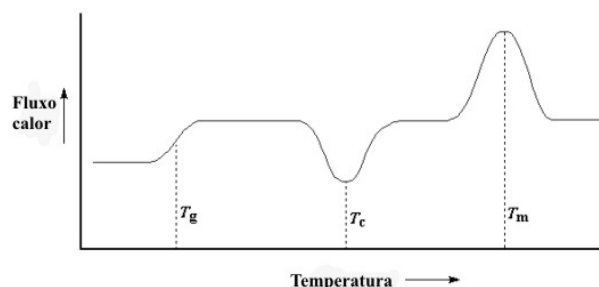
A metodologia mais utilizada para determinação de T_g e outras transições térmicas de polímeros é a calorimetria diferencial de varredura (DSC). Essa é uma técnica de caracterização de materiais em que são medidas as diferenças de fluxo de calor em uma amostra e em um material de referência, enquanto ambos são submetidos a um aquecimento ou resfriamento controlados. A energia dirigida aos aquecedores é ajustada continuamente em resposta aos efeitos térmicos da amostra, mantendo assim, amostra e referência na mesma temperatura (IPIRANGA, 2004).

Um gráfico típico de polímeros semi-cristalinos é mostrado na Figura 13. A T_g pode ser percebida nos gráficos por uma mudança muito sutil na linha de base, que só é detectada por equipamentos mais sensíveis, e é quando ocorre uma variação no calor específico (C_p) sem mudança significativa da temperatura (Figura 14). Nessa transição não ocorre variação de entalpia (DIFFERENTIAL, s/d).

Acima da T_g , as moléculas adquirem maior mobilidade e, quando atingem uma determinada temperatura denominada de cristalinização (T_c), elas conseguem se organizar na forma de cristais. Por esse arranjo ser mais estável, as moléculas liberam calor e essa reação é caracterizada por ser exotérmica.

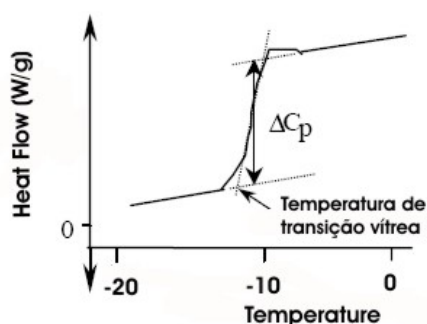
O aquecimento acima da T_c resulta no surgimento de um pico endotérmico na curva de fluxo de calor, correspondendo à temperatura de fusão ou *melting* (T_m), que está

relacionada a um movimento significativo das cadeias moleculares devido à desestruturação dos cristais pelo aumento da temperatura (DAVANÇO, 2006).



FONTE: MACROGALLERIA (s/d).

FIGURA 13 - EXEMPLO DE UMA CURVA OBTIDA EM DSC PARA PLÁSTICO.



FONTE: DIFFERENTIAL (s/d).

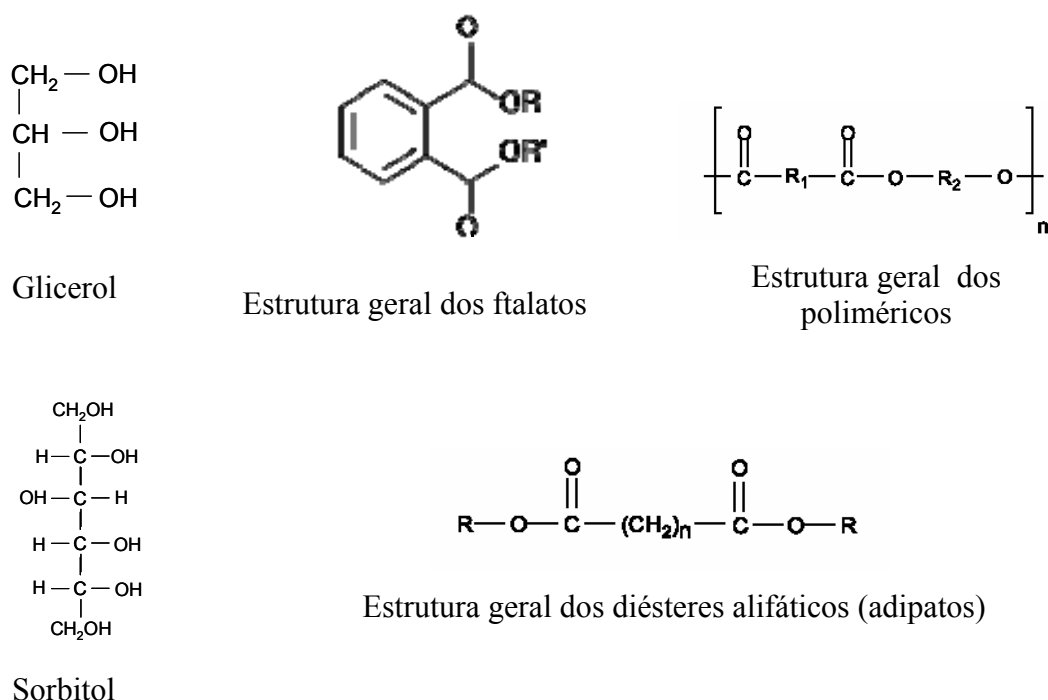
FIGURA 14 - REPRESENTAÇÃO DO CÁLCULO DA T_g EM GRÁFICOS OBTIDOS PELO DSC

3.6 Uso de plastificantes no processamento de plásticos

Os plastificantes são substâncias incorporadas durante o processamento de plásticos visando aumentar sua flexibilidade ou capacidade de alongamento. Eles reduzem a viscosidade do material fundido, diminuem a temperatura de transição vítrea, bem como o módulo de elasticidade. Os plastificantes são geralmente líquidos, inodoros, incolores e de baixa volatilidade. Eles podem ser classificados em monoméricos, aqueles com peso molecular de até 500g/mol e poliméricos, com maior peso molecular, como os poliésteres, ésteres complexos e óleos epoxidados. As características essenciais de um bom plastificante são baixa volatilidade e pouca ou nenhuma migração para a superfície, alta resistência à extração por água, óleos e solventes, compatibilidade com o polímero, baixa toxicidade e resistência térmica (NUNES e RODOLFO Jr, 2006). A adição de plastificantes reduz a fragilidade de filmes, melhorando sua flexibilidade e extensibilidade

(KROGARS, 2003). Plastificantes devem ser compatíveis com os polímeros formadores dos filmes, reduzindo as forças intermoleculares e aumentando a mobilidade das cadeias (LAOHAKUNJIT e NOOMHORM, 2004).

Os plastificantes mais comuns usados em filmes poliméricos são glicerol, sorbitol, polietilenoglicol (pertencente à classe dos poliméricos), ftalatos, adipatos e citratos (Figura 15).



FONTE: WIKIPÉDIA (s/d), NUNES e RODOLFO Jr. (2006).

FIGURA 15 - ESTRUTURA DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS PLASTIFICANTES USADOS EM FILMES POLIMÉRICOS

Dentre os tipos citados, nesse trabalho destaca-se a ação do acetil tributil citrato (ATBC), pertencente à classe dos citratos (Figura 16), também conhecidos como ésteres do ácido cítrico. Podem ser considerados produtos atóxicos, pois de sua decomposição restam basicamente ácido acético e ácido cítrico (ERCEG, KOVAČIĆ e KLARIĆ, 2005).

O ATBC é um plastificante monomérico, com compatibilidade com todas as resinas. Possui alto ponto de ebulição e peso molecular (402,48 g/mol), alta resistência à luz solar e calor, possui resistência à migração devido à baixa mobilidade molecular. O ATBC melhora a flexibilidade a baixas temperaturas, aumenta a plasticidade e elasticidade, melhora a resistência ultravioleta das resinas e inibe descoloração durante a selagem (TRAQUISA, s/d).

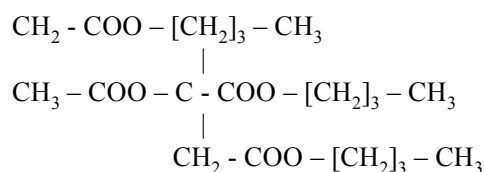
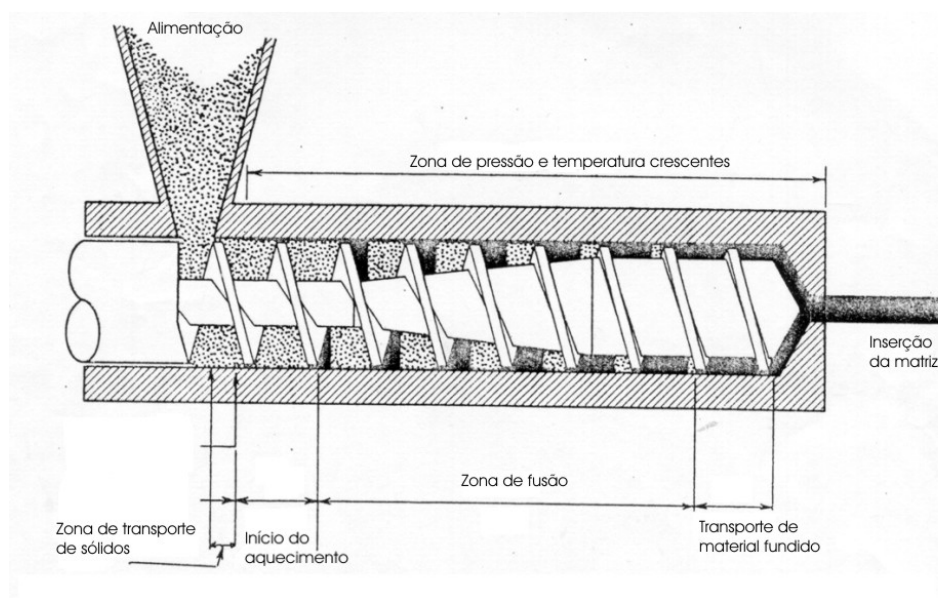


Figura 16 - ESTRUTURA DO ATBC (ACETIL TRIBUTIL CITRATO).

3.7 Processamento

Existem vários processos de transformação de plásticos, mas o mais comum é a extrusão. A extrusora é o equipamento responsável pelo amolecimento da resina, através de temperatura e pressão, e passagem por uma matriz ou injeção em um molde, permitindo a formação de sacos, filmes e recipientes (ROBERTSON, 1993) (Figura 17).



Fonte: ROBERTSON (1993), adaptado.

FIGURA 17 - EXTRUSORA MONO-ROSCA.

3.8 Polímeros Biodegradáveis

A preocupação contínua com o aumento da poluição ambiental tem levado à procura e desenvolvimento de novos polímeros biodegradáveis, especialmente aqueles derivados de fontes renováveis e de fácil aquisição (THARANATHAN, 2003) e principalmente para aplicações como embalagens para alimentos e na agricultura (FANG et al., 2005). A preocupação em desenvolver embalagens para satisfação do mercado

consumidor não tem sido devidamente acompanhada com medidas que visem à proteção do ambiente (GUINÉ, 1997).

Os plásticos são usados por curto período de tempo em sua função como embalagem, após são jogados no lixo ou no ambiente, onde permanecem por vários anos. Isso resulta em enormes quantidades de plástico sendo descartadas, gerando problemas ambientais devido a sua não degradabilidade. O uso de polímeros biodegradáveis é uma alternativa para reduzir o volume de plástico e a poluição (ERCEG, KOVAČIĆ e KLARIĆ, 2005).

O termo biodegradável significa a capacidade de um material se decompor em dióxido de carbono, metano (meio anaeróbio) ou água (meio aeróbio), compostos inorgânicos e outros, pela ação de microrganismos (AVÉROUS, 2004).

O plástico biodegradável pode contribuir com o meio-ambiente, reduzindo a poluição e funcionando como um fertilizante para o solo após sua desintegração. Mesmo sendo mais caras, as embalagens biodegradáveis representam uma necessidade para o futuro, especialmente para produtos de maior valor agregado, apesar de que a total substituição de plásticos sintéticos é praticamente impossível, principalmente em algumas aplicações específicas (THARANATHAN, 2003).

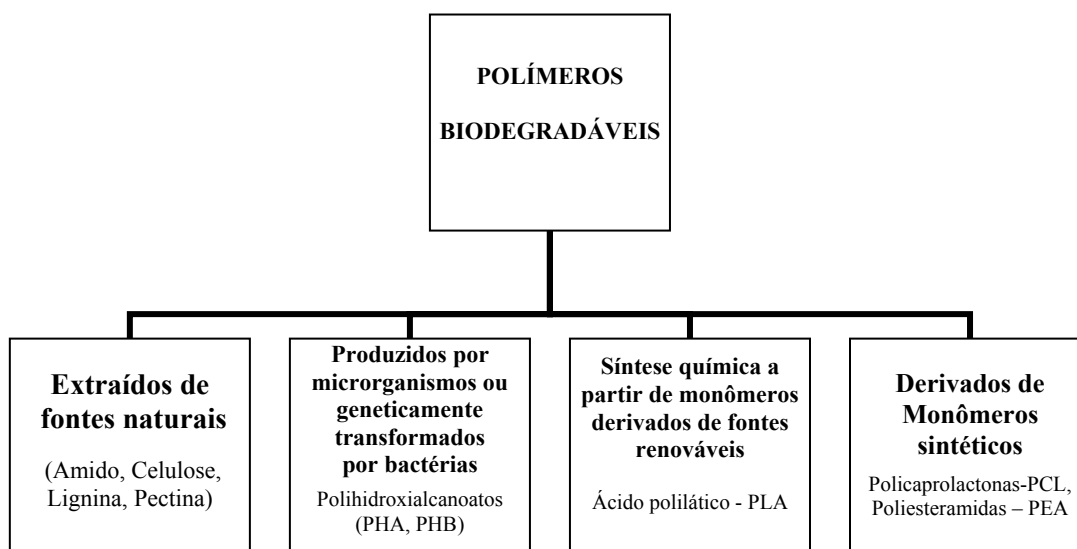
GLUSZYNSKI (1997), citado por FANG et al. (2005), reporta o fato de que os plásticos convencionais, feitos a partir de combustíveis fósseis, como óleos, gás natural e carvão, não apenas consomem recursos não renováveis como também contribuem para o problema global de descarte do lixo. Eles podem levar pelo menos 50 anos para serem degradados e existe um limite na quantidade de vezes em que podem ser reciclados.

Os plásticos podem sofrer reciclagem visando à recuperação de grande parte da energia consumida na sua produção. A reciclagem envolve processos tecnológicos complexos e uma adequada separação dos diversos tipos de plástico para o seu encaminhamento para as diferentes linhas de processamento. Porém, devido às migrações, os produtos alimentares não podem ser embalados em plástico reciclado (GUINÉ, 1997).

O sucesso na reciclagem de materiais de embalagem está relacionado com fatores culturais, políticos e sócio-econômicos da população; a implementação de empresas recicladoras, a existência de programas de coleta seletiva, o desenvolvimento de tecnologias e equipamentos compatíveis, programas de fomento para projetos de reciclagem, redução de tributação ou isenção fiscal para a comercialização de produtos reciclados e outros (FORLIN e FARIA, 2002). Porém, no Brasil essa consciência ainda é restrita a poucos e, ao contrário do vidro e do metal, os plásticos ao serem reciclados

perdem algumas propriedades mecânicas e físicas devido à peroxidação (AVÉROUS, 2004).

Os polímeros naturais ou biopolímeros são formados na natureza durante o ciclo de crescimento de vários organismos, envolvendo processos metabólicos complexos (CHANDRA e RUSTGI, 1998). Os polímeros naturais variam na sua taxa de degradação no meio ambiente e podem ser classificados de acordo com o método de produção, como mostrado na Figura 18. Materiais dessas categorias já são utilizados para embalagens ou possuem potencial para serem usados. Porém, a indústria de embalagens ainda é dominada por polímeros derivados de óleos minerais, como o polietileno e poliestireno (PETERSEN et al., 1999).



FONTE: AVÉROUS (2004).

FIGURA 18 - CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

As características de um bom filme biodegradável são: ser uma barreira à umidade e a gases, possuir baixa solubilidade em água e lipídios, possuir boa aparência, boas propriedades mecânicas, não ser tóxico (GUILBERT, GONTARD e GORRIS, 1996), permitir o aumento da vida de prateleira do produto, manter sua integridade estrutural e mecânica, prevenir ou reduzir o desenvolvimento de microrganismos (THARANATHAN, 2003), possuir resistência a produtos químicos e temperaturas e ser de fácil utilização (CEREDA e VILPOUX, 2003).

3.9 Amido como formador de filme

O amido, recentemente, vem recebendo bastante atenção no campo de embalagens, por ser um material biodegradável, relativamente de baixo custo (PETERSEN et al., 1999), renovável, não tóxico, disponível em grandes quantidades e que pode ser extraído com elevada pureza (CEREDA et al., 2002). O amido pode se tornar um termoplástico em processos de extrusão e moldagem, em combinação com plastificantes, como água ou glicerol (NING et al., 2007). Nessas condições, os grânulos de amido são fragmentados, a cristalinidade é perdida devido à ruptura de pontes de hidrogênio e uma parcial despolimerização ocorre (AVÉROUS, 2004; FANG et al., 2005).

As pesquisas mais recentes têm focado em materiais compostos apenas de amido e de um plastificante, sem adição de polímeros sintéticos (TAPIA-BÁCIDO, SOBRAL e MENEGALLI, 2005; MALI et al., 2002 e 2005; LAROTONDA et al., 2004; LAOHAKUNJIT e NOOMHORM, 2004). O maior problema encontrado nesses filmes é a baixa resistência mecânica; os materiais são frágeis e se rompem facilmente. A alta hidrofilicidade também é um fator limitante, pois reduz a barreira ao vapor d'água além de afetar a permeabilidade a gases (FANG et al., 2005).

A escolha da matéria-prima é de fundamental importância e interfere diretamente nas propriedades mecânicas do filme. A quantidade de amilose e amilopectina depende da fonte botânica e tem um papel fundamental nas características finais do filme (LOWDIN, DELLA VALLE e COLONNA, 1995).

A amilose e amilopectina criam um sistema em que as interações não são suficientemente coesas, o que resulta em um material que não resiste suficientemente à força mecânica. A presença de três grupos hidroxila por monômero acarreta uma grande variação das propriedades físicas em função da umidade relativa do ar (FOLLAIN et al., 2005). Após a resolução desses problemas, os biopolímeros de amido poderão penetrar no mercado alimentar (CEREDA e VILPOUX, 2003).

Uma alternativa para reduzir a hidrofilicidade de filmes a base de amido é a sua modificação química, porém esse é um processo caro, o amido se torna menos cristalino e mais acessível quimicamente. O amido se torna mais vulnerável a degradação durante o processo de extrusão, assim as condições empregadas devem ser controladas para prevenir a despolimerização e perda de propriedades. Pesquisas adicionais são necessárias nessa área para a utilização de todo o potencial do amido (PETERSEN et al., 1999).

Apesar de todos os fatores desfavoráveis citados anteriormente, o amido apresenta-se como o mais promissor dos polissacarídeos disponíveis para aplicação em embalagens de alimentos, principalmente pela facilidade de processamento, baixo custo e a total biodegradabilidade (PETERSEN et al., 1999). O amido geralmente é degradado em sistemas biológicos por hidrólise seguida de oxidação, envolvendo a ação de microrganismos e enzimas (CHANDRA e RUSTGI, 1998; THARANATHAN, 2003).

3.9.1 Características do Filme de Amido

A formação do filme é afetada por tensão superficial, tamanho das partículas na dispersão, tempo e processo de secagem, temperatura e propriedades reológicas do polímero (KROGARS, 2003).

A cristalinidade desenvolve-se nos primeiros estágios da formação do filme. A forma final de cristalinidade de um polímero depende da habilidade de formação de cristais e da mobilidade das cadeias durante a cristalinização. A amilose, linear, e a amilopectina, ramificada, exibem comportamentos diferentes com relação à gelificação e ao desenvolvimento de cristalinidade. Polímeros lineares cristalizam mais facilmente do que os ramificados. Em soluções de amilopectina, o desenvolvimento de cristalinidade é muito mais lento que de amilose, desenvolvendo-se após um período de vários dias. A cristalinidade de filmes de amilopectina é afetada pela presença de plastificante, pela umidade do ar durante a formação do filme (RINDLAV-WESTLING et al., 1998) e pela temperatura de secagem (KROGARS, 2003).

A relação de amilose/amilopectina também afeta a morfologia do filme; um alto teor de amilose resulta em filmes mais homogêneos e um alto teor de amilopectina provoca um aumento na tendência de separação de fases (KROGARS, 2003). As propriedades tecnológicas de filmes de amilose são em geral melhores do que os de amilopectina, principalmente quando se trata de força mecânica e propriedades de barreira (RINDLAV-WESTLING et al., 1998); filmes de amilopectina são mais frágeis e quebradiços.

Amidos com alto teor de amilose formam filmes mais fortes, rígidos, com maior flexibilidade e menor dispersão em água, que rapidamente retrogradam e formam géis assim que o resfriamento inicia (LAOHAKUNJIT e NOOMHORM, 2004; THARANATHAN, 2003). A amilose tem se mostrado como uma excelente formadora de filmes, com propriedades semelhantes aos filmes de celulose (MYLLÄRINEN et al., 2002).

Vários estudos já foram realizados a respeito de filmes biodegradáveis a base de amido. TAPIA-BÁCIDO, SOBRAL e MENEGALLI (2005) realizaram um estudo de biofilmes baseados em farinha de amaranto, pelo processo de "casting" usando glicerol como plastificante. Os filmes apresentaram uma coloração amarela, com moderada opacidade e alta flexibilidade, porém com baixa força de tensão. Mostraram menor permeabilidade ao oxigênio e à água do que outros filmes feitos a base de proteína e polissacarídeos.

MYLLÄRINEN et al. (2002) prepararam filmes de amilose e amilopectina contendo 10, 15, 20 e 30% de glicerol. Filmes de amilopectina demonstraram característica de maior fragilidade quando comparados com filmes de amilose em curvas "tensão x deformação". Glicerol e os polímeros de amido mostraram uma forte interação, baseado em mudanças observadas em curvas de sorção de água e tensão de ruptura. Em baixas quantidades de glicerol, os filmes apresentaram-se com uma estrutura mais fraca e quebradiça. Acima de 20% de glicerol os filmes de amilose mostraram maior poder de alongamento e maior força, já os de amilopectina mostraram-se fracos e com pouca flexibilidade.

MALI et al. (2002) produziram filmes de amido de inhame usando glicerol como plastificante. Análises em DSC revelaram uma completa gelatinização dos grânulos nos filmes. Observações em microscópio mostraram que a superfície dos filmes era lisa, sem poros, com uma estrutura compacta. O glicerol apresentou boas características como plastificante. Os biofilmes de inhame possuíam uma matriz homogênea com uma estrutura estável em condições ambientais e com boa propriedade de barreira à água.

LAOHAKUNJIT e NOOMHORM (2004) prepararam filmes a base de amido de arroz e testaram o efeito de alguns plastificantes nas suas propriedades mecânicas e de barreira. Os filmes apresentaram-se homogêneos, transparentes e com superfície lisa quando plastificados com glicerol e com sorbitol. Filmes com glicerol apresentaram menor força de tensão, porém maior alongamento, e uma maior permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio comparados com aqueles plastificados com sorbitol.

ALVES et al (2007) estudaram o efeito do glicerol e amilose nas propriedades de filmes de amido de mandioca. As propriedades mecânicas e de barreira dos filmes foram influenciadas pelo conteúdo de glicerol e amilose. O enriquecimento das soluções formadoras do filme com amilose originou filmes mais resistentes e mais permeáveis.

3.9.2 União de amido e polietileno para a formação de filmes

A idéia de utilizar amido juntamente com uma matriz polimérica sintética surgiu por volta de 1970. Os primeiros estudos foram baseados na introdução de amido em uma matriz sintética em quantidades menores do que 10% e mantendo sua estrutura granular intacta. Nesse caso, o amido era apenas um coadjuvante, susceptível a ataques enzimáticos, mas não era capaz de afetar as propriedades mecânicas do material final. Uma segunda tentativa foi a de usar misturas poliméricas. Para isso, a estrutura do grânulo de amido tinha que ser modificada (geralmente por extrusão) para que a mistura das α -glucanas e dos polímeros sintéticos fosse possível (LOWDIN, DELLA VALLE e COLONNA, 1995). A mistura de polímeros naturais e sintéticos vem sendo utilizada para favorecer a biodegradabilidade (SHAH, BANDOPADHYAY e BELLARE; 1995).

NAKAMURA et al. (2005) investigaram a incorporação de amido de mandioca nativo e modificado em PEBD. O aumento da concentração de amido causou redução em algumas propriedades mecânicas.

ARVANITOYANNIS et al (1998) extrusaram misturas de PEBD e amido de arroz ou batata na presença de água e observaram que a presença de altas concentrações de amido (maior que 30%) causou efeito adverso nas propriedades mecânicas e aumento da permeabilidade a gases e vapor de água. A taxa de biodegradação aumentou em misturas contendo mais de 10% de amido.

A principal dificuldade da produção de plásticos de amido e polietileno é a baixa compatibilidade entre eles, já que o amido é hidrofílico e o PE hidrofóbico, resultando em misturas com baixas propriedades mecânicas (LOWDIN, DELLA VALLE e COLONNA, 1995). A incorporação de algum aditivo, como plastificantes ou compatibilizantes, é essencial (SHAH, BANDOPADHYAY e BELLARE, 1995).

Os plastificantes a base de citrato são derivados do ácido cítrico, não são tóxicos e são utilizados com alguns polímeros biodegradáveis, como o PHB (ERCEG, KOVAČIĆ e KLARIĆ, 2005). NING et al. (2007) estudaram o efeito do ácido cítrico em uma mistura de PEBD e amido processada em extrusora mono-roscas. De acordo com os autores, o ácido cítrico pode favorecer a fragmentação e dissolução dos grânulos de amido e retardar a sua recristalização, favorecendo as propriedades mecânicas da mistura.

