



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS



ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOFILMES DE FARINHA DE BIRI (*Canna indica* L.)

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia de
Alimentos da Universidade Estadual
de Campinas para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia de
Alimentos

Margarita María Andrade Mahecha

Engenheira Agroindustrial (U.T-Colômbia)

Prof^a. Dr^a. Florencia Cecilia Menegalli

Orientadora

Prof^a. Dr^a. Delia Rita Tapia Blácido

Co-orientadora

Campinas – SP, 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

An24e Andrade Mahecha, Margarita María
Elaboração e caracterização de biofilmes de farinha de biri (*Canna indica* L.) / Margarita María Andrade Mahecha. -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Florencia Cecilia Menegalli
Co-orientador: Delia Rita Tapia Blácido
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. *Canna indica* L. 2. Farinha. 3. Amido. 4. Biofilme. I. Menegalli, Florencia Cecilia. II. Tapia Blácido, Delia Rita. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Development and characterization of films based on *Canna indica* flour

Palavras-chave em inglês (Keywords): *Canna indica* L., Flour, Starch, Film

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Florencia Cecilia Menegalli

Paulo José do Amaral Sobral

Rosiane Lopes da Cunha

Data de defesa: 28/08/2009

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Profª. Drª. Florencia Cecilia Menegalli

Universidade Estadual de Campinas
FEA/DEA - UNICAMP
(Orientadora)

Prof. Dr. Paulo Jose do Amaral Sobral

Universidade de São Paulo
FZEA – USP
(Membro)

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso

Universidade Estadual de Campinas
FEA/DEPAN - UNICAMP
(Membro)

Profª. Drª. Rosiane Lopes da Cunha

Universidade Estadual de Campinas
FEA/DEA - UNICAMP
(Membro)

Profª. Drª. Cristiana Maria Pedroso Yoshida

Universidade Federal de São Paulo
DCET - UNIFESP
(Membro)

*“Não importa se a estação do ano muda...
Se o século vira, se o milênio é outro.
Se a idade aumenta...
Conserva a vontade de viver,
Não se chega a parte alguma sem ela.”*

Fernando Pessoa

DEDICATÓRIA

Ao Hugo por alimentar
com seu amor e apoio
cada momento desta
maravilhosa etapa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por esta oportunidade, por me indicar o caminho a seguir e me brindar fortaleza em cada etapa.

À Prof. Dra. Florencia Cecilia Menegalli pela orientação deste trabalho e pelo constante apoio, confiança e paciência durante minha vida em Campinas. Obrigada também por ter enriquecido minha formação profissional como pesquisadora.

À Prof. Dra. Delia Rita Tapia Blácido pela orientação deste trabalho, por ter propiciado com seu conhecimento e experiência um maior aprofundamento nas questões desta pesquisa. Obrigada também pelo incentivo à diferença e pela amizade.

Aos membros da banca examinadora, composta pelos professores Dr. Paulo José do Amaral Sobral, Dra. Rosiane Lopes da Cunha, Dr. Carlos Raimundo Grosso Ferreira e Dra. Cristiana Maria Pedroso Yoshida pela atenção com que corrigiram este trabalho, pelas valiosas sugestões.

À Unicamp e ao Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) por possibilitar minha formação nesta etapa de pós-graduanda.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de minha bolsa de mestrado (processo individual nº 190021/2008-0).

Aos meus amados pais, José e Elizabeth, pelo amor, sacrifícios e apoio incondicional. Seu exemplo de vida é minha constante motivação. Aos meus irmãos Diego, Jaime, Germán e Pauline, cada um de vocês representa um exemplo de perseverança.

Ao Hugo pelo amor e apoio em cada etapa do nosso caminho juntos. Obrigada pela força nos momentos de dificuldade.

À Profa. Dra. Magali Leonel do Centro de Raízes e Amidos Tropicais (CERAT-UNESP) e ao Eng. Katuyuki Kinoshita da Corn Products do Brasil pelo fornecimento dos rizomas de biri.

Ao pessoal do Laboratório de Engenharia de Processos (LEP) da FEA-UNICAMP, especialmente a Joyce e a dona Ana por todo o auxílio no laboratório. Um agradecimento especial aos colegas: Gustavo, Hector, Nenis, Juliana, Cristina, Vanessa, Ângelo, Aninha, Fabi, Caro, Rejane, Leila, Marcela, Renata, Lousie, Julio, Elen, Vânia e Gláucia por fazerem agradáveis os momentos de duro trabalho.

À minha amiga Vanessa Martins da Silva pelo ombro amigo e enorme disponibilidade. Obrigada pelas dicas e pela célebre frase: calma...amiga.

Ao pessoal do laboratório de tecnologia de alimentos da FZEA-USP, em especial ao Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral, à Profa. Dra. Isabel Cristina Freitas Moraes e à técnica Ana Mônica Quinta Barbosa Habitante pela disponibilidade para a realização de algumas análises das matérias-primas e os biofilmes.

Ao pessoal do laboratório EXTRAE, pelo auxílio no uso de alguns equipamentos indispensáveis para a realização deste trabalho. Agradeço em especial a Marcelo, Luis, Losiane, Helena, Mariana, Klicia, Simone, Thiago, Natália, Maitê, Cesar, Andrea, Prof. Dr. Fernando Cabral, Prof. Dr. Eduardo Batista e Prof. Dr. Antonio José Meirelles.

A Camila, técnica do laboratório de medidas físicas (LAMEFI-UNICAMP) por disponibilizar o uso de equipamentos e material do laboratório.

A Alessandra Silva Colheo, técnica do laboratório de cereais (DTA-UNICAMP) pela ajuda na etapa de moagem da farinha de biri.

A Fátima Costa, técnica do laboratório de engenharia de bioprocessos (LEB-UNICAMP) por disponibilizar o esteroscopio e o espectrofotômetro UV para as análises de imagem e determinação de amilose.

À Profa. Dra. Flavia Maria Neto e ao Chico, técnico do laboratório de Controle de Qualidade (DEPAN-UNICAMP) pelo apoio na realização das análises de cor.

À Profa. Dra. Solange C. Mazzoni-Viveiros, pesquisadora na Seção de Anatomia e Morfologia do Instituto de Botânica do Estado de São Paulo pelo tratamento químico

realizado as amostras de rizoma de biri que possibilitou a observação da estrutura interna do mesmo.

À Profa. Dra. Sandra Maria Carmello – Guerreiro do laboratório de Anatomia Vegetal (Instituto de Biologia -UNICAMP) por disponibilizar o microscópio e outros elementos necessários para observar a estrutura interna do rizoma de biri.

À minha querida amiga Sandra Obando do laboratório de Anatomia Vegetal (Instituto de Biologia -UNICAMP) pela disposição na observação das lâminas, seus conhecimentos e importantes dicas. Obrigada amiga pelo carinho e as palavras de ânimo.

Aos meus amigos Dona Cristina Nascimento e Diogo Maus, obrigada pela amizade e as dicas gramaticais.

Aos meus colegas do pós - DEA 2007, em especial a Ricardo, Lorena, Kátia, Luiz, Thiago, Bebel e Irede pela amizade, os momentos de alegria e agradável companhia.

Às pessoas cuja amizade tornou esta experiência em uma etapa de inesquecíveis lembranças e momentos de alegria, em especial à Olga Lucia, Zé Guilherme, Gabriela, Mateo, Nadia, Vivian, Maria Inês e Alexis.

E a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
ÍNDICE DE TABELAS	xix
RESUMO	xxi
ABSTRACT	xxiii
1. Introdução	1
Capítulo 1: Revisão Bibliográfica	3
1.1. O Biri	3
1.2. O amido de Biri	5
1.3. Biofilmes	10
1.3.1. Biofilmes de amido	12
1.3.2. Biofilmes de misturas	13
1.3.3. Biofilmes de misturas com adição de fibras naturais	17
1.4. Referências bibliográficas	19
Capítulo 2: Obtenção e caracterização da farinha e do amido de Biri (Canna Indica L.)	31
2.1 Introdução	32
2.2 Materiais e Métodos	32
2.2.1. Obtenção da matéria-prima para elaboração dos biofilmes	32
2.2.1.1. Farinha de Biri	33
2.2.1.2. Amido de Biri	35
2.2.2. Caracterização da matéria-prima	37
2.2.2.1. Morfologia externa e interna dos rizomas de biri	37
2.2.2.2. Composição centesimal	37
2.2.2.3. Microestrutura da farinha e do amido	40
2.2.2.4. Distribuição do tamanho dos grânulos	40
2.2.2.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	41
2.2.2.6. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	41
2.2.2.7 Poder de inchamento e solubilidade	42
2.3. Resultados e Discussões	42
2.3.1. Obtenção das matérias-primas	42
2.3.2. Caracterização das matérias-primas	43

2.3.2.1. Morfologia externa e interna dos rizomas	43
2.3.2.2. Composição centesimal	45
2.3.2.3. Microestrutura	49
2.3.2.4. Distribuição de tamanho do grânulo de amido	52
2.3.2.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	54
2.3.2.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	56
2.3.2.7 Poder de inchamento e solubilidade	59
2.4. Conclusões	65
2.5. Referências bibliográficas	66
Capítulo 3: Otimização do processo de elaboração de biofilmes de farinha de biri	73
3.1. Introdução	74
3.2. Materiais e Métodos	75
3.2.1. Elaboração dos biofilmes de farinha de biri	75
3.2.1.1. Determinação da espessura do biofilme em função da gramatura	76
3.2.1.2. Determinação da umidade final ótima do biofilme	77
3.2.2. Planejamento experimental	77
3.2.3. Caracterização dos biofilmes	80
3.2.3.1. Umidade	80
3.2.3.2. Propriedades mecânicas	80
3.2.3.3. Solubilidade em água	82
3.2.3.4. Propriedades ópticas	83
3.2.4. Otimização e validação das condições de processo	84
3.3. Resultados e Discussões	86
3.3.1. Ensaio Preliminares	86
3.3.1.1. Determinação da espessura do biofilme em função da gramatura	86
3.3.1.2. Determinação da umidade final ótima do biofilme	89
3.3.2. Resultados do planejamento experimental 24 (DCCR)	90
3.3.2.1. Umidade e tempo de secagem dos biofilmes	90
3.3.2.2. Propriedades mecânicas, ópticas e de solubilidade dos biofilmes	91
3.3.3. Análise de efeitos das condições de processo sobre as propriedades dos biofilmes	93
3.3.4. Otimização das condições de processo para a elaboração dos biofilmes	108
3.3.5. Validação experimental das condições de processo ótimas para a elaboração de biofilmes de farinha de biri	111

3.4. Conclusões	114
3.5. Referências bibliográficas	115
Capítulo 4: Estudo comparativo das propriedades de biofilmes de farinha e amido de biri	
(<i>Canna indica</i> L.)	121
4.1. Introdução	122
4.2. Materiais e Métodos	122
4.2.1. Elaboração dos biofilmes de amido de biri	122
4.2.2. Caracterização dos biofilmes de farinha e de amido de biri elaborados nas condições ótimas de processo	123
4.2.2.1. Umidade	123
4.2.2.2. Propriedades mecânicas	123
4.2.2.3. Solubilidade em água	123
4.2.2.4. Propriedades ópticas	123
4.2.2.5. Permeabilidade ao vapor de água	124
4.2.2.6. Microestrutura	125
4.2.2.7. Análise das propriedades térmicas por DSC	125
4.2.2.8. Análise estrutural por espectroscopia de absorção na região de infravermelho	126
4.3. Resultados e Discussões	127
4.3.1. Elaboração dos biofilmes de amido	127
4.3.2. Caracterização dos biofilmes de farinha e amido obtidos nas condições ótimas de processo	128
4.3.2.1. Umidade	130
4.3.2.2. Propriedades mecânicas	130
4.3.2.3. Solubilidade em água	132
4.3.2.4. Propriedades ópticas	133
4.3.2.5. Permeabilidade ao vapor de água	137
4.3.2.6. Microestrutura	139
4.3.2.7. Propriedades térmicas por DSC	141
4.3.2.8. Análise estrutural por espectroscopia de absorção na região de infravermelho	143
4.4. Conclusões	147
4.5. Referências bibliográficas	148
5. Conclusões Gerais	155
6. Considerações para futuros trabalhos	157

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1. Fluxograma de obtenção da farinha de biri (<i>Canna indica</i> L.)	34
Figura 2. 2. Fluxograma de obtenção do amido de biri (<i>Canna indica</i> L.)	36
Figura 2. 3. Esquema representativo da obtenção das diferentes frações de farinha de biri	43
Figura 2. 4. Morfologia externa e interna do rizoma de biri	44
Figura 2. 5. Morfologia dos grânulos de amido e das fibras do rizoma de biri	44
Figura 2. 6. Microestrutura do rizoma, das frações de farinha e do amido de biri	51
Figura 2. 7. Distribuição de tamanho dos grânulos de amido nas frações de farinha e no amido	53
Figura 2. 8. Espectros de FTIR das farinhas e do amido de biri	54
Figura 2. 9. Termogramas das suspensões de farinha e amido de biri	56
Figura 2. 10. Poder de inchamento das frações F2, F4 e F6 e do amido de biri a diferentes temperaturas	59
Figura 2. 11. Solubilidade das frações F2, F4 e F6 e do amido de biri a diferentes temperaturas	59
Figura 2. 12. Grânulos de amido aquecidos até temperatura de 65 °C	62
Figura 2. 13. Grânulos do amido aquecidos até temperatura de 75 °C	62
Figura 2. 14. Grânulos do amido aquecidos até temperatura de 85 °C	62
Figura 2. 15. Grânulos de amido aquecidos até temperatura de 65 °C	63
Figura 2. 16. Grânulos do amido aquecidos até temperatura de 75 °C	63
Figura 2. 17. Grânulos do amido aquecidos até temperatura de 85 °C	63
Figura 3. 1. Fluxograma para elaboração de biofilmes a partir de farinha de biri	76
Figura 3. 2. Sistema utilizado para os testes de perfuração	81
Figura 3. 3. Esquema do corpo de prova utilizado em teste de tração	82
Figura 3. 4. Espessura média dos biofilmes de farinha de biri em função da gramatura	86
Figura 3. 5. Cinéticas de secagem para a determinação do conteúdo de umidade final dos biofilmes de farinha de biri	89
Figura 3. 6. Superfície de resposta da força de ruptura em função da concentração de glicerol e da temperatura de processo e das condições de secagem	103
Figura 3. 7. Superfície de resposta da tensão de ruptura em função da concentração de glicerol e temperatura de processo (a) e da interação concentração de glicerol <i>versus</i> umidade relativa (b)	104

Figura 3. 8. Superfície de resposta da elongação de ruptura em função da concentração de glicerol e da temperatura de processo e em função das condições de secagem	106
Figura 3. 9. Superfície de resposta do Módulo secante em função da concentração de glicerol e da temperatura de processo e em função das condições de secagem	107
Figura 3. 10. Superfícies de resposta das propriedades ópticas dos biofilmes	108
Figura 3. 11. Otimização simultânea das condições para elaboração de biofilmes de farinha de biri em função dos fatores, variáveis resposta preditas e perfis de desejabilidade	109
Figura 3. 12. Função desejabilidade <i>versus</i> condições de processo na elaboração de biofilmes de farinha de biri	111
Figura 4. 1. Disposição das amostras de biofilmes nas células de permeação	126
Figura 4. 2. Espessura obtida para biofilmes de amido de biri em função da gramatura	129
Figura 4. 3. Aparência dos biofilmes de farinha e amido de biri	135
Figura 4. 4. Valores de brilho dos biofilmes de farinha e amido de biri preparados nas condições ótimas de processo	137
Figura 4. 5. Microestrutura da superfície dos biofilmes de farinha e amido de biri	140
Figura 4. 6. Microestrutura da seção transversal dos biofilmes de farinha e amido de biri	141
Figura 4. 7. Termogramas dos biofilme de farinha e amido de biri	142
Figura 4. 8. Espectro de FTIR do biofilme de farinha de biri	144
Figura 4. 9. Espectro de FTIR do biofilme de amido de biri	144