HUANG et al. (2005) estudaram uma mistura com alto conteúdo de amido de mandioca e PEBD utilizando anidrido maléico para aumentar a interação entre as fases. O

aumento do compatibilizante reduziu as partículas do PE e favoreceu a mistura. Eles conseguiram 65% de perda de peso após duas semanas de degradação em solo.

WALKER, TAO e TORKELSON (2007) utilizaram um processo mecânico para danificar a estrutura do amido nativo, visando uma maior compatibilidade com o PE. Essa modificação do amido favoreceu a redução da permeabilidade ao oxigênio e um aumento no módulo em testes mecânicos.

3.10 Processo de biodegradação de filmes

A biodegradação é um processo complexo, que depende das condições do meio, dos tipos de microrganismos e da estrutura do polímero propriamente dito. É um processo que consiste na modificação física ou química de um material pela ação de microrganismos (principalmente fungos e bactérias), influenciado por calor, umidade, radiação e nutrientes adequados. Geralmente os microrganismos colonizam a superfície do polímero e causam mudanças estruturais e morfológicas. A presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia, uma configuração correta, um balanço entre hidrofobicidade e hidrofilicidade e uma certa flexibilidade conformacional são fatores que contribuem para a biodegradação do polímero (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006; JAYASEKARA et al., 2005).

A principal mudança que um polímero degradável sofre é a diminuição no peso molecular à medida que produtos menores vão sendo formados. Durante o processo de biodegradação, moléculas de alto peso molecular são quebradas por hidrólise seguida de oxidação em compostos de menor peso, dióxido de carbono, metano e água por endo e exo-enzimas ou secretados como produtos de reações. A estrutura química do polímero é importante para a hidrólise de moléculas e subsequente mineralização, ou seja, total conversão em CO₂, água e biomassa (JAYASEKARA et al., 2005).

O amido pode ser degradado por fungos e/ou bactérias por ação de suas enzimas, resultando na formação de CO₂, água e açúcares. No caso de misturas, o amido degrada mais rapidamente, favorecendo a degradação da matriz por facilitar o acesso de microrganismos ao polímero sintético. Isso favorece a retirada de aditivos e monômeros da matriz, acúmulo de água e penetração na matriz com filamentos microbianos (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

As enzimas de hidrólise do amido estão presentes no meio microbiológico, das plantas e dos animais e são divididas em exoenzimas, endoenzimas e enzimas

desramificadoras. Aquelas que hidrolisam ligações glicosídicas $\alpha(1-4)$ são chamadas α -glucanases ou α -amilases (JAYASEKARA et al., 2005).

A degradação de polímeros pode seguir um ou mais mecanismos, incluindo degradação química e biológica e foto ou termo-oxidação, dependendo do ambiente. A combinação de diversos fatores ambientais, como luz solar, calor, oxigênio, umidade, microrganismos possui efeito sinérgico na taxa de degradação de misturas amido-PE (SHAH, BANDOPADHYAY e BELLARE; 1995).

Vários fatores podem afetar a biodegradabilidade de um polímero. Entre eles encontram-se a estrutura e morfologia. Polímeros com monômeros repetitivos e com cadeia curta geralmente cristalizam mais facilmente, o que torna os grupos hidrolisáveis menos acessíveis às enzimas. Estudos com microscopia eletrônica de varredura mostram que as regiões amorfas são degradadas primeiramente que as cristalinas. Uma camada mais contínua formada por amido gelatinizado permite acesso a todo amido pelos microrganismos, ao contrário de filmes formados por amido granular, onde a maioria dos grânulos não está disponível devido à encapsulação pelo PE (JAYASEKARA et al., 2005).

A incidência da luz UV sobre os polímeros gera radicais ou íons que favorecem a hidrólise das ligações e a oxidação. Inicialmente a taxa de degradação é alta devido ao consumo de porções fragmentadas do polímero e depois segue uma fase mais lenta devido à formação de ligações cruzadas. A variação no peso molecular está relacionada com a morfologia e com características hidrofílicas/hidrofóbicas do polímero. Quanto maior o peso molecular menor é o ataque microbiano. Polímeros sintéticos e grandes não entram nas células dos microrganismos e assim, as enzimas não podem agir. A fotodegradação ou degradação química facilita a hidrólise dos polímeros e conseqüentemente a ação dos microrganismos. Já os polímeros naturais são hidrolisados em componentes menores por reações enzimáticas fora das células microbianas (CHANDRA e RUSTGI, 1998).

Existem vários métodos para se avaliar a biodegradabilidade de um material, mas, por depender de vários fatores, os testes de biodegradabilidade são de difícil padronização. Assim, não há um padrão aceito em todo o mundo para cada área (JAYASEKARA et al., 2005).

Normas técnicas e testes práticos são utilizados para avaliar a biodegradação. As principais metodologias em condições laboratoriais são a respirometria, em que a atividade do microrganismo é medida por meio da liberação de CO_2 , captado por KOH ou Ba(OH)_2 e o plaqueamento em ágar, que consiste na inoculação de microrganismos na presença do polímero em condições favoráveis de crescimento. As alterações em propriedades físicas

ou químicas do polímero são medidas por ensaios mecânicos, microscopia eletrônica de varredura, perda de massa e espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

Um método padrão oferece uma medida quantitativa de biodegradação com respeito a condições padronizadas, no entanto um procedimento prático em condições ambientais, tal como aterros, compostagem, solos ou ambientes aquáticos, fornece informações mais reais, mesmo que qualitativas (BUCCI, 2003).

4. CONCLUSÃO

O amido é um material que tem grande variedade de aplicações, desde a indústria de alimentos até a produção de papel e adesivos. É importante o estudo de novas fontes de amido para o desenvolvimento de novos produtos e ampliação das possibilidades de utilização. Amido de leguminosas possui características que podem ser favoráveis na produção de filmes, como o alto teor de amilose, alta tendência à retrogradação e elevada viscosidade e elasticidade de géis. A produção de embalagens com misturas poliméricas, sendo uma parte formada por biopolímeros, permite aliar a biodegradabilidade com propriedades tecnológicas favoráveis, de acordo com as necessidades do produto final. Nesses sistemas, o comportamento mecânico e reológico irá depender de fatores como a quantidade e o tipo de amido, o tipo e concentração de aditivos e as condições de processamento. A adição de polímeros naturais aos sintéticos prejudica algumas propriedades mecânicas, porém facilita a desintegração da matriz polimérica pela ação dos microrganismos. Além de se tornar biodegradável, o custo da embalagem pode reduzir com a adição do amido, por ser um polímero de baixo custo e renovável.

CAPÍTULO 1 - CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE GRÃO-DE-BICO

1. INTRODUÇÃO

As leguminosas são ricas em proteínas e amido, sendo que este último constitui cerca de 45 a 65% da sua composição. O grão-de-bico, também conhecido como garbanzo na América Latina, é cultivado principalmente na Ásia e região mediterrânea, sendo a terceira leguminosa mais consumida no mundo (HUANG, 2006).

Vários estudos são encontrados com amido de cereais e tubérculos, que são mais disponíveis e com ampla aplicação na indústria em geral. Estudos com amido de leguminosas são mais escassos, pela dificuldade de serem encontradas em alguns países (HOOVER e RATNAYAKE, 2002).

Amidos de leguminosas são conhecidos por possuírem alta viscosidade de gel, resistência ao inchamento e à ruptura e possuem alto conteúdo de amilose. Porém, informações com detalhes de sua estrutura e características tecnológicas são escassas (AGGARWAL et al., 2004; AGUNBIADÉ e LONGE, 1999), principalmente de variedades produzidas no Brasil. O grão-de-bico no Brasil é cultivado principalmente na região sul, por se adaptar melhor em regiões frias (RURAL NEWS, s/d), mas o seu consumo ainda é muito limitado, quando comparado a outras leguminosas como o feijão (FERREIRA, BRAZACA e ARTHUR, 2006). Seu uso é voltado para o consumo dos grãos inteiros e muito valorizado pelo seu conteúdo protéico, mas possui grande potencial a ser explorado, tanto nutricionalmente quanto tecnologicamente, principalmente no estudo de

seu amido para que novas utilizações sejam possíveis. É economicamente importante explorar novas fontes de amido e melhorar suas propriedades funcionais para um bom aproveitamento na indústria.

O objetivo desse trabalho foi extrair e caracterizar o amido de grão-de-bico quanto a sua composição química, estrutura e morfologia, propriedades térmicas e tecnológicas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

O grão-de-bico tipo “kabuli” foi adquirido em comércio local da cidade de Viçosa (MG), em saco de 50kg. O material foi dividido em lotes iguais para o processamento em três dias seguidos, representando três repetições, passando por uma etapa preliminar de limpeza e seleção realizada manualmente.

2.2 Extração do amido de grão-de-bico

A extração do amido foi realizada segundo SINGH, SANDHU e KAUR (2004), com modificações, na planta piloto de processamento de frutas e hortaliças do Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA) da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

O grão-de-bico foi lavado e mantido em solução contendo 0,2% de bissulfito de sódio durante 12 horas a temperatura ambiente. O bissulfito tem a finalidade de evitar o crescimento microbiano, de facilitar a entrada de água nos grãos e de promover a separação da proteína aderida aos grânulos de amido. Após a drenagem da solução, os grãos foram moídos em triturador industrial (Incal – modelo 67B) na presença de água. A massa resultante foi filtrada e lavada até a retirada do máximo de amido do bagaço. Após decantação, em tanques de aço inoxidável, por período de 1 hora, o sobrenadante foi drenado, o amido separado e ressuspenso em água, na mesma proporção por três vezes, de maneira a garantir um amido mais purificado. O amido foi então seco em estufa a 50°C por 12 horas, sendo em seguida moído em moinho de facas e armazenado em sacos de polipropileno sob temperatura ambiente.

2.3 Composição centesimal do amido

As análises para determinação da composição centesimal do amido foram realizadas no laboratório de Análises Físico-Químicas DTA/UFV. O teor de umidade foi determinado em estufa à 105°C (AOAC Official Method 925.10, 1984), o de lipídeos foi obtido após extração com éter de petróleo em extrator Soxhlet (AOAC Official Method 920.85, 1984). O teor de proteínas foi determinado pelo método de Micro-Kdjedahl, empregando-se o fator 6,25 para a conversão do nitrogênio em proteína bruta (AOAC Official Method 960.52, 1984). A quantidade de cinzas foi determinada após incineração em mufla a 550°C (AOAC Official Method 923.03, 1984). O teor de fibra bruta foi determinado na amostra dessecada e desengordurada mediante digestão ácida com H₂SO₄ 1,25%, seguida de digestão alcalina com NaOH 1,25%. Após as digestões, o resíduo foi submetido a aquecimento a 105-110°C e pesado até massa constante (ISO 5498, 1981). O teor de carboidrato foi calculado por diferença. Todas as análises foram realizadas em triplicata. Foi utilizada a metodologia de determinação de amido por Digestão Ácida em Microondas, descrita por CEREDA, DAIUTO e VILPOUX (2004).

2.4 Observação dos grânulos do amido por microscopia eletrônica de varredura

A observação da morfologia dos grânulos de amido foi feita em microscópio eletrônico de varredura Marca LEO, modelo 1430VP, no Núcleo de Microscopia e Microanálise da UFV. A amostra em pó foi colocada sobre uma superfície de alumínio e coberta com ouro com a ajuda de uma fita adesiva dupla face. Um potencial de aceleração de 15 kV foi utilizado. O tamanho dos grânulos foi determinado pela escala de medida da fotografia eletrônica.

2.5 Análise de propriedades de pasta do amido em calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Análise de DSC foi realizada segundo metodologia descrita por CARVALHO e MITCHELL (2001) em equipamento DSC Q200 (TA Instruments, New Castle, USA). Essa análise foi feita no CTAA/EMBRAPA. Aproximadamente 5mg de amostra foram colocados em um recipiente de alumínio com 10mg de água e um recipiente vazio foi utilizado como referência. As análises foram realizadas a uma taxa de aquecimento de

10°C/min entre 5 e 110°C. Com base no termograma de cada ensaio no calorímetro, foram obtidos os valores de T_o (temperatura de início de gelatinização), T_c (temperatura final de gelatinização), T_p (temperatura de pico), ΔH gel (entalpia de gelatinização) e R (faixa de gelatinização T_c-T_o).

2.6 Determinação do padrão de cristalinidade do amido por difratometria de Raio-X

Análises de difratometria de raios-X foram realizadas em equipamento Rigaku Geiger-Flex com radiação de cobalto a 40 KV, 30mA, velocidade de varredura de 1°/seg sob ângulo 2θ variando de 4 a 45°. Foram analisados o amido em pó e géis de amido na concentração de 8%, preparados no mesmo dia da análise e com 5 dias de armazenamento à temperatura de 4°C. Os espaçamentos “d” foram obtidos a partir da equação de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$), sendo $n=1$ e $\lambda=1,79026 \text{ \AA}$.

2.7 Poder de Inchamento (PI) e Índice de Solubilidade (IS) do amido

O PI e IS foram determinados baseados na metodologia de LEACH, MCCOWEN e SCHOCH (1959). Em tubos de centrífuga previamente tarados, foi pesado aproximadamente 8g de amido (Pa) e adicionado 100mL de água destilada, sendo os tubos com a suspensão deixados à temperatura constante de 25, 50, 60, 70, 80 e 90°C por 30 minutos, com agitação a cada 5 minutos. Em seguida, foram centrifugados a 3000rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi separado, seu volume foi medido (V) e uma alíquota de 10 mL foi retirada e colocada em placa de Petri previamente tarada. A placa foi seca em estufa por 3 horas a 105°C e foi calculado o resíduo por diferença de peso (R). O centrifugado (C) foi pesado. O poder de inchamento (PI) e o índice de solubilidade (IS) foram calculados de acordo com as equações (1) e (2) respectivamente.

$$PI (g/g) = C/Pa \quad (1)$$

$$IS (\%) = \frac{10 \times V \times R}{Pa} \quad (2)$$

2.8 Análise de propriedades de pasta do amido em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA)

A determinação das propriedades de pasta foi feita em equipamento RVA (Newport Scientific), realizada pelo CTAA/EMBRAPA, segundo metodologia de DINIZ (2006). A amostra, na concentração de 10%, foi submetida à temperatura de 50°C por 1 minuto, depois foi aquecida até 95°C a uma taxa de 6°C/min, permanecendo nessa temperatura por 5 minutos. Em seguida, foi resfriada até 50°C a uma taxa de 6°C/min. Nessa análise foram obtidos os valores de temperatura de pasta, viscosidades máxima, mínima e final, quebra de viscosidade (diferença entre a viscosidade máxima e mínima) e tendência à retrogradação (diferença entre a viscosidade final e mínima).

2.9 Caracterização do gel de amido

Uma suspensão contendo 8% de amido em água foi aquecida até obtenção de um gel translúcido, sendo este distribuído em recipientes de 100mL e, após resfriamento, armazenados à temperatura de 4°C. Medidas da turbidez do gel foram realizadas utilizando-se análise da absorvância a 640nm em espectrofotômetro (GBC UV/VIS 918) no mesmo dia do preparo do gel (t_0) e a cada 24 horas totalizando 4 dias (t_1 , t_2 , t_3 , t_4). Para a análise de sinerese mediu-se a porcentagem de água liberada dos géis, em relação ao peso total, após centrifugação a 3000rpm por 15 minutos durante os 4 dias da análise (t_1 , t_2 , t_3 , t_4). Amostras de géis foram também congeladas à temperatura de -15°C para determinação da porcentagem de água liberada após 5 ciclos de congelamento/descongelamento (DINIZ, 2006; SINGH, SANDHU e KAUR, 2004).

Análises de perfil de textura do gel de amido 8% foram realizadas em Aparelho Universal de Teste Instron, modelo 3367, através da curva de força x tempo, segundo CHOI e KERR (2003). Os géis foram colocados em béquers de 60 mm de diâmetro e 40 mm de altura, onde foram deixados à temperatura ambiente durante 24 hs. Após este tempo, as amostras foram submetidas às análises, realizadas com sete corpos de prova, utilizando-se probe cilíndrico de 10 mm de diâmetro (P-25R) e plataforma HDP/ 90, com velocidade pré-teste, de teste e pós-teste de 1,0 mm/s, com penetração de 40%. Os géis foram comprimidos duas vezes, foi obtida uma curva do perfil de textura e as propriedades de dureza (N), adesividade (J), mastigabilidade (N), coesividade, gomosidade (N) e elasticidade (mm) foram avaliados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Extração do amido de grão-de-bico

O procedimento de extração foi simples, com rápida decantação do amido. Após a secagem, o amido apresentou cor branca e sem impurezas aparentes.

O rendimento obtido foi de 28% b.s, superior a outras fontes amiláceas como mandioquinha salsa (10,3% - MATSUGUMA, 2006), biri (11,44% - LEONEL et al., 2002), mandioca (22-27% - CEREDA et al., 2002) e banana (5-8% - FREITAS e TAVARES, 2005); mas inferior ao de lentilha (32,7 a 33,7% - RATNAYAKE et al., 2001). SINGH, SANDHU e KAUR (2004) também obtiveram valores elevados de rendimento que variaram de 29 a 35,2% para diferentes variedades de grão-de-bico. As diferenças podem ser devido à variedade, à maturação e aos procedimentos de extração.

3.2 Composição centesimal do amido de grão-de-bico

Os valores encontrados para a composição centesimal do amido de grão-de-bico (Tabela 1) estão de acordo com aqueles estabelecidos pela legislação brasileira para amidos comerciais, que permite 14% de umidade, 0,5% de cinzas no máximo e 80% de amido no mínimo (ANVISA, 1978).

O amido de grão-de-bico apresentou baixo conteúdo de lipídeos e proteínas. O teor de lipídio pode ser considerado baixo (menor que 1%), de acordo com MOORTHY (2001). A pureza obtida pelo procedimento de extração foi confirmada, principalmente devido ao baixo teor de cinzas e fibras. Segundo VILPOUX e CEREDA (1995), são aceitáveis valores de fibras abaixo de 0,59%, para evitar que se restrinja o uso do amido em algumas aplicações.

A pureza dos amidos está relacionada com sua composição química, sendo desejável baixos teores de lipídios e cinzas e ausência de proteína aderida aos grânulos. Os lipídios representam uma fração muito importante associada com o grânulo, sendo responsáveis pela fixação de cor, desenvolvimento de aromas e complexações (BULÉON et al, 1998).

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO DE GRÃO-DE-BICO.

<i>Composição</i>	<i>%</i>
Carboidratos totais	90,30
Umidade	7,85
Proteínas	1,26
Lipídios	0,52
Fibra bruta	nd*
Cinzas	0,07

* não detectável

O teor de amido obtido foi elevado (95,82% em relação ao total de carboidratos), comprovando mais uma vez a pureza da extração.

SINGH, SANDHU e KAUR (2004) obtiveram valores que variaram de 0,03-0,08% de cinzas; 0,04-0,09% de lipídios; 0,69-0,89% de proteína e 28,6-34,3% de amilose em um estudo com diversas variedades de grão-de-bico. HUANG et al. (2007a) encontraram 11.9% de umidade, 94% de amido, 27.2% de amilose, 0.57% de proteína e 0.10% de lipídios.

3.3 Caracterização do amido de grão-de-bico

3.3.1 Formato e tamanho dos grânulos

A análise em microscópio eletrônico de varredura mostrou grânulos com formato cilíndrico e oval, alguns alongados. Foi observada uma estrutura lisa, sem fissuras, o que demonstra grânulos íntegros e não danificados (Figura 1). As dimensões médias dos grânulos foram de 20 µm de comprimento e 10 µm de largura, coerentes com os valores observados por SINGH, SANDHU e KAUR (2004). São valores aproximados, já que as medidas do tamanho de grânulo de amido por microscopia são complicadas pela irregularidade e diversidade de suas formas (CEREDA et al., 2002).

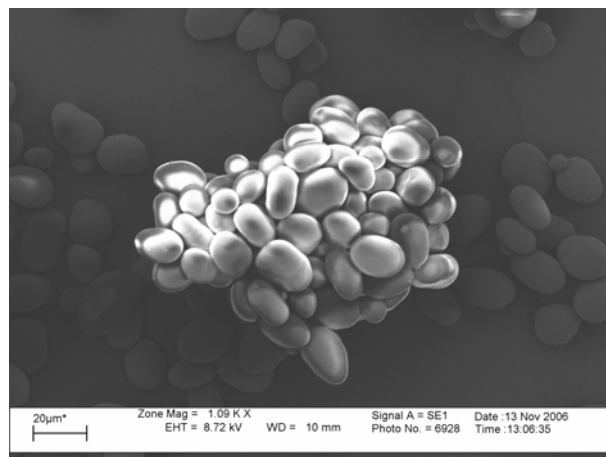


FIGURA 1 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DOS GRÂNULOS DE AMIDO DE GRÃO-DE-BICO.

Comparado a outras fontes de amido, o amido de grão-de-bico possui um tamanho intermediário. CEREDA, et al. (2002) encontraram em literatura os menores grânulos de amido em taioba e cará (2 a 5 μm) e os maiores em biri e inhame (25 a 50 μm). Os valores obtidos foram próximos aos de outras leguminosas, como feijão (11,8 a 26,7 μm – SALGADO et al., 2005) e lentilha (10 a 25 μm – RATNAYABE et al., 2001).

3.3.2 Análise de propriedades de pasta do amido em calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os valores encontrados para temperatura inicial (T_o – 65,5°C), temperatura de pico (T_p – 70,90°C) e temperatura final (T_c – 86,90°C) (Figura 2) foram superiores aos encontrados por SINGH, SANDHU E KAUR (2004), de 61,5-64,8°C, 66,4-69°C e 71,3-73,8°C, respectivamente, para amido de diferentes variedades de grão-de-bico. KÖKSEL et al. (1998) encontraram os valores de $T_o=65,7^\circ\text{C}$; $T_p=70,5^\circ\text{C}$ e $\Delta H_{\text{gel}}=5,92$ J/g e HUANG et al. (2007a), $T_o= 57,9^\circ\text{C}$, $T_p=63,5^\circ\text{C}$; $T_c=70,4^\circ\text{C}$ e $\Delta H_{\text{gel}}=17,6$ J/g. Essas diferenças são atribuídas aos processos de cultivo (principalmente em países diferentes) e às diferentes variedades, possivelmente pelas variações no conteúdo de amilose, no tamanho, forma e distribuição dos grânulos de amido e ao arranjo interno das frações.

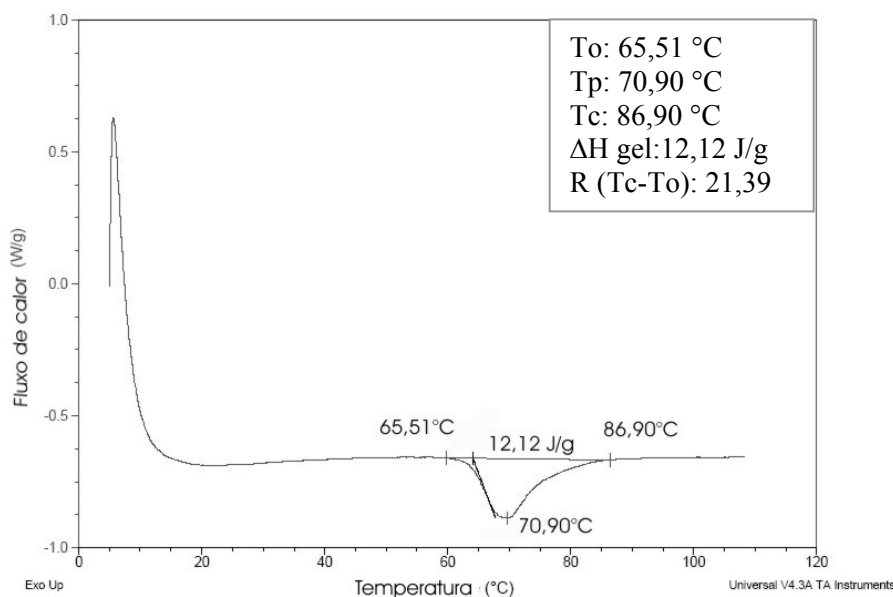


FIGURA 2 - ANÁLISE DO TERMOGRAMA OBTIDO EM DSC PARA O AMIDO DE GRÃO-DE-BICO

To (temperatura inicial), Tp (temperatura de pico), Tc (temperatura final), ΔH gel (entalpia de gelatinização), R (faixa de gelatinização)

A depressão mostrada no termograma da Figura 2 é representativa da reação endotérmica de gelatinização, que envolve a fusão dos grânulos. De acordo com NODA et al., citados por SINGH, SANDHU E KAUR (2004), To, Tp e Tc são influenciados pela estrutura molecular da região cristalina, que corresponde à distribuição das cadeias curtas de amilopectina. O ΔH gel pode ser correlacionado com a cristalinidade da amilopectina e com a força com que as duplas hélices formadas por suas cadeias estão associadas com o grânulo de amido. Assim, quanto maior esse valor maior será a força necessária para o rompimento da estrutura dos grânulos, resultando em gelatinização. Esses últimos autores encontraram um valor máximo de 8,7 J/g para amido de grão-de-bico e o considerou alto. Assim, nesse estudo, o valor de entalpia foi elevado, indicando forte associação da amilopectina.

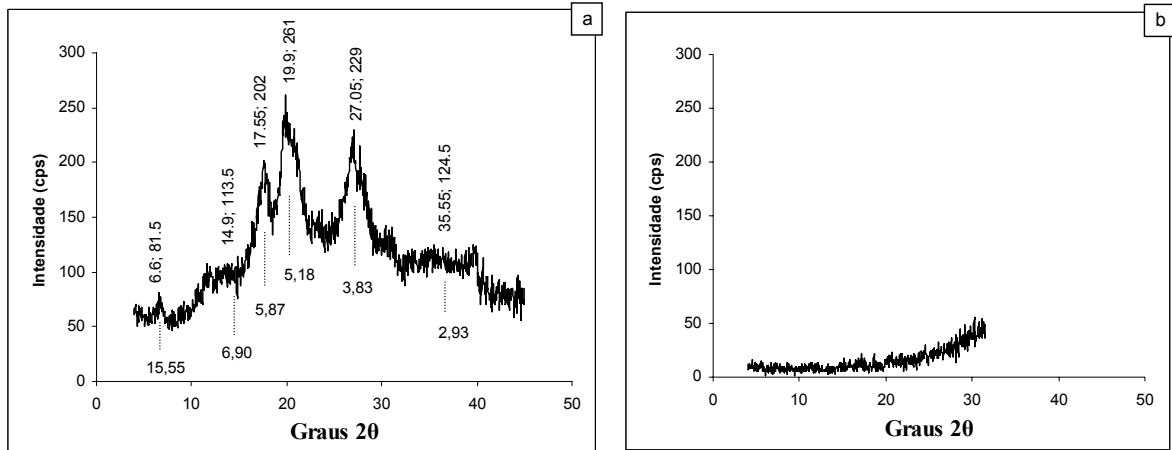
Um alto valor para a faixa de gelatinização (R) foi observado para o amido de grão-de-bico, o que sugere a presença de cristais com estabilidade diferenciada dentro da zona cristalina (SINGH, SANDHU e KAUR, 2004), que são rompidos em diferentes temperaturas.

3.3.3 Determinação do padrão de cristalinidade do amido por difratometria de Raio-X

O padrão de cristalinidade mostrado pelo amido de grão-de-bico é apresentado na Figura 3, mostrando picos de maior intensidade em 17,55; 19,90 e 27,05. De acordo com CEREDA et al., (2002), o padrão do tipo A apresenta picos de maior intensidade em 2θ de 15, 17, 18 e 23 e o tipo B em 5,6; 15, 17, 22 e 23 (Figura 4). O pico em torno de 5,54 é indicativo do padrão B (HOOVER e RATNAYAKE, 2002) e mais no final do gráfico, do padrão A. O padrão tipo A é termodinamicamente mais estável e mais denso do que o padrão B, indicando maior coesividade entre as moléculas (TEIXEIRA et al., 1998). O tipo C se apresenta como um padrão intermediário entre os dois. Com isso, pode-se concluir que para o amido de grão-de-bico o padrão de cristalinidade é do tipo C, comum para leguminosas.

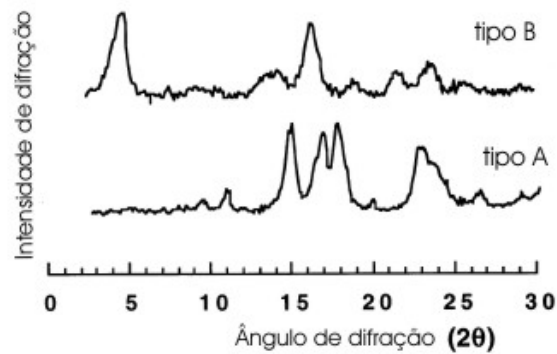
Outros autores também reportam padrão de cristalinidade tipo C para o grão-de-bico (HUANG et al. 2007a e SINGH, SANDHU e KAUR, 2004). KÖKSEL et al. (1998) reportaram um padrão de difração do tipo C para o amido de grão-de-bico, com picos correspondentes ao ângulo 2θ entre 14-16°, 16-17,5°, 17,5-19° e 21,5-25°. Também são designados sub-padrões Ca, Cb dependendo da proximidade do padrão C com os tipos A e B. Pelo gráfico obtido, o amido de grão-de-bico se assemelha mais com o tipo A. Os trabalhos de SALGADO et al. (2005) e RATNAYAKE et. al (2001) com amido de feijão e lentilha respectivamente, também apresentam os padrões tipo C, típicos das leguminosas. Segundo estes autores, o amido de leguminosas contém características do tipo A e B em proporções variadas.

Os difratogramas obtidos para os géis de amido (Figura 3) não demonstraram nenhum padrão de cristalinidade. Isso indica que a re-associação das moléculas durante a retrogradação não ocorreu de uma forma organizada e cristalina. Segundo JENKINS e DONALD (1998), durante o processo de gelatinização ocorre o inchamento dos grânulos e conseqüentemente a perda de cristalinidade.



NOTA: as linhas tracejadas abaixo dos picos indicam os valores de espaçamento “d” em Ångstron

FIGURA 3 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO AMIDO DE GRÃO-DE-BICO NATIVO (a) E DO GEL COM 5 DIAS DE ARMAZENAMENTO (b).



FONTE: BULÉON et al. (1998)

FIGURA 4 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DO TIPO A E B

3.4 Propriedades tecnológicas do amido de grão-de-bico

3.4.1 Poder de Inchamento (PI) e Índice de Solubilidade (IS)

O amido não mostrou grande variação no PI e IS até 60°C, porém acima desta temperatura as variações foram grandes (Figura 5), indicando ruptura das ligações internas do grânulo. Esse comportamento era esperado, uma vez que a temperatura inicial de gelatinização observada no DSC foi também superior à 60°C. Tanto o PI quanto o IS dependem do arranjo das moléculas de amilose e amilopectina nos grânulos de amido, e por isso os dois índices mostram comportamento similar. A força do arranjo micelar é que controla o comportamento do amido em água (AMANTE 1986). O aumento da

temperatura provoca rompimento de ligações intermoleculares e a abertura das cadeias permite a entrada de moléculas de água (AGUNBIADE e LONG, 1999).

À temperatura de 90°C, o amido de grão-de-bico apresentou valores de PI de 8,62g/g e IS de 6,74%. SINGH, SANDHU e KAUR (2004) encontraram valores para PI de 11,4-13,6g/g e IS de 13,2-14,9% para diferentes variedades de amido de grão-de-bico. PERONI (2003), que estudou várias fontes de amido, encontrou os mais baixos valores de PI e IS para amido de gengibre, 9,06g/g e 2,13% a 90°C, e os maiores para mandioca, 78,33g/g e 30,47% respectivamente. RATNAYAKE et al. (2001) encontraram um valor de IS de 27,2% para amido de lentilha a 95°C. A comparação desses dados indica que o amido de grão-de-bico possui inchamento limitado, ou seja, baixa absorção de água e baixa solubilidade.

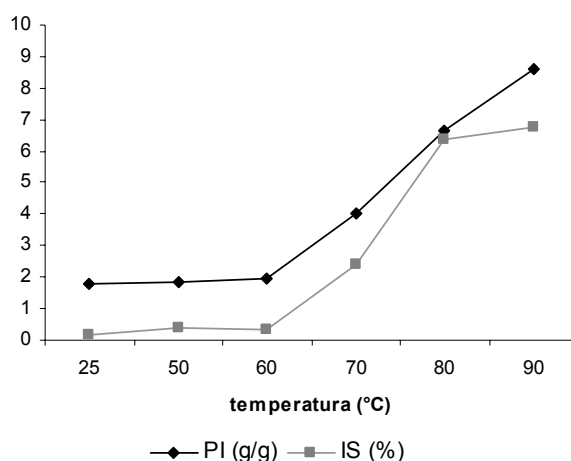


FIGURA 5 - PODER DE INCHAMENTO (PI) E ÍNDICE DE SOLUBILIDADE (IS) DO AMIDO DE GRÃO-DE-BICO

O inchamento do grânulo ocorre simultaneamente com perda de birrefringência e precede a solubilização. O PI geralmente é influenciado pela força de ligação entre as moléculas e pela estrutura molecular da amilopectina. Um baixo PI pode ser atribuído à presença de vários cristais formados pela associação de longas cadeias de amilopectina. Maior cristalinidade implica em maior estabilidade granular o que conseqüentemente reduz a capacidade de inchamento do grânulo (SINGH, SANDHU e KAUR, 2004). Amidos ricos em amilose mostram inchamento e solubilidade restritos, mesmo após um período prolongado de aquecimento (CEREDA et al., 2002). SANDHYA RANI e BHATTACHARYA (1989) mostraram que grânulos de amido com baixa quantidade de amilose são menos rígidos e absorvem mais água quando aquecidos.

CEREDA et al. (2002) mostraram valores de amilose para amidos de mandioca (20,4 a 25,4 g/100g), batata (17-21,8 g/100g), milho (15,6 a 25,8 g/100g) e trigo (13 a 18,2 g/100g). Comparado a esses valores, o amido de grão-de-bico possui elevado teor de amilose, de 28,6-34,3% (SINGH, SANDHU e KAUR), inferior apenas ao de amido de lentilha (48,8 a 49,6% - RATNAYAKE et al., 2001).

3.4.2 Análise de propriedades de pasta do amido em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA)

A análise do resultado obtido em RVA permite observar um amido resistente ao aquecimento e à agitação mecânica, sem perda acentuada de viscosidade durante o processo (Figura 6). O amido de grão-de-bico apresenta valores elevados de viscosidade e temperatura de pasta, pequena quebra e alta tendência à retrogradação. Esses dados mostram alto potencial para a formação de gel quando resfriado e estabilidade térmica, indicando fortes ligações no interior do grânulo e alto grau de associação entre as moléculas, que mantém a estrutura granular sob força mecânica e variações de temperatura. De acordo com PERONI (2003), uma alta tendência à retrogradação é típico de amidos com alto teor de amilose, pela maior facilidade dessa molécula em se reassociar com o resfriamento da pasta.

A temperatura de pasta obtida pelo RVA foi maior do que a temperatura inicial de gelificação (T_0) do DSC. De acordo com PERONI (2003), isso ocorre porque o DSC consegue detectar quando os primeiros grânulos começam a se desorganizar, sendo valores mais precisos. O RVA possui sensibilidade para detectar os primeiros acréscimos na viscosidade geral da pasta.

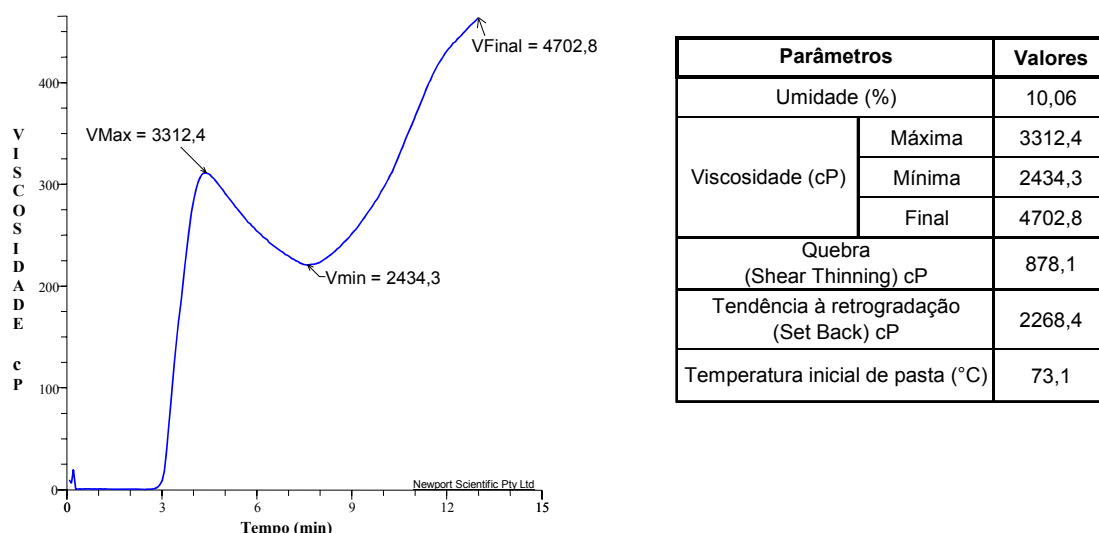


FIGURA 6 - DADOS OBTIDOS NO RVA PARA O AMIDO DE GRÃO-DE-BICO.

A temperatura inicial de pasta corresponde à temperatura em que uma suspensão de amido começa a aumentar sua viscosidade. Altas temperaturas de pasta evidenciam poucas regiões amorfas dos grânulos (LEONEL et al., 2003). A viscosidade final é um parâmetro importante no uso de amido em alimentos porque corresponde à viscosidade a ser desenvolvida no produto final e, portanto, apreciada pelo consumidor. A viscosidade elevada durante resfriamento permite manter as propriedades de alimentos formulados durante e após o processamento térmico.

SINGH, SANDHU e KAUR (2004) obtiveram, para diferentes variedades de grão-de-bico, valores de temperatura de pasta entre 75,1-77,1°C, viscosidade no pico de 1107-2173cP, viscosidade final de 1639-3250cP e tendência à retrogradação de 532-1132 cP.

No estudo de HUANG (2006), com amido de feijão caupi, grão-de-bico e ervilha, o primeiro apresentou os maiores picos de viscosidade, com tendência à retrogradação bastante elevada. O amido de grão-de-bico apresentou comportamento intermediário e o de ervilha os menores valores de viscosidade. Os gráficos não apresentaram picos de viscosidade de pasta, a viscosidade se manteve constante durante o aquecimento e aumentou durante o resfriamento. AGUNBIADÉ e LONGE (1999) também estudaram amidos de leguminosas (feijão caupi - *Vigna unguiculata*, guandu - *Cajanus cajan* e feijão africano - *Sphenostylis stenocarpa*), e os três tipos exibiram baixa quebra e alta tendência à retrogradação, mostrando estabilidade durante o aquecimento.

3.4.3 Caracterização do gel de amido de grão-de-bico

3.4.3.1 Turbidez

O gel de amido de grão-de-bico apresentou absorvância de 2,99 a 640nm, após 4 dias de armazenamento a temperatura de 4°C (Figura 7), onde observou-se também o aumento da turbidez dos géis com o tempo de estocagem, assim como o observado por SINGH, SANDHU e KAUR (2004). O aumento da turbidez pode estar relacionado com o rearranjo das moléculas de amilose e amilopectina, o que provoca a dispersão da luz.

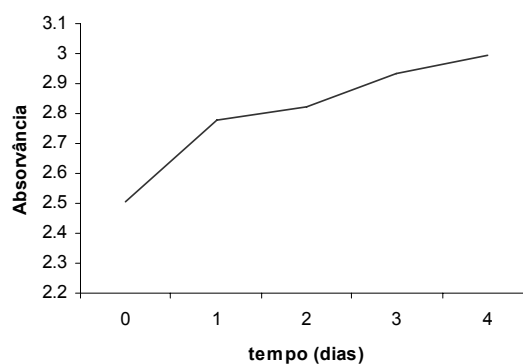


FIGURA 7 - ABSORVÂNCIA A 640 nm PARA O GEL DE AMIDO DE GRÃO-DE-BICO ARMAZENADO A 4°C DURANTE 4 DIAS.

A transparência/opacidade da pasta de amido é um atributo importante de qualidade do amido e, dependendo da aplicação no alimento, pode ser preferível um ou outro atributo. De acordo com CRAIG et al. (1989), a pasta opaca apresenta uma estrutura granular mais organizada, com maior associação entre as cadeias, o que dificulta a passagem de luz. Estes autores encontraram a 650 nm valores de absorvância para pastas de amido de batata de 0,036, mandioca de 0,48, trigo de 0,92 e milho de 1,22. Isso indica menor transparência do gel de amido de grão-de-bico comparado a essas outras fontes, como consequência do seu maior teor de amilose. Amidos com maior teor de amilose e com alta tendência a retrogradação apresentam géis opacos e mais firmes (SILVA et al., 2006 e MATSUGUMA, 2006), o que pode ser comprovado pelos resultados obtidos com o amido de grão-de-bico.

3.4.3.2 Ciclo de Congelamento/Descongelo

Pode-se observar, pela Figura 8, que a perda de água, ou sinerese, do gel de amido de grão-de-bico aumenta com o tempo de estocagem, chegando a 28,35% após 5 dias. SINGH, SANDHU e KAUR (2004) reportaram uma sinerese de 18,5% de uma variedade de grão-de-bico contendo 34,3% de amilose após estocagem a 4°C por 5 dias. A sinerese ocorreu rapidamente nos três primeiros ciclos, reduziu a taxa no ciclo seguinte e depois voltou a aumentar. É uma taxa relativamente alta, que está associada à elevada reassociação molecular durante o resfriamento e estocagem, fazendo com que as moléculas de água sejam liberadas em maior quantidade.

As pastas de amido sofrem transformações estruturais por resfriamento lento ou natural, após sofrer tratamento térmico que, no conjunto, são relatadas como retrogradação. A retrogradação ocorre quando as moléculas de amido se re-associam e formam uma estrutura ordenada e, durante esse processo, há liberação de água, fenômeno denominado de sinerese (MATSUGUMA, 2006).

Os valores de sinerese do amido de grão-de-bico estão abaixo dos de lentilha encontrados por RATNAYAKE et al. (2001) de 18,6; 23; 24; 24; 25,5 para cinco ciclos de congelamento/descongelamento, com exceção do último ciclo.

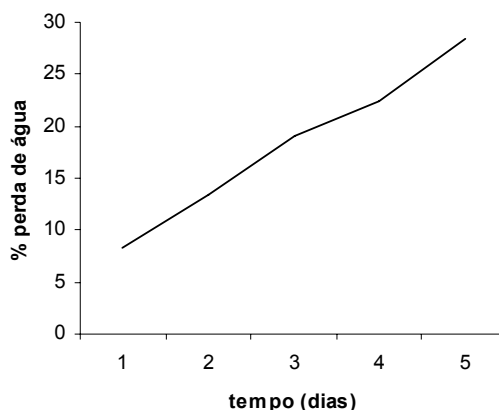


FIGURA 8 - PERDA DE ÁGUA DO GEL DE AMIDO DE GRÃO-DE-BICO ARMAZENADO A 4°C APÓS 5 CICLOS DE CONGELAMENTO E DESCONGELAMENTO

A metodologia de congelamento e descongelamento visa simular o que ocorre no ciclo da produção industrial ao consumo final. REGE e PAI (1996) comentam que um alto teor de amilose resulta em extensiva retrogradação, o que leva à perda de água

principalmente quando os géis são submetidos à ciclos de congelamento e descongelamento e que isso pode prejudicar esse tipo de amido em algumas aplicações. A maior liberação de água prejudica a textura do produto, sendo características indesejáveis, por exemplo, em molhos de alimentos, molhos de saladas e sobremesas, onde se espera pouca ou até mesmo nenhuma tendência à liberação de água (MATSUGUMA, 2006).

3.4.3.3 Perfil de textura do gel

A curva e as propriedades obtidas no teste de perfil de textura estão na Figura 9 e Tabela 2, respectivamente. A análise de perfil de textura simula a mastigação humana, sujeitando a amostra a uma compressão, seguida por relaxamento e nova deformação. A compressão é repetida duas vezes para gerar a curva força x tempo, onde alguns itens são determinados.

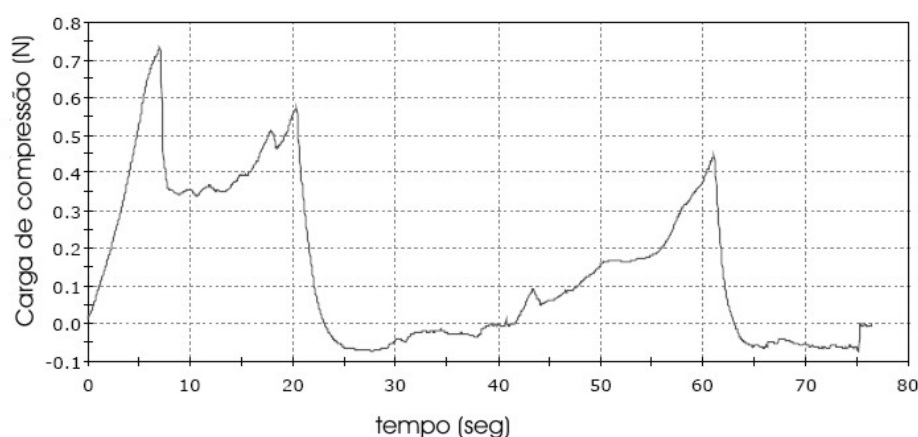


FIGURA 9 - CURVA OBTIDA PELO TESTE DE TEXTURA PARA O GEL DE AMIDO DE GRÃO-DE-BICO.

Esses dados variam com a concentração do gel, mas mesmo em uma concentração baixa (8%) o gel de amido de grão-de-bico apresentou uma consistência mais dura que o de batata na mesma concentração. Os valores mais altos foram de mastigabilidade e elasticidade, o que reflete a sua dureza e coesão entre as partículas (Tabela 2).

A dureza e a adesividade são características que dependem de forças coesivas e da viscosidade do gel, e se mostram como inversamente proporcionais, pois uma maior interação entre as moléculas resulta em maior resistência e dureza do gel e consequentemente impede que as partículas se desprendam e grudem na superfície do equipamento (ou na boca). A baixa adesividade do gel de amido de grão-de-bico mostra a dificuldade de rompimento das partículas.

TABELA 2: COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE TEXTURA ENTRE O GEL DO AMIDO DE GRÃO-DE-BICO E DE BATATA.

AMIDOS	PROPRIEDADES					
	Dureza (N)	Adesividade (J)	Mastigabilidade (N)	Coesividade	Gomosidade (N)	Elasticidade (mm)
Grão-de-bico	0,72 a 1,00	-0,0004 a -0,0012	7,01 a 24,59	0,41 a 0,85	0,35 a 1,22	10,65 a 17,51
Batata ¹	0,16 a 0,21	0,567 a 0,699	n.a*	0,50 a 0,64	0,08 a 0,14	0,88 a 0,96

* não apresentado no trabalho.

¹ KAUR et al. (2007)

A elasticidade é uma medida da forma como a estrutura do gel quebra dentro da boca. Alta elasticidade aparece quando o gel quebra em pedaços grandes durante a primeira compressão. Géis pouco elásticos se rompem mais facilmente durante a mastigação do que um mais elástico e firme. A mastigabilidade simula a energia necessária para mastigar uma amostra semi-sólida até um ponto adequado para engolir (HUANG et al., 2007b).

A firmeza de géis é causada principalmente pela retrogradação do amido, atribuída à formação de associações entre as moléculas, que associado com a sinerese resulta em géis mais firmes. Géis com maior rigidez geralmente possuem maior teor de amilose e cadeias de amilopectina longas. As propriedades dos géis dependem de fatores como as características da matriz de amilose, a rigidez dos grânulos gelatinizados e a interação entre as fases dispersas e contínuas do gel (SANDHU e SINGH, 2007).

4 CONCLUSÃO

- Amido de grão-de-bico pode ser extraído com tecnologia simples, alto rendimento e elevada pureza.
- Análise do amido de grão-de-bico em calorimetria diferencial de varredura mostrou entalpia de gelatinização (ΔH) relativamente alta e ampla faixa de gelatinização (T_c - T_o), indicando alta cristalinidade da amilopectina e associação de suas cadeias laterais.
- O amido de grão-de-bico nativo apresenta padrão intermediário de cristalinidade (tipo C), típico de leguminosas; porém com clara tendência ao tipo A, mais cristalino.
- As análises de pasta do amido de grão-de-bico mostraram resistência ao aquecimento, baixo poder de inchamento e solubilidade
- O amido de grão-de-bico possui boa capacidade de formação de géis, de elevada dureza e elasticidade. As análises indicam alta interação molecular durante retrogradação. Essa interação, porém, não acontece de maneira organizada de forma a permitir a volta da configuração original responsável pela cristalinidade, mas é característica de amido com alto teor de amilose.
- As características indicam boa aplicação do amido para a utilização em filmes, pela resistência da pasta a temperatura elevada e a possibilidade de formar géis firmes e resistentes, o que pode favorecer a resistência do material a temperatura ambiente.

CAPÍTULO 2 - ELABORAÇÃO DE FILME BIODEGRADÁVEL DE POLIETILENO E AMIDO DE GRÃO-DE-BICO

1. INTRODUÇÃO

Os plásticos possuem larga aplicação nas indústrias em geral devido ao seu baixo custo, leveza e versatilidade (BUCCI, 2003). Porém, esse tipo de embalagem permanece vários anos no ambiente, gerando problemas por não ser biodegradável (ERCEG, KOVAČIĆ e KLARIĆ, 2005). Vários tipos de amido nativo (HUANG et al., 2005; ARVANITOYANNIS et al., 1998; NAKAMURA et al., 2005) e modificado (KIM e LEE, 2002; KIM, 2003; WALKER, TAO e TORKEKELSON, 2007) vêm sendo testados com diferentes tipos de plásticos como uma alternativa para reduzir a poluição, pelo favorecimento da degradação no ambiente. O polietileno (PE) é o polímero sintético mais estudado como matriz para filmes com amido (WALKER, TAO e TORKEKELSON, 2007).

Amidos de leguminosas possuem alta viscosidade de gel, resistência ao inchamento e a ruptura e alto conteúdo de amilose (AGGARWAL et al., 2004; AGUNBIADE e LONGE, 1999; HUANG, 2006). Essas características são interessantes para um filme que sofre cisalhamento mecânico e altas temperaturas na extrusora. Um maior teor de amilose favorece a formação de filmes mais homogêneos e com melhores características mecânicas (RINDLAV-WESTLING et al., 1998; LAOHAKUNJIT e NOOMHORM, 2004; MYLLÄRINEN et al., 2002).

O objetivo desse estudo foi testar diferentes concentrações de amido de grão-de-bico na formação de filmes plásticos de polietileno de baixa densidade e caracterizá-los

quanto à sua microestrutura, resistência mecânica, solubilidade em água e óleo e a sua capacidade de degradar em condições reais de ambiente.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Foi utilizado polietileno de baixa densidade (PE) (DOW Chemical), plastificante acetil tributil acetato (ATBC) (BRASKEM) e amido de grão-de-bico extraído conforme metodologia descrita por SINGH, SANDHU e KAUR (2004). Para as pesagens foi utilizada balança semi-analítica (GEHAKA – modelo BG 400)

2.2 Produção do filme de PE e amido

O PE e o ATBC foram pesados e misturados manualmente à temperatura ambiente. O amido foi preparado com a adição de 20% de água sobre o seu peso. Depois, todos os componentes foram misturados em liquidificador industrial (VISA – TA 80). As concentrações de amido utilizadas foram 5, 10, 15 e 20% em relação ao peso de PE (cerca de 250g) e o ATBC na proporção de 2,5% sobre o peso total da mistura (PE + amido).