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Caracterização dos rizomas de biri	4
Tabela 1.2. Composição do amido de biri, mandioca, batata doce, amaranto e quinoa	7
Tabela 1.3. Propriedades térmicas de amido de biri e de outras fontes de amido	8
Tabela 1.4. Propriedades térmicas do amido retrogradado de biri, mandioca e batata-doce	8
Tabela 1.5. Poder de inchamento e solubilidade de amidos nativos a 95 °C	10
Tabela 2.1. Composição centesimal das frações de farinha obtidas com diferente granulometria	45
Tabela 2. 2. Composição centesimal das frações de farinha selecionadas e do amido de biri	47
Tabela 2. 3. Valores dos números de onda (cm^{-1}) obtidos por FTIR das farinhas e do amido	56
Tabela 2. 4. Comparação de médias dos valores de T_o , T_p , T_f e ΔH das farinhas e do amido de biri (30%)	57
Tabela 3. 1. Valores dos fatores estudados no DCCR para a elaboração dos biofilmes	78
Tabela 3. 2. Matriz do DCCR para o estudo de biofilmes de farinha de biri	79
Tabela 3. 3. Parâmetros usados na otimização matemática das condições de processo de elaboração de biofilmes de farinha de biri	85
Tabela 3. 4. Propriedades mecânicas e solubilidade dos biofilmes de farinha de biri obtidas em testes preliminares	87
Tabela 3. 5. Espessura, propriedades mecânicas e solubilidade dos biofilmes de farinha de biri obtidas na validação da gramatura escolhida ($0,20\text{g}/\text{cm}^2$)	88
Tabela 3. 6. Tempos de secagem e valores de umidade dos biofilmes de farinha de biri após secagem e acondicionamento	900
Tabela 3. 7. Resultados da caracterização dos biofilmes de farinha de biri de acordo com a matriz do DCCR	92
Tabela 3.8. Efeito dos fatores sobre as variáveis estudadas segundo o DCCR	94
Tabela 3.9. Coeficientes de regressão do modelo de segunda ordem para as variáveis resposta do DCCR	99
Tabela 3. 10. Relação SQE/SQT para as variáveis resposta estudadas	100
Tabela 3. 11. Resultados da validação experimental das condições ótimas para a elaboração de biofilmes de farinha de biri	101
Tabela 3. 12. Propriedades de biofilmes elaborados a partir de farinha ou compósitos adicionados de fibras	112

Tabela 4.1. Composição dos biofilmes de farinha e amido de biri, expressa em	130
Tabela 4.2. Propriedades dos biofilmes de farinha e amido de biri (<i>Canna indica</i> L) ao 4% (b.s), preparados segundo a formulação ótima	130
Tabela 4.3. Parâmetros de cor e opacidade dos biofilmes de farinha e amido de biri preparados nas condições de processo ótimas	135
Tabela 4.4. Valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA) para diferentes biofilmes	139
Tabela 4.5. Propriedades térmicas de biofilmes de farinha e de amido de biri	143

RESUMO

O interesse em filmes biodegradáveis é uma tendência mundial que tem aumentado de modo significativo nos últimos anos motivando assim, estudos relacionados com o desenvolvimento e caracterização de filmes a base de macromoléculas naturais. O objetivo deste trabalho foi elaborar biofilmes a partir de farinha de biri (*Canna indica* L.) e avaliar o efeito de quatro variáveis de processo: concentração de glicerol (15 – 35%), temperatura de processo (70 – 90 °C), temperatura de secagem (35 – 55 °C) e umidade relativa de secagem (30 – 70%) sobre as propriedades mecânicas (força, deformação, tensão, alongação e módulo secante), ópticas (cor, brilho e opacidade) e a solubilidade em água dos biofilmes.

Na primeira etapa do trabalho, foram obtidos farinha e amido a partir de rizomas de biri cultivados no estado de São Paulo (Brasil). Estes materiais foram caracterizados quanto à composição centesimal, propriedades físicas e térmicas, análise de microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV), distribuição de tamanho dos grânulos de amido e análise estrutural por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).

Numa segunda etapa, filmes a partir de farinha de biri foram elaborados segundo um Delineamento Composto Central Rotacional 2^4 (DCCR). Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente empregando a metodologia de superfície de resposta (RSM) que juntamente com a função de desejabilidade (D) permitiu a obtenção das condições de processo ótimas (concentração de glicerol de 17%, temperatura de processo de 90 °C, temperatura de secagem de 44,8 °C e umidade relativa de 36,4%). Nas condições ótimas os biofilmes apresentaram altos valores de resistência mecânica (7,0 MPa), baixa solubilidade (38,3%) e valores de alongação satisfatórios (14,6%).

Na última etapa do trabalho, foram elaborados biofilmes de farinha e de amido de biri para determinar o efeito das fibras, proteínas e lipídios sobre as propriedades dos filmes de farinha. Os biofilmes foram caracterizados com base em suas propriedades mecânicas, ópticas, microestrutura e análise estrutural por MEV e FTIR. Os biofilmes de farinha apresentaram maior flexibilidade em termos de alongação (14,6%), maior permeabilidade ao vapor de água ($5,3 \pm 0,2 \times 10^{-10}$ g.m/m².h.Pa) e menor resistência mecânica e rigidez (7,0 N e 231,7 MPa) quando comparados com os biofilmes de amido de biri (1,4%; 18,6 N; 1772 MPa e $3,2 \pm 0,01 \times 10^{-10}$ g.m/m².h.Pa, respectivamente). A partir das análises MEV, observou-se que os biofilmes de farinha apresentaram imperfeições na sua superfície e uma seção transversal menos densa e com pequenas fissuras quando comparados com os biofilmes de amido. Os espectros de FTIR evidenciaram a presença de grupos OH, CH₂ e amida III em ambos os biofilmes enquanto que o grupo amida I só foi evidenciado nos filmes de farinha. Em relação às propriedades ópticas, os filmes de farinha apresentaram cor amarelada enquanto que os filmes de amido apresentaram-se mais claros e menos opacos.

Palavras chaves: *Canna indica*, farinha, amido, biofilme.

ABSTRACT

The focus in biodegradable films is a global trend and has received a significant attention in recent years, thus motivating studies related to the development and characterization of films based on natural macromolecules. The objective of this study is to develop edible films from biri flour (*Canna indica* L.) and evaluate the effect of four process variables: glycerol concentration (15 - 35%), process temperature (70 - 90 °C), drying temperature (35 – 55 °C) and drying air relative humidity (30 – 70%), on both mechanical (puncture force, deformation, tensile strength, elongation at break and secant modulus), and optical (color, brightness and opacity) properties, as well as on water solubility of films.

In the first stage of this work, flour and starch were obtained from rhizomes of biri cultivated in the São Paulo State (Brazil). The evaluation of such materials dealt with proximate chemical composition, physical and thermal properties, microstructural analysis by Scanning Electron Microscopy (SEM), size distribution of starch granules and structural analysis by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy.

On the second stage, edible films from the biri flour were prepared according to a Central Composite Rotational Design 2^4 (CCRD). The results were statistically analyzed using the response surface methodology (RSM), which along with the desirability function (D) allowed to obtain the optimum process conditions (17% for glycerol concentration, 90 °C for process temperature, 44,8 °C for drying temperature and 36,4% for air drying relative humidity). In optimum conditions the films showed high values of tensile strength (7,0 MPa), low solubility (38,3%) and satisfactory values of elongation at break (14,6%).

On the last stage of this work, the films were prepared from flour and starch biri in order to determine the effect of fiber, protein and fat on the properties of the flour biofilms. The films were characterized based on their mechanical and optical properties, microstructure and structural analysis by means of SEM and FTIR. The results showed that flour films have greater flexibility in terms of elongation at break (14,6%), high water vapor permeability ($5,3 \pm 0,2 \times 10^{-10} \text{ g.m/m}^2.\text{h.Pa}$) and lower tensile strength and secant modulus (7,0 N and 231,7 MPa) when compared with the starch films (1,4%; 18,6 N; 1772 MPa and $3,2 \pm 0,01 \times 10^{-10} \text{ g.m/m}^2.\text{h.Pa}$ respectively). From SEM analysis it was observed that the flour films have flaws in its surface and a cross section less dense, with small cracks compared with the starch films. FTIR spectra showed presence of OH groups, CH₂ and amide III in both films, while the amide group I was only observed in flour film. Optical properties showed that the flour films were yellowish while the starch films were clearer and less opaque.

Keywords: *Canna indica*, flour, starch, film.

INTRODUÇÃO

Segundo Ginon (2000), 120.000 toneladas de plásticos biodegradáveis são produzidas no mundo a cada ano. Na Europa, por exemplo, o consumo desses materiais foi de 50.000 toneladas em 2005, destacando-se a demanda de países como Grã-Bretanha, Itália e Holanda. Analistas de mercado afirmam que a demanda de polímeros naturais irá crescer 7,1% anualmente, movimentando US\$ 4 bilhões em 2012, devido em parte à expansão das melhorias nas tecnologias de produção desses materiais e como consequência das políticas de proteção ao meio ambiente (VILPOUX e AVEROUS, 2002; ORTEGA, 2006; HAYASAKI, 2009).

Os biofilmes são produzidos a partir de biopolímeros, tais como polissacarídeos (celulose e derivados, carboidratos e derivados, gomas, etc.), proteínas (gelatina, zeína, glúten, etc.) e lipídeos, capazes de produzir matrizes contínuas. Dentre os polissacarídeos, o amido tem maior potencialidade pela vantagem de apresentar baixo custo, ser abundante e renovável. Além disso, está presente sob várias formas em função da origem da matéria-prima gerando diferentes alternativas a serem pesquisadas na área de biofilmes. Uma matéria-prima pouco pesquisada é o biri (*Canna indica* L.), uma planta tropical de origem andina usada para a extração de amido nessa região e na Ásia, principalmente na China, Japão, Tailândia e Vietnã onde é usada nas indústrias alimentícia, farmacêutica, têxtil e papelreira (LANDI et al., 2002; LI et al., 1997). No Brasil destacam-se as pesquisas desenvolvidas pelo CERAT/UNESP, na obtenção e caracterização do amido de biri encontrando na sua composição, uma fonte potencial e adequada para uso como matéria-prima amilácea.

No entanto, o processo de obtenção de amido a partir dos rizomas de biri é um processo demorado e com baixo rendimento. Assim, a obtenção de farinha,

como material integral do rizoma, composta de amido, proteína e lipídeos, além de fibras constitui-se em uma matéria-prima interessante para a obtenção de biofilmes. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um filme biodegradável a partir de uma mistura natural de farinha de biri, propondo também uma alternativa para o uso comercial do biri.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Produzir e caracterizar biofilmes a base de farinha de biri (*Canna indica* L.) pelo método “*casting*”.

Objetivos específicos

- Isolar e caracterizar a farinha e amido de biri (*Canna indica* L.).
- Determinar o efeito das variáveis de processo: concentração de plastificante, temperatura de processo e temperatura e umidade relativa de secagem nas propriedades mecânicas, ópticas e na solubilidade de biofilmes.
- Obter as condições ótimas de processo e caracterizar os biofilmes em relação a suas propriedades mecânicas, ópticas, de barreira (permeabilidade ao vapor de água), solubilidade em água, análise calorimétrica por calorimetria diferencial de varredura, análise de microestrutura por microscopia eletrônica de varredura e análise estrutural por espectroscopia de absorção no infravermelho.
- Determinar o efeito do teor de proteínas, lipídeos e fibras da farinha de biri sobre as propriedades dos biofilmes elaborados a partir dessa matéria-prima quando comparados com biofilmes de amido de biri.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

1.1. O Biri

O biri (*Canna indica* L.) é uma planta originária dos Andes na América do Sul, distribuída nas regiões neotropicais da América, entre o norte do México e o norte da Argentina. Maas-Van de Kamer e Maas (2008) estudando o gênero *Canna* encontraram que, ao longo do tempo, diferentes cientistas têm classificado taxonomicamente esta espécie com diferentes nomes. Assim, ao redor de 69 sinônimos são conhecidos para a mesma espécie. Seguindo as regras internacionais de nomenclatura botânica, a taxonomia oficial do gênero *Cannaceae* começou em 1753 com Linnaeus, cujo trabalho menciona a espécie *Canna indica* L. Em concordância, a presente pesquisa segue a nomenclatura original, embora muitas publicações referentes ao estudo da obtenção, caracterização e uso do seu amido tenham empregado o sinônimo *Canna edulis*.

Na América Latina, esta planta também é denominada de achira, sagú, arawac, imocoma, chisgua, maraca e capacho. Sendo uma planta perene que alcança 3 metros de altura, com folhas ovais oblongas, inflorescências vermelhas e rizomas esféricos, fibrosos e ricos em amido, orientados paralelamente à superfície do solo, faz parte das 25 fontes amiláceas de consumo nos países tropicais. O cultivo tem se estendido até a Ásia, especialmente na China, Vietnã, Taiwan e Tailândia onde o amido é usado na indústria alimentícia para a produção de “noodles” e como espessante para alimentos, molhos, temperos e principalmente sopas (CASTRO, 1995; THITIPRAPHUNKUL et al., 2003a; ALONSO e MORAES-DALLAQUA., 2004; CHANSRI et al., 2005; MORENO, 2006; PUNCHA-ARNON et al., 2007).

A *Canna indica* L. é uma espécie cultivada em altitudes de 500 até 2700 m, cresce bem em solos arenosos com bom conteúdo de matéria orgânica e com precipitações bem distribuídas durante o crescimento da planta. O ciclo da cultura está na faixa de 10 a 12 meses, com produtividade elevada que depois de 8 a 9 meses atinge 80 Ton/ha em terras ricas em nitrogênio e 40 Ton/ha em terras mais pobres. Trata-se de uma planta robusta resistente a ataques de pragas e a doenças (HERMANN et al., 1998; LANDI et al., 2002; CAICEDO et al., 2003).

Os rizomas de biri são uma matéria-prima interessante para a extração de amido, produção de hidrolisados e fermentados, nas indústrias farmacêutica, têxtil, de papel e para a elaboração de filmes biodegradáveis (LANDI et al., 2002; HERNÁNDEZ et al., 2008). A caracterização físico-química do rizoma de biri é apresentada na Tabela 1.1.

Tabela 1. 1. Caracterização dos rizomas de biri

Características	(% base úmida)
Umidade inicial	75,7 ± 1,0
Amido	18,5 ± 0,8
Cinzas	1,7 ± 0,1
Proteína	1,1 ± 0,1
Matéria graxa	0,3 ± 0,04
Fibras	1,0 ± 0,03
Açúcares totais	0,8 ± 0,1
Açúcares redutores	0,5 ± 0,1
pH	6,8 ± 0,03
Acidez total (ml NaOH 1N/100 g)	3,9 ± 0,2

Fonte: LEONEL e CEREDA (2002b)

1.2. O amido de biri

Tradicionalmente, a produção comercial de amido é realizada a partir de milho, trigo, arroz, batata e mandioca. No entanto, além dessas matérias-primas, é possível encontrar produções regionais de amidos alternativos, como o biri, o qual tem chamado a atenção de pesquisadores em diversos países como Tailândia, Vietnã, Índia, Japão, Venezuela, Colômbia, Brasil, Equador e Peru, interessados na identificação e no desenvolvimento de espécies que produzam amidos nativos com características especiais, que poderiam abrir novos mercados ou substituir amidos modificados quimicamente. Desta forma, as publicações científicas apresentam dados interessantes sobre a estrutura molecular (THITIPRAPHUNKUL et al., 2003b), caracterização físico-química (SANTACRUZ et al., 2002; PÉREZ e LARES, 2005), propriedades reológicas e funcionais (SANTACRUZ et al., 2003; MORTHY et al., 2008; PUNCHA-ARNON et al., 2008), digestibilidade enzimática (SRICHUWONG et al., 2005; HUNG e MORITA, 2005) e tecnologias desenvolvidas para aumentar o rendimento na extração e diminuir os custos de produção (LANDI et al., 2002; CAICEDO, 2003; MORENO, 2006).

No Brasil, o biri é encontrado apenas como planta ornamental, entretanto, podem-se mencionar pesquisas pioneiras desenvolvidas pelo CERAT/UNESP que avaliaram em planta piloto o processamento de extração dos rizomas de biri cultivados em Botucatu-SP para obtenção do amido, caracterização físico-química e avaliação da forma e tamanho dos grânulos. Os resultados obtidos tornaram possível concluir que os rizomas de biri apresentam composição potencialmente adequada para uso como matéria-prima amilácea devido ao conteúdo de amido e de suas características (LEONEL et al., 2002a; LEONEL et al., 2002b; PERONI et al., 2006; LEONEL, 2007).

O amido é o carboidrato mais abundante no rizoma do biri, entre 75 e 80% de acordo com a National Research Council (1989) citada por Flores et al. (2003)

e 74% em base seca obtido por Leonel et al. (2002b). Porém, mas o rendimento prático de extração de amido com base na matéria prima inicial varia entre 11 e 17% (LEONEL et al., 2002b; CAICEDO, 2003; MORENO, 2006).