Foram realizadas seis formulações, cada uma produzida com três repetições:

- 1- PE + 0% amido + 0% ATBC (PE);
- 2- PE + 0% amido + 2,5% de ATBC (PEP);
- 3- PE + 5% amido + 2,5% ATBC + 20% água (AM5);
- 4- PE + 10% amido + 2,5% ATBC + 20% água (AM10);
- 5- PE + 15% amido + 2,5% ATBC + 20% água (AM15);
- 6- PE + 20% amido + 2,5% ATBC + 20% água (AM20).

As formulações foram processadas em extrusora mono-rosca HAAKE Poly-Drive com rotação de 15 rpm e temperaturas de 120,125,130,135,140°C da alimentação à saída. Foi utilizada uma matriz plana retangular com dimensões de 8,5cm x 2mm. Os filmes foram armazenados à temperatura ambiente para posterior realização das análises.

2.3 Análises dos filmes

2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

A estrutura superficial e transversal dos filmes foi observada em microscópio eletrônico de varredura Marca LEO, modelo 1430VP. Os filmes foram cortados e fixados em suporte (“stubs”) de alumínio com fita adesiva dupla-face e recobertos com ouro. Para observar a espessura, os filmes foram colocados sob suportes com recorte em L.

2.3.2 Propriedades óticas dos filmes

A determinação instrumental de cor foi realizada em espectrofotômetro Colorquest XE Hunterlab, utilizando-se o iluminante padrão D65 e observador a 10°. O sistema de leitura utilizado foi o CIELAB, representado pelas seguintes coordenadas: coordenada L* (luminosidade), coordenada de cromaticidade a* (-a verde, +a vermelho) e a coordenada de cromaticidade b* (-b azul, +b amarelo). Foi calculada a diferença total de cor (ΔE^*) de acordo com a equação (1):

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

em que Δ é a diferença entre cada parâmetro de cor dos tratamentos em relação ao PE.

A opacidade também foi calculada no mesmo aparelho, de acordo com a equação (2), compreendendo valores de 0 a 100% (SOBRAL, 2000).

$$Y = \frac{Y_p}{Y_b} * 100 \quad (2)$$

Y = opacidade (%);

Y_p=opacidade da amostra colocada sobre o padrão preto;

Y_b=opacidade da amostra colocada sobre o padrão branco.

2.3.3 Espessura dos filmes

A espessura dos filmes foi medida em micrômetro de precisão (Mitutoyo – Japan). Em cada filme foram realizadas nove medidas em vários pontos, compreendendo as extremidades, pontos medianos e centrais e a espessura final de cada formulação foi considerada como a média das três repetições com nove corpos de prova.

2.3.4 Cristalinidade dos filmes em difratometria de raios-X

Análises de difratometria de raios-X foram realizadas em equipamento Rigaku Geiger-Flex com radiação de cobalto a 40 KV, 30mA, velocidade de varredura de 1°/seg sob ângulo 2θ variando de 4 a 45°. Os filmes foram fixados em suportes de vidro. Os espaçamentos “d” foram obtidos a partir da equação de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$, sendo $n=1$ e $\lambda=1,79026 \text{ \AA}$.

2.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_c) e de fusão (T_m) e as respectivas entalpias foram determinadas em aparelho DSC Q200 (TA Instruments, New Castle, USA), calibrado com indium. Cerca de 4 a 5 mg dos filmes foram colocados em recipientes de alumínio e um recipiente vazio foi usado como referencia. As análises foram realizadas segundo GODBOLE et al. (2003), com modificações, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min entre -90 e 270°C. A T_c e T_f foram obtidas nos valores máximos dos picos e os valores de T_g foram obtidos pela ampliação dos gráficos na região das temperaturas de -10 a 0°C, segundo DIFFERENTIAL (s/d).

2.3.6 Propriedades mecânicas dos filmes

As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas por teste de tração em Aparelho Universal de Teste Instron, modelo 3367, segundo metodologia de FOLLAIN et al. (2005), com modificações de acordo com as condições do equipamento. Foi utilizada uma célula de carga de 1 KN, velocidade de movimentação das garras de 1 mm/s, sendo analisados nove corpos de prova de 8,5cm x 4cm para cada tratamento. Os parâmetros

avaliados foram módulo (MPa), força de tensão na carga máxima (MPa), força de tensão na ruptura (MPa) e alongamento na ruptura (%).

2.3.7 Comportamento dos filmes em diferentes ambientes

Pedaços de filme de 4 x 4 cm foram pesados, expostos ao ambiente e submersos em água destilada e óleo de soja. A cada 15 dias, os filmes foram pesados e comparados ao peso inicial, sendo que no caso da água e óleo foram limpos e secos em estufa a 40°C/2h antes da pesagem. O resultado dos testes foi expresso em porcentagem da variação de peso em relação ao peso inicial (equação 3). Também foi observado visualmente qualquer tipo de alteração, como presença de furos e crescimento de microrganismos.

$$VP(\%) = \frac{Pi - Pf}{Pi} * 100 \quad (3)$$

VP = variação de peso (%)
Pi = peso inicial (g)
Pf = peso final (g)

sendo que valores positivos indicam perda de peso e valores negativos, ganho de peso. Esses testes foram realizados em condições controladas de laboratório.

2.3.8 Biodegradabilidade dos filmes

O experimento de biodegradabilidade foi conduzido por um período de noventa dias em dois ambientes distintos, sendo estes:

- I) Mistura de solo e esterco bovino (1:1) preparada em um recipiente de 60 cm de comprimento, 50 cm de largura e 50 cm de profundidade. A umidade média do solo foi de 40%.
- II) Lagoa com 6 m de diâmetro e 1,70 m de profundidade, aproximadamente, abastecida continuamente com água não tratada.

As amostras foram distribuídas em doze grupos, cada um contendo 18 unidades de filme (6 formulações x 3 repetições) de 8,5cm x 12cm cada. Seis grupos foram colocados no ambiente I e seis no ambiente II. No ambiente I, cada grupo foi distribuído em camadas alternadas com a mistura solo e esterco de modo que todos ficassem completamente cobertos e em igual contato com a mistura. No ambiente II, os grupos foram mantidos submersos a uma profundidade de aproximadamente 1 m. A cada 15 dias, foi retirado um

grupo de cada ambiente. Os filmes eram então lavados em água corrente com o auxílio de uma esponja macia para retirada de sujidades, secos em estufa a 50°C por 2 horas e pesados. Para avaliação da taxa de biodegradação dos filmes em cada ambiente, o resultado obtido do peso da amostra foi comparado com o peso da amostra original (equação 3). Também foi avaliado o efeito da concentração de amido e do tempo de degradação sobre as propriedades mecânicas, sendo realizada ainda documentação por fotos.

2.4. Delineamento Experimental

O experimento foi conduzido em esquema fatorial inteiramente casualizado, com 5 níveis de concentração de amido (0, 5, 10, 15 e 20%), cada um com três repetições e sete níveis de tempo (0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 dias), no caso das análises envolvendo essa variável.

Duas comparações diferentes foram realizadas nesse estudo:

1. Comparação entre os tratamentos PE e PEP, para se avaliar o efeito do plastificante sobre o polietileno nas respostas de cada teste;
2. Comparação entre os tratamentos PEP (0% amido) e AM5, AM10, AM15 e AM20, para se avaliar o efeito da concentração de amido, nas respostas de cada teste.

Nos testes que envolviam concentração de amido (AM) e tempo (T), foram ajustadas equações de regressão a partir do modelo completo de 2° grau (Equação 4), retirando-se, se necessário, os parâmetros não significativos. A partir do ajuste do modelo, foram plotados gráficos de contorno de superfície de resposta. Nos demais casos, foi utilizada a análise de regressão, com ajuste de modelos de 1° e 2° graus.

$$Y = b_0 + b_1 \cdot AM + b_2 \cdot T + b_3 \cdot AM^2 + b_4 \cdot T^2 + b_5 \cdot AM \cdot T \quad (4)$$

A significância estatística das equações foi feita por análise de variância, a nível de 5% de probabilidade. Os valores de R^2 foram obtidos dividindo-se a soma de quadrados do modelo em relação a soma de quadrados dos tratamentos da análise de variância. Toda a análise estatística foi feita no programa SAS System v. 9.1 e os gráficos no programa Microsoft Office Excel 2003.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estrutura superficial e cortes transversais dos filmes observados por fotografias digitais e microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 1 (a) e (b), pode ser observado o aspecto homogêneo do filme composto apenas de polietileno (PE), que não apresenta fissuras e com cadeias próximas e paralelas entre si (c). No caso do filme de polietileno com plastificante (ATBC) e sem amido (PEP), a superfície não apresenta homogeneidade, com algumas “bolhas” que demonstram uma interação imperfeita entre o PE e o ATBC (d) e (e).

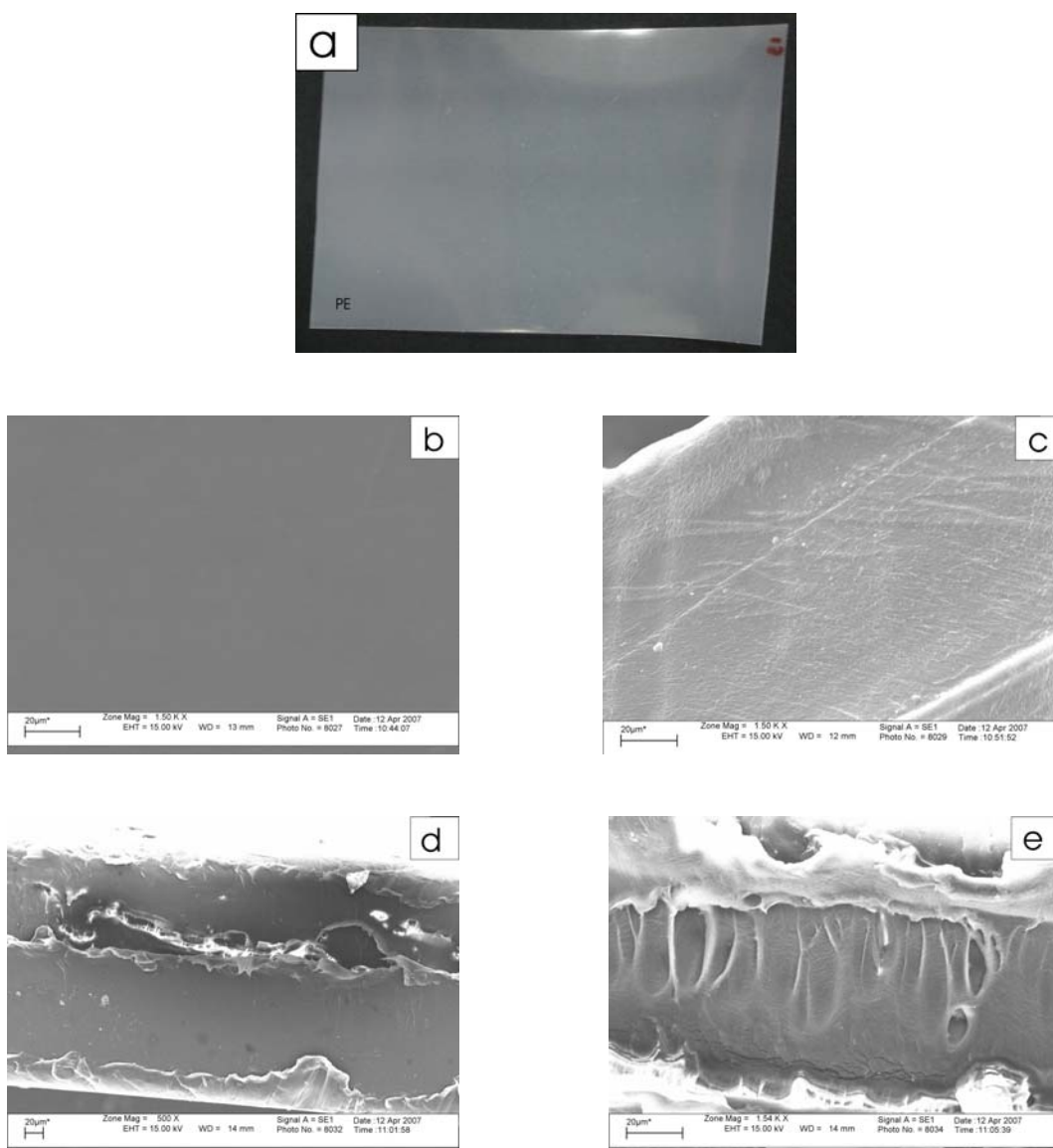


FIGURA 1 - FOTOGRAFIA DIGITAL (a) E FOTOMICROGRAFIAS DO FILME DE POLIETILENO DA SUPERFÍCIE (b) E CORTE TRANSVERSAL (c) E FOTOMICROGRAFIAS DO FILME DE POLIETILENO COM PLASTIFICANTE (d) E (e) - CORTES TRANSVERSAIS.

A Figura 2 mostra o filme de PE com 5% de amido (AM5), onde se observa na superfície (a) grânulos de amido gelatinizados e bem distribuídos. Porém, a microscopia eletrônica permitiu observar algumas imperfeições na superfície (b), resultantes do processo de gelatinização. No corte transversal (c), a estrutura do filme mostrou homogeneidade e boa interação do amido.

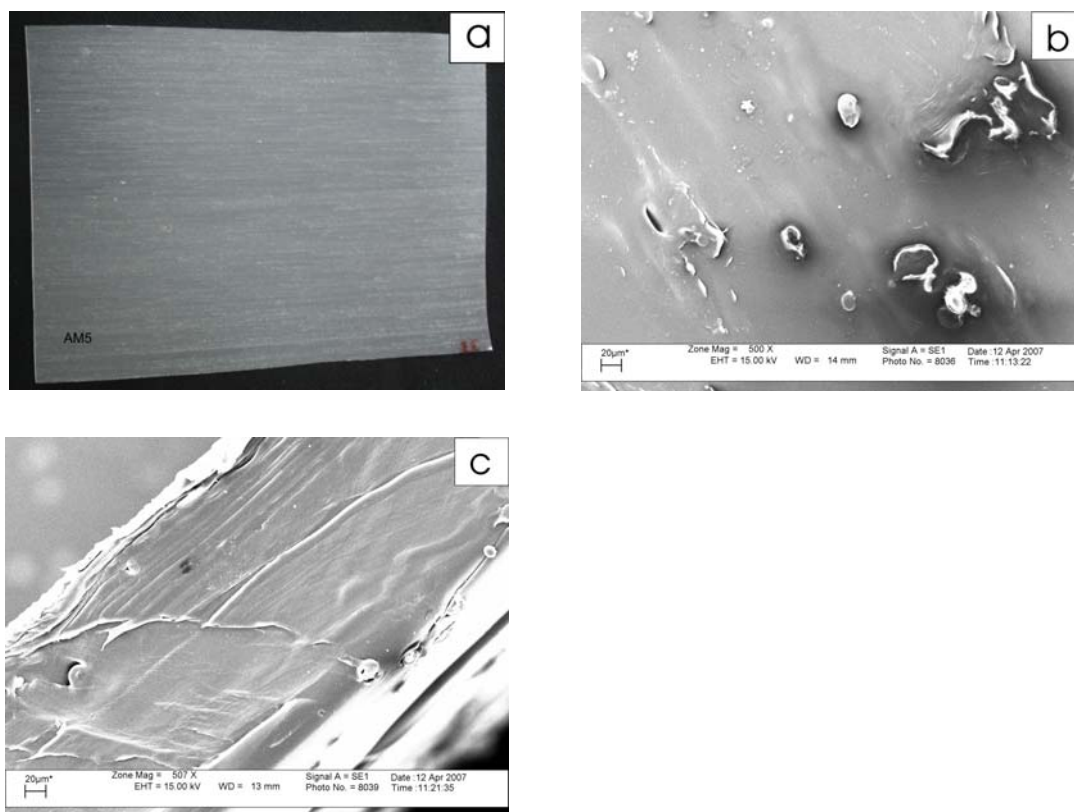


FIGURA 2 - FOTOGRAFIA DIGITAL (a), FOTOMICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE (b) E CORTE TRANSVERSAL (c) DO FILME DE POLIETILENO COM 5% DE AMIDO (AM5)

No filme de PE com 10% de amido (AM10), Figura 3, foi observada uma falta de homogeneidade da distribuição do amido no filme, pois em alguns pontos não se constatava aparentes grumos de amido (c) e em outros havia amido gelatinizado (d). Essas falhas foram observadas em outros filmes, o que indica uma imperfeição na mistura de amido e PE.

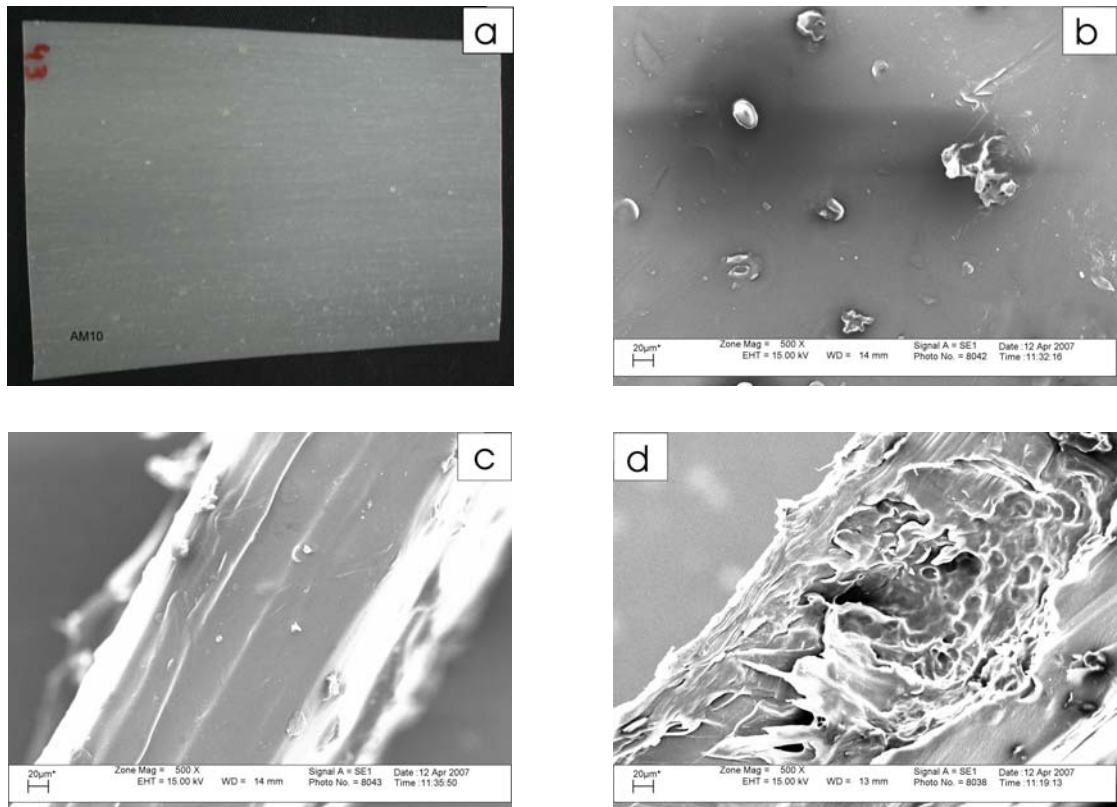


FIGURA 3 - FOTOGRAFIA DIGITAL (a) E FOTOMICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE (b) E CORTES TRANSVERSAIS (c) E (d) DO FILME DE POLIETILENO COM 10% DE AMIDO (AM10)

Na Figura 4, a superfície (a e b) do filme de PE com 15% de amido (AM15), apresenta alguns relevos, indicando pontos de amido não gelatinizados. No corte transversal, podem ser observados pontos em que o amido se encontra completamente gelatinizado (c) e outros com a presença de grânulos nativos (d), provavelmente porque ficaram protegidos no interior da matriz do filme.

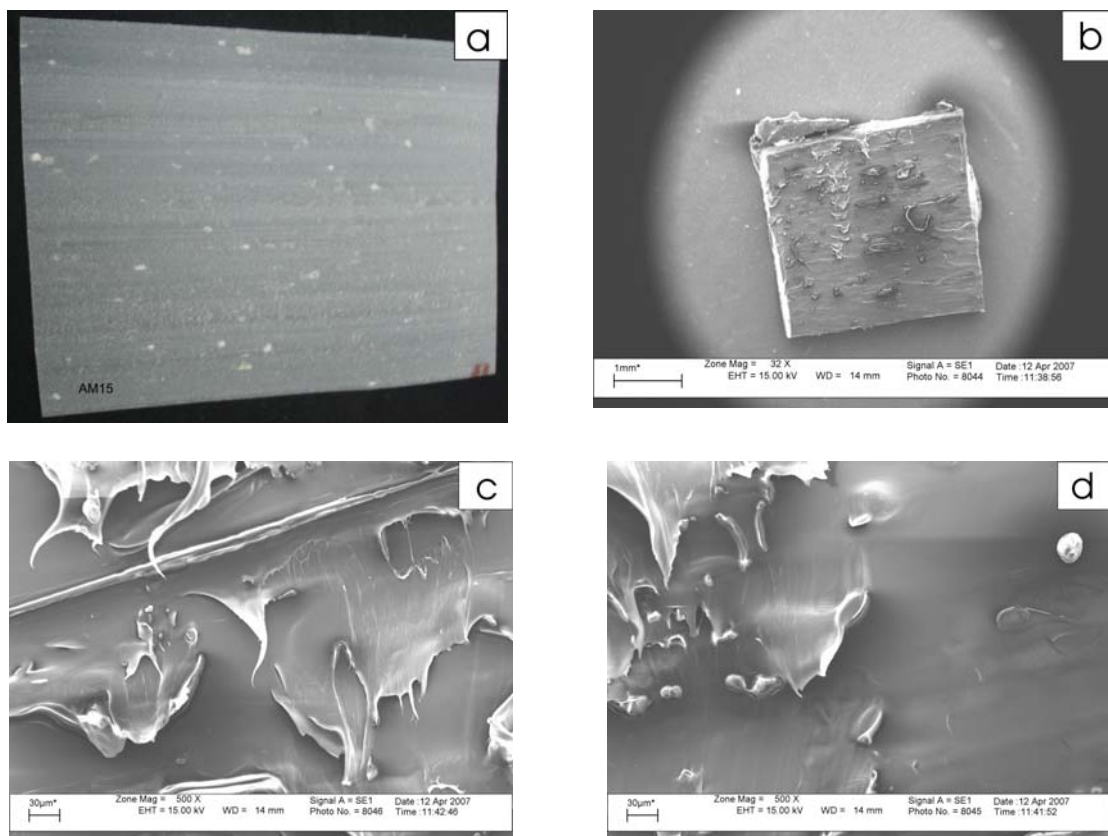


FIGURA 4 - FOTOGRAFIA DIGITAL (a) E FOTOMICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE (b) E CORTES TRANSVERSAIS (c) E (d) DO FILME DE POLIETILENO COM 15% DE AMIDO (AM15)

No filme de PE com 20% de amido (AM20) foram observados vários pontos em que o amido não apresentava sinais de gelatinização, com efeitos indesejáveis verificados nos cortes transversais, devido à desorganização da estrutura do PE (Figura 5). O amido ficou “protegido” pelo PE, encontrando-se inserido na matriz do filme, o que dificultou a gelatinização dos grânulos e resultou em rompimento da estrutura.

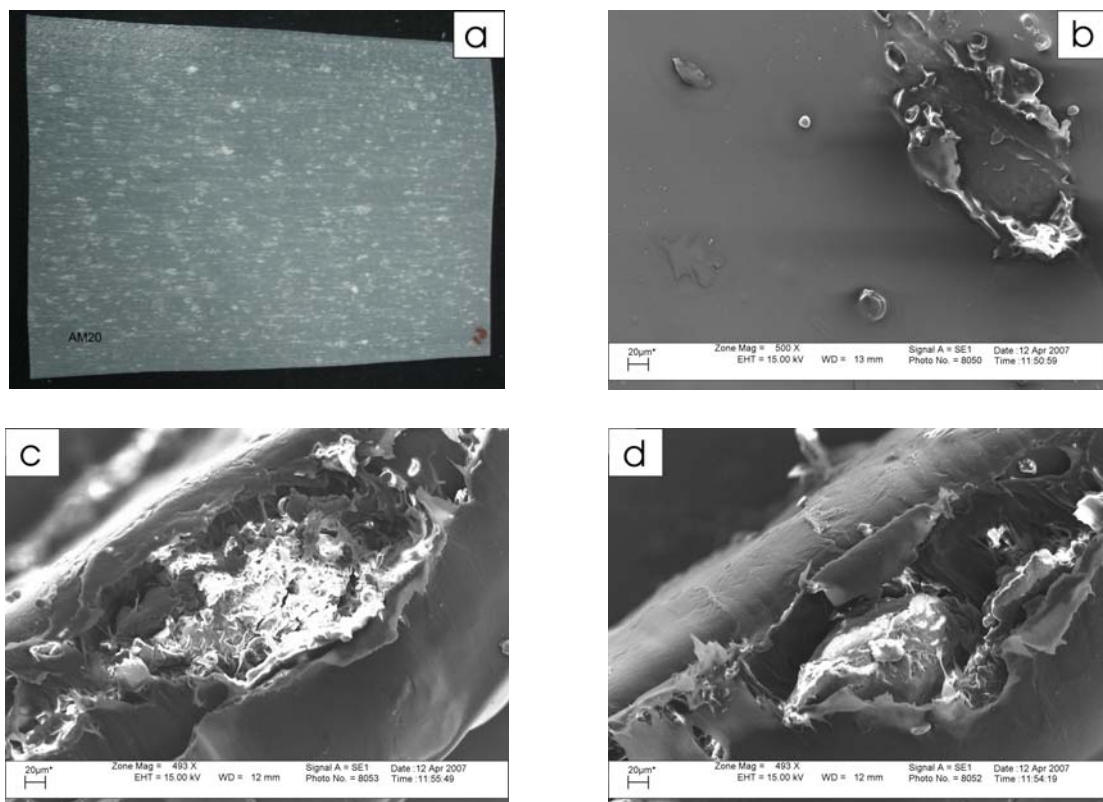


FIGURA 5 - FOTOGRAFIA DIGITAL (a) E FOTOMICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE (b) E CORTES TRANSVERSAIS (c) E (d) DO FILME DE POLIETILENO COM 20% DE AMIDO (AM20)

O processamento dos filmes, principalmente naqueles com maior concentração de amido, em alguns aspectos não foi satisfatório, sendo constatadas falhas na distribuição do amido e na gelatinização completa dos grânulos. Isso provavelmente ocorreu porque a extrusora mono-rosca, utilizada no trabalho, não permitiu uma completa homogeneização da mistura e o pequeno comprimento do tubo de extrusão talvez não tenha sido suficiente para garantir uma completa ruptura e gelatinização dos grânulos de amido. Segundo SOUZA e ANDRADE (2000), o processamento de amido de milho em extrusora dupla-rosca permitiu maior cisalhamento da mistura, resultando em filmes mais homogêneos, sem a presença de grumos e com o total rompimento dos grânulos.