O amido se apresenta em forma de grânulos com forma e tamanho dependente da sua fonte botânica. Os grânulos de amido de biri são de forma oval elipsóide e de diâmetro maior (entre 13 e 101 μm) que o apresentado pelos grânulos de mandioca (5-35 μm), batata-doce (10-25 μm) e milho (2-30 μm), facilitando o processo de extração do amido (HOOVER, 2001; SANTACRUZ et al., 2002). O tamanho e a forma dos grânulos estão entre os fatores de importância na determinação de usos potenciais de amidos. Estas características variam com a espécie e existe uma relação entre tais parâmetros e as propriedades térmicas do amido (aspecto importante no desenvolvimento de biofilmes) (PIYACHOMKWAN et al., 2002; PUNCHA-ARNON et al., 2008).

O amido é composto basicamente por dois tipos de macromoléculas: amilose e amilopectina. No caso do amido de biri, o conteúdo de amilose varia entre 23,8 e 38% e o conteúdo de amilopectina está entre 63 e 86,23% (SONI et al., 1990; SANTACRUZ et al., 2002; PEREZ e LARES, 2005; PERONI et al., 2006). Devido ao alto conteúdo de amilose e as longas cadeias ramificadas de amilopectina, cujo comprimento médio varia entre 25 e 28, o amido de biri produz uma pasta que desenvolve maior viscosidade e estabilidade quando comparado com o amido de mandioca, cujo conteúdo de amilose e comprimento de cadeia da amilopectina são menores (~19,8% e 21 respectivamente) (THITIPRAPHUNKUL et al., 2003; PERONI et al., 2006). Este fato também foi observado por Piyachomkwan et al. (2002) ao comparar as propriedades térmicas de suspensões preparadas com 6% (p/p) de amido de biri e de mandioca, gelatinizadas a 95 °C.

Na Tabela 1.2 é apresentada a composição dos amidos de biri (*Canna indica* L.), amaranto (*Amaranthus cruentus*) e quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*), que são consideradas fontes promissoras de amido devido às suas propriedades funcionais e ao potencial de aplicabilidade em diferentes indústrias. Também é apresentada a composição do amido de mandioca e batata-doce como fontes tradicionais de extração de amido.

Tabela 1. 2. Composição do amido de biri, amaranto, quinoa, mandioca e batata doce

Amido	Proteína (%)	Lipídeos (%)	Cinzas (%)	Amilose (%)
Amaranto ^a	0,9 ± 0,03	0,3 ± 0,13	1,7 ± 0,1	13,1 ± 0,05
Biri ^b	0,1 ± 0,02	0,2 ± 0,02	0,2 ± 0,03	31,7 ± 0,33
Quinoa ^c	0,9 ± 0,10	0,01 ± 0,01	0,2 ± 0,1	17
Mandioca ^b	0,2 ± 0,03	0,2 ± 0,03	0,2 ± 0,01	19,8 ± 0,36
Batata-doce ^b	0,1 ± 0,03	0,1 ± 0,01	0,2 ± 0,01	22,6 ± 0,25

Fonte: TAPIA, 2006^a; PERONI et al., 2006^b; ARAUJO, 2008^c.

As propriedades térmicas dos amidos, como a temperatura de gelatinização, dependem também do conteúdo de amilose, lipídios e do tamanho dos grânulos de amido. No caso do amido de biri, a temperatura de início da gelatinização (T_0) e a entalpia de gelatinização são superiores em relação aos amidos de mandioca, batata-doce e quinoa como podem ser observadas na Tabela 1.3. Estas propriedades refletem forças intermoleculares mais intensas no interior dos grânulos do amido de biri (LEONEL et al., 2002b; PERONI et al., 2006).

Tabela 1. 3. Valores de temperatura de início (T_o), temperatura de pico (T_p), temperatura final (T_f) e entalpia de gelatinização (ΔH) do amido de biri e de outras fontes de amido

Amido	T _o (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	Entalpia ΔH (J/g)
Amaranto ^a	68,4 ± 0,3	72,1 ± 0,3	-	11,9 ± 1,1
Batata doce ^b	62,9 ± 0,3	70,6 ± 0,2	77,9 ± 0,1	12,9 ± 0,3
Biri ^b	65,4 ± 0,1	70,1 ± 0,01	74,8 ± 0,1	14,2 ± 0,7
Mandioca ^b	61,6 ± 0,1	66,7 ± 0,1	72,9 ± 0,1	10,4 ± 0,6
Quinoa ^c	48,7 ± 1,6	55,8 ± 1,2	63,2 ± 2,0	9,9 ± 0,3

FONTE: TAPIA, 2006 ^a; PERONI *et al*, 2006 ^b; ARAUJO, 2008 ^c.

Os resultados obtidos por Leonel *et al.* (2002b), Thitipraphunkul *et al.* (2003a), Hung e Morita (2005) e Peroni *et al.* (2006), mostraram que o amido de biri apresenta um alto nível de retrogradação (expressado como %R = $(\Delta H_{ret}/\Delta H_{gel}) \times 100$) quando comparado com os amidos de batata-doce e de mandioca (Tabela 1.4). Este comportamento estaria relacionado com o teor de amilose e a estrutura molecular da cadeia de amilopectina.

Tabela 1. 4. Propriedades térmicas do amido retrogradado de biri, mandioca e batata-doce

*Amido	T _o (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	ΔH (J/g)	%R
Biri	42,8 ± 0,2	61,7 ± 0,03	74,5 ± 0,2	7,9 ± 0,3	55,6
Mandioca	42,7 ± 0,9	54,6 ± 1,4	62,0 ± 0,3	2,7 ± 0,3	26,0
Batata-doce	42,0 ± 0,2	55,4 ± 0,6	66,3 ± 0,3	6,4 ± 0,2	49,6

*Amido retrogradado após a estocagem a 4 °C durante 7 dias.

FONTE: PERONI *et al.*, 2006.

Em relação às propriedades funcionais do amido como o poder de inchamento (PI) e a solubilidade (S), o amido de biri apresenta menores valores de PI e S quando comparados com amidos de mandioca e batata. Assim, por exemplo, a 95 °C, o poder de inchamento dos grânulos de amido de biri é 19 (g/g) enquanto que para amido de mandioca e de batata é 51 e 1159 (g/g), respectivamente (Tabela 1.5). Em comparação com amidos de outras fontes botânicas como o milho, o amido de biri apresenta maior PI e S. Estas propriedades encontram-se associadas a fatores como a fonte botânica, a relação amilose-amilopectina, o peso molecular, grau e comprimento de ramificação e conformação da cadeia e, a presença de outros componentes como lipídios e grupos fosfato. Desta maneira, os valores de PI e S dos grânulos de amido de cereais (como milho) são menores quando comparados com amidos de tuberosas (como mandioca e batata) (LANDI et al., 2002). Amidos com alto conteúdo de amilose apresentam menores valores de PI (SANDHYA RANI e BHATTACHARYA, 1995; MOORE et al., 2005) entanto que amidos com alto conteúdo de amilopectina possuem maiores valores desta propriedade (LI e YEH, 2001). Esta característica baseia-se no fato de que as áreas cristalinas mantêm a estrutura do grânulo e controlam o comportamento do amido na água e a sua capacidade de absorção deste líquido. A presença de outros compostos acompanhantes do amido como grupos fosfato e lipídios também afetam as propriedades funcionais mencionadas. Desta maneira, um elevado conteúdo de grupos fosfato localizados na amilopectina estariam relacionados com altos valores de PI e S (GALLIARD e BOWLER, 1987), entanto que a presença de lipídios pode restringir o PI e a S do amido (SWINKELS, 1985 citado por LANDI et al., 2002). Em concordância, SONI et al., 1990, indicaram que o menor poder de inchamento do amido de milho poderia ser explicado em virtude do seu maior teor de lipídios (0,4%) quando comparado com o amido de biri (0,3%).

Tabela 1. 5. Poder de inchamento e solubilidade de amidos nativos a 95 °C

Fonte de amido	Poder de inchamento (g/g)	Solubilidade (%)
Biri	19,0	17,0
Milho	12,5	14,0
Mandioca	51,0	26,0
Batata	1159	82

FONTE: SONI et al. (1990); HOOVER (2001)

1.3. Biofilmes

Os biofilmes são estruturas preparadas a partir de biomacromoléculas utilizados em alimentos com a finalidade de proteção, inibindo ou minimizando a permeação de umidade, o transporte de gases (O₂, CO₂), aromas e a migração de lipídios, podendo também carregar aditivos alimentícios, antioxidantes e compostos antimicrobianos (KESTER e FENNEMA, 1986; KROCHTA e MULDER-JOHNSTON, 1997; TANADA-PALMU et al., 2002).

Entre as biomoléculas disponíveis para formação de biofilmes encontram-se polissacarídeos (amidos, derivados de celulose, carragena, alginatos, quitosana, pectinas e uma variedade de gomas), proteínas de origem animal (gelatina, colágeno, proteína miofibrilar de peixe, queratina, caseína e proteínas do soro), proteínas de origem vegetal (zeína, glúten de trigo, proteína de soja e proteína da semente de algodão), lipídeos (ceras, monoglicerídeos acetilados, triglicerídeos, ácidos graxos, e álcoois graxos) e resinas como os terpenos (KROCHTA, 2002). Com base nestas informações, diversos materiais biológicos têm sido estudados, afim de conhecer e melhorar as características finais do biofilme formado (resistência, flexibilidade, cor e opacidade, permeabilidade ao vapor de água e aos gases, solubilidade entre outras). Estas características estão intimamente ligadas às propriedades do biopolímero usado (conformação, peso molecular, distribuição

de cargas, polaridade) e às condições de fabricação do biofilme (concentração do polímero na solução filmogênica, pH, tratamento térmico da solução, temperatura e umidade relativa durante a secagem, tipo e concentração de aditivos empregados) (GONTARD et al., 1994).

As formulações de biofilmes são constituídas de macromoléculas, solventes (água, etanol, etanol/água ou ácidos orgânicos) e aditivos (plastificantes, agentes de ligação, entre outros). O princípio de obtenção baseia-se na dispersão de macromoléculas em um solvente ou mistura de solventes adequados, com a posterior adição de aditivos para reforçar as propriedades mecânicas ou protetoras, obtendo-se uma solução filmogênica que será submetida a operações de secagem para a formação de uma rede tridimensional ou biofilme (MONTERREY e SOBRAL, 1999; BERTAN, 2003). O método mais usado para a formação de biofilmes é o de secagem por moldagem “*casting*”, onde a solução filmogênica é depositada sobre um molde ou superfície não adesiva (acrílico, teflon, entre outros) e levada à secagem, geralmente em estufas ou secadores de bandejas.

A adição de um plastificante à solução filmogênica tem sido a opção mais utilizada para melhorar as propriedades físicas e mecânicas dos biofilmes. Os plastificantes são compostos facilmente acoplados entre as cadeias poliméricas devido à sua capacidade em reduzir a formação de pontes de hidrogênio entre estas, diminuindo as forças intermoleculares e em consequência, aumentando a flexibilidade do biofilme, porém, por outro lado, diminuem as propriedades de barreira ao aumentar a mobilidade molecular do polímero (GUILBERT e BIQUET, 1995; BODMEIER e PAERATAKUL, 1997). Os plastificantes mais utilizados nas formulações de biofilmes são os polióis (glicerol e derivados, polietilenglicol e sorbitol). A escolha do plastificante a ser adicionado depende da compatibilidade deste com o polímero e o solvente utilizados (GUILBERT, 1986). O glicerol, por exemplo, tem sido utilizado por diferentes pesquisadores a fim de avaliar as

propriedades mecânicas e óticas de biofilmes elaborados a partir de farinha de amaranto (TAPIA-BLÁCIDO et al., 2005), trigo (GODBILLOT et al., 2006) e derivados do grão de quinoa (ARAUJO, 2008), entre os trabalhos mais recentes.

1.3.1 Biofilmes de amido

Dada a diversidade de fontes a partir das quais o amido pode ser extraído, existem numerosos estudos sobre a elaboração e caracterização de biofilmes a partir deste composto. Estudos sobre o efeito da relação amilose/amilopectina (LOURDIN et al., 1995), o emprego de plastificantes (WOLFF et al., 1951; RANKIN et al., 1958; FORSELL et al., 2002; GARCIA et al., 2000; MALI et al., 2005), as condições de secagem (RINDLAV et al., 1997; STANDING et al., 2001; MEHYAR e HAN 2004) e a espessura (MALI et al., 2005) sobre as propriedades mecânicas e de barreira dos biofilmes de amido, constituíram inicialmente o foco de interessantes pesquisas a partir de fontes de amido como milho, mandioca e inhame entre outros.

Alves et al. (2007) elaboraram biofilmes de mandioca enriquecidos com diferentes conteúdos de amilose (6,3 - 25 g/100 g de amido) e de glicerol (20 – 45g /100g de amido), encontrando que as soluções filmogênicas enriquecidas com amilose originaram filmes mais resistentes e permeáveis, enquanto o incremento da concentração de glicerol produziu um aumento na permeabilidade ao vapor de água e nas propriedades de alongação e deformação como era de se esperar. Os autores indicaram que, dependendo da formulação, os filmes elaborados a partir de amido de mandioca poderiam ter valores de tensão e alongação similares aos filmes de polietileno de baixa densidade, e que a seleção da formulação ótima irá depender do uso específico do filme, da técnica de aplicação e de outras considerações.

Dias (2008) desenvolveu um estudo sobre filmes de amido de arroz, concluindo que estes apresentaram propriedades mecânicas parecidas com os filmes de amido de mandioca e de milho. Quanto à propriedade de barreira ao vapor de água, os autores indicaram que os filmes de amido de arroz foram menos permeáveis ao vapor de água que filmes biodegradáveis de outras fontes renováveis citados na literatura.

Yu et al. (2008) estudaram o efeito do glicerol em filmes de amido de milho adicionados de montmorilonita, descrevendo o mecanismo das diferentes interações em função da concentração de saturação do glicerol na estrutura polimérica.

Embora a utilização de diferentes amidos na produção de biofilmes tenha sido bastante estudada, estes materiais possuem moderada permeabilidade ao oxigênio, baixa barreira à umidade e baixa resistência mecânica (KROCHTA e MULDER-JHONSTON, 1996; VEIGA-SANTOS et al., 2005). Uma alternativa para melhorar tais propriedades consiste na preparação de filmes compostos, obtidos a partir da combinação de polissacarídeos, proteínas e lipídios ou a adição de fibras (GUILBERT et al., 1997; WOLLERDORFER e BADER, 1998; ARVANITOYANNIS e BILIADERIS, 1999). Esta alternativa tem incentivado pesquisas para melhorar as propriedades dos biofilmes de amido dependendo das características desejadas e em virtude do uso a que se destinam.

1.3.2. Biofilmes de misturas

O interesse em melhorar as propriedades dos biofilmes elaborados a partir de amido deu origem ao estudo das misturas de polissacarídeos, proteínas e / ou lipídios. Esta abordagem permite a combinação de biopolímeros para formar

filmes a partir de proteínas e carboidratos, proteínas e lipídios, carboidratos e lipídios, entre outros, todos estes também denominados de “filmes compostos”.

Muitos pesquisadores têm explorado extensivamente o desenvolvimento de filmes a partir de misturas. Como exemplos destes estudos podem se citar: filmes emulsionados com metil celulose e ácidos graxos para melhorar a barreira ao vapor de água de filmes de celulose (KAMPER e FENNEMA, 1984); lipídios e hidroxipropil metilcelulose (HAGENMAIER e SHAW, 1990); metilcelulose e lipídios (GREENER e FENNEMA, 1989); caseína e lipídios (AVENA-BUSTILLOS, 1993); metilcelulose e ácidos graxos (SAPRU e LABUZA, 1994); isolado de soro de leite e lipídios (McHUGH e KROCHTA, 1994); zeína, metilcelulose e ácidos graxos (PARK et al., 1996); zeína e amido (PARRIS et al., 1997); gelatina e amido solúvel (ARVANITTOYANNIS et al., 1997); amido e caseinato de sódio (ARVANITTOYANNIS e BILIADERIS, 1998); amido modificado de batata e gelatina (ARVANITTOYANNIS et al., 1998); proteína de milho e amido de milho (RYU et al., 2002); amido, caseína, gelatina e albumina (JAGANNATH et al., 2003); gelatina e ácidos graxos (BERTAN et al., 2005); isolado protéico de soja e gelatina (CAO et al., 2007); proteína isolada de soja e ácido poliláctico (RHIM et al., 2007), entre outros. Estes trabalhos têm em comum o uso de biopolímeros de diferentes fontes para constituir a matriz do biofilme. Já o emprego de misturas naturais (carboidratos, proteínas, lipídeos e fibras) de uma mesma fonte é uma tendência recente e compreende o grupo das farinhas de diversas fontes como frutas, grãos de cereais e pseudocereais. Assim, as propriedades dos filmes de farinha dependem do tipo de interações formadas por seus polímeros (amido e proteína) e pelo lipídio, da distribuição dessas interações dentro da matriz do filme, do balanço das interações hidrofílicas e hidrofóbicas, assim como da concentração de cada componente dentro do filme (TAPIA-BLÁCIDO, 2006).