A utilização de extrusora mono-rosca acoplada a uma dupla rosca pode também favorecer o processamento de misturas amido-PE, pois a primeira permite uma pré-gelatinização do amido antes que este seja adicionado ao PE na segunda. Ocorre melhor mistura, um perfil de temperatura mais amplo e a possibilidade de evaporação do excesso de água por sistema de vácuo (ST-PIERRE et al, 1997).

NAKAMURA et al (2005) também não encontraram uma mistura homogênea entre PEBD e amido de mandioca e eles atribuíram isso ao fato da natureza oposta entre os

componentes PE, hidrofóbico, e o amido, hidrofílico. Consequentemente, o amido causou algumas imperfeições na superfície da matriz polimérica.

3.2 Espessura e propriedades óticas dos filmes

A espessura se mostrou uniforme na maioria dos filmes, apenas uma pequena variação foi encontrada nas extremidades, resultado de má distribuição da amostra para as laterais. O valor médio foi de 570 μm , e pela análise de regressão não foi encontrado efeito significativo da concentração de amido em relação à espessura a 5% de probabilidade. CRIPPA (2006) afirma que a maior limitação de filmes extrusados é a falta de uniformidade da espessura, principalmente nas extremidades transversais.

A espessura pode ser considerada um pouco elevada para aplicações em alimentos, considerando embalagens comumente usadas; por exemplo saquinhos de PE para leite possuem cerca de 50-60 μm e sacolas plásticas, cerca de 15 μm . Porém, os valores foram limitados pela espessura da matriz da extrusora disponível para os testes. Esse trabalho buscou explorar a possibilidade de produção do filme, mas estudos posteriores são necessários para o aperfeiçoamento dessa embalagem para a sua aplicação na área de alimentos.

A Figura 6 apresenta os resultados das propriedades óticas dos filmes, a variação de cor em relação ao PE e a opacidade. As propriedades apresentaram tendência a aumentar linearmente com a concentração de amido, com bons coeficientes de determinação. A maior variação de cor dos filmes com amido em relação ao PE é resultado da presença de traços de amido de coloração branca, o que foi confirmado pelo aumento da opacidade.

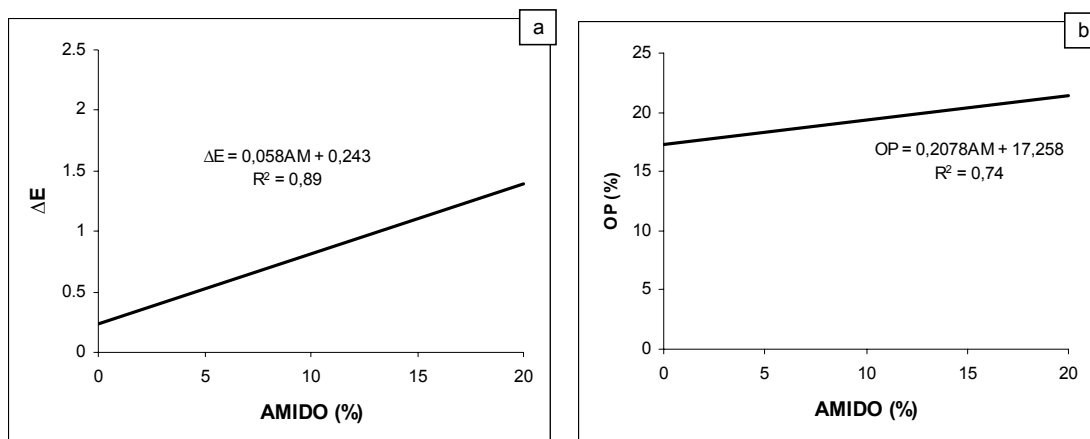


FIGURA 6 - INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES DE AMIDO NOS FILMES SOBRE A VARIAÇÃO DE COR (ΔE) EM RELAÇÃO AO PE (a) E A OPACIDADE (OP) (b).

CHANDRA e RUSTGI (1998) também encontraram aumento de opacidade com a concentração de amido em filmes de PE de baixa densidade linear e amido de milho, atingindo cerca de 25% de opacidade com 60% de amido.

Para a elaboração de biofilmes que visam ser utilizados como embalagens, uma maior transparência é desejável para manter as características originais do produto, como a cor, por exemplo. Em outras aplicações, como em saquinhos de leite, uma maior opacidade é favorável para garantir a conservação do produto. Os filmes devem apresentar opacidade e coloração atrativas, e não devem sofrer alteração de cor com o tempo de armazenamento, para não prejudicar a aceitação do produto acondicionado.

A transparência ou opacidade do polímero é consequência da estrutura química relacionada à massa molecular do material (DAVANÇO, 2006). O grau de transparência do filme dependerá da estrutura do polímero utilizado (se mais amorfo, será mais transparente e, se mais cristalino, mais opaco) e da sua espessura (CRIPPA, 2006).

3.3 Cristalinidade dos filmes em difratometria de raios-X

Na difração de raios-X observou-se que os padrões entre os diferentes tratamentos não sofreram grandes alterações, pois os ângulos 2θ em que ocorreram os picos de cristalinidade foram muito próximos. A Figura 7 mostra os gráficos para cada formulação e uma sobreposição entre os gráficos, que comprova a pouca variação entre eles.

O gráfico relativo ao amido nativo foi colocado nessa figura para mostrar que seus picos correspondentes não foram mais encontrados nas misturas dos filmes, indicando um comportamento inerte. Além disso, notam-se picos de baixa intensidade, de maior largura e

as linhas com “ruídos” ou oscilações, o que demonstra que o amido é muito menos cristalino que o PE, e com isso dificilmente iria causar alterações nos padrões de cristalinidade dos filmes.

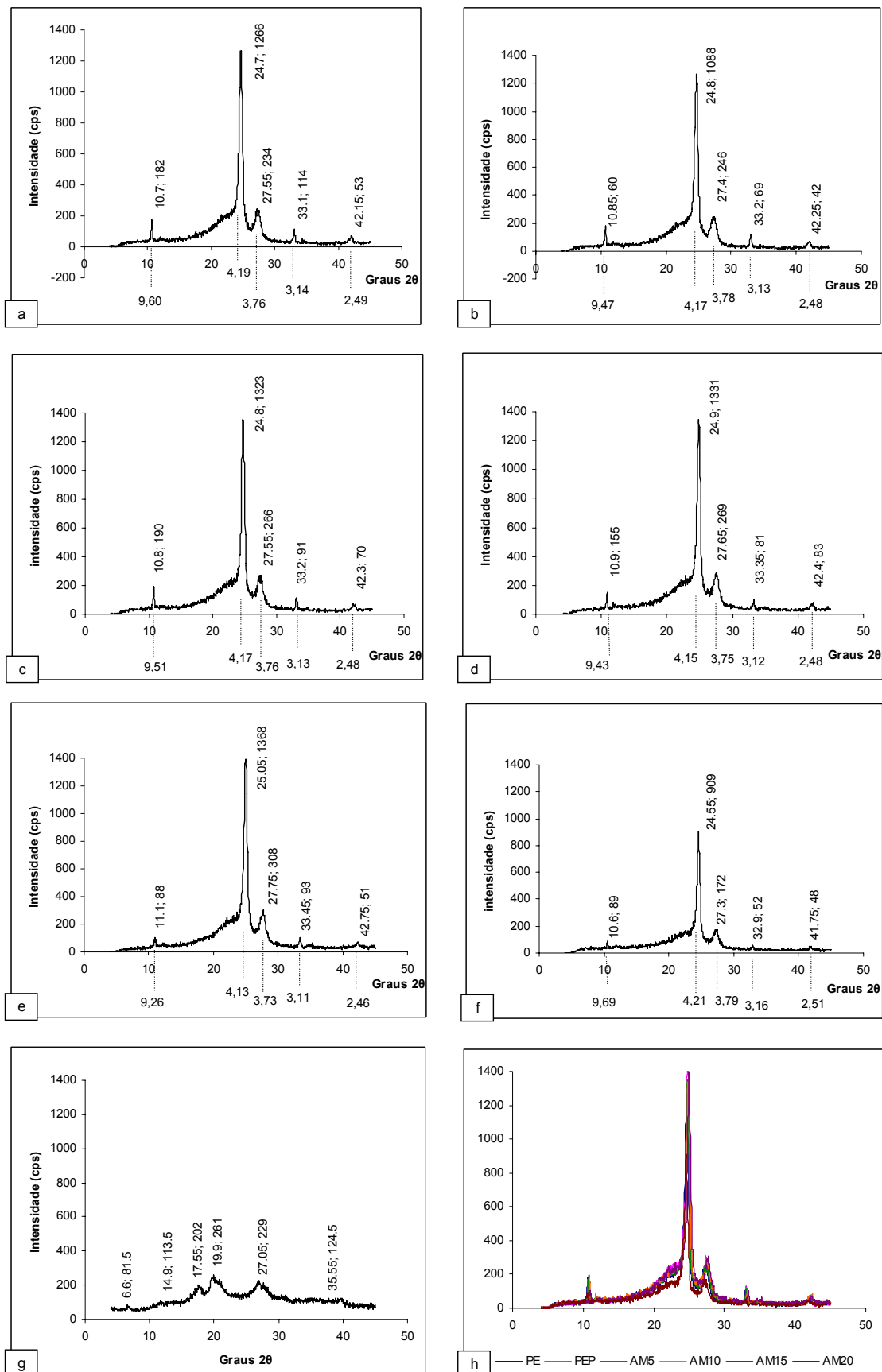
Apesar de o formato das curvas não ter variado muito, houve uma alteração dos valores de espaçamento “d” (Figura 7 - linhas tracejadas abaixo dos picos). Todas as formulações apresentaram uma redução desse valor na maioria dos picos em relação ao PE, com exceção do AM20, que mostrou um comportamento diferenciado dos demais, com aumento dos valores “d”, maior redução da intensidade do pico máximo e maior alteração da curva quando sobreposto na Figura 7 (h).

O valor “d” representa a distância entre planos adjacentes e paralelos da estrutura do polímero, contendo moléculas com a mesma orientação. O aumento desse valor indica que houve maior espaçamento entre os planos, mostrando que ocorreu uma alteração na distribuição dos cristais. Assim, o amido não alterou a estrutura intrínseca dos cristais de PE, mas de alguma forma alterou o arranjo desses cristais na molécula, provavelmente por ter se alojado entre as camadas de PE.

RAMKUMAR e BHATTACHARYA (1997) também observaram esse comportamento de não alteração dos ângulos 2θ em misturas de PE e amido de milho, e concluíram que o amido se transformou em uma estrutura amorfa após o processamento térmico e não recristalizou durante a estocagem, o que não afetou o padrão de cristalinidade do PE. A cristalinidade da mistura foi resultado da própria cristalinidade do polímero sintético.

No estudo de NING et al. (2007), com polietileno de baixa densidade linear e amido de milho, também é mostrado que a forma cristalina do PE não alterou muito após a adição de amido, devido à proximidade dos picos. Porém, a distância interplanar na mistura aumentou um pouco em relação ao PE, mostrando que o arranjo das moléculas nos cristais de PE foi um pouco afetado.

ŻUCHOWSKA et al. (1999) em seu trabalho com PE e amido batata, mostraram que não houve variação na posição dos picos cristalinos e nos índices de cristalinidade do PE com a adição do amido.



NOTA: as linhas tracejadas abaixo dos picos representam os valores do espaçamento “d” (Ångström).

FIGURA 7 - GRÁFICOS DOS PADRÕES DE CRISTALINIDADE DOS FILMES OBTIDOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA PE (a), PEP (b), AM5 (c), AM10 (d), AM15 (e), AM20 (f), AMIDO NATIVO (g) E SOBREPOSIÇÃO DOS GRÁFICOS PARA OS DIFERENTES TRATAMENTOS (h).

3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os gráficos com os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalinização (T_c) e temperatura de fusão (T_f) estão na Figura 8. Todos os filmes mostraram curvas com perfis similares e pela análise de regressão não foi encontrado efeito significativo da concentração de amido em relação às temperaturas e entalpias obtidas nessa análise, a 5% de probabilidade. Isso indica novamente que o amido não foi capaz de alterar de forma significativa a estrutura cristalina do PE. Porém, o AM20 mostra uma tendência de aumento do valor de T_g e redução da entalpia de cristalinização, indicando um material menos flexível e menos cristalino. Isso é resultado da maior quantidade de grânulos não gelatinizados, que prejudicaram em maior extensão a estrutura do filme.

Para o filme de PE foram encontrados valores de $T_g = -11,88^\circ\text{C}$, $T_c = 111,16^\circ\text{C}$ e $T_f = 214,56^\circ\text{C}$. ROBERTSON (1993) mostra valores de $T_g = -25^\circ\text{C}$ e $T_f = 98^\circ\text{C}$ para o PEBD *in natura* e QUENTAL, HANAMOTO e FELISBERTI (2005) encontraram valores que variam de 78 a 105°C para T_c e 101 a 126°C para T_f , para diferentes tipos de PE. Segundo esses últimos autores, o polietileno apresenta propriedades que variam amplamente em função da concentração e tipo de co-monômero e do catalisador utilizado na copolimerização e essas características influenciam o comportamento das cadeias em relação à fusão e à cristalização. A forma como os filmes foram processados implicou em sua maior resistência à fusão.

QUENTAL, HANAMOTO e FELISBERTI (2005) também consideram que os monômeros se distribuem entre os cristais em lamelas com diferentes espessuras, que se fundem e dissolvem em temperaturas diferentes. A espessura da lamela depende do comprimento da cadeia polimérica e do teor e da distribuição das ramificações ao longo da cadeia. Isso explica a presença de “ombros” no início dos picos de cristalização, observados em todos os gráficos.

A T_g representa a temperatura na qual o polímero é convertido de uma fase mais rígida para uma mais flexível. Os filmes analisados passaram por essa transformação em temperaturas de congelamento. A T_g pode ser percebida nos gráficos por uma mudança muito sutil na linha de base, que só é detectada por equipamentos mais sensíveis, e é quando ocorre uma variação no calor específico (C_p) sem mudança significativa da temperatura. Nessa transição não ocorre variação de entalpia (DIFFERENTIAL, s/d).

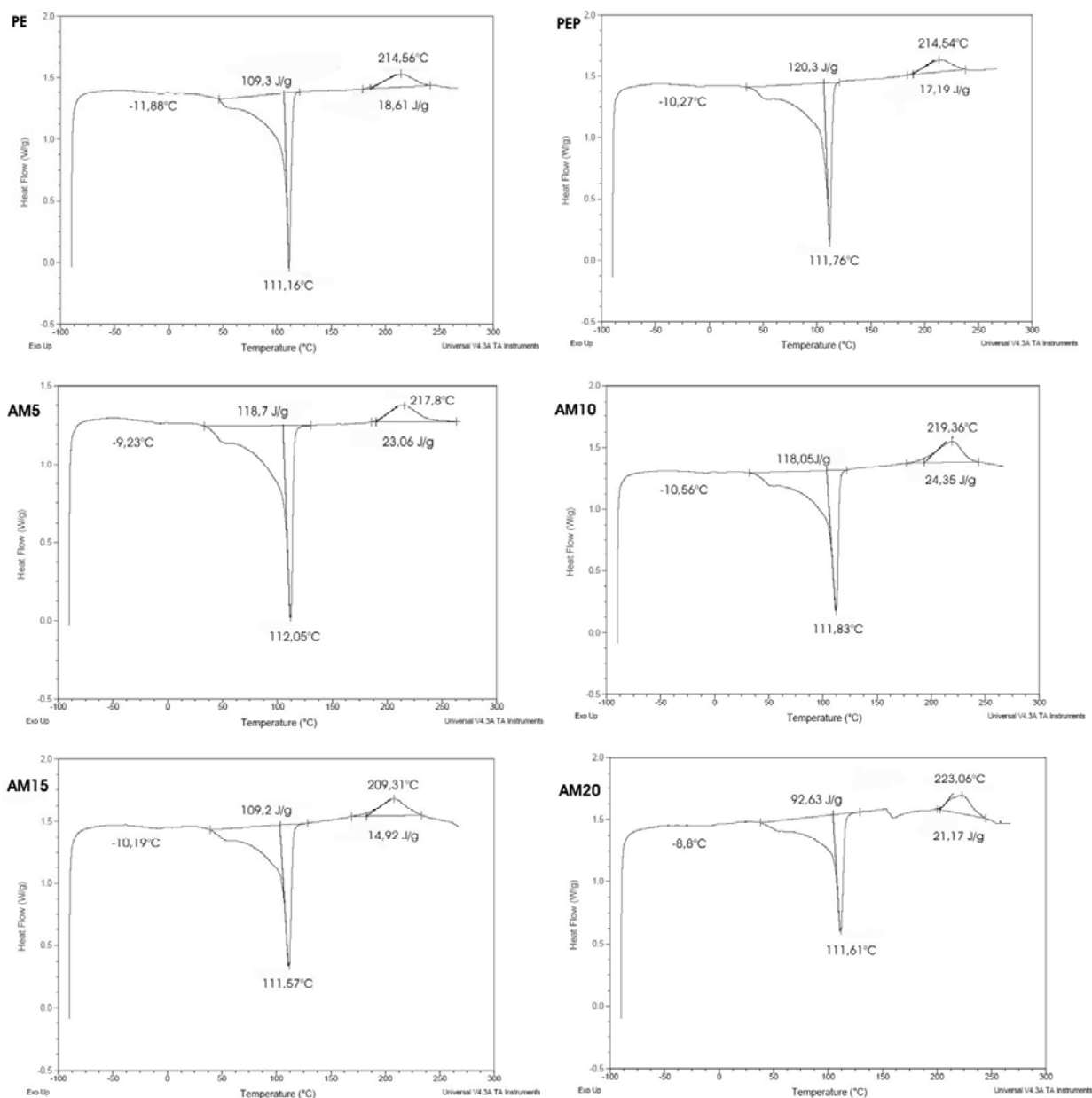


FIGURA 8 - TERMOGRAMAS DE DSC PARA OS FILMES, MOSTRANDO A TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTEA (T_g), TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO (T_c) E TEMPERATURA DE FUSÃO (T_f), DA ESQUERDA PARA A DIREITA, E SUAS RESPECTIVAS ENTALPIAS (J/g).

3.5 Propriedades mecânicas dos filmes

O PE apresentou um comportamento dúctil, com grande deformação antes da ruptura e ponto de escoamento nítido. Já os tratamentos com amido mostraram um comportamento mais frágil, com a ruptura após praticamente nenhuma deformação plástica, sem apresentar ponto de escoamento (Figura 9).

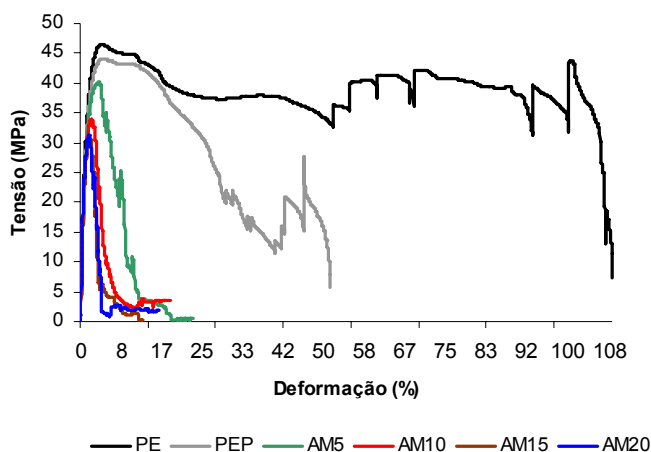


FIGURA 9 - CURVAS DE TENSÃO X DEFORMAÇÃO OBTIDAS NO TESTE DE TRAÇÃO PARA AS DIFERENTES FORMULAÇÕES.

No caso da formulação PEP não foi constatado o que se esperava, pois o plastificante é adicionado no processamento para aumentar a flexibilidade ou capacidade de alongamento do polímero. Porém, a amostra rompeu com praticamente metade da deformação apresentada pelo PE. O que já havia sido observado nas fotomicrografias se confirma nessa análise mecânica, mostrando a baixa interação do PE com o ATBC. Já no caso dos tratamentos com amido, o ATBC foi essencial. Sem o seu uso não foi possível extrusar o filme, devido à sua total fragilidade e também o seu excesso foi prejudicial, pois formou uma pasta com o amido, que não permitiu a passagem pela rosca. Assim, após vários testes, foi escolhida a concentração de 2,5% de ATBC.

NING et al. (2007) estudaram o efeito do ácido cítrico em uma mistura de PEBD e amido processada em extrusora mono-rosca. De acordo com os autores, o ácido cítrico pode retardar a recristalização do amido, favorecendo as propriedades mecânicas da mistura. A mistura PE-amido sem o ácido apresentou superfície desigual e fraturas na superfície. Com a adição do ácido cítrico, eles observaram uma melhor dispersão entre o amido e o PE e uma redução do volume das partículas de amido, tornando a superfície do filme mais lisa e formando uma fase mais contínua. Os autores atribuem a isso o fato de que a acidez favorece a fragmentação e dissolução dos grânulos de amido, o que melhora a plastificação do material. O ácido melhorou a força de tensão e o alongamento na ruptura, em concentrações menores que 3%. Em quantidades maiores, as propriedades mecânicas foram prejudicadas, o que, segundo os autores, pode ter sido causado por uma hidrólise muito acentuada dos grânulos, resultando em uma deterioração completa da estrutura do amido.

A Figura 10 mostra o efeito da concentração de amido nos filmes sobre as propriedades mecânicas. Houve redução do alongamento na ruptura e tensão no máximo com o aumento da concentração de amido, e aumento do módulo e da tensão na ruptura. O aumento do valor de módulo reflete a característica do filme de amido de ser duro e quebradiço, ou seja, necessita de uma força relativamente alta na primeira parte da curva, para atingir o limite elástico, porém se rompe assim que é submetido à força máxima, sem grandes deformações.

Além disso, os filmes não se rasgam de uma vez, inicialmente ocorre uma fissura que vai se propagando até o rompimento. Isso faz com que os filmes exerçam uma certa resistência durante a queda da curva, o que refletiu em uma maior tensão na ruptura em relação ao PE. O PE também apresenta comportamento similar, porém nesse momento já se encontra bastante esticado e mais frágil, e a resistência que exerce é menor. SHARMA et al. (2001) comentam que o aumento na tensão de ruptura com a concentração de amido indica uma interação entre as cadeias de amido além da sua interação com a matriz de PE. A redução do alongamento pode ser devido às moléculas de amido não se esticarem coerentemente com o PE e a baixa interação permite mais facilmente a propagação de fissuras.

VICENTINI (2003) também observou altos valores de tensão na ruptura e baixo alongamento, com curvas típicas de materiais rígidos e quebradiços para filmes comestíveis a base de fécula de mandioca.

A maioria dos trabalhos com PE e amido reporta a perda de propriedades mecânicas com o aumento do teor de amido, principalmente da força de tensão e do alongamento na ruptura (PEDROSO e ROSA, 2005; FUNKE et al., 1998; ARVANITOYANNIS et al., 1998; PSOMIADOU et al., 1997).

WALKER, TAO e TORKELSON (2007) estudaram uma mistura de PE de alta densidade e amido de milho e encontraram uma redução na força de tensão e um aumento no módulo com o aumento da concentração de amido, sendo esse último atribuído ao filme PE-amido ser mais rígido.

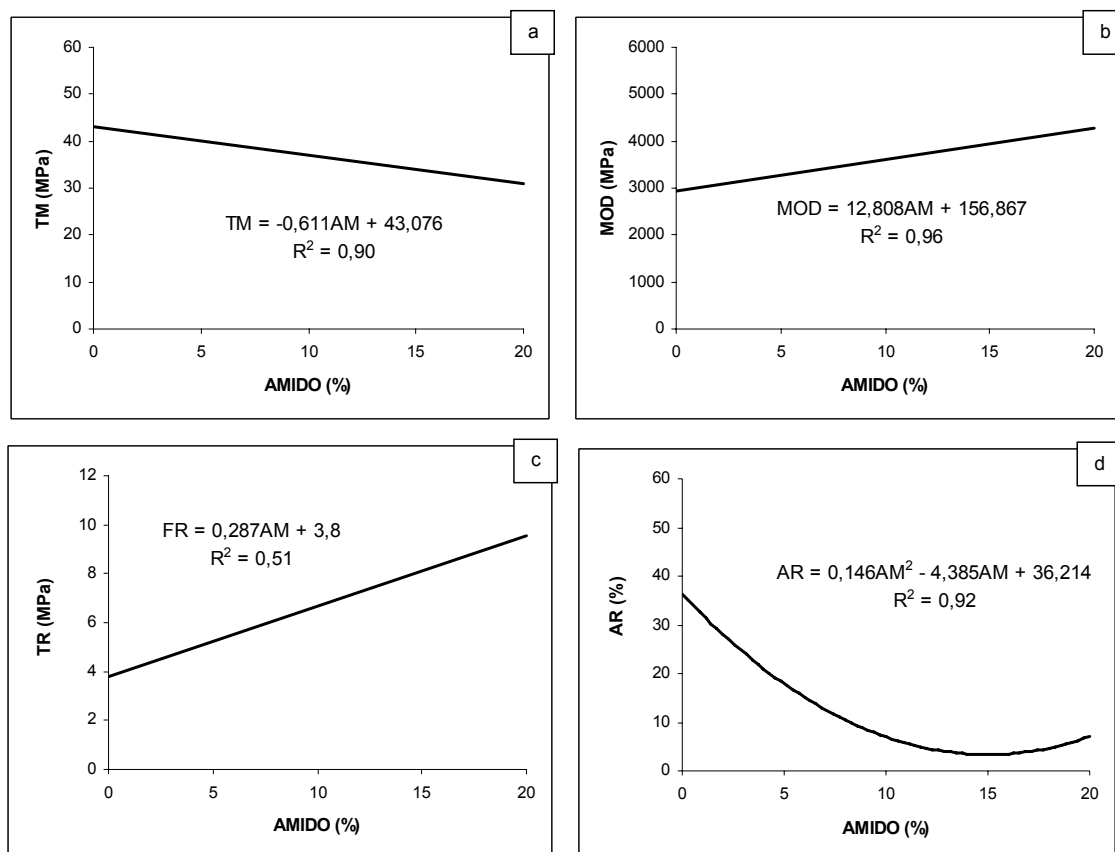


FIGURA 10 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AMIDO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS; (a) TENSÃO NO MÁXIMO (TM); (b) MÓDULO (MOD); (c) TENSÃO NA RUPTURA (TR); (d) ALONGAMENTO NA RUPTURA (AR).

O aumento da concentração de amido resultou em perda de força de tensão em filmes testados com PEBD e diferentes tipos de amido de mandioca nativo e modificado (NAKAMURA et al., 2005). A maior alteração notada foi a perda de alongamento na ruptura; o valor de módulo aumentou com a concentração de amido, mostrando a formação de filmes mais rígidos. A perda de algumas propriedades mecânicas foi devida à baixa compatibilidade entre os dois polímeros, sugerindo a presença de uma tensão interna à matriz de PE que refletiu em aumento de fragilidade. Segundo os autores, a perda de alongamento provavelmente se deve a perda de mobilidade das cadeias de PE com a redução do volume disponível para essas moléculas. Porém a baixa compatibilidade não afetou em grande intensidade as forças de tensão, porque as forças internas entre as cadeias não foram muito alteradas.

Comparando os dados de difratometria de raios-X e propriedades mecânicas, não se observa uma relação direta entre eles, apesar de que os dois fatores estão relacionados entre si. Segundo THERMO ARL (1999), as regiões cristalinas do polímero agem como reforçadoras da estrutura, porém um excesso de cristalinidade pode resultar em fragilidade e a região amorfa está relacionada com a deformação e alongamento da amostra devido à

menor força necessária para esticá-la. Foi observado que a adição de amido não alterou o padrão de cristalinidade do PE e seria de se esperar que as propriedades mecânicas também não fossem alteradas. Porém isso não ocorreu, provavelmente porque o amido não interagiu com as moléculas de PE, não alterando sua estrutura intrínseca. Mas a sua presença contribuiu para o distúrbio e a descontinuidade da matriz de PE, gerando desuniformidade. As partículas de amido funcionaram como pontos de stress na estrutura do PE, facilitando a sua ruptura.

3.6 Comportamento dos filmes em diferentes ambientes

Na Figura 11 estão apresentadas as variações de peso decorrentes da exposição do PE e PEP à água, óleo e ambiente. As variações de peso para o PE foram praticamente constantes e insignificantes em todos os ambientes, como já era esperado, por possuir uma matriz rígida e que dificilmente se decompõe. A perda de peso do PEP na água se deveu a perda de ATBC, confirmada visualmente pela ocorrência de exsudação. O ATBC se dispersou na água devido à baixa afinidade pelo PE. No caso do óleo ocorreu ganho de peso. A estrutura hidrofóbica do PE permitiu absorção de óleo em sua superfície e o ATBC, por ser miscível em óleo, favoreceu ainda mais esse processo. No ambiente as variações foram insignificantes.

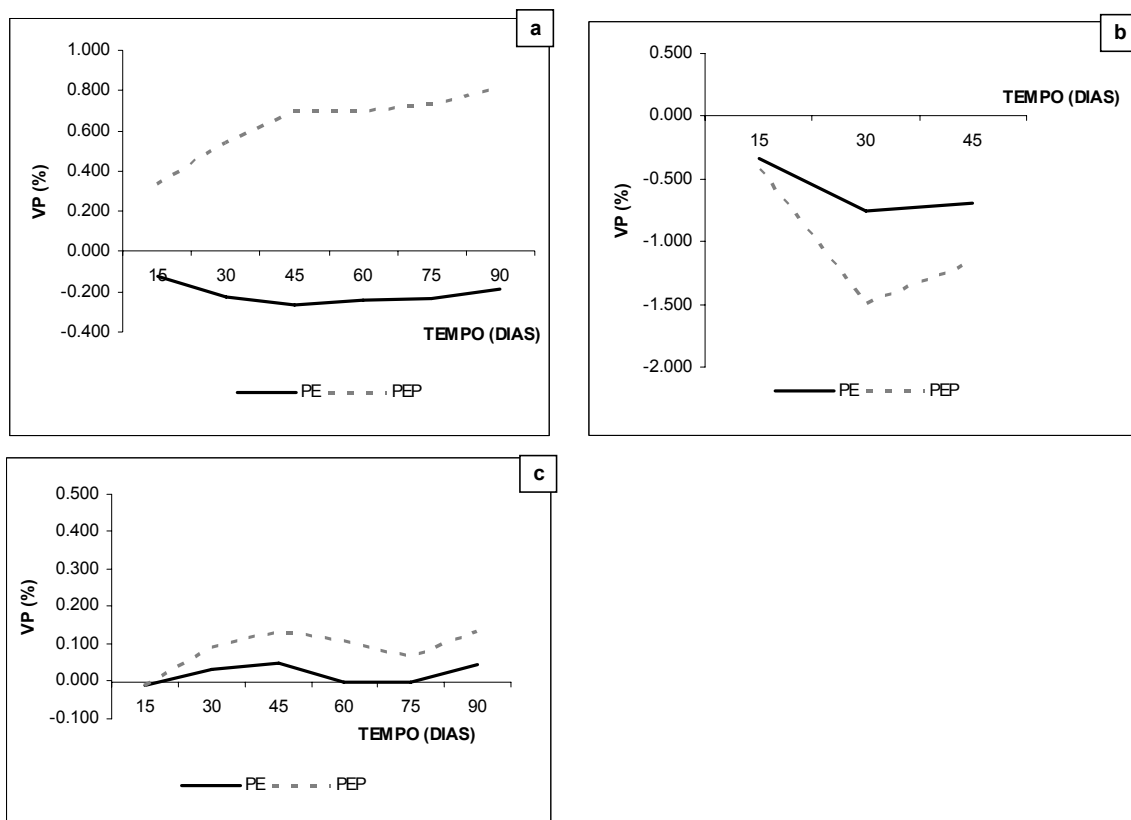


FIGURA 11 - VARIAÇÕES DE PESO (VP) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO À ÁGUA (a), ÓLEO (b) E AMBIENTE (c) PARA AS FORMULAÇÕES PE E PEP.

A Figura 12 mostra as variações de peso dos filmes em função do tempo de exposição e da concentração de amido, decorrentes dos testes de comportamento em meios diferentes. As maiores variações ocorreram para os tratamentos com maior concentração de amido, sendo que no ambiente a perda máxima de peso foi de 0,25%; na água 1,5% e no óleo ocorreu, na maioria dos casos, ganho de peso de no máximo 1%, o que demonstra a capacidade de ligação do amido com lipídeos. A Figura 13 mostra o aspecto da superfície do filme AM20 após 75 dias de imersão em óleo, evidenciando o inchamento dos grânulos resultante da absorção do óleo.

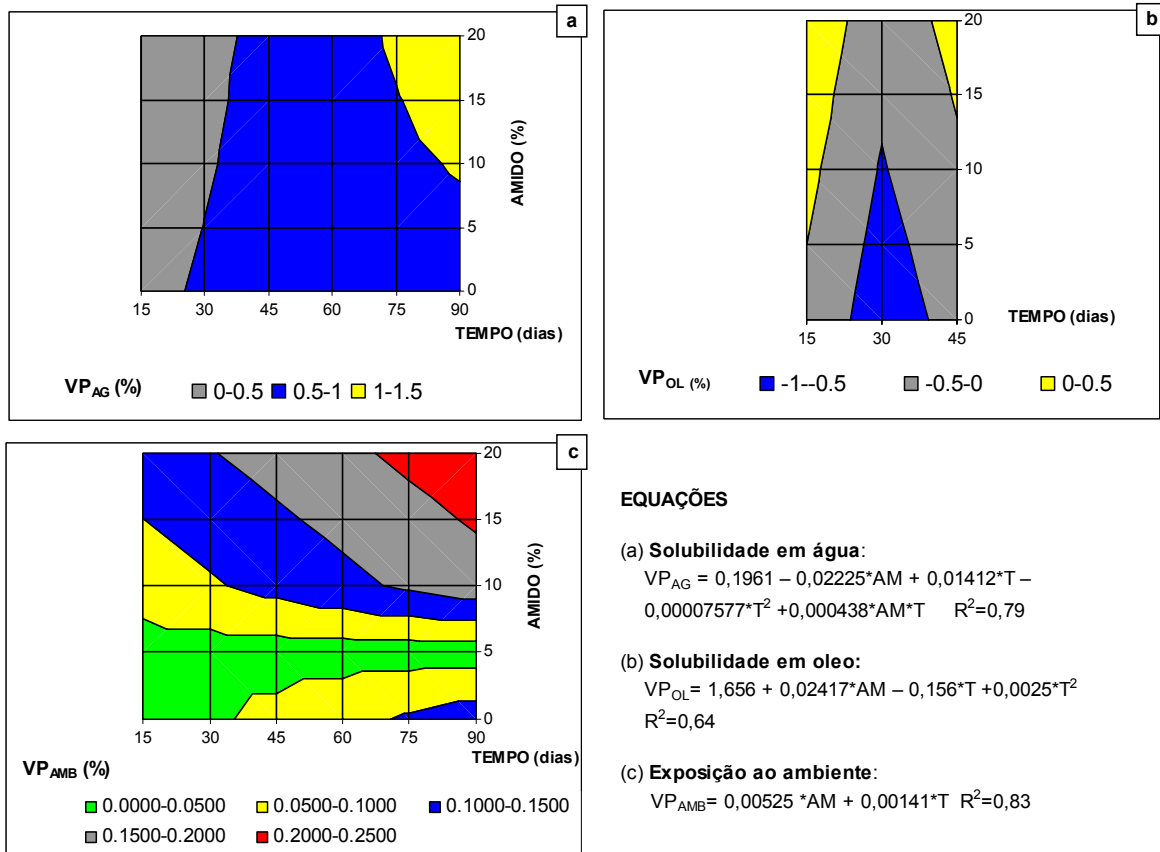


FIGURA 12 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AMIDO E DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO SOBRE A VARIAÇÃO DE PESO DOS FILMES NOS TESTES DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA (a), SOLUBILIDADE EM ÓLEO (b), EXPOSIÇÃO AO AMBIENTE (c) E EQUAÇÕES REFERENTES AOS GRÁFICOS.

VP = variação de peso (%), AM = concentração de amido (%), T = tempo (dias).

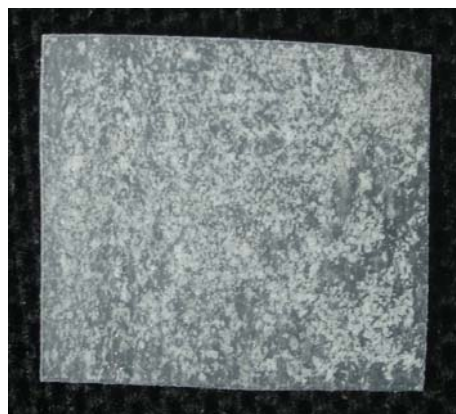


FIGURA 13 - FOTO COM DETALHE DO ASPECTO DO FILME AM20 APÓS 75 DIAS DE IMERSÃO EM ÓLEO.

A solubilidade em água pode estar relacionada com a perda do plastificante, apesar de que visualmente isso não foi observado, como o foi para o PEP. No ambiente, apesar de grandes variações nas faixas de mudança de peso, os valores são muito baixos,

praticamente insignificantes. Além disso, não houve nenhuma indicação de rompimento do filme, buracos ou crescimento de microrganismos nos três ambientes testados.

O inchamento dos grânulos no óleo mostra que o amido foi capaz de se ligar com os lipídios, formando associações. AGUNBIADE e LONGE (1999) estudaram três amidos de leguminosas e encontraram valores de capacidade de absorção de óleo variando de 60,58 a 79,937 % (b.s). Segundo LACERDA (2006) e JAYAKODY (2001), a amilose apresenta uma conformação helicoidal e, devido à disposição das unidades de glicose, possui um interior hidrofóbico, dentro do qual podem se acomodar moléculas de lipídios estabilizadas por ligações van der Waals.

ARVANITOYANNIS et al. (1998) comentam que, já que o PE não absorve uma quantidade significativa de água, o aumento da absorção e da taxa de permeabilidade à água dos filmes de PE e amido é devido ao caráter hidrofílico do amido. De acordo com os autores, mesmo no amido nativo, as cadeias são pouco compactadas comparadas a outros polímeros semicristalinos e ele possui pequenas fissuras que permitem a acomodação de moléculas de água.

A solubilidade em água é uma propriedade importante para filmes, principalmente para aplicações em alimentos com alta umidade, nos quais a embalagem deve apresentar baixa interação com a água. A solubilidade também influencia a propriedade de barreira ao vapor de água dos filmes, pois para se obter uma baixa permeabilidade, torna-se necessário a utilização de material insolúvel ou pouco solúvel em água (DAVANÇO, 2006).

3.7 Biodegradação dos filmes no solo e na lagoa

As curvas relativas às propriedades mecânicas do PE e PEP em relação aos tempos de degradação estão mostradas nas Figuras 14 e 15, respectivamente. O PE, como já esperado, não mostrou variações nas curvas com o tempo, mas o PEP mostrou uma alteração em seu comportamento relativo a propriedades mecânicas tanto no solo quanto na lagoa. Após 15 dias e nos demais tempos, observou-se que o alongamento na ruptura praticamente dobrou, e a curva mostrou comportamento similar ao PE. Isso ocorreu porque o plastificante se perdeu ao longo do período de avaliação da biodegradação, o que mais uma vez comprova a fraca interação entre o PE e o ATBC. A perda de peso do PEP tanto no solo quanto na lagoa (Figura 16), indica que o plastificante pode migrar do plástico para o meio-ambiente, sendo preocupante o impacto que isso pode causar quando várias toneladas de plástico são descartadas.

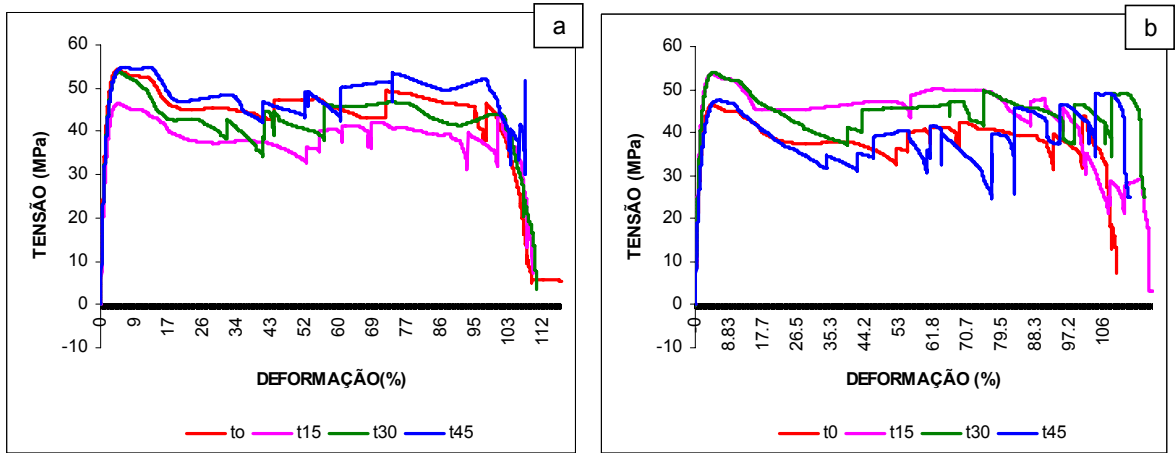


FIGURA 14 - CURVAS TENSÃO X DEFORMAÇÃO DO PE NO SOLO (a) E LAGOA (b) DURANTE 45 DIAS DE DEGRADAÇÃO

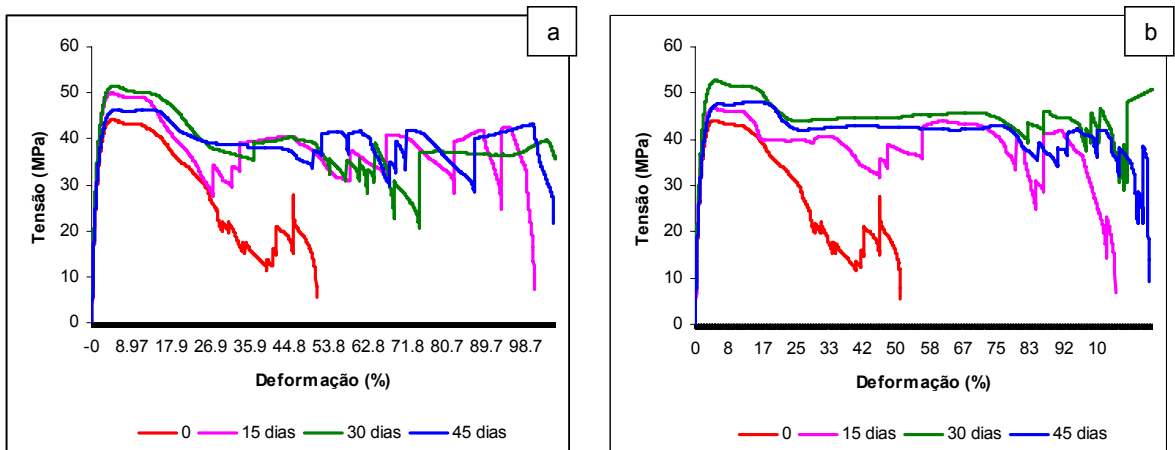


FIGURA 15 - CURVAS TENSÃO X DEFORMAÇÃO DO PEP NO SOLO (a) E LAGOA (b) DURANTE 45 DIAS DE DEGRADAÇÃO

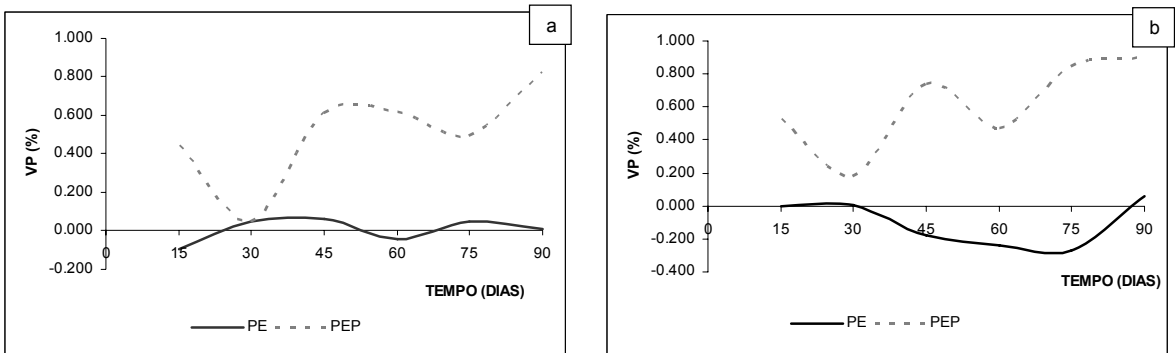
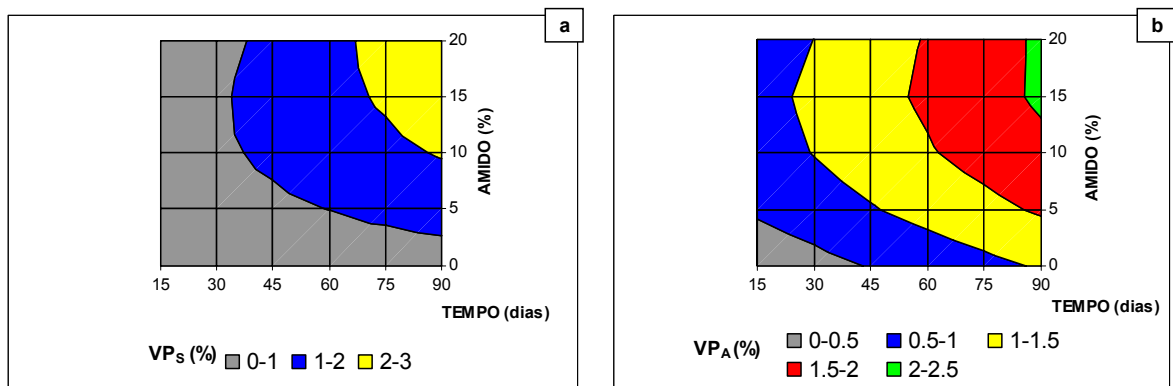


FIGURA 16 - VARIAÇÃO DE PESO PARA O PE E PEP EM FUNÇÃO DO TEMPO DE DEGRADAÇÃO NO SOLO (a) E NA LAGOA (b).
VP = variação de peso.

A Figura 17 apresenta a influência da concentração de amido e do tempo em relação às variações de peso nos filmes enterrados no solo e submersos na água durante o período do teste de biodegradabilidade. A taxa de degradação dos filmes aumentou com a concentração de amido e foi mais alta para as concentrações de 15 e 20%. Os filmes no

solo apresentaram uma taxa de degradação um pouco superior (3%, no máximo) em relação à água (2,5%). Apesar de serem valores ainda baixos, eles mostram uma tendência de crescimento ao longo do tempo. A taxa de degradação dos filmes com amido foi maior do que a de PE, que praticamente não variou com o tempo. De acordo com MAGALHÃES (2001), um plástico pode demorar de 200 a 450 anos para degradar no ambiente. A adição de amido ao PE indicou que esse tempo pode diminuir.



EQUAÇÕES:

$$VP_S = 0,0654*AM + 0,0061*T - 0,00406*AM^2 + 0,00142*AM*T \quad R^2 = 0,96$$

$$VP_A = 0,0919 + 0,0116*T - 0,00342*AM^2 + 0,00031*AM*T \quad R^2 = 0,97$$

FIGURA 17 - VARIAÇÃO DE PESO (%) NO SOLO (a) E NA ÁGUA (b), E AS EQUAÇÕES REFERENTES AOS GRÁFICOS.

VP = variação de peso (%), AM = concentração de amido (%), T = tempo (dias)

SHUJUN, JIUGAO e JINGLIN (2006) utilizaram uma mistura de PEBD linear, amido de milho e glicerol, que foi processada em extrusora mono-rosca e avaliada quanto a sua degradabilidade. O peso dos filmes após degradação no ar, em termostato e no solo reduziu pelo menos 3% em 30 dias e 4% em 60 dias. As análises mostraram que o PE e o amido possuem taxas de degradação diferentes e que os grânulos de amido se desintegraram em pequenas partículas ou foram separados da superfície do filme.

BIKIARIS et al. (1998) utilizaram amido de batata esterificado e PEBD para a produção de filmes. Eles verificaram perda de peso de 2,75% após 6 meses de degradação em lodo ativado de uma estação de tratamento de efluentes, e essa perda foi atribuída ao consumo de amido por microrganismos, resultando na presença de furos na superfície do filme.

As Figuras 18 e 19 apresentam a variação das propriedades mecânicas em função do efeito da concentração de amido e do tempo de degradação no solo e na lagoa respectivamente. No caso do solo, o gráfico de tensão na ruptura não está mostrado, pois não apresentou correlação com o tempo de degradação, sendo apenas dependente da

concentração de amido. Na água, apenas três propriedades mostraram alteração com o tempo de degradação, o alongamento na ruptura, tensão no máximo e tensão na ruptura. Dentre esses, a tensão na ruptura apresentou um coeficiente de determinação muito baixo, com pouca adequação em todos os modelos testados, indicando pouca alteração dos valores com as variáveis testadas.

Os gráficos mostram que as alterações nas propriedades mecânicas com o tempo não foram muito expressivas e dependem mais da concentração de amido, com variações semelhantes às observadas na Figura 10. Isso é consequência do baixo tempo de avaliação da biodegradabilidade. Assim, apesar da perda de peso e da formação de buracos no filme, a estrutura da matriz polimérica não foi suficientemente afetada a ponto de alterar suas propriedades mecânicas no período da análise.

BIKIARIS et al. (1998) também não encontraram grandes variações das propriedades mecânicas com o tempo de degradação de filme de batata e PEBD. A força de tensão se manteve praticamente estável durante 6 meses do teste, mesmo em concentrações de amido de 30%. Também não foram encontradas variações nos valores de alongamento na ruptura. De acordo com os autores, as variações dessas propriedades não foram claramente detectadas devido à baixa taxa de degradação do material.

ORHAN e BÜYÜKGÜNGÖR (2000) não observaram variação no alongamento após 3 meses de degradação de um filme de PEBD e amido, em solo, sob condições controladas de laboratório. KIM (2003) encontrou redução da força de tensão e do alongamento de filmes de PEBD-amido de batata somente após 11 semanas de degradação por tratamento térmico.