Tapia-Blácido et al. (2005) estudaram a capacidade da farinha de amaranto (*A. caudatus*), como material integral composto de amido, proteína e lipídios, na

formação de filmes biodegradáveis, obtendo filmes com coloração amarelada, opacidade moderada, alta flexibilidade, baixa resistência mecânica, solubilidade intermediária e excelente propriedade de barreira ao vapor de água.

Posteriormente Tapia-Blácido (2006) analisou o efeito da temperatura do processo, do ajuste de pH e da adição de plastificante (glicerol ou sorbitol) na gelatinização da solução de amido e de farinha, e nas propriedades reológicas dessas soluções. Os filmes foram caracterizados quanto às suas propriedades mecânicas e de solubilidade e as condições ótimas para a elaboração de filmes de farinha de amaranto também foram determinadas. Os filmes de glicerol elaborados segundo as condições otimizadas foram menos resistentes, menos solúveis, mais higroscópicos e mais permeáveis ao vapor de água e ao oxigênio do que os filmes com sorbitol. Ambos os filmes apresentaram coloração amarelada e relativa opacidade. Também foi estudada a contribuição do amido, proteína e lipídios, e suas interações nas propriedades dos filmes de farinha, de amido, de proteína, de amido-proteína, e de proteína-lipídio de amaranto, para o qual, estes foram caracterizados segundo as suas propriedades mecânicas, de barreira, solubilidade, umidade, ópticas e térmicas. Demonstrou-se que as proteínas e lipídios nativos foram estabilizados na matriz de amido, conferindo aos biofilmes elaborados com a farinha, propriedades de barreira muito superiores as de outros biofilmes.

Suppakul et al. (2006) encontraram que propriedades como aparência, tensão, alongação e módulo de elasticidade foram fortemente dependentes da umidade relativa durante o acondicionamento de filmes elaborados a partir de farinha de mandioca adicionado de sorbitol.

Sothornvit e Pitak (2007) elaboraram biofilmes de farinha de banana adicionados de pectina e plastificados com glicerol e, concluíram que com o acréscimo na quantidade de pectina (0-1%) e de amido de banana (4-8%),

propriedades como a tensão e o módulo de elasticidade foram incrementadas enquanto que diminuiu a flexibilidade dos biofilmes. Neste estudo o incremento na concentração de glicerol de 30 a 50% levou a um aumento na flexibilidade do filme, evidenciando o efeito típico do composto plastificante adicionado.

Chillo et al. (2008) observaram que a adição de quitina (0,1-1%) exerceu um efeito positivo sobre as propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água de biofilmes elaborados a partir de amido de mandioca, enquanto que a adição de glicerol (0,5-1,25%) exerceu efeito contrário nas mesmas propriedades.

Outra pesquisa interessante sobre biofilmes elaborados a partir de misturas naturais foi desenvolvida por Araujo (2008), a partir de derivados do grão de quinoa da variedade “Real” (farinha extraída por via úmida e farinha integral). Este estudo abrangeu a capacidade dos derivados obtidos de formar filmes com características específicas em função da composição centesimal da matéria-prima inicial. Em geral, os filmes obtidos a partir de farinha por extração úmida e farinha integral, apresentaram uma coloração amarelada e permeabilidade ao vapor de água moderada como consequência da falta de homogeneidade na distribuição de partículas ou fibras presentes na matriz polimérica. Quanto às propriedades mecânicas, os filmes de farinha por extração úmida apresentaram-se mais resistentes enquanto os de farinha integral foram mais flexíveis. De maneira geral, os filmes obtidos a partir das duas farinhas mostraram-se pouco solúveis na espessura de 80 μm e foram considerados materiais biodegradáveis, mas não comestíveis por serem elaborados em meio fortemente básico. Neste estudo também foram determinadas as condições ótimas para a fabricação dos filmes a partir de derivados do grão de quinoa.

1.3.3. Biofilmes de misturas com adição de fibras naturais

Uma abordagem que começa a despertar o interesse no estudo de filmes elaborados a partir de misturas está relacionada com a incorporação de fibras naturais na matriz polimérica ou a avaliação da influência destas nas propriedades mecânicas, ópticas, de barreira e na solubilidade dos biofilmes.

Celulose e amido são as duas matérias-primas que têm despertado interesse no desenvolvimento de biofilmes com propriedades específicas. A celulose é o principal componente estrutural das plantas e apresenta alta afinidade com a maioria dos polímeros naturais (YU et al., 2006). Desta maneira, diferentes focos têm sido abordados sobre a utilização de fibras naturais no desenvolvimento de biofilmes.

Wollerdorfer e Bader (1998) elaboraram biocompósitos de poliéster biodegradável e amido termoplástico de trigo, empregando fibras de juta, rami e palma africana. Dufresne et al. (1997) avaliaram o comportamento mecânico de filmes elaborados a partir de pectina reforçados com microfibras de celulose extraídas a partir de beterraba açucareira pela técnica “casting”. Curvelo (2001) empregaram fibras celulósicas de *Eucapliptus urograndis* para melhorar as propriedades mecânicas de biocompósitos de amido termoplástico de milho adicionado de glicerol. Avérous et al. (2001, 2004 e 2006) obtiveram biocompósitos de amido termoplástico de trigo adicionados de fibras celulósicas e glicerol, avaliando diferentes tamanho da fração celulósica. Imam et al. (2005) elaboraram blendas de álcool polivinílico (PVA) e fibras lignocelulósicas de resíduos de laranja pela técnica “casting”. Lu et al. (2006) estudaram o efeito de diferentes proporções de nanocristais de celulose na elaboração de filmes de amido de trigo pela técnica “casting”. Filmes de glúten de trigo reforçados com farelo de trigo e farelo de espelta (*Triticum spelta*) e adicionados de glicerol foram obtidos por Mastromateo et al. (2008), posteriormente (2009) esses autores estudaram a formação de filmes de isolado protéico de soro adicionados de farelo

de espelta e glicerol. Dias (2008) obteve filmes de amido e de farinha de arroz com adição de fibras de celulose e Müller et al. (2009) avaliaram o efeito da adição de fibras de celulose nas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água de filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol e adicionados de goma guar para evitar a sedimentação das fibras.

Nos estudos mencionados anteriormente, a incorporação de fibras de celulose sob condições específicas para cada caso, reforçou mecanicamente os filmes preparados, resultando numa maior resistência, menor capacidade de deformação e menor permeabilidade ao vapor de água quando comparados com os filmes sem adição de fibras. Assim, o emprego de fibras na tecnologia de biofilmes é uma alternativa viável para melhorar as propriedades de diferentes materiais, dadas suas características de biodegradabilidade e disponibilidade a partir de fontes renováveis.

1.4. Referências bibliográficas

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

ALONSO, A. A.; MORAES-DALLAQUA, M. A. Morfoanatomia do sistema caulinar de *Canna indica* L. Kerr-Gawler (Cannaceae). **Revista Brasil Botânica**, v.27, p.229-239, 2004.

ARAUJO, Patrícia Cecília. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*) da variedade “Real”**. 2008.303 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

ARVANITTOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAMA, B. A.; AIBAB, B. S.; YAMAMOTO, N. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3. **Food Chemistry**, v.60, n.4, p. 593-604, 1997.

ARVANITTOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. **Food Chemistry**, v.62, n.3, p. 333-342, 1998.

ARVANITTOYANNIS, I.; NAKAYAMA, A.; AIBAB, S-I. Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. **Carbohydrate Polymers**, v.36, p. 105-119, 1998.

ARVANITTOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch. **Carbohydrate Polymers**, v.38, p. 47–58, 1999.

AVENA-BUSTILLOS, R. J.; KROCHTA, J. M. Water vapor permeability of caseinate-based edible films as affected by pH, calcium crossing and lipid content. **Journal of Food Science**, v.58, p.904-907, 1993.

AVÉROUS, L., FRINGANT, C., MORO, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. **Polymer**, v.42, p.6565-6572, 2001.

AVÉROUS, L., BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.111-122, 2004.

AVÉROUS, L., DIGABEL, F. L. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. **Carbohydrate Polymers**, v.66, p.480-493, 2006.

BERTAN, L. C. **Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e beu branco**. 2003. 157 p. Dissertação (Mestre em Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

BERTAN, L. C.; TANADA-PALMU, P. S.; SIANI, A.C.; GROSSO, C. R. F. Effect of fatty acids and “Brazilian elemi” on composite film based on gelatine. **Food Hydrocolloids**, v.19, p.73-82, 2005.

BODMEIER, R.; PAERATAKUL, O. Plasticizer uptake by aqueous colloidal polymer dispersions used for the coating of solid dosage forms. **International Journal of Pharmaceutics**, v.152, n.1, p.17-26, 1997.

CAICEDO, G.; RENGIFO, G.; WUICHES, L. R. El cultivo de la achira: Una alternativa de producción, diversificación y mejoramiento de ingresos para el pequeño productor. **CORPOICA- PRONATA (Colômbia)**, 2003.

CAO, N.; FU, Y.; HE, J. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.1153–1162, 2007.

CARNEIRO, C. E. A.; ROLIM, H. V. M. FERNANDES, K. F. Procedimento eficiente na inibição do escurecimento de guariroba (*Syagrus oleracea*, Becc) durante processamento e armazenamento. **Maringá**, v.25, n.2, p.253-258, 2003.

CASTRO, C. F. Inter-relações das famílias das Zingiberales. **Revista Brasileira de Horticultura Ornamental**. v.1, p.2-11, 1995.

CHANSRI, R; PUTTANLEK, C.; RUNGSADTHONG, V.; UTTAPAP, D. Characteristics of clear noodles prepared from edible Canna Starches. **Journal of food Science**, v.70, n.5, p.337-342, 2005.

CHILLO, S.; FLORES, S.; MASTROMATEO, M.; CONTE, A.; GERSCHENSON, L.; DEL NOBILE, M. A. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. **Journal of Food Engineering**, v.88, p.159-168, 2008.

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

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

DUFRESNE, A.; CAVAILLE, J.; VIGNON, M. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. **Journal of Applied Polymer Science**, v.64, n.6, p.1185-1194, 1997.

FLORES, H.C.; WALKER, T.S.; GUIMARÃES, R.L.; BAIS, H.P.; VIVANCO, J.M. Andean root and tuber crops: Underground rainbows. **HortScience**, v.38, n.2, p.161-167, 2003.

FORSELL, P.; LAHTINEN, R.; LAHELIN, M.; MYLLÄRINEN, P. Oxygen permeability of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymer**, v. 47, p.125-129, 2002.

GALLIARD, D. T.; BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: Galliard, D. T. **Starch Properties and Potential**. Chichester: Willey, p.55-78, 1987.

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

GREENER, I. K.; FENNEMA, O. Evaluation of edible, bilayer films for use as moisture barriers for food. **Journal of Food Science**, v.54, n.6, p.1400-1406, 1989.

GINON, G. Les paillages biodégradables. **L'Information Agricole du Rhône**, n.1530, 2000 *apud* LANDI, 2002.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids-water-vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v.29, n.1, p.39-50, 1994.

GODBILLOT, L.; DOLE, L.; JOLY, C.; ROGÉ, B.; MATHLOUTHI, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v.96, p.380-386, 2006.

GUILBERT, S. Technology and application of edible protective film. In: **Food Packaging and Preservation**, New York, Edr. M. Mathlouthi, Elsevier Applied Science Publishers, Ch 19, p.371-394, 1986.

GUILBERT, S.; BIQUET, B. Películas y envolturas comestibles. In: BUREAU, G.; MULTON, J. L. **Embalaje de los alimentos de gran consumo**. Zaragoza (España): Editorial Acribia S. A, 1995. p.331-371.

GUILBERT, S.; CUQ, B.; GONTARD, N. Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials. **Food Additives and Contaminants**, v.14, n.6-7, p.741-751, 1997.

HAGENMAIER, R. D.; SHAW, P. E. Moisture permeability of edible films made with fatty acids and (hydroxyl)methylcellulose. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.38, p.1799-1823, 1990.

HAYASAKI, M. Estabilização do preço de bioplásticos é esperada em 2015. In: **Blog da Pack**. Disponível em: <<http://www.pack.com.br/blog/index.php/2009/01/27/estabilizacao-do-preco-de-bioplasticos-e-esperada-em-2015/>>. Acesso em: 09 jun. 2009.

HERMANN, M.; QUYNH, N. K.; PETERS, D. Reappraisal of edible Canna as a high-value starch crop in Vietnam. Lima: Centro Internacional de la Papa, p.415-424, 1997-1998.

HERNÁNDEZ, O.; EMALDI, U.; TOVAR, J. In vitro digestibility of edible films from various starch sources. **Carbohydrate Polymers**, v.71, p.648-655, 2008.

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

HUNG, P. V.; MORITA, N. Physicochemical properties and enzymatic digestibility of starch from edible canna (*Canna edulis*) grown in Vietnam. **Carbohydrate Polymers**, v.61, p.314-321, 2005.

IMAM, S. H., CINELLI, P., GORDON, H., CHIPELLINI, E. Characterization of biodegradable composite films prepared from blends of poly(vinyl alcohol), cornstarch, and lignocellulosic fiber. **Journal of Polymers and the Environment**, v.13, n.1, p.47-54, 2005.

JAGANNATH, J. H.; NANJAPPA, C.; DAS GUPTA, D. K.; BAWA, A. S. Mechanical and Barrier Properties of Edible Starch–Protein-Based Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v.88, p.64–71, 2003.

KAMPER, S. L.; FENNEMA, O. Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film. **Journal of Food Science**, v.49, p.1482-1485, 1984.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R.; Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, v.48, n.12, p.47-59, 1986.

KROCHTA, J. M.; MULDER-JHONSTON, L. C. Biodegradable polymers from agriculture products, in: **Agricultural Materials as Renewable Resources** (Eds. G. Fuller, T. A. Mc Keon, D. D. Bills) American Chemical Society, Washington, 1996.

KROCHTA, J. M.; MULDER-JHONSTON, L. C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v.51, n.2, p.61-74, 1997.

KROCHTA, J. M. Protein-based films and coatings. In: CRC, Washington, DC. 2002.

LANDI, C. M. F.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P. VILPOUX, O. F. Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino

Americanas. v.1, p.88-133, v.2, p.505-507, v.3, p.191-199 e 499-529, 2002. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/livroscargil/>>. Acesso em: 09 jun.2009.

LEACH, H. W.; McCOWEN, D. L.; SCHOCH, T. J. Swelling and solubility patterns of various starches. Structure of starch granules. **Cereal Chemistry**, v.38, p.34-46, 1959 *apud* HOOVER, 2001.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. **Ciência e Tecnologia Alimentaria**, v.22, p.65-69, 2002a.

LEONEL, M.; SARMENTO, S.; CEREDA, M. P.; GUERREIRO, L. Extração e Caracterização do amido de Biri (*Canna edulis*). **Brazilian Journal of food technology**, v.5, p.27-32, 2002b.

LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciência e Tecnologia Alimentaria**, v.27, n.3, p.579-588, 2007.

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

LI, Z.; ZHU, Q.; CHEN, W.; HUANG, D.; ZHU, D.; CHEN, J. Studies on starch material and functionality of edible casting films. **BZhongguo Liangyou Xuebao**, v.12, n.3, p.28-31, 1997.

LOURDIN, D.; DELLA VALLE, G.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. **Carbohydrate polymers**, v.27, p.261-270, 1995.

LU, Y., WENG, L., CAO, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v.63, p.198-204, 2006.

MAAS-VAN DE KAMER, H. MAAS, P. J. M. The Cannaceae of the world. **Blumea**, v.53, n.2, p.247-318, 2008.