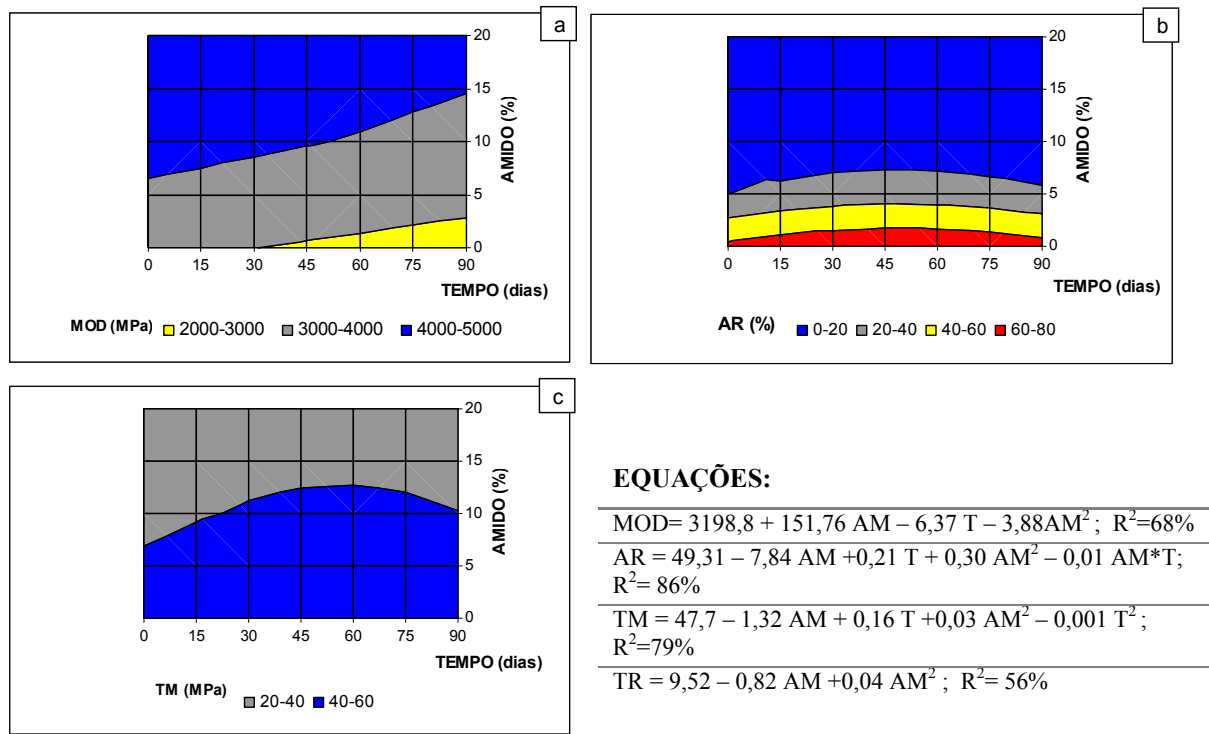


FIGURA 18 - GRÁFICOS DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AMIDO E DO TEMPO DE DEGRADAÇÃO EM RELAÇÃO ÀS PROPRIEDADES MECÂNICAS, NO SOLO. (a) MÓDULO (MOD), (b) ALONGAMENTO NA RUPTURA (AR), (c) TENSÃO NO MÁXIMO (TM). TR: TENSÃO NA RUPTURA. AM = concentração de amido (%), T = tempo (dias), TR = tensão na ruptura.

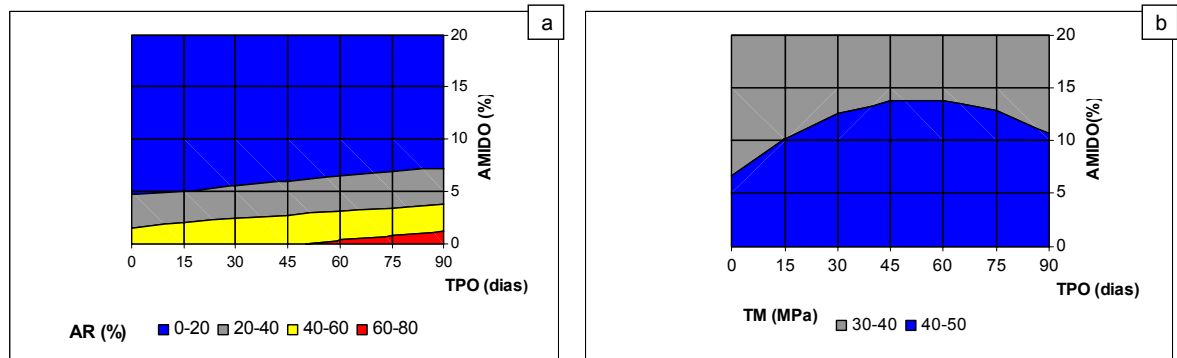


FIGURA 19 - GRÁFICOS DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AMIDO E DO TEMPO DE DEGRADAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS, NA ÁGUA. (a) ALONGAMENTO NA RUPTURA (AR), (b) TENSÃO NO MÁXIMO (TM). AM = concentração de amido (%), T = tempo (dias), MOD = Módulo, TR = tensão na ruptura.

As Figuras 20 e 21 apresentam as fotografias dos filmes após 90 dias de degradação, onde podem ser observados pontos de amido mais escuros e inchados, sendo que alguns deles foram retirados da superfície, resultando em buracos. Os filmes de PE não sofreram alterações visíveis e os maiores efeitos ocorreram nos filmes com maior concentração de amido.

ARVANITOYANNIS et al. (1998) comentam que as partes amorfas de amido nos filmes são mais facilmente acessíveis aos microrganismos e normalmente estão localizadas próximas à superfície. Após essa fase ocorre uma invasão mais profunda dos microrganismos, resultando em pequenos buracos que são ocupados por microrganismos ou água, resultando em extensa degradação da mistura.

Os detalhes da degradação dos filmes podem ser observados nas micrografias das Figuras 22 e 23, que mostram os filmes no solo e na água, respectivamente, após 90 dias de degradação. As fotos não estão separadas por tratamento, pois os detalhes das fraturas e buracos são comuns para todos eles, variando apenas em quantidade. Nos buracos e rachaduras, foi observada a presença de microrganismos, principalmente fungos no solo e algas na água, que iniciaram a degradação pelos pontos de amido.

SHAH; BANDOPADHYAY e BELLARE (1995) estudaram uma mistura de amido de milho e PEBD. A avaliação da degradação foi feita em laboratório, utilizando α -amilase. À medida que a concentração de amido aumentou, a hidrólise foi mais extensa. Um alto conteúdo de amido na superfície do plástico favoreceu a reação de hidrólise, já aqueles grânulos no interior do filme se encontraram encapsulados pela matriz de PE e não foram hidrolisados. Com a degradação ocorreram buracos e rachaduras e essa retirada de amido favoreceu a desestruturação da superfície. A presença de radiação UV e de temperatura elevada favoreceu a degradação.

BIKIARIS et al. (1998) observaram, em testes de biodegradabilidade de filme de amido de batata e PEBD, em algumas áreas do filme a presença de colônias de microrganismos, onde o consumo de amido foi mais intenso, causando desuniformidade na superfície do filme. Eles concluem que a biodegradação depende da habilidade de adesão dos microrganismos à superfície e da capacidade de consumir o amido. ORHAN e BÜYÜKGÜNGÖR (2000) fizeram testes de degradação de um filme de PEBD e amido em solo, sob condições controladas de laboratório, com e sem a inoculação de *P. chrysosporium*. O artigo mostra evidências de que o fungo no solo aumenta a taxa de degradação dos filmes. Esses autores citam KIMURA et al. para enfatizar que a degradação de plásticos é causada principalmente por bactérias e fungos e que diferentes condições de solo afetam a taxa de degradação.

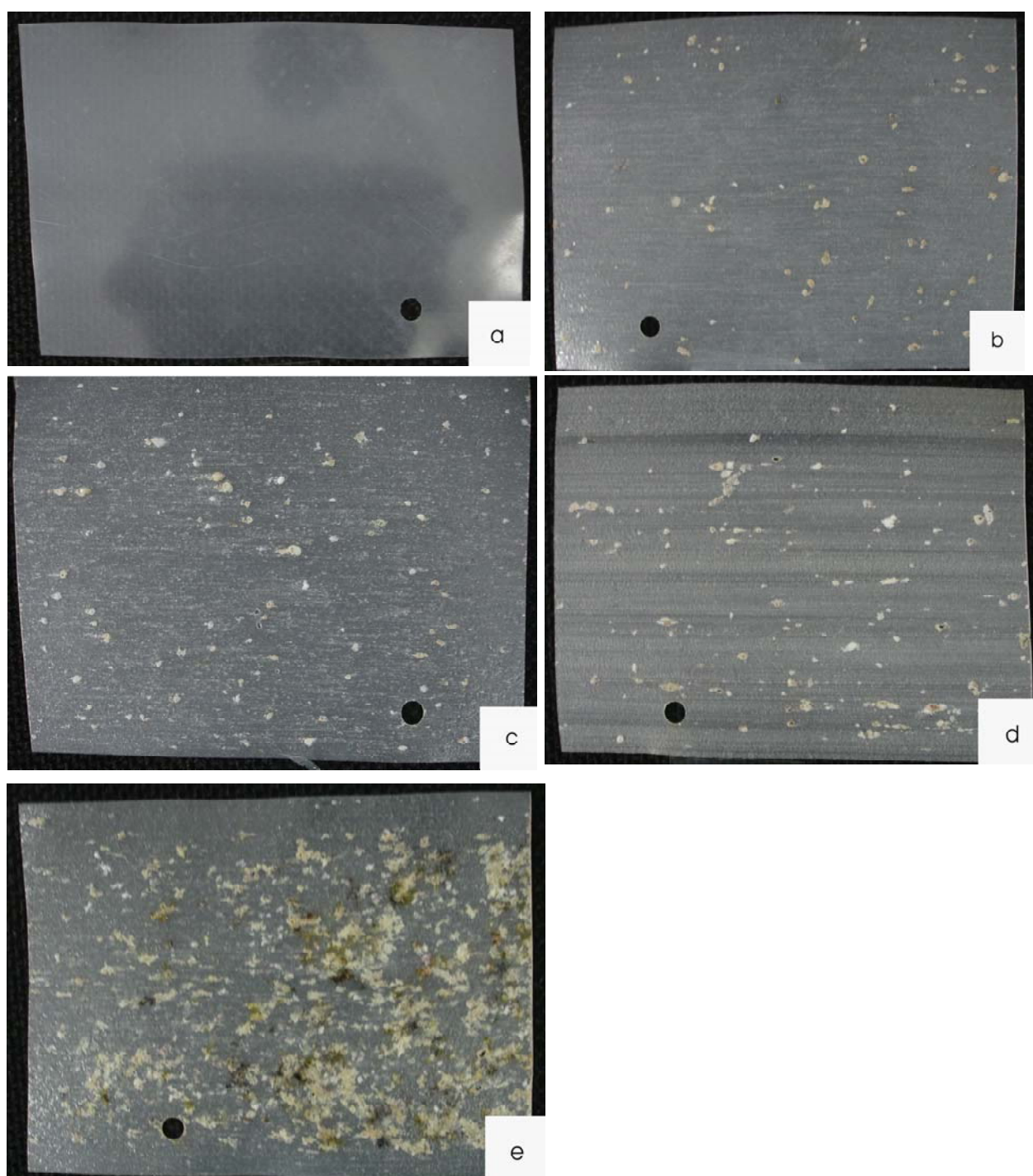


FIGURA 20 - FOTOGRAFIAS DOS FILMES APÓS 90 DIAS DE DEGRADAÇÃO NO SOLO: PE (a), AM5 (b), AM10 (c), AM15 (d), AM20 (e).

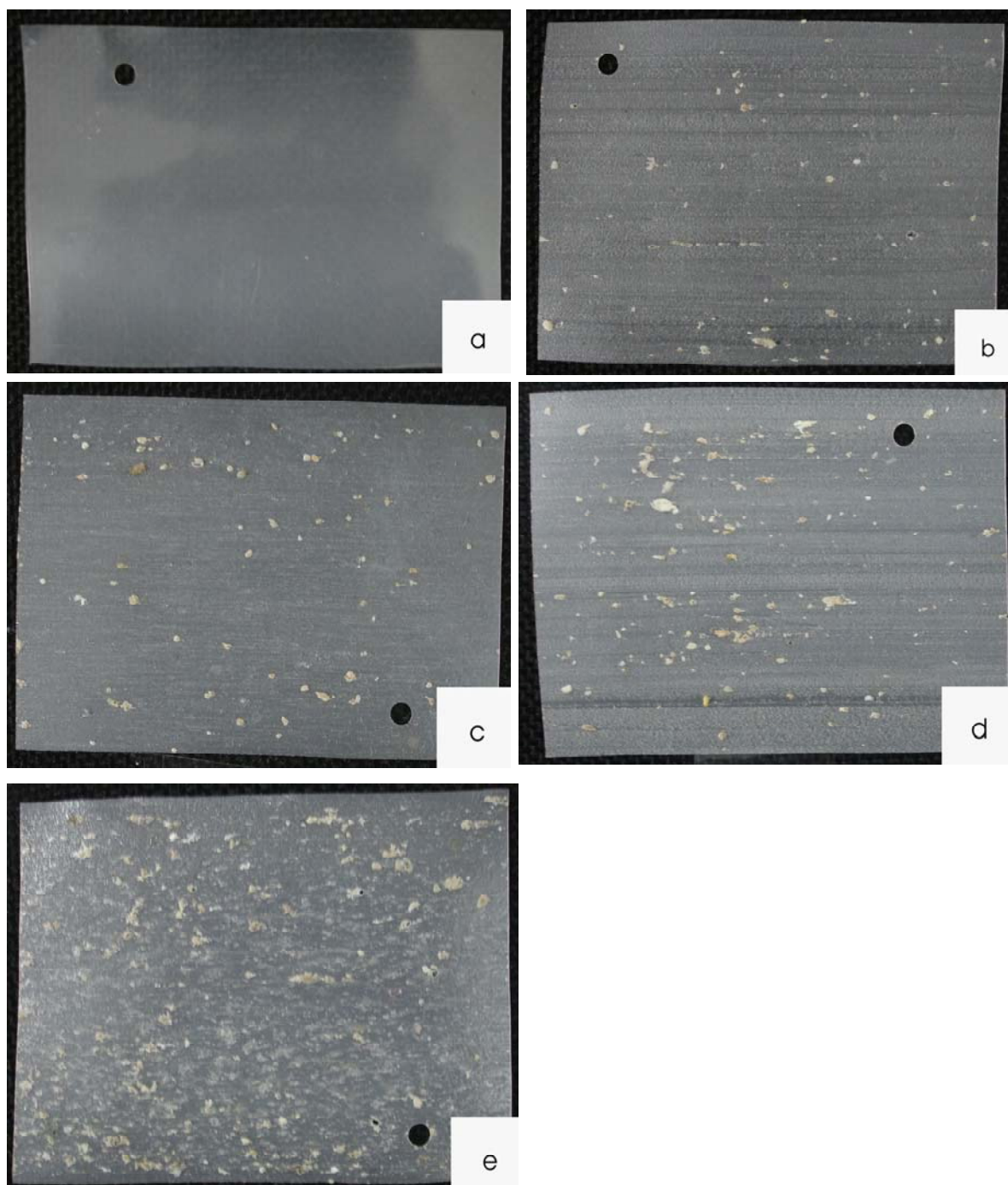


FIGURA 21 - FOTOGRAFIAS DOS FILMES APÓS 90 DIAS DE DEGRADAÇÃO NA ÁGUA: PE (a), AM5 (b), AM10 (c), AM15 (d), AM20 (e).

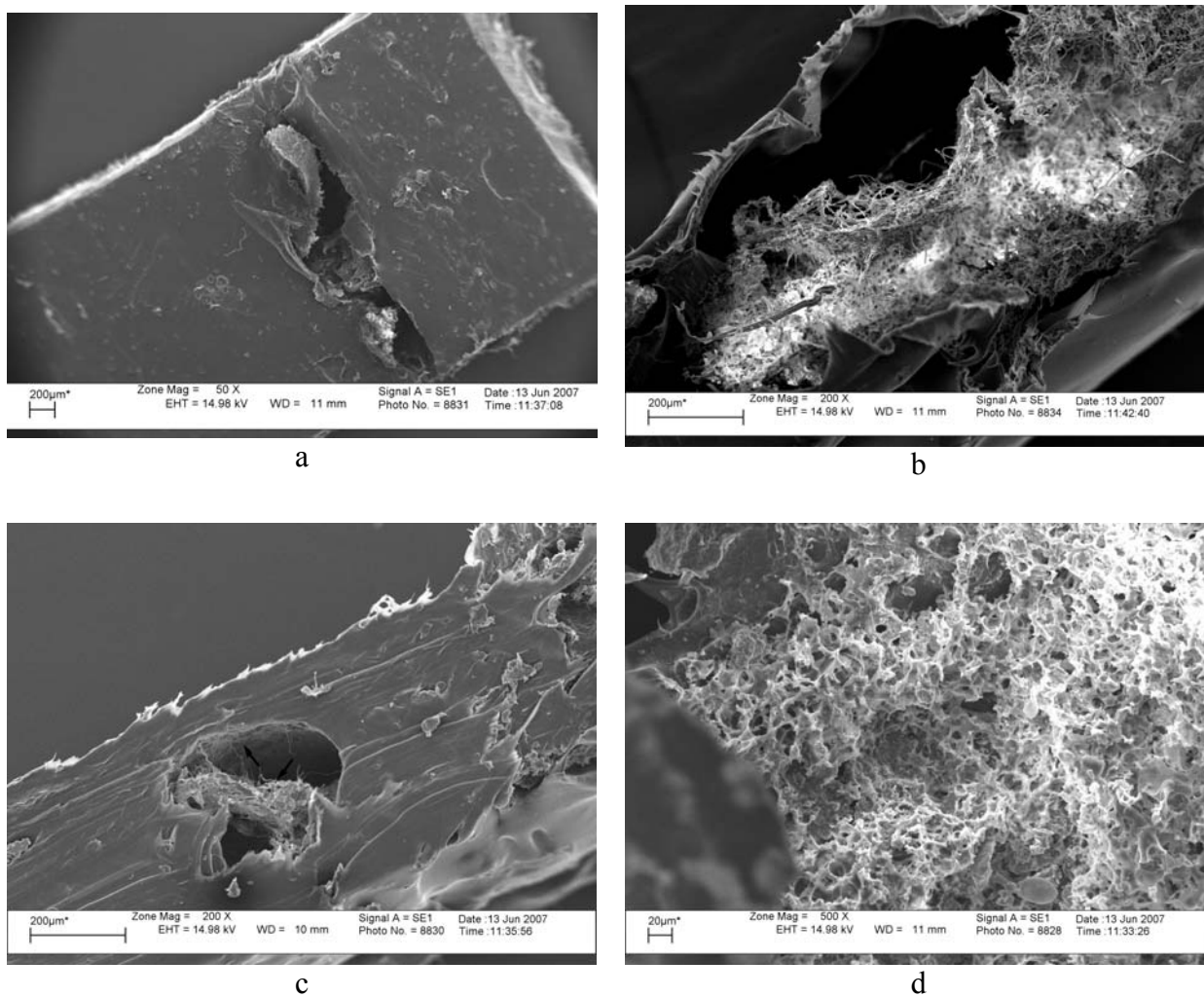


FIGURA 22 - MICROGRAFIAS DE DEGRADAÇÃO DOS FILMES NO SOLO
(a) rachaduras na superfície, (b) e (c) rachaduras na lateral, (d) detalhe do crescimento de fungos nas rachaduras.

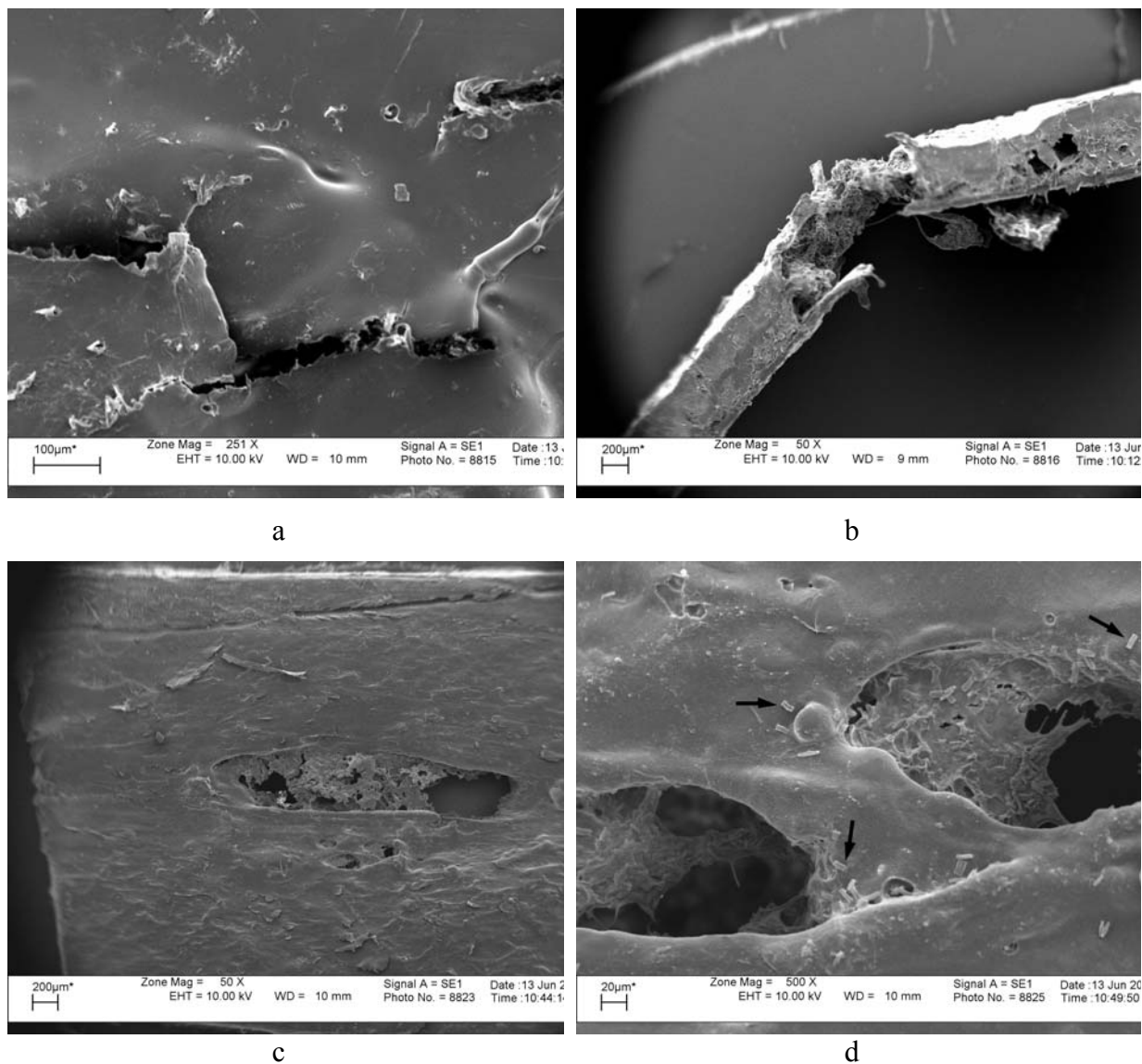


FIGURA 23 - MICROGRAFIAS DE DEGRADAÇÃO DOS FILMES EM ÁGUA
 (a) e (c) rachaduras na superfície, (b) e (c) rachaduras na lateral, as setas indicam as algas encontradas próximas aos buracos.

4. CONCLUSÃO

- Os filmes com maior concentração de amido apresentaram falhas na distribuição e na gelatinização completa dos grânulos. Em alguns casos resultou em desestruturação da matriz de polietileno (PE).
- O aumento na concentração de amido resultou em aumento na variação de cor e opacidade em relação ao filme de PE.
- A maior alteração nas propriedades mecânicas dos filmes de amido em relação ao filme de PE foi quanto à perda de alongamento na ruptura, pois se rompem assim que a força máxima é atingida. Houve aumento do valor de módulo, mostrando a rigidez dos filmes.
- Os filmes com as concentrações de 5 e 10% de amido apresentaram maior proporção de amido gelatinizado, o que favoreceu a aparência e as propriedades mecânicas e, mesmo com menor taxa de biodegradação em relação aos filmes com 15 e 20%, apresentaram bom potencial.
- Os filmes de amido apresentaram solubilidade em água e absorveram óleo, mostrando a capacidade de ligação com lipídeos. Quando expostos ao ambiente, se mostraram estáveis, sem variação de peso significativa.
- O plastificante ATBC não apresentou compatibilidade com o PE, sendo observada sua exsudação e perda para o ambiente.
- Esse filme provavelmente terá maior aplicação em alimentos secos e leves, por exemplo, pães, salgadinhos, cereais matinais, biscoito, alimentos desidratados, haja vista sua baixa variação de peso no ambiente.
- O amido funcionou como um agente de “enchimento”, não se interagindo com as moléculas do plástico e sem afetar a cristalinidade dos filmes de PE, porém aumentou a taxa de degradação do material.

CONCLUSÕES GERAIS

O amido de grão-de-bico se apresenta como um material promissor para a utilização na indústria de alimentos, em produtos que exijam consistência e estabilidade frente à variações de temperatura. A extração do amido é vantajosa, pois desse processo podem ser aproveitadas as frações protéica, de amido e a massa fibrosa resultante.

Além disso, sua aplicação em filmes foi interessante, resultando em um material rígido e contribuindo para a degradabilidade. Testes complementares são necessários para a sua aplicação como embalagem alimentar. A continuação desse trabalho deverá envolver testes práticos com a produção de sacolas ou filmes para o acondicionamento de alimentos, avaliando a conservação do produto, alterações sensoriais, condições de transporte e armazenamento e migração de plastificantes. Além disso, seria interessante testar a sua produção com o uso de uma extrusora dupla-rosca, outros plastificantes e outros plásticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST. Estudo estatístico do setor de transformação de material plástico. Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico, Perfil 2005.