- MALI, S.; GROSSMANN, M.V.; GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.N; ZARITZKY, N.E. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, v.19, p.157-164, 2005.
- MASTROMATEO, M., CHILLO, S., BUONOCORE, C. G., MASSARO, A., CONTE, A., BEVILACQUA, A., DEL NOBILE, M. A. Effects of spelt and wheat bran on the performances of wheat gluten films. **Journal of Food Engineering**, v.88, p.202-212, 2008.
- MASTROMATEO, M., CHILLO, S., BUONOCORE, C. G., MASSARO, A., CONTE, A., BEVILACQUA, A., DEL NOBILE, M. A. Influence of spelt bran on the physical properties of WPI composite films. **Journal of Food Engineering**, v.92, p.467-473, 2009.
- McHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Permeability properties of edible films. In: KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A. NISPEROS-CARRIEDO, M. O. (Eds.), **Edible coatings and films to improve food quality**. USA: Technomic, 1994. p.39-189.
- MEHYAR, G. F.; HAN, J. H. Physical and mechanical properties of high-amylose rice and pea starch films as affected by relative humidity and plasticizer. **Journal of food science**, v.69, n.9, p.449-454, 2004.
- MONTERREY-QUINTERO, E. S; SOBRAL, P. J. A. Caracterização de propriedades mecânicas e óticas de filmes a base de proteínas miofibrilares de tilapia-do-nilo usando uma metodologia de superficie resposta. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.19, p.294-301, 1999.
- MORENO, G. Proyecto de producción del cultivo de Sagú (*Canna edulis*., Familia Cannáceas) en el Municipio Jaúregui, Estado Táchira. **Proyecto para FUNDACITE-TÁCHIRA (Venezuela)**. p.2-17, 2006.
- MOORE, G. R. P.; DO CANTO, L. R.; AMANTE, E. R. Cassava and corn starch in maltodextrin production. **Química Nova**, v.28, n.4, p.596-600, 2005.
- MOORTHY, S. N.; LARSSON, H.; ELIASSON, A. Rheological characteristics of different tropical root starches. **Starch/Stärke**, v.60, p.233-247, 2008.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.1328-1333, 2009.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. Lost crops of the Incas. Natl. Academy Press, Washington, D.C; 1989.

ORTEGA, J. Bioplásticos e Masterbatches: Biosustentabilidade, 2006. Disponível em:<www.abva.com.br>. Acesso em: 09 jun.2009.

PARK, J. W.; TESTIN, R. F.; VERGANO, P. J.; PARK, H. J.; WELLER, C. L. Fatty acid distribution and its effect on oxygen permeability in laminated edible films. **Journal of Food Science**, v.61, n.2, p.401-406, 1996.

PARRIS, N.; DICKEY, L. C.; KURANTZ, M. J.; MOTEN, R.O.; CRAIG, J. C. Water Vapor Permeability and Solubility of Zein/Starch Hydrophilic Films Prepared from Dry Milled Corn Extract. **Journal of Food Engineering**, v.32, n.2, p.199-207, 1997.

PÉREZ, E.; LARES, M. Chemical composition mineral profile, and functional properties of Canna (*Canna edulis*) and Arrowroot (*maranta spp*) starches. **Plant Foods for Human Nutrition**, v.60, p.113-116, 2005.

PERONI, F. G. H.; ROCHA, T. S.; FRANCO, C. M. L. Some structural and physicochemical characteristics of tuber and roots starches. **Food Science Technology International**, v.12, n.6, p.505-513, 2006.

PIYACHOMKWAN, K.; CHOTINEERANAT, S.; KIJKHUNASATIAN, C.; TONWITOWAT, R.; PRAMMANEE, S.; OATES, C. G.; SRIROTH, K. Edible canna (*Canna edulis*) as a complementary starch source to cassava for the starch industry. **Industrial Crops and Products**, v.16, p.11-21, 2002.

PUNCHA-ARNON, S., PUTTANLEK, C., RUNGSARDTHONG, V., PATHIPANAWAT, W., UTTAPAP, D. Changes in physicochemical properties and morphology of canna starches during rhizomal development. **Carbohydrate Polymers**, v.70, p.206-217, 2007.

PUNCHA-ARNON, S., PATHIPANAWAT, W., PUTTANLEK, C., RUNGSARDTHONG, V., UTTAPAP, D. Effects of relative granule size and gelatinization temperature on paste and gel properties of starch blends. **Food Research International**, v.41, p.552-561, 2008.

RANKIN, J.I.; WOLFF, I.A.; DAVIS, I.A.; RIST, C.E. Permeability of amylose film to moisture vapor, selected organic vapors, and the common gases. **Industrial Engineering Chemistry**, v.3, p.120-123, 1958.

RHIM, J. W.; LEE, J. H.; NG, P. K. W. Mechanical and barrier properties of biodegradable -based films coated with polylactic acid. **LWT - Food Science and Technology**, v.40, p.232-238, 2007.

RICKARD, J. E.; ASAOKA, M.; BLANSHARD, J. M. V. The physico-chemical properties of cassava starch. **Tropical Science**, v.31, p.189-207, 1991 *apud* HOOVER, 2001.

RINDLAV, A.; HULLEMAN, S. H. D.; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. **Carbohydrate Polymer**, v. 34, p.25-30, 1997.

RYU, S. Y.; RHIM, J. W.; ROH, H. J.; KIM, S. S. Preparation and physical properties of zein-coated high-amylose corn starch film. **LWT – Food Science and Technology**, v.35, p.680–686, 2002.

SANDHYA RANI, M. R. S.; BHATTACHARYA, K.R. Microscopy of rice starch granules during cooking. **Starch/Stärke**, v.47, n.9, p.334-337, 1995.

SANTACRUZ, S.; KOCH, K.; SVENSSON, E.; RUALES, J.; ELIASSON, A. Three underutilised sources of starch from the Andean region in Ecuador. Part I. Physico-chemical characterisation. **Carbohydrate Polymers**. v.49, p.63-70, 2002.

SANTACRUZ, S.; RUALES, J.; ELIASSON, A. C. Three under-utilised sources of starch from the Andean region in Ecuador. Part II. Rheological characterisation. **Carbohydrate Polymers**. v.51, p.85-92, 2003.

SAPRU, V.; LABUZA, T.P. Dispersed phase concentration effect on water vapor permeability in composite methyl cellulose - stearic acid edible films. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.18. n.5, p.359-368, 1994.

SONI, P. L.; SHARMA, H.; SRIVASTAVA, H. C.; GHARIA, M. M. Physicochemical properties of *Canna indica* L. starch- Comparison with Maize starch. **Starch/stärke**, v.42, n.12, p.460-464, 1990.

SOTHORNVIT, R., PITAK, N. Oxygen permeability and mechanical properties o banana films. **Food Research International**, v.40, p.365-370, 2007.

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, p.529-538, 2005.

SUPPAKUL, P.; CHALERNSOOK, B, RATISUTHAWAT B, PRAPASIT T AND MUNCHUKANGWAN W. Plasticizer and relative humidity effects on mechanical properties of cassava flour films. In: **The Proceedings of 15TH IAPRI WORLD CONFERENCE ON PACKAGING (WORLDPAK2006)**, 2006, Tokyo, Japan. Disponível em: <<http://www.geocities.com/panuwatsuppakul/publication.html>>. Acesso em: 12 maio. 2009.

STADING, M.; RINDLAV-WESTLING, A.; GATENHOLM, P. Humidity-induced structural transitions in amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v.45, p.209-217, 2001.

SWINKELS, J. J. M. Composition and properties of commercial and native starches. **Starch/Stärke**, v.37, n.1, p.1-5, 1985 *apud* LANDI et al., 2002.

TANADA-PALMU, P.; FAKHOURI, F. M.; GROSSO, C. R. F. Filmes biodegradáveis. **Biotecnologia, ciência e desenvolvimento**, n.26, p.12-17, 2002.

TAPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Effects of drying temperature and relative humidity on the mechanical properties of Amaranth flour films plasticized with glycerol. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.22, n.2, p.249-256, 2005.

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

THITIPRAPHUNKUL, K.; UTTAPAP, D.; PIYACHOMKWAN, K.; TAKEDA, Y. A comparative study of edible canna (*Canna edulis*) starch from different cultivars. Part I. Chemical composition and physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**. v.53, p.317-324, 2003a.

THITIPRAPHUNKUL, K.; UTTAPAP, D.; PIYACHOMKWAN, K.; TAKEDA, Y. A comparative study of edible canna (*Canna edulis*) starch from different cultivars. Part II. Molecular structure of amylase and amylopectin. **Carbohydrate Polymers**. v.54, p.489-498, 2003b.

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

VILPOUX, O.; AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, v.3, 499-529, 2002. Disponível em: <http://www.abam.com.br/livroscargil/> Acesso em: 09 jun.2009.

WOLFF, I.; DAVIS, H. A.; CLUSKEY, J. I.; GUNDRUM, L. J.; RIST, C. E. Preparation of films from amylose. **Industrial Engineering Chemistry**, v.43, p.915-919, 1951.

WOLLERDORFER, M.; BADER, H. Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable films. **Industrial Crops and Products**, v.8, p.105-112, 1998.

YU, J-H., WANG, J-L., WU, X., ZHU, P-X. Effect of glycerol on water vapor sorption and mechanical properties of starch/clay composite films. **Starch/Stärke**, v.60, p.257-262, 2008.

Capítulo 2

Obtenção e caracterização da farinha e do amido de Biri

(*Canna indica* L.)

Farinha e amido foram obtidos a partir de rizomas de *Canna indica* L. com um rendimento de 55% e 26%, respectivamente, em relação ao peso seco do rizoma inteiro. Após a peneiragem da farinha, foram obtidas seis frações com diferentes granulometrias e teores de amido, fibras e cinzas, principalmente. Baseando-se na composição centesimal das frações e na quantidade disponível de cada uma, escolheu-se a fração de farinha 6 (F6) para a etapa de elaboração dos biofilmes. Nesta fração, destacou-se o conteúdo de amido (73,5%), com elevado teor de amilose (27,2% base seca) e o teor de fibra alimentar total de 16,0%. As microestruturas da farinha e do amido mostraram grânulos de amido com forma oval elipsóide e a presença de fibras na farinha, evidenciando que o processo de obtenção não alterou a morfologia do grânulo. A análise de distribuição de tamanho revelou tamanhos entre 7,5 e 128 μm para a fração F6 e o amido, com diâmetros médios de 43,5 e 38,6 μm , respectivamente. A análise estrutural destes materiais por FTIR indicou a presença de grupos amida I e amida III, característicos das proteínas, e do grupo C-O característico dos carboidratos. Em relação ao estudo de gelatinização, observou-se que menores valores de energia foram requeridos nas farinhas, quando comparados com o amido. Este comportamento foi associado a uma fusão parcial dos cristais de amilopectina nas farinhas.

2.1. Introdução

O conhecimento sobre as matérias-primas que apresentam potencial para serem aplicadas na obtenção de biofilmes constitui uma importante etapa a ser abordada no desenvolvimento de biomateriais. Aspectos como a composição centesimal, a microestrutura e as propriedades térmicas e funcionais, fornecem informações importantes que estão relacionadas com as características dos materiais obtidos a partir destas.

Diferentes autores têm indicado que o biri (*Canna indica* L.) apresenta alto potencial como matéria-prima amilácea, baseado nos resultados de diferentes estudos sobre as propriedades do amido obtido a partir desta fonte (LEONEL et al., 2002; PIYACHOMKWAN et al., 2002; SANTACRUZ et al., 2002 entre outros). Porém, estudos sobre a farinha de biri como mistura natural de amido, fibras, proteína e lipídios não são encontrados na literatura.

Neste capítulo apresenta-se a metodologia empregada para a obtenção da farinha e do amido a partir de rizomas de biri (*Canna indica* L), e a caracterização destes materiais com base em sua composição centesimal, microestrutura, distribuição de tamanho, análise estrutural por FTIR, propriedades térmicas como temperatura e entalpia de gelatinização e propriedades funcionais como o poder de inchamento e a solubilidade.

2.2. Materiais e Métodos

2.2.1. Obtenção da matéria prima

A farinha e o amido foram obtidos a partir de rizomas de *Canna indica* L. doados pela Corn Products Brasil, cultivados na unidade de Conchal-SP.

2.2.1.1. Farinha de Biri

Os rizomas foram lavados e em seguida imersos em solução de metabissulfito de potássio (0,5% p/v) a 3 °C para inibir sua oxidação (Figura 2.1). A casca foi removida manualmente e a polpa foi fatiada em rodela de aproximadamente 3 mm de espessura e imersas em nova solução antioxidante (0,8% p/v) a 3 °C. As fatias foram então dispostas em bandejas e submetidas à secagem em estufa de convecção forçada a 40 °C por 45 horas. Após a secagem o material foi macerado manualmente e em seguida levado à moagem em moinho de rolos (marca Brabender, mod. Quadrumat Sênior). A seguir, o material foi peneirado utilizando-se um classificador vibratório com temporizador e um conjunto de peneiras da série Tyler (32, 42, 80, 115, 400).

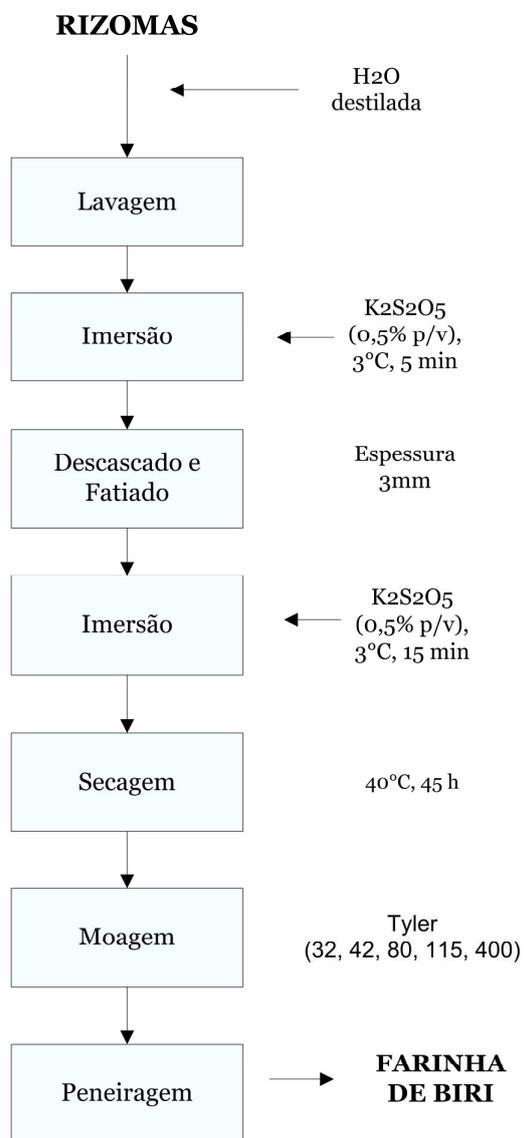


Figura 2. 1. Fluxograma de obtenção da farinha de biri (*Canna indica* L.)

2.2.1.2 Amido de Biri

O amido foi obtido segundo a metodologia descrita por Leonel et al. (2002b), com algumas modificações. Os rizomas foram lavados, descascados e cortados em fatias. Em seguida, estas fatias foram imersas em solução de metabissulfito de potássio (0,5% p/v) a 3°C durante 5 minutos para evitar o escurecimento (Figura 2.2). O material foi desintegrado em liquidificador na proporção 1:2 (matéria-prima:solução de metabissulfito de potássio na mesma concentração). O material desintegrado foi filtrado através de peneira de 60 mesh, resultando em dois produtos: Bagaço (rico em fibras) e leite de amido (componente de interesse). O leite de amido foi filtrado através de peneira de 200 mesh para continuar sua purificação e o líquido resultante foi submetido à decantação durante 3 horas. O sedimento (fase rica em amido) foi lavado com nova solução de metabissulfito de potássio (0,5% p/v), disposto em bandejas e levado à secagem em estufa de convecção forçada a 40 °C por 45 horas. O amido seco foi submetido a moagem em moinho de facas Tecnal (Modelo TE 345, serie 873624). Com o intuito de melhorar o rendimento na obtenção do amido, o sobrenadante da decantação foi reprocessado nas etapas de peneiragem a 60 e 200 mesh e submetido a decantação novamente.

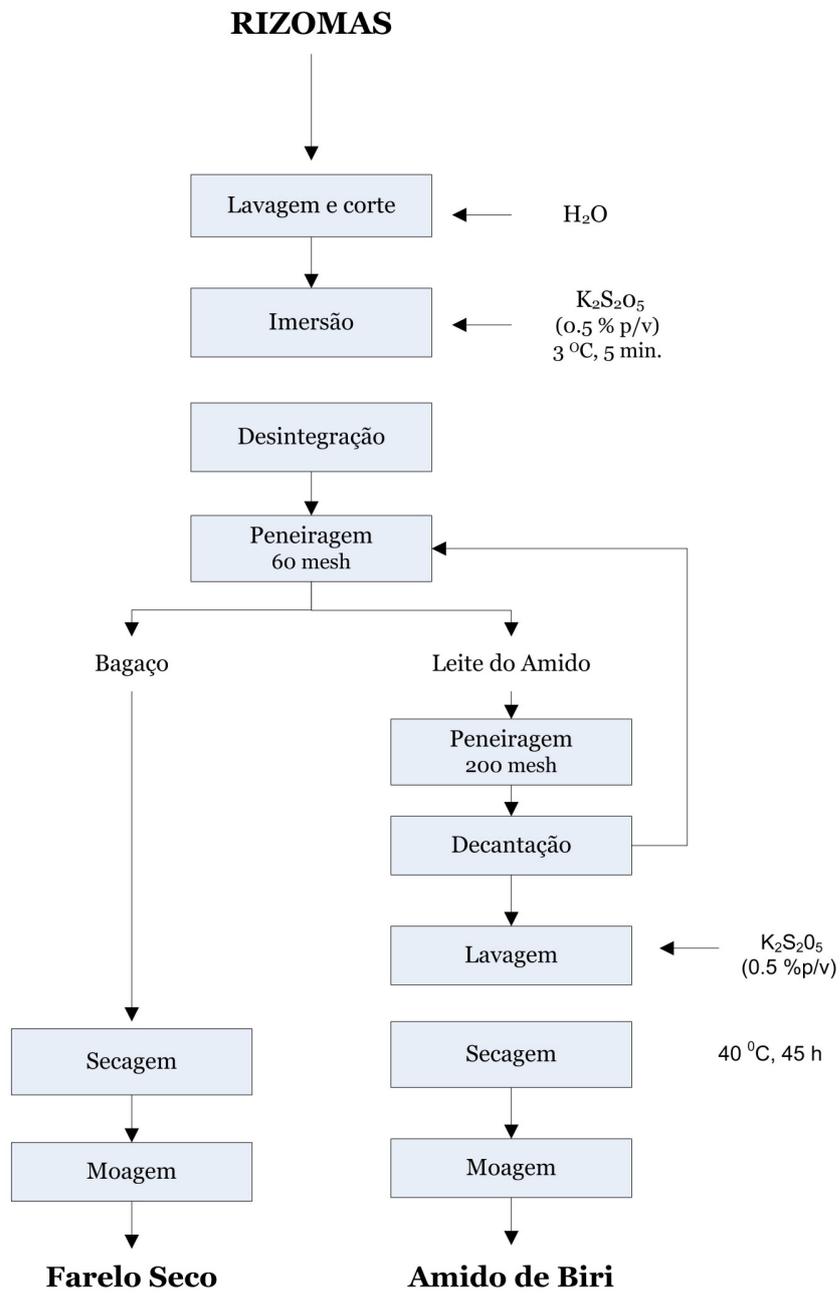


Figura 2. 2. Fluxograma de obtenção do amido de biri (*Canna indica* L.)

2.2.2. Caracterização da matéria-prima

2.2.2.1. Morfologia externa e interna dos rizomas

Os rizomas foram caracterizados quanto à sua aparência externa, formato, tamanho e peso. Posteriormente, foram obtidos cortes da seção transversal com o propósito de avaliar sua morfologia interna. As amostras foram tratadas pelo método de maceração (KRAUS e ARDUN, 1997) usando peróxido de hidrogênio e ácido acético (FRANKLIN, 1945) para possibilitar a individualização dos elementos que formam o tecido vegetal do rizoma de biri. O material foi montado em lâminas para observação empregando glicerina (30%v/v) como meio para garantir a união da lamínula com a lâmina (PURVIS et al., 1964). As lâminas foram observadas em microscópio óptico Olympus Bx51 e fotografadas com câmera digital acoplada ao microscópio. Esta análise foi realizada no laboratório de Anatomia vegetal (Instituto de Biologia Vegetal, Unicamp).

2.1.2.2. Composição centesimal

Umidade

A umidade da farinha e do amido de biri foi determinada de acordo com o método oficial da AOAC (2005) nº 925.09: Sólidos (Totais) e umidade em farinhas. As amostras foram dessecadas em estufa ao vácuo a 100 °C até atingir a condição de peso constante.

Cinzas

O teor de cinzas foi determinado segundo metodologia oficial da AOAC (2005) nº 923.03. Os resultados foram expressos em % de cinzas.

Proteína

O teor de proteína foi determinado pelo método micro-Kjeldhal segundo a técnica 926.86 da AOAC (2005). Foi usado um fator de conversão de 6,25 para expressar os resultados em % de proteína.

Lipídios totais

Os lipídios foram determinados utilizando-se o método de Bligh & Dyer (1959) segundo metodologia descrita em CECCHI (1999). Pesaram-se 3,0 g de amostra (G) e adicionaram-se como solventes: clorofórmio (10 ml), metanol (20 ml) e água destilada (8 ml). Os volumes de solvente que foram adicionados correspondem a uma relação de volume de 1,0: 2,0: 0,8. Os tubos contendo a mistura foram submetidos a agitação rotativa por 30 minutos. Em seguida, foram adicionados 10 ml de clorofórmio e 10 ml de solução de sulfato de sódio 1,5%. A adição de mais clorofórmio e mais água muda a proporção para 2,0: 2,0: 1,8, causando a separação total do clorofórmio que carrega os lipídios da amostra. Deixou-se separar as camadas de forma natural, retirou-se a camada superior e filtrou-se a camada inferior até obter uma solução límpida. Seguidamente, foram medidos e transferidos 5 ml desta solução para uma placa de petri (previamente tarada). A placa foi colocada em estufa a 100 °C até a evaporação do solvente (15 a 20 minutos). A placa contendo os lipídios foi resfriada em dessecador por 20 minutos e finalmente pesada (P). Para o cálculo da % de lipídios foi utilizada a equação [2.1]. Os resultados foram expressos em % de lipídeos em base seca.

$$\%L = \frac{Px4x100}{G} \quad [2.1]$$

Fibra bruta

O teor de fibra bruta foi determinado pelo método da AOAC (1970). Este método consta fundamentalmente de uma digestão em meio ácido, seguida por uma digestão em meio alcalino. Com estes tratamentos, removem-se as proteínas, os açúcares e o amido, a hemicelulose e as pectinas. Fica como resíduo apenas a celulose e a lignina insolúvel em ácido, além do material mineral, o qual é contabilizado após a incineração. As etapas envolvidas são extração a quente com H₂SO₄ (1,25%) e NaOH (1,25%); filtração e determinação (pesagem dos resíduos insolúveis).

Fibra alimentar total

O teor de fibra total, solúvel e insolúvel foi determinado de acordo com o método oficial da AOAC (2005) nº 991.43: fibra alimentar solúvel, insolúvel e total em alimentos. O método está baseado na determinação do peso do resíduo resultante da eliminação do amido e da proteína, através de uma digestão enzimática seqüencial com alfa-amilase termo-estável, protease e amiloglicosidase. Para Fibra Alimentar Total (FAT), o material digerido é tratado com álcool para precipitar as fibras solúveis antes de filtrar, e o resíduo é lavado com álcool e acetona, seco e pesado. Para Fibra Alimentar Solúvel e Insolúvel (FAS e FAI), o material digerido é filtrado, e o resíduo FAI é lavado com água morna, seco e pesado. Para FAS, o filtrado e a água de lavagem da FAI são combinados, precipitados com álcool, filtrados secos e pesados. Os valores dos resíduos da FAT, FAI e FAS são corrigidos para proteínas (N*6,25), cinzas (estufa a 105°C) e branco.

Amilose

O teor de amilose na farinha e no amido foi determinado de acordo com o método colorimétrico do iodo simplificado proposto por Juliano (1971) e adaptado

por Martínez e Cuevas (1989). O método baseia-se na transmissão de luz de um composto colorido que a amilose forma ao reagir com o iodo.

2.2.2.3. Microestrutura da farinha e do amido

A farinha e o amido isolados secos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a avaliação da microestrutura. As amostras foram colocadas em suportes de alumínio e cobertas com uma camada de 92 Å de ouro (Sputter Coater, SCD050) para melhorar a condutividade. Empregou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura marca JEOL modelo JSM-5800LV, sob voltagem de aceleração de 10 kV para a análise das amostras.

2.2.2.4. Distribuição de tamanho dos grânulos de amido

Para a determinação da distribuição de tamanho dos grânulos de amido quanto ao diâmetro, foi utilizada a metodologia de análise de imagem descrita por Dacanal et al. (2009). Pequenas quantidades de amostra foram depositadas sobre uma lâmina de vidro de fundo escuro para facilitar o contraste visual. As amostras foram observadas em estereoscópio (Citoval 2, Zeiss, Alemanha) equipado com uma câmera digital (Kodak EasyShare DX4530). Imagens de 2580×1932 pixels quadrados foram focadas manualmente para obter uma boa definição da silhueta dos grânulos e várias fotografias foram tiradas a fim de obter um número suficiente de partículas a serem analisadas. As imagens coloridas foram tratadas e analisadas em formato 2D usando o software IMAGEJ v1.37 (National Institutes of Health, USA). Através deste software foram obtidas medidas da área superficial das partículas analisadas (grânulos) e a partir destas medidas foi obtido o diâmetro médio.

2.2.2.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

As análises espectrofotométricas foram realizadas na região do infravermelho de 4000 a 650 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , com 20 varreduras (VICENTINI et al., 2005) dos materiais extraídos do biri (farinha e amido), utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Spectrum One com transformada de Fourier, provido com o acessório UATR (atenuador de reflectância total universal). Para o tratamento dos resultados foi utilizado o software Spectrum One B (versão 5.31).

2.2.2.6. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Foram preparadas suspensões em água destilada com concentrações de 7% e 30% de farinha e de amido de biri em cápsulas de alumínio com uma massa total de 10 mg, seladas hermeticamente após a pesagem. As faixas de temperatura de gelatinização foram estudadas em um calorímetro diferencial de varredura (DSC) da TA-Instruments – Modelo 2920 com sistema de resfriamento dotado de um RCS (Controlled Refrigeration System). Empregou-se uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, varrendo uma faixa de temperatura de 30 a 100 $^{\circ}\text{C}$. O sistema foi calibrado com Índio (ΔH de fusão de 28,71 J/g e ponto de fusão de 156,6 $^{\circ}\text{C}$) com elevada pureza (99,9%) e água deionizada (ΔH de fusão de 335 J/g e ponto de fusão de 0,01 $^{\circ}\text{C}$). Os valores de temperatura de início (T_o), temperatura de pico (T_p) e temperatura final (T_f) de gelatinização, bem como os valores de ΔH foram obtidos a partir dos termogramas das amostras analisadas utilizando o software Thermal Analyst. As análises foram feitas em triplicata.

2.2.2.7. Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento (PI) e a solubilidade (S) da farinha e do amido de biri (*Canna indica* L.) foram determinados pelo método de Li e Yeh (2001). O efeito destas propriedades foi estudado nas temperaturas de 65, 75 e 85 °C e as análises realizadas em triplicata. As amostras gelatinizadas foram coradas com lugol (solução contendo 5g de iodo e 10g de iodeto de potássio em 100 mL de água destilada). O poder de inchamento (*PI*) e a solubilidade (*S*) das amostras foram calculados utilizando as equações [2.2] e [2.3].

$$S(\%) = [W_1/0.1]*100 \quad [2.2]$$

$$PI(g/g) = W_s[0.1(100\% - S)] \quad [2.3]$$

Onde W_s é o material aderido ao tubo e W_1 é o sobrenadante seco

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.3.1. Obtenção das matérias-primas

A farinha e o amido foram obtidos com um rendimento em base seca de 55% e 26% respectivamente (em relação ao peso seco do rizoma inteiro). A farinha obtida sem peneirar (FSP) apresentou partículas visíveis de fibra sendo necessária sua separação por peneiragem através de um conjunto de peneiras da série ABNT (35, 45, 80, 120, 400). Desta forma, foram obtidas seis frações de farinha (F2 - F7) com diferente granulometria (Figura 2.3). Observa-se que após a moagem, a maior porcentagem do material (68,3%) ficou retida nas peneiras com abertura menor que 500 μm que corresponde às frações F3, F4, F5, F6 e F7.

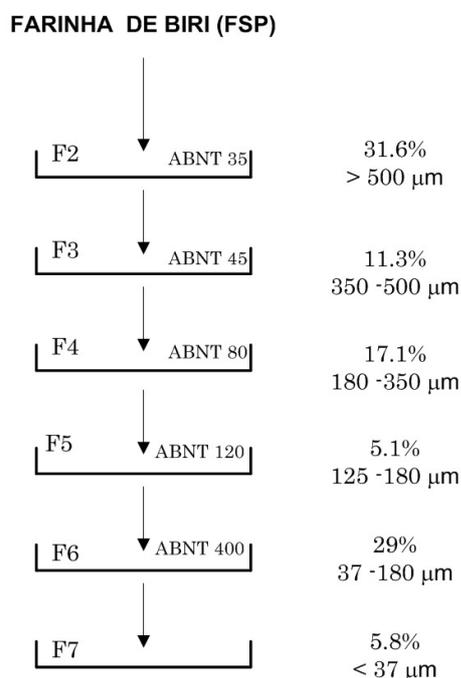


Figura 2. 3. Esquema representativo da obtenção das diferentes frações de farinha de biri (*Canna Indica* L.)

2.3.2. Caracterização da matéria-prima

2.3.2.1. Morfologia externa e interna dos rizomas

Na Figura 2.4 (a) e (b) é apresentada a aparência externa e interna dos rizomas de biri usados neste estudo. Estes rizomas foram coletados sete meses após o plantio. Entre suas características físicas cabe mencionar seu formato irregular, peso entre 189 e 300 g e tamanho variável com $4,5 \pm 1$ cm de largura e $9,0 \pm 3,5$ cm de comprimento. Quanto à sua estrutura interna, em seção transversal mediana, verificou-se o acúmulo de grânulos de amido acompanhados

de fibras de formato alongado, como apresentado na Figura 2.5 (a) e (b) (marcados com uma seta).



Figura 2. 4. Morfologia externa e interna do rizoma de biri (*Canna indica* L.)

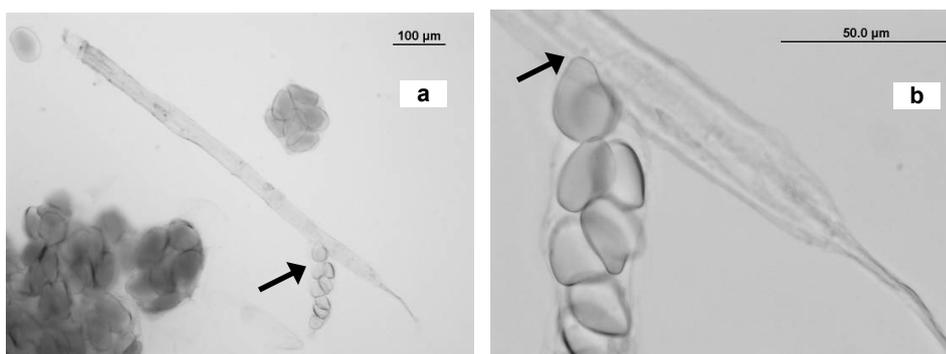


Figura 2. 5. Morfologia dos grânulos de amido e das fibras em secção transversal do rizoma de biri (a) 10x e (b) 40x

Nas etapas de descascamento e fatiamento foi observado o escurecimento dos rizomas de biri, o qual foi evitado posteriormente, utilizando solução de metabissulfito de potássio (0,5% p/v). Segundo Alonso e Moraes (2004), os compostos fenólicos presentes nos rizomas são responsáveis pela tendência ao escurecimento. O escurecimento enzimático ocorre quando certos compostos fenólicos presentes em tecidos vegetais sofrem oxidação para orto-quinonas em reação catalisada pela enzima polifenol oxidase (PPO). Através desta, as quinonas se polimerizam para formar polímeros vermelhos, marrons ou pretos. A

oxidação desses compostos fenólicos ocorre quando os tecidos vegetais são cortados ou danificados (CARNEIRO et al., 2003).

2.3.2.2. Composição centesimal

Com o objetivo de avaliar a fração de farinha a ser empregada na elaboração dos biofilmes, foi determinada a composição centesimal das seis frações de farinha obtidas. Os resultados são apresentados na Tabela 2.1 e correspondem à média de, no mínimo, três determinações, com seus respectivos desvios padrão.