AGGARWAL, V.; SINGH, N.; KAMBOJ, S. S.; BRAR, P. S. Some properties of seeds and starches separated from different Indian pea cultivars. *Food Chemistry*, v. 85, n. 4, p. 585–590, 2004.

AGUNBIADE, S. O.; LONGE, O. G. The physico-functional characteristics of starches from cowpea (*Vigna unguiculata*), pigeon pea (*Cajanus cajan*) and yambean (*Sphenostylis stenocarpa*). *Food Chemistry*, v. 65, n. 4, p. 469-474, 1999.

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

AMANTE, E.R. *Caracterização de amidos de variedades de mandioca (Manihot esculenta, Crantz) e de batata-doce (Ipomoea batatas)*. Viçosa, 1986. 109p. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Resolução CNNPA nº 12, de 1978. Normas técnicas especiais, do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas). (*Diário Oficial da União*, Brasília, 24/07/1978).

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. *Official Methods of Analysis*. 14 ed. Arlington: 1984. 1141p.

ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. *Carbohydrate Polymers*, v. 36, n° 2-3, p. 89- 104, 1998.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science – Polymer Reviews*. v.C44, n° 3, p.231-274, 2004.

BECKER, M. R.; FORTE M. M. C.; NETO, R. B. Preparação e Avaliação Térmica e Reológica de Misturas de PEBD/PELBD. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, n° 2, p.85-95, 2002.

BERTOFT, E. Perspective on the arrangement of clusters in amylopectin. Department of Biochemistry and Pharmacy, Åbo Akademi University, Finland. Disponível em <http://www.agfdt.de/loads/st04/bertoft.pdf>. Acesso em 19/02/2007

BIKIARIS, D.; PAVLIDOU, E.; PRINOS, J.; ABURTO, J.; ALRIC, I.; BORREDON, E.; PANAYIOTOU, C. Biodegradation of octanoated starch and its blends with LDPE. *Polymer Degradation and Stability*, v. 60, n. 2-3, p. 437-447, 1998.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. *Introdução à Química de Alimentos*. 3ed. Campinas: Fundação Cargill, 1999. v1. 306 p.

BORSCHIVER, S.; MENDES, C. D. S.; ANTUNES, A. M. S. Estudo prospectivo da cadeia produtiva de embalagens plásticas para alimentos. *Revista Inteligência Empresarial*, n° 12, julho de 2002

BOURNE, M. *Texture Profile Analysis*. Texture technologies. Disponível em http://www.texturetechnologies.com/texture_profile_analysis.html. Acesso em 05/06/2007

BRAUTLECHT, C. A. *Starch: Its sources, production and uses*. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1953. 408p.

BUCCI, D. Z. *Avaliação de embalagens de PHB (poli (ácido 3- hidroxibutírico)) para alimentos*. Florianópolis, 2003. 146p. Tese (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V; BALL, S. Mini review. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.23, n. 2, p. 85–112, 1998.

CARVALHO, C. W. P.; MITCHELL, J. R.. Effect of Sucrose on Starch Conversion and Glass Transition of Nonexpanded Maize and Wheat Extrudates. *Cereal Chem.* v.78, n° 3, p. 342–348, 2001

CEREDA, M. P., VILPOUX, O.F. *Tecnologia, usos e potencialidades de tubérculos amiláceas Latino Americanas*. Série Culturas de Tubérculos Amiláceas Latino Americanas, v.3. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. 711p.

CEREDA, M. P.; DAIUTO, E. R.; VILPOUX, O. Metodologia de Determinação de Amido por Digestão Ácida em Microondas. *Revista ABAM*, ano 2, n° 8, p. 1-29, 2004.

CEREDA, M. P.; FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, É. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO L. J. C. B., LEONEL, M.; VILPOUX, O.F.; SARMENTO, S. B. S. *Propriedades gerais do amido*. Série Culturas de Tubérculos Amiláceas Latino Americanas, v.1. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. 204p.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. *Prog. Polym. Sci.*, v. 23, p. 1273–1335, 1998

CHOI, S. G.; KERR, W. L. Water mobility and textural properties of native and hydroxypropylated wheat starch gels. *Carbohydrate Polymers*, v. 51, n. 1, p. 1-8, 2003.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E.S.; CARVALHO, A.A.S.; MATTOSO, L.H.C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, n.4, p. 268-273, 2005.

CRAIG, S.A.S.; MANINGAT, C.C.; SEIB, P.A.; HOSENEY R.C. Starch Paste Clarity. *Cereal Chemistry*, v. 66, n. 3, p. 173-182, 1989.

CRIPPA, A. *Estudo do Desempenho de Filmes Multicamadas em Embalagens Termoformadas*. Curitiba, 2006. 136p. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia). Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná.

CURVELO, A.A.S.; CARVALHO, A.J.F.; AGNELLI, J.A.M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers*, v. 45, n°2, p.183-188, 2001.

DAIUTO, E. R. *Características de féculas de tubérculos e suas relações com resistência dos géis sob condições de estresse aplicada na industrialização de alimentos*. Botucatu-SP, 2005. 162p. Tese (Doutorado em Agronomia). Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP.

DATAMARK. Dados de embalagens. Mercado de Embalagens por Material. Disponível em www.datamark.com.br. Acesso em 26/04/2005

DAVANÇO, T. *Desenvolvimento e Caracterização de Biofilmes à base de Gelatina, Triacetina, Ácido esteárico ou Ácido capróico e Surfactantes*. Campinas, 2006. 130p. Tese (Mestrado em Alimentos e Nutrição). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

DIFFERENTIAL Scanning Calorimetry. First and Second Order Transitions in Polymers. Disponível em <http://www.colby.edu/chemistry/PCChem/lab/DiffScanningCal.pdf>. Acesso em 04/07/2007.

DINIZ, I. P. *Caracterização tecnológica do polvilho azedo produzido em diferentes regiões do estado de Minas Gerais*. Viçosa, 2006. 103p. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Departamento de Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Viçosa.

ERCEG, M.; KOVAČIĆ, T.; KLARIĆ, I. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. *Polymer Degradation and Stability*, v. 90, n° 2, p.313-318, 2005.

FANG, J.M.; FOWLER, P.A.; ESCRIG, C.; GONZALEZ, R.; COSTA, J.A.; CHAMUDIS, L. Development of biodegradable laminate films derived from naturally occurring carbohydrate polymers. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, n° 1, p. 39-42, 2005.

FERREIRA, A. C. P.; BRAZACA, S. G. C.; ARTHUR, V. Alterações químicas e nutricionais do grão-de-bico (*Cicer arietinum* L.) cru irradiado e submetido à cocção. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 26, n° 1, p. 80-88, 2006.

FOLLAIN, N.; JOLY, C.; DOLE, P.; BLIARD, C. Mechanical Properties of Starch-Based Materials. I. Short Review and Complementary Experimental Analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, n°5, p. 1783-1794, 2005.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. F. A. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, n° 1, p. 1-10, 2002.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Quim. Nova*, v. 29, n° 4, p. 811-816, 2006.

FREITAS, M.C.J.; TAVARES, D.Q. Caracterização do grânulo de amido de bananas (AAA-nanica e AAB-terra) musa musa. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 25, n. 2, p. 217-222, 2005.

FRENCH, D. Fine structure of starch and its relationship to the organization of starch granules. *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, v. 19, p. 8-25, 1972.

FRENCH, D. Organization of Starch Granules. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. ed. *Starch: Chemistry and Technology*. 2.ed. New York: Academic Press, 1984. 718p.

FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LINDHAUER, M. G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polymer Degradation and Stability*, v. 59, n° 1-3, p. 293-296, 1998.

GODBOLE, S.; GOTE, S.; LATKAR, M.; CHAKRABARTI, T. Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate–starch blend films. *Bioresource Technology*, v. 86, n.1, p.33–37, 2003

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L.G.M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, v. 29, p. 10-17, 1996

GUINÉ, R.P.F. A Embalagem Alimentar no Contexto da Política Ambiental. *Millenium*, revista do Instituto Superior Politécnico de Viseu (Portugal), n° 7, julho, 1997. Disponível em http://www.ipv.pt/millenium/ect7_rg.htm. Acesso em 10/06/2007.

HOOVER, R.; RATNAYAKE, W.S. Starch characteristics of black bean, chick pea, lentil, navy bean and pinto bean cultivars grown in Canada. *Food Chemistry*, v. 78, n. 4, p. 489–498, 2002.

HUANG, C. Y.; ROAN, M. L.; KUO, M. C.; LU, W. L. Effect of compatibiliser on the biodegradation and mechanical properties of high-content starch/low-density polyethylene blends. *Polymer Degradation and Stability*, v. 90, n.1, p. 95-105, 2005.

HUANG, J. *Function-Structure Relationships of Acetylated Pea Starches*. The Netherlands, 2006. 152p. Ph.D. thesis. Wageningen University.

HUANG, J.; SCHOLS, H. A.; VAN SOEST, J.J.G., JIN, Z.; SULMANN, E.; VORAGEN, A.G.J. Physicochemical properties and amylopectin chain profiles of cowpea, chickpea and yellow pea starches. *Food Chemistry*, v. 101, p. 1338–1345, 2007a.

HUANG, M.; KENNEDY, J.F.; LI, B.; XU, X.; XIE, B.J. Characters of rice starch gel modified by gellan, carrageenan, and glucomannan: A texture profile analysis study. *Carbohydrate Polymers*, v. 69, n° 3, p. 411–418, 2007b.

ICRISAT (International Crops Research Institute for the Semi-Arid Tropics). *Chickpea*. Disponível em <http://www.icrisat.org/ChickPea/Chickpea.htm>. Acesso em 15/11 /2005.

ISO (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION). Norma 5498 - Determination of crude fibre content. 1981

IPIRANGA Petroquímica. *Temperatura de cristalização, temperatura de fusão e transição vítrea por DSC*. Nov./2004. Disponível em <http://www.ipq.com.br/index.php?secao=propriedades>. Acesso em 02/07/2007.

JACOBS, H.; DELCOUR, J.A. Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: A review. *Journal of agricultural and food chemistry*, v.46, n.8, p. 2895-2905, 1998

JANE, J.-L.; XU, A.; RADOSAVLJEVIC, M.; SEIB, P. A. Location of amylose in normal starch granules. I. Susceptibility of amylose and amylopectin to cross-linking reagents. *Cereal Chem.*, v.69, p.405-409, 1992.

JAYAKODY, J.A.L.P. *The effect of acid hydrolysis on granular morphology and physicochemical properties of native cereal starch granules*. Newfoundland, Canada, 2001. 141p. Thesis (Master of Science). Department of Biochemistry. Memorial University of Newfoundland.

JAYAKODY, L.; HOOVER, R.; LIU, Q.; DONNER, E. Studies on tuber starches. II. Molecular structure, composition and physicochemical properties of yam (*Dioscorea sp.*) starches grown in Sri Lanka. *Carbohydrate Polymers*, v. 69, n°1, p. 148-163, 2007.

JAYASEKARA, R.; HARDING, I. BOWATER, I.; LONERGAN, G. Biodegradability of a Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 13, n° 3, p. 231-251, 2005

JENKINS, P. J.; COMERSON, R. E.; DONALD, A. M.; BRAS, W.; DERBYSHIRE, G. E.; MANT, G. R.; RYAN, A. J. In situ simultaneous small and wide-angle X-ray scattering: a new technique to study starch gelatinization. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* v. 32, n° 8, p. 1579-1583, 1994

JENKINS, P. J.; DONALD, A. M. The influence of amylose on starch granule structure. *Int. J. Biol. Macromol.* v. 17, n° 6, p. 315-321, 1995.

JENKINS, P.J.; DONALD, A.M. Gelatinisation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study. *Carbohydrate Research*, v. 308, n. 1-2, p. 133-147, 1998.

KÄLVIÄINEN, N.; ROININEN, K.; TUORILA, H. Sensory characterization of texture and flavor of high viscosity gels made with different thickeners. *Journal of Texture Studies*, v. 31, n. 4, p. 407-420, 2000.

KAUR, L.; SINGH, J.; MCCARTHY, O. J.; SINGH, H. Physico-chemical, rheological and structural properties of fractionated potato starches. *Journal of Food Engineering*, v. 82, n° 3, p. 383-394, 2007.

KAUR, M.; SINGH, N. Characterization of protein isolates from different Indian chickpea (*Cicer arietinum L.*) cultivars. *Food Chemistry*, v.102, n°1, p. 366-374, 2007.

KAUR, M.; SINGH, N.; SODHI, N.S. Physicochemical, cooking, textural and roasting characteristics of chickpea (*Cicer arietinum L.*) cultivars. *Journal of Food Engineering*, v. 69, n°4, p. 511-517, 2005.

KERR, R.W. *Chemistry and industry of starch*. 2.ed. New York: Academic press INC., Publishers, 1950. 719p.

- KIM, M. Evaluation of degradability of hydroxypropylated potato starch/polyethylene blend films. *Carbohydrate Polymers*, v. 54, n. 2, p. 173–181, 2003.
- KIM, M.; LEE, S. J. Characteristics of crosslinked potato starch and starch-filled linear low-density polyethylene films. *Carbohydrate Polymers*, v. 50, n.4, p. 331–337, 2002.
- KÖKSEL, H.; SIVRI, D.; SCANLON, M. G.; BUSHUK, W. Comparison of physical properties of raw and roasted chickpeas (leblebi). *Food research International*, v. 31, n. 9, p. 659-665, 1998.
- KROGARS, K. *Aqueous-based amylose-rich maize starch solution and dispersion: a study on free films and coatings*. Helsinki, 2003. 46p. Academic Dissertation. Faculty of Science of the University of Helsinki.
- LACERDA, L. G. *Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais*. Ponta Grossa, 2006. 81p. Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia de alimentos). Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. *Starch/Stärke*, v. 56, p. 348–356, 2004.
- LAROTONDA, F. D. S.; MATSUI, K. N.; SOLDI, V.; LAURINDO, J. B. Biodegradable Films Made from Raw and Acetylated Cassava Starch. *Brazilian archives of biology and technology*. v.47, n. 3, p. 477-484, 2004.
- LEACH, H.W.; McCOWEN, L.D.; SCHOCH, T.J. Structure of starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chemistry*, v.36, n.6, p.534-544, 1959.
- LEE, M.H.; BAEK, M.H. CHA, D.S. PARK, S.T. LIM, S.T. Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. *Food hydrocolloids*, v. 16, n° 4, p. 345-352, 2002.
- LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; CEREDA, M. P.; GUERREIRO, L. M. R. Extração e Caracterização do Amido de Biri (*Canna edulis*). *Braz. J. Food Technol.*, v. 5, p. 27-32, 2002.
- LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S.; CEREDA, M.P.; CÂMARA, F.L.A. Extração e caracterização de amido de jacatupé (*Pachyrhizus ahipa*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 23, n. 3, p. 362-365, 2003.
- LOWDIN, D.; DELLA VALLE, G.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*, v. 27, n° 4, p. 261-270, 1995.
- MACROGALLERIA. *Polymer Crystallinity*. Disponível em <http://www.pslc.ws/macrogcss/crystal.html>. Acesso em 06/06/2007. *Differential Scanning Calorimetry*. Disponível em <http://pslc.ws/mactest/dsc.htm>. Acesso em 02/07/2007.
- MAGALHÃES, M. A. Tempo de degradação de materiais descartados no meio ambiente. *Jornal do Centro Brasileiro para Conservação da Natureza*, Viçosa – MG, ano 08, n° 37, 2001.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V.E.; GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Microstructural Characterization of Yam Starch Films. *Carbohydrate Polymers*, v. 50, n°4, p. 379-386, 2002.

MALI, S.; SAKANAKA, L.S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M.V.E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, n° 3, p. 283–289, 2005.

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

MEULLENET, J-F.; LYON, B.G.; CARPENTER, J. A.; LYON, C.E. Relationship Between Sensory and Instrumental Texture Profile Attributes. *Journal of Sensory Studies*, v. 13, n° 1, p. 77-93, 1998.

MOORTHY, S. N. *Tuber Crop Starches*. 2.ed. Thiruvananthapuram: Central Tuber Crops Research Institute, 2001. 52p.

MYLLÄRINEN, P.; PARTANEN, R.; SEPPÄLÄ, J.; FORSSELL, P. Effect of glicerol on behaviour of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate polymers*, v. 50, n° 4, p.355-361, 2002.

NAKAMURA, E.M.; CORDI, L.; ALMEIDA, G.S.G.; DURAN, N.; MEI, L.H.I. Study and development of LDPE/starch partially biodegradable compounds. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 162–163, p. 236–241, 2005.

NETO, R. B. Raio-X. In: CANEVAROLO JR., S.V., ed. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2003. p. 41-60.

NIKUNI, Z. Studies on starch granules. *Stärke*, v. 30, p. 105-111, 1969.

NING, W.; JIUGAO, Y.; XIAOFEI, M.; YING, W. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. *Carbohydrate Polymers*, v. 67 p.446–453, 2007.

NUNES, L. R., RODOLFO Jr., A. *Tecnologia do PVC*. 2ª ed. São Paulo: ProEditores / Braskem, 2006, 448 p.

ORHAN, Y; BÜYÜKGÜNGÖR, H. Enhancement of biodegradability of disposable polyethylene in controlled biological soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 45, n. 1-2, p. 49-55, 2000.

PEDROSO, A.G.; ROSA, D.S. Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends. *Carbohydrate Polymers*, v. 59, n° 1, p. 1-9, 2005

PEREIRA, L. B. *Caracterização de suspensões e géis de amido de amaranho: efeito da adição de sacarose e NaCl nas propriedades reológicas e térmicas*. Campinas, 2004. 167p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

PERONI, F.H.G. *Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas*. São José do Rio Preto, 2003. 135p. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

PETERSEN, K.; NIELSEN, P. V.; BERTELSEN, G.; LAWTHORP, M.; OLSEN, M. B.; NILSSON, N. H. E MORTENSEN, G. Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, v. 10, n° 2, p. 52-68, 1999.

PSOMIADOU, E.; ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applications. Part 2. *Carbohydrate Polymers*, v. 33, n° 4, p. 227-242, 1997.

QUENTAL, A. C.; HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M. I. Caracterização de Polietilenos Lineares de Baixa Densidade II. Fracionamento por Cristalização Isotérmica a Partir do Estado Fundido. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, n° 4, p. 281-288, 2005.

RAMKUMAR, D. H. S.; BHATTACHARYA, M.. Effect of crystallinity on the mechanical properties of starch/synthetic polymer blends. *Journal of materials science*, v. 32, n° 10, p. 2565-2572, 1997.

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*, v. 74, n. 2, p. 189–202, 2001.

RAVI, R.; BHATTACHARYA, S. Flow behaviour of chickpea (*Cicer arietinum* L.) flour dispersions: effect of additives. *Journal of Food Engineering*, v. 65, n° 4, p. 619–624, 2004.

REGE, A.; PAI, J. S. Thermal and freeze-thaw properties of starch of chickpea (*Cicer arietinum*). *Food Chemistry*, v. 57, n°. 4, p. 545-547, 1996.

RINDLAV-WESTLING, A.; STADING, M.; HERMANSSON, A.M.; GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, v. 36, n° 2-3, p. 217-224, 1998.

ROBERTSON, G.L. *Food Packaging*. Principles and Practice. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993, 676p.

ROBIN, J. P.; MERCIER, C.; CHARBONNIÈRE, R.; GUILBOT, A. Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chem.*, v. 51, n° , p. 389-406, 1974.

RÓZ, A.L. Plástico Biodegradável preparado a partir de Amido. *Polímeros*, São Carlos, v.13, n.4, 2003

RURAL NEWS. Grãos e Cereais. Conheça o cultivo do Grão-de-bico, planta cultivada no cerrado e no sul do Brasil. Disponível em <http://www.zoonews.com.br/noticias2/noticia.php?idnoticia=42747>. Acesso em 19/11/05.

SAJILATA, M.G.; SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R. Resistant Starch: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. v.5, p.1-16, 2006.

SALGADO, S.M.; GUERRA, N. B.; ANDRADE, S. A. C.; LIVERA, A.V.S. Caracterização físico-química do grânulo do amido do feijão Caupi. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 25, n. 3, p. 525-530, 2005.

SALMORAL, E.M.; GONZALEZ, M.E.; MARISCAL, M.P.; MEDINA, L.F. Comparison of chickpea and soy protein isolate and whole flour as biodegradable plastics. *Industrial Crops and Products*, v. 11, n° 2-3, p. 227–236, 2000.

SANDHU, K. S.; SINGH, N. Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. *Food Chemistry*, v.101, n°4, p.1499–1507, 2007.

- SANDHYA RANI, M. R.; BHATTACHARAYA, K. R. Rheology of rice-flour pastes: effect of variety, concentration, and temperature and time of cooking. *Journal of Texture Studies*, v. 20, n°2, p. 127–137, 1989.
- SHAH, P. B.; BANDOPADHYAY, S.; BELLARE, J. R. Environmentally degradable starch filled low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 47, n° 2, p.165-173, 1995.
- SHARMA, N.; CHANG, L.P.; CHU, Y.L.; ISMAIL, H.; ISHIAKU, U.S.; MOHD ISHAK Z.A. A study on the effect of pro-oxidant on the thermo-oxidative degradation behaviour of sago starch filled polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 71, n. 3, p. 381-393, 2001.
- SHUJUN, W.; JIUGAO, Y.; JINGLIN, Y. Preparation and characterization of compatible and degradable thermoplastic starch/polyethylene film. *Journal of Polymers and the Environment*. v.14, n.1, p. 65-70, 2006.
- SILVA, G. O., TAKIZAWA, F. F., PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 26, n° 1, p. 188-197, 2006.
- SINGH, K.B. Chickpea (*Cicer arietinum* L.). *Field Crops Research*, v. 53, n°1-3, p.161-170, 1997.
- SINGH, N.; SANDHU, K.S.; KAUR, M. Characterization of starches separated from Indian chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars. *Journal of Food Engineering*, v. 63, n° 4, p.441-449, 2004.
- SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. *Pesq. Agropec. Bras.*, Brasília, v.35, n.6, p.1251-1259, 2000.
- SOUZA R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. *Polímeros*, São Carlos, v.10, n°1, 2000.
- SRICHUWONG, S.; SUNARTI, T. C.; MISHIMA, T.; ISONO, N.; HISAMATSU, M. Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, n° 4, p. 529–538, 2005a.
- SRICHUWONG, S.; SUNARTI, T. C.; MISHIMA, T.; ISONO, N.; HISAMATSU, M. Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 62, n° 1, p. 25–34, 2005b.
- ST-PIERRE, N.; FAVIS, B. D.; RAMSAY, B. A.; RAMSAYT, J. A.; VERHOOGT, H. Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymer*, v. 38, n° 3, p. 647-655, 1997
- TANG, H.; MITSUNAGA, T.; KAWAMURA, Y. Molecular arrangement in blocklets and starch granule architecture. *Carbohydrate Polymers*, v. 63, n° 4, p. 555–560, 2006.
- TAPIA-BÁCIDO, D.; SOBRAL, P.J.; MENEGALLI, F.C. Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). *Journal of Food Engineering*, v. 67, n°1-2, p.215–223, 2005.
- TEIXEIRA, M.A.V.; CIACCO, C.F.; TAVARES, D.Q.; BONEZZI, A.N. Ocorrência e Caracterização do Amido Resistente em Amidos de Milho e de Banana. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 18, n° 2, 1998.

TESTER, R.F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch structure and digestibility. Enzyme-Substrate relationship. *World's Poultry Science Journal*, v. 60, n°2, p. 186-195, 2004.

TEXTURE. Disponível em <http://zingerone.foodsci.cornell.edu/fs410/lectures/texture.html>. Acesso em 05/06/2007.

THARANATHAN, R.N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, v. 14, n°3, p.71–78, 2003.

THERMO ARL-CH PUBLICATION. *Basics of X-ray Diffraction*, USA, 1999. Disponível em http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_11602.pdf. Acesso em 10/06/2007.

THIRÉ, R. M.S.M.; SIMÃO, R.A.; ARAÚJO, P.J.G.; ACHETE, C.A.; ANDRADE, C.T. Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido por meio de polimerização por Plasma. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n° 1, p. 57-62, 2004.

TOMM, G. O.; GIORDANO, L. B.; SANTOS, H. P.; ROSINHA, R. C. Leguminosas de grãos como alternativas de inverno. EMBRAPA - Comunicado técnico on-line. n° 9, julho, 1999.

TRAQUISA. Acetyl Tributyl Citrate. Disponível em <http://www.traquisa.es/fichas/esp/3.1/02.htm>. Acesso em 10/06/2007.

VICENTINI, N. M. *Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à Base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita*. BOTUCATU, 2003. 216p. Tese (Doutorado em agronomia). Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP.

VILAR, W. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*: 3a. ed, Cap. 8, 2004. Disponível em: <http://www.poliuretanos.com.br/Cap8/812mecanicas.htm>. Acesso em 06/06/2007

VILPOUX, O.; CEREDA, M.P. *Caracterização das fecularias no Brasil*. Botucatu: Centro de Raízes Tropicais, UNESP, 1995. 58p.

WALKER, A. M., TAO, Y.; TORKELSON, J. M. Polyethylene/starch blends with enhanced oxygen barrier and mechanical properties: Effect of granule morphology damage by solid-state shear pulverization. *Polymer*. v. 48, n.4, p. 1066-1074, 2007.

WHISTLER, R.L.; DANIEL, J.R. Molecular Structure of Starch. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. ed. *Starch: Chemistry and Technology*. 2.ed. New York: Academic Press, 1984. 718p.

WIKIPÉDIA (Enciclopédia livre) Ftalato. Disponível em <http://es.wikipedia.org/wiki/Ftalato>. Acesso em 16/06/2007

YONEMOTO, P. G. *Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo*. São José do Rio Preto (SP), 2006. 101p. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

ŻUCHOWSKA, D.; HLA VATÁ, D.; STELLER, R., ADAMIAK, W.; MEISSNER, W. Physical structure of polyolefin-starch blends after ageing. *Polymer Degradation and Stability*, v. 64, n.2, p.339-346, 1999.