Tabela 2.1. Composição centesimal das frações de farinha obtidas com diferente granulometria, expressa em matéria seca (g/100 g b.s)

Fração	Umidade*	Cinzas	Proteína	Lipídios	Fibra bruta	Amido + FR**
FSP	4,5 ± 0,03 ^a	8,5 ± 0,02 ^a	4,0 ± 0,1 ^{ab}	1,2 ± 0,1 ^a	7,5 ± 0,1 ^a	78,7 ± 0,1 ^a
2	4,7 ± 0,03 ^a	7,9 ± 0,3 ^b	4,1 ± 0,1 ^{ab}	1,1 ± 0,1 ^{ab}	5,8 ± 0,3 ^b	81,2 ± 0,2 ^b
3	4,2 ± 0,2 ^b	7,2 ± 0,03 ^c	4,5 ± 0,1 ^{ab}	0,9 ± 0,03 ^b	5,5 ± 0,4 ^{bd}	82,5 ± 0,1 ^c
4	4,7 ± 0,1 ^a	6,8 ± 0,1 ^d	4,5 ± 0,01 ^a	0,9 ± 0,1 ^b	5,2 ± 0,1 ^{cd}	82,6 ± 0,2 ^c
5	4,0 ± 0,1 ^b	6,2 ± 0,1 ^e	4,6 ± 0,03 ^a	1,1 ± 0,1 ^{ab}	5,0 ± 0,1 ^c	82,6 ± 0,4 ^c
6	4,6 ± 0,1 ^a	5,1 ± 0,04 ^f	4,3 ± 0,1 ^{ab}	1,1 ± 0,2 ^{ab}	3,2 ± 0,1 ^e	86,3 ± 0,3 ^d
7	4,1 ± 0,03 ^c	5,1 ± 0,04 ^f	4,0 ± 0,5 ^b	0,9 ± 0,01 ^b	0,9 ± 0,1 ^f	89,2 ± 0,6 ^e

* Expresso em base úmida

** Fibra residual não contabilizada pelo método empregado (calculado por diferença)

As médias seguidas por uma mesma letra na coluna indicam que não existe diferença significativa de acordo com o teste de Tukey a 95%.

A farinha de biri obtida sem peneirar (FSP) apresentou um teor de umidade médio de 4,5% ± 0,03. As diferenças obtidas entre os teores de umidade das frações resultantes da peneiragem podem corresponder às pequenas diferenças no teor de umidade do produto secado por lotes, dada a quantidade de matéria-prima inicial a ser processada.

Os teores de cinzas obtidos para as diferentes frações mostraram uma relação diretamente proporcional à granulometria de cada fração. Assim, a maior concentração de cinzas foi verificada na fração 2 de granulometria superior a 0,5 mm e as frações 6 e 7 apresentaram baixo teor de cinzas (5,1%). Frolich e Nyman (1988), obtiveram a mesma tendência na separação de frações de farelo grosso (>1050mm), farelo fino (1050-650mm), farinha escura (650-250mm) e farinha clara de aveia (<250mm), observando reduções nos teores de cinzas, valores que variaram entre 2,6 (fração de granulometria superior a 1050mm) e 0,3% (fração de granulometria inferior a 250mm).

Apesar do teste de Tukey apresentar algumas diferenças significativas entre os teores de proteína e de lipídios das frações, estas diferenças não mostraram uma tendência específica como consequência da peneiragem. Assim, as frações mantêm valores de proteína próximos aos da farinha sem peneirar e só o teor de lipídios apresenta pequenas reduções em algumas frações. Porém, o baixo teor de lipídios e proteína é uma característica típica em tuberosas e rizomas como tem sido reportado por Puncha-Arnon et al. (2007).

O conteúdo de fibra bruta apresentou uma redução significativa através da peneiragem, que variou desde 7,5% na farinha sem peneirar (FSP) até 0,9% na fração mais fina. Assim, tomando como referência a composição centesimal da farinha sem peneirar, através do conjunto de peneiras utilizado foi possível obter frações de farinha com redução do conteúdo de fibra bruta sem afetar significativamente a presença de outros compostos de interesse para a elaboração de biofilmes (amido, proteínas e lipídios).

Baseado na composição centesimal das frações e na quantidade disponível de cada uma para o estudo de elaboração de biofilmes foram selecionadas as frações de farinha 2 (F2), 4 (F4) e 6 (F6) para continuar a caracterização da matéria-prima. Para estas frações, foi determinada a porcentagem de amilose e

empregado o método enzimático-gravimétrico para a determinação de fibra alimentar, já que estes componentes influenciam nas propriedades mecânicas, óticas e de barreira dos biofilmes como tem sido indicado por diferentes autores (ALVES et al., 2007; MASTROMATTEO et al., 2008; MÜLLER et al., 2009, entre os mais recentes). Na Tabela 2.2 são apresentados os resultados da determinação de amilose e fibra alimentar total para as três frações de farinha escolhidas (F2, F4 e F6) e a composição centesimal do amido de biri obtido.

Tabela 2. 2. Composição centesimal das frações de farinha selecionadas e do amido de biri, expressa em matéria seca (g/100 g bs)

Composição centesimal	Farinhas			Amido
	2	4	6	
Umidade ^a	4,7 ± 0,03	4,7 ± 0,1	4,6 ± 0,1	9,8 ± 0,1
Cinzas	7,9 ± 0,3	6,8 ± 0,1	5,1 ± 0,04	0,6 ± 0,02
Proteína	4,1 ± 0,1	4,5 ± 0,01	4,3 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Lipídeos totais	1,1 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,1 ± 0,2	0,2 ± 0,02
Fibra alimentar total	32,2 ± 0,7	22,9 ± 0,5	16,0 ± 0,8	0,9 ± 0,04
F. Insolúvel	ND	ND	13,6 ± 0,3	ND
F. Solúvel	ND	ND	2,0 ± 0,4	ND
Amido ^b	54,8 ± 0,8	64,8 ± 0,5	73,5 ± 0,9	97,7 ± 0,03
Amilose ^c	20,3 ± 0,2	24,0 ± 0,6	27,2 ± 0,9	36,1 ± 0,3
Amilose ^d	37,0 ± 0,4	37,0 ± 0,9	37,0 ± 1,2	37,0 ± 0,3

^a Expresso em base úmida

^b Calculado por diferença

^c Expresso em g de amilose / g de amostra seca

^d Expresso em g de amilose / g de amido seco

ND (não determinado)

Os valores de fibra alimentar total obtidos pelo método enzimático-gravimétrico foram significativamente maiores que os obtidos através do método que emprega tratamento ácido e alcalino (conhecido como método para determinação de fibra bruta). Este último não quantifica grande parte de ligninas, hemiceluloses e celulosas além de não contabilizar a totalidade das fibras solúveis

(substâncias pécicas, gomas, mucilagens e algumas hemiceluloses), devido à solubilidade desses componentes nas condições drásticas do tratamento alcalino (FAO, 1997; PAK D, 2000; ANDERSSON et al., 2006; IAL, 2008). Portanto, este método subestima o conteúdo de fibra total presente na amostra (PAK D, 2000; SAITO et al., 2006). A FAO (1997) estima que o resultado obtido, pelo método ácido-alcalino, é entre 3 e 5 vezes menor que o valor de fibra alimentar total. Neste trabalho, os valores de fibra alimentar total obtidos para F2, F4 e F6 foram entre 4,4 e 5,5 vezes maiores quando comparados com os valores obtidos pelo método ácido-alcalino (fibra bruta). Diante disso, o método enzimático-gravimétrico apresenta-se mais confiável para determinação de fibra alimentar total (GARBELOTTI et al., 2003). Adicionalmente foi determinada a porcentagem de fibra alimentar solúvel ($2,0\% \pm 0,3$) e fibra alimentar insolúvel ($13,6\% \pm 0,5$) na fração F6, a fim de conhecer a proporção de cada tipo de fibra presente na farinha de biri.

O teor de amilose para as frações de farinha esteve entre 20,3 e 27,2%, mostrando-se interessante por se tratar de uma mistura natural de diferentes compostos, para ser avaliada no desenvolvimento de biofilmes.

Os resultados obtidos nesta pesquisa mostraram diferenças quando comparados com os resultados obtidos por Leonel et al. (2002b) que poderiam ser explicadas em função da idade dos rizomas colhidos e das condições de clima e solo próprias de cada cultivo.

Um baixo teor de proteína e lipídios foi observado, o qual é uma característica típica de amidos obtidos a partir de rizomas e tuberosas como foi indicado por Punched-Arnon et al. (2007). Entretanto, o teor de amilose merece destaque (36,1%). Este resultado concorda com os valores reportados por outros autores a seguir: 38% (SONI et al., 1990), 36,9% em base seca (LEONEL et al.,

2002b) e 36,2% quando obtido a partir de rizomas maduros (PUNCHA-ARNON et al., 2007).

2.3.2.3. *Microestrutura da farinha e do amido*

As micrografias apresentadas na Figura 2.6 permitiram identificar claramente a presença dos grânulos de amido e as fibras nas matérias-primas estudadas. A seqüência em que são apresentadas as micrografias (a) rizoma fresco, (b) F2, (c) F4, (d) F6 e (e) amido de biri é coincidente com a redução do conteúdo de fibra presente nas diferentes amostras. Assim, pode-se observar maior presença de cutículas rodeando os grânulos de amido no rizoma e nas frações F2 e F4, uma redução da presença destas cutículas na fração F6 e ausência visível de tais partículas na amostra de amido.

A maioria dos grânulos de amido observada apresentou forma oval elipsóide com diferentes tamanhos, características também encontradas por diferentes autores (Soni et al., 1990; Thitipraphunkul et al., 2003a; Piyachomkwan et al., 2002 e Leonel, 2007 entre outros). Na micrografia (e) pode-se observar o formato arredondado nos grânulos de menor tamanho e o formato oval-elipsóide nos grânulos de maior tamanho. Estas diferenças de tamanho dos grânulos estão associadas à etapa de desenvolvimento do rizoma como foi indicado por Puncha-Arnon et al. (2007). Esses autores estudaram a morfologia dos grânulos de amido de *Canna variedade vietnam purple* em diferentes estágios de desenvolvimento dos rizomas, os quais foram colhidos sete meses após o plantio e classificados em quatro grupos: imaturo, prematuro, maduro e adulto. Os autores concluíram que o tamanho dos grânulos aumentava com o desenvolvimento progressivo do rizoma desde o estado “imaturo” até o “maduro”. No estado adulto a maioria dos grânulos apresentaram tamanhos pequeno e médio.

Os grânulos de amido das diferentes frações de farinha obtidas e do amido apresentaram-se íntegros, revelando que o processo de extração foi efetivo e não alterou a morfologia do grânulo.

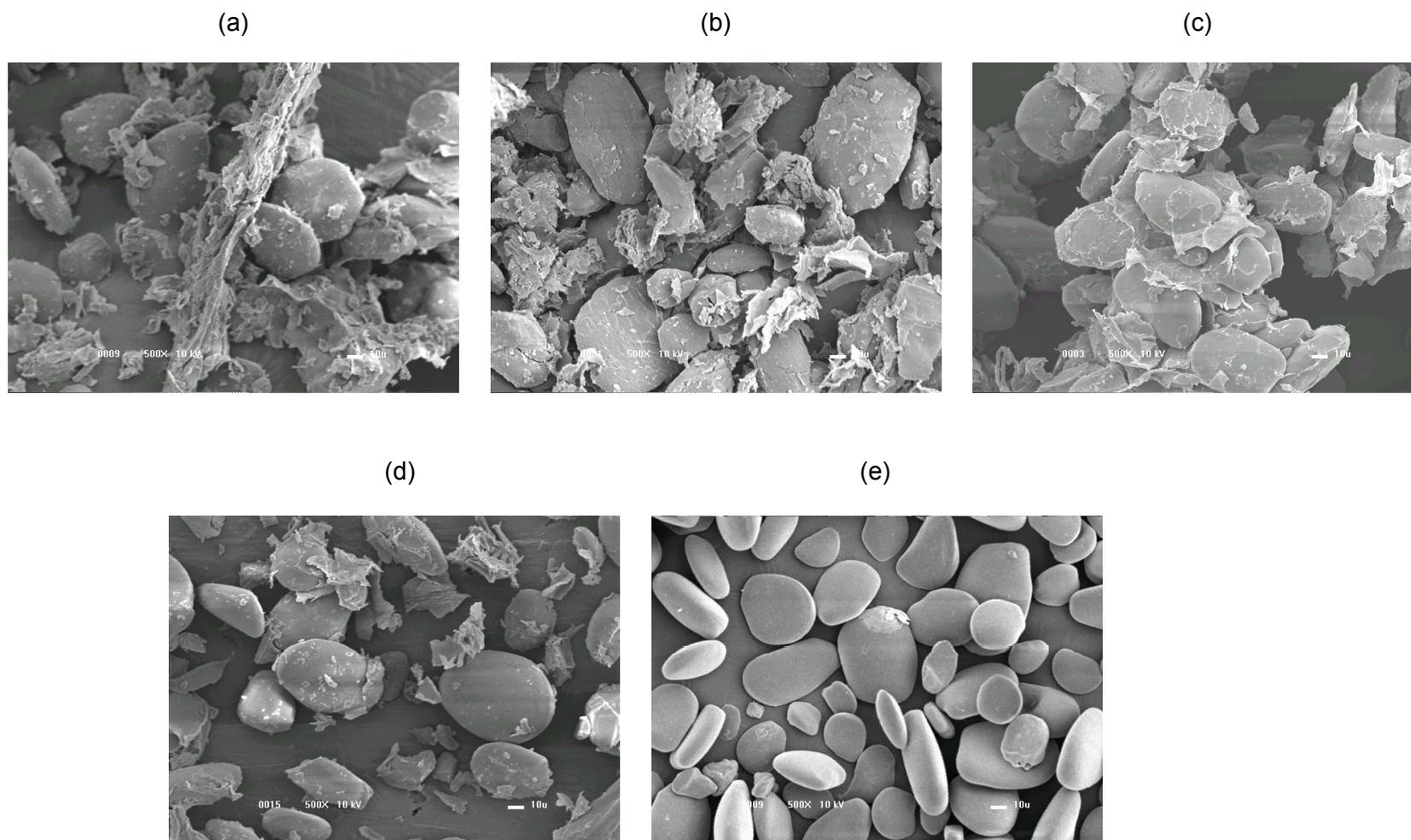


Figura 2. 6. Microestrutura do rizoma, das frações de farinha e do amido de *Canna indica* L.: (a) Rizoma fresco, (b) F2, (c) F4, (d) F6 e (e) Amido.

2.3.2.4. *Distribuição de tamanho do grânulo de amido*

A análise de imagem dos grânulos de amido de biri mostrou grânulos ovais, de fácil observação. Em termos gerais, nas frações de farinha F2 e F4, o tamanho dos grânulos variou entre 13 e 128 μm , já na fração F6 e no amido, grânulos de menor tamanho foram observados (entre 7,5 e 128 μm). O fato dos menores diâmetros (<13 μm) não terem sido observados nas frações F2 e F4, poderia ser o resultado de que esses grânulos se encontrarem embebidos em partículas de tamanho maior, dessa maneira estariam formando aglomerados difíceis de serem visualizados em seu tamanho real, através da análise de imagem das frações F2 e F4. Em geral, o diâmetro dos grânulos de amido de biri analisados no presente trabalho esteve entre 38,6 e 59,7 μm . Resultados similares têm sido reportados por diferentes autores: 35-101 μm (SANTACRUZ et al., 2002), 5-44 μm (MOORTHY, 2004), 20-110 μm (LEONEL, 2007) e 10-152 μm (PUNCHA-ARNON et al., 2008).

A distribuição de tamanhos mostrou grande variação no diâmetro dos grânulos com predomínio na faixa de 20 a 64 μm , como pode ser observado na Figura 2.7. Esta variação no tamanho dos grânulos poderia ser explicada pelo fato dos rizomas de biri apresentarem diferentes estágios de desenvolvimento quando colhidos. Esta relação entre o tamanho dos grânulos e o desenvolvimento dos rizomas foi estudada por Puncha-Arnon et al. (2007), encontrando que nos estágios imaturo, prematuro e maduro houve predomínio de diâmetros entre 80-140 μm com diâmetros médios de 54, 53 e 60 μm , respectivamente. No estágio adulto foi encontrada uma distribuição bimodal com uma população de pequenos tamanhos (20 μm) e outra de maiores, com predomínio entre 50 e 60 μm .

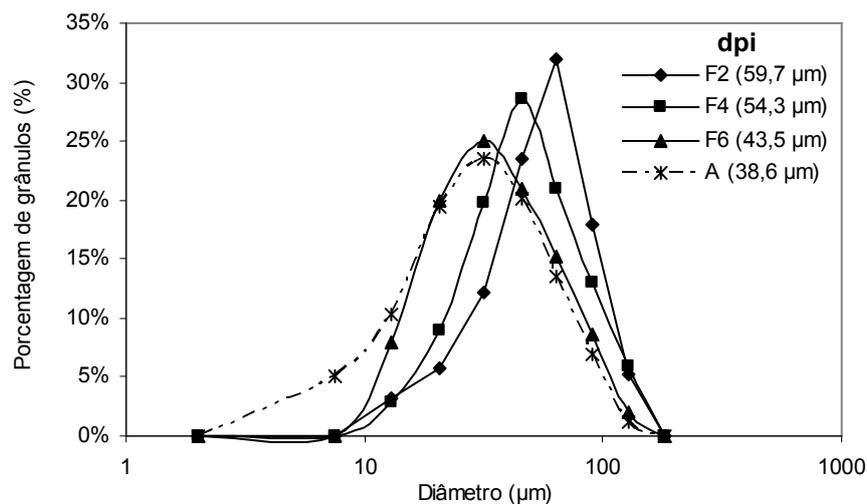


Figura 2. 7. Distribuição de tamanho dos grânulos de amido nas frações de farinha e no amido de biri

Neste estudo, foi observada uma distribuição monomodal, com predominância de grânulos de amido de menores diâmetros, a medida em que se avança na seqüência desde a fração de farinha F2 até o amido (A). O tamanho dos grânulos afeta as características físico-químicas e funcionais do amido. Segundo Raeker et al. (1998) e Shinde (2003) no amido de trigo, os grânulos de menor tamanho (<10 µm) possuem menor teor de amilose quando comparados aos grânulos de maior tamanho (≥10 µm). O poder de inchamento, e a gelatinização são influenciadas pelo conteúdo de amilose. Considerando os resultados das pesquisas mencionadas e analisando a distribuição de tamanho obtida para as matérias-primas a serem testadas na elaboração de biofilmes de *Canna indica* L., uma distribuição de tamanho de grânulos com menor variação entre diâmetros poderia favorecer a etapa de gelatinização e conseqüentemente as propriedades finais dos biofilmes. Entre as frações de farinha de biri estudadas, a fração F6 mostrou menor faixa de variação no diâmetro dos grânulos com valores entre 20 e 45 µm.

2.3.2.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 2.8 apresenta os espectros de FTIR obtidos para as frações de farinha F2, F4 e F6 e para o amido de biri.

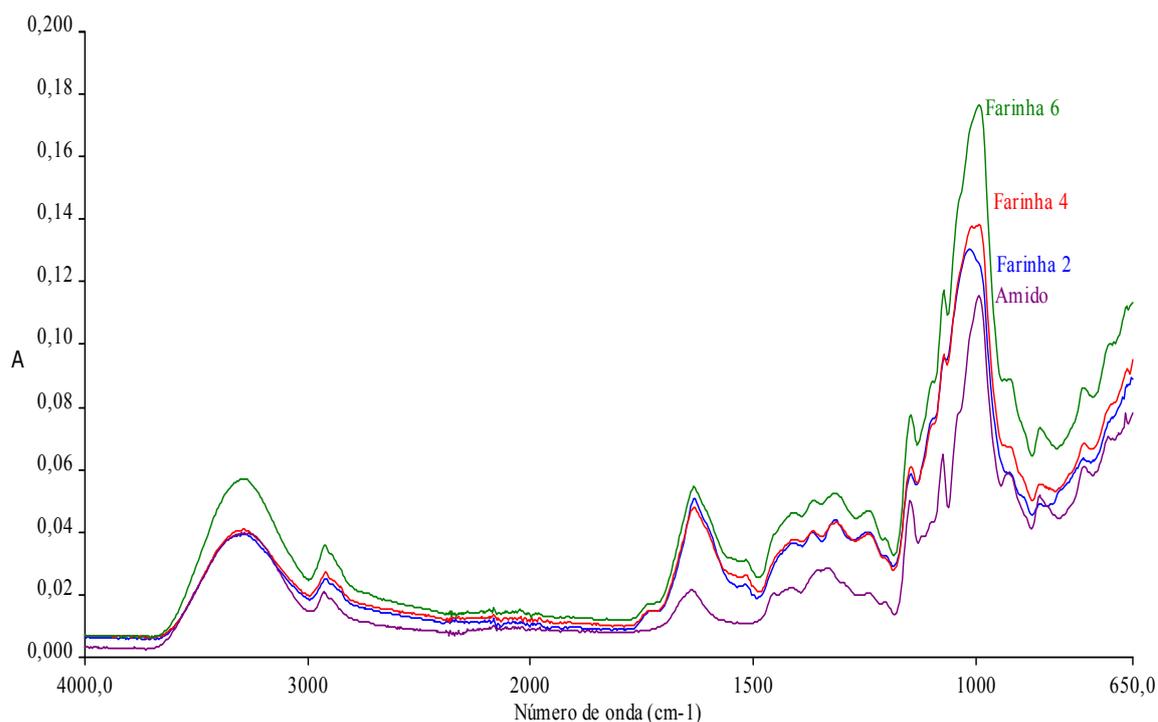


Figura 2. 8. Espectros de FTIR das farinhas e do amido de *Canna indica* L.

Todos os espectros apresentaram um pico na região de 3297- 3283 cm^{-1} característico dos modos de alongamento simétrico e assimétrico das ligações O-H. Essa região apresenta uma base larga e um pico arredondado que segundo Banwell (1983) citado por Dias (2008), indica a contribuição majoritária da molécula de água, que aparece teoricamente pelos 3500 cm^{-1} .

Todos os espectros apresentaram um segundo pico na região de 2921 – 2932 cm^{-1} , o qual resulta do alongamento das ligações C-H. A presença deste

pico têm sido reportada em farinhas de amaranto (TAPIA-BLÁCIDO, 2006), quinoa (ARAUJO, 2008) e trigo (DIAS, 2008).

Entre 1600 e 1720 cm^{-1} encontra-se a banda amida I, referente ao grupo amida das proteínas, particularmente do alongamento da ligação C=O. Outra banda importante no que se refere às proteínas é a amida III, situada entre 1200 – 1350 cm^{-1} (SINGH, 2000a citado por DIAS, 2008). Esta surge do alongamento da ligação C-N e da flexão da ligação N-H do grupo amida das proteínas. Estas bandas foram observadas em todas as matérias-primas estudadas.

A região situada entre 1200 – 400 cm^{-1} tem origem principalmente nas vibrações dos carboidratos. Nesta zona evidenciaram-se as bandas a 1149 e 1148 cm^{-1} que correspondem ao alongamento da ligação C-O dos carboidratos, as quais foram observadas nos espectros das farinhas e do amido. As bandas a 1075 e 1076 cm^{-1} , observadas nos espectros da farinha e do amido respectivamente, correspondem ao alongamento da ligação COH das moléculas de amido, esta banda foi evidente em todas as amostras analisadas. A banda a 1016 cm^{-1} , observada no espectro da farinha F2, corresponde às vibrações das ligações COH ou solvatação. Esta banda é característica de materiais parcialmente cristalinos juntamente com o pico observado em 995 cm^{-1} nas amostras de farinha F4 e F6 e no amido (VICENTINI et al., 2005; BERGO et al., 2008).

Na Tabela 2.3 são apresentadas as atribuições das principais bandas de vibrações, observadas nos espectros de FTIR de farinha e de amido de biri (*Canna indica* L.). Tais atribuições foram sugeridas com base na literatura.

Tabela 2. 3. Valores dos números de onda (cm^{-1}) obtidos por FTIR das farinhas e do amido de *Canna indica* L. com base na literatura (BANWELL, 1983; SINGH, 2000a; TAPIA-BLÁCIDO, 2006; DIAS, 2008)

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Farinha			Amido
		2	4	6	
~3500	Alongamento simétrico e assimétrico da ligação O-H (H_2O).	3297	3289	3285	3283
3000 - 2800	Alongamento C-H	2921	2921	2926	2932 2928
1720 - 1600	Amida I – alongamento da ligação C=O do grupo Amida das proteínas	1633	1634	1634	1639
1350 - 1200	Amida III – alongamento da ligação N-H e da flexão N-H do grupo Amida das proteínas.	1318	1314	1317	1332
1300 - 1050	Alongamento da ligação C-OH	1075	1075	1075	1076
1154 - 1148	Alongamento da ligação glicosídica C-O (carboidratos).	1149	1149	1148	1149
1015	Alongamento da ligação C-O/C-C	1016	-	-	-
987-763	Alongamento da ligação C-O	-	995	995	995

2.3.2.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os termogramas das suspensões de farinha e de amido de biri na concentração de 30% (MP:água) são apresentados na figura a seguir:

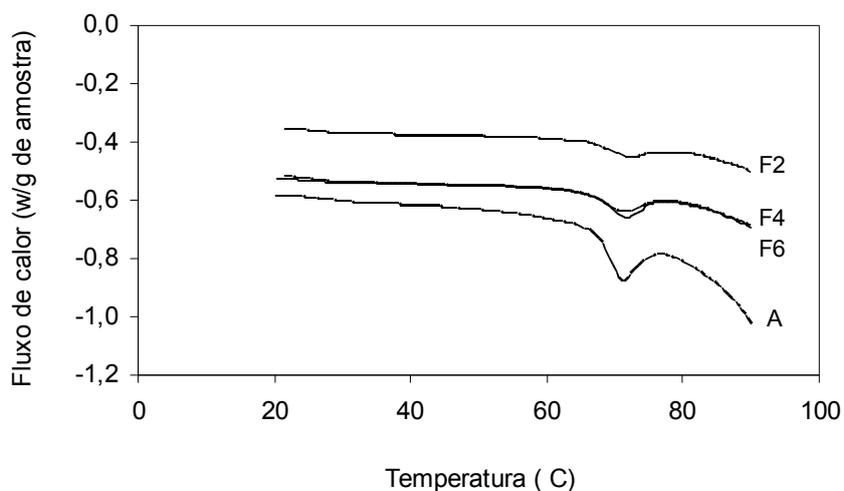


Figura 2. 9. Termogramas das suspensões de farinha e amido de biri (*Canna indica* L.)

Os valores de T_o , T_p e T_f (temperaturas de início, pico e final da gelatinização, respectivamente) e o valor de entalpia de gelatinização (ΔH) para as suspensões de farinha e de amido estudadas (Tabela 2.4), foram semelhantes aos encontrados por Hung et al. (2005) para suspensões contendo 30% de amido de *Canna edulis* (67,4 a 76,1 °C e 14,5 J/g amido seco) e aos encontrados por Peroni et al. (2006) de 65,4 a 74,8 °C e 14,2 J/g amido seco. Entretanto, Santacruz et al. (2002) encontrou valores de 56,8 a 67,7 °C e 15,7 J/g amido seco e Srichuwong et al. (2005) encontrou valores de 67,4 a 78,9 °C e 18,7 J/g amido seco para suspensões contendo 33% e 50% de amido de *Canna indica* L., respectivamente. Outros valores têm sido reportados por diferentes autores (THITIPRAPHUNKUL et al., 2003a; WICKRAMASINGHE et al., 2009; WATCHARATEWINKUL et al., 2009).

Tabela 2. 4. Comparação de médias dos valores de T_o , T_p , T_f e ΔH das farinhas e do amido de biri (30%)

Parâmetros de gelatinização	F2	F4	F6	Amido
T_o (°C)	67,4 ± 0,3 ^a	67,0 ± 0,1 ^a	67,3 ± 0,3 ^a	67,6 ± 0,1 ^a
T_p (°C)	72,3 ± 0,3 ^a	71,8 ± 0,5 ^{ab}	71,6 ± 0,1 ^{ab}	71,2 ± 0,2 ^b
T_f (°C)	76,8 ± 0,5 ^a	76,8 ± 0,1 ^a	77,0 ± 0,3 ^a	77,4 ± 0,2 ^a
ΔH (J/g amido seco)	8,35 ± 0,1 ^a	8,30 ± 0,2 ^a	8,79 ± 0,2 ^a	13,68 ± 0,3 ^b
R ($T_p - T_o$)	9,4	9,8	9,7	9,8

^{a, b, c} Letras minúsculas diferentes na mesma linha representam diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$).

R* = $T_p - T_o$

Comparando os valores das temperaturas de gelatinização (T_o e T_f) das frações F2, F4 e F6 (Tabela 2.4), foi observado que não houve diferença significativa entre estas quando o teste de Tukey foi aplicado a 95% de confiança. Em relação à temperatura de pico de gelatinização (T_p) uma pequena diferença foi registrada entre F2 e amido, sendo T_p 1,3 °C maior na farinha do que no amido. Moorty et al. (1996) reportaram um comportamento similar no estudo da gelatinização de farinha e amido de mandioca, indicando que maiores conteúdos de fibra na farinha resultaram em uma maior temperatura de pico de gelatinização quando comparado com o amido da

mesma espécie vegetal. Outros autores têm indicado que os lipídios (presentes em maior quantidade nas farinhas) podem formar complexos estáveis com a amilose incrementando os valores de T_p nas farinhas (OSMAN, 1967 citado por MOORTY et al., 1996; MORRISON, 1995; DENARDIN e SILVA, 2009). Outro fator que pode incrementar a temperatura pico de gelatinização é a presença de proteínas nas suspensões estudadas como foi observado por Zaidul et al. (2008) ao adicionar farinha de trigo (com 13,2% de proteína) a amidos de diferentes tuberosas. Diante das interações mencionadas, estima-se que a presença de fibra, proteína e lipídios em maior proporção na fração de farinha F2 pode explicar as diferenças no seu comportamento térmico quando comparado com as suspensões de amido.

Com relação à entalpia de gelatinização (ΔH), foram evidenciados menores valores deste parâmetro para as suspensões de farinha quando comparadas com as suspensões de amido. Dado que parâmetro representa a quantidade de energia requerida para quebrar as interações moleculares no interior dos grânulos de amido durante o processo de gelatinização, os menores valores de ΔH obtidos para a farinha poderiam indicar uma fusão parcial dos cristais de amilopectina na mesma (CORAL et al., 2009) ou uma diferença na estabilidade dos cristais associada ao tamanho dos grânulos de amido. Alguns autores têm associado o tamanho do grânulo de amido com as suas propriedades térmicas. Assim, farinhas com grânulos de amido de maior diâmetro (>dpi) apresentam maiores valores de T_p e menores valores de ΔH como foi reportado por Coral et al., (2009), comparando as propriedades térmicas de farinhas de milho com diferentes tamanhos de grânulo de amido.

Neste estudo, observou-se que as frações de farinha F4 e F6 com menor diâmetro médio de grânulo de amido apresentaram maiores valores de faixa de gelatinização (R) do que a fração F2 (Tabela 2.4). Segundo Singh e Kaur (2003), este comportamento pode ser explicado em virtude do grande número de grânulos de amido presentes por unidade de massa nas frações com menores tamanhos de grânulo.

2.3.2.7. Poder de inchamento (PI) e solubilidade (S)

Nas Figuras 2.10 e 2.11 podem ser visualizados os resultados do poder de inchamento e solubilidade das frações de farinha e do amido de biri, estudados nas temperaturas de 65, 75 e 85°C. Esta faixa estudada compreende a faixa de temperatura de gelatinização encontrada para estas matérias-primas.

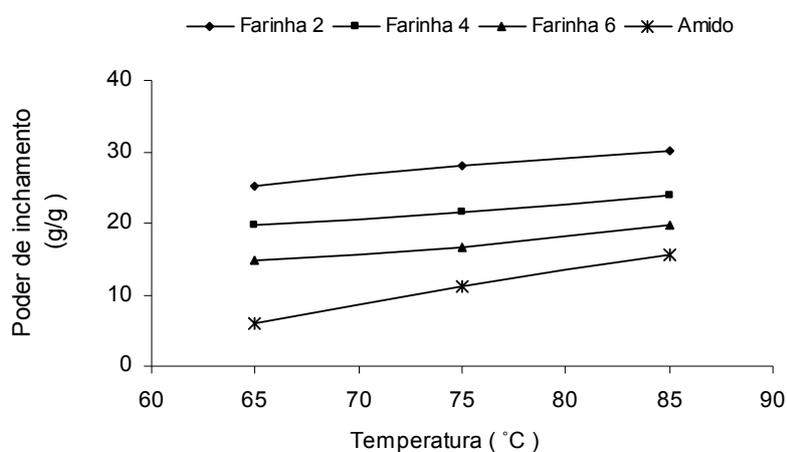


Figura 2. 10. Poder de inchamento (g/g) das frações F2, F4 e F6 e do amido de biri (*Canna indica* L.) a diferentes temperaturas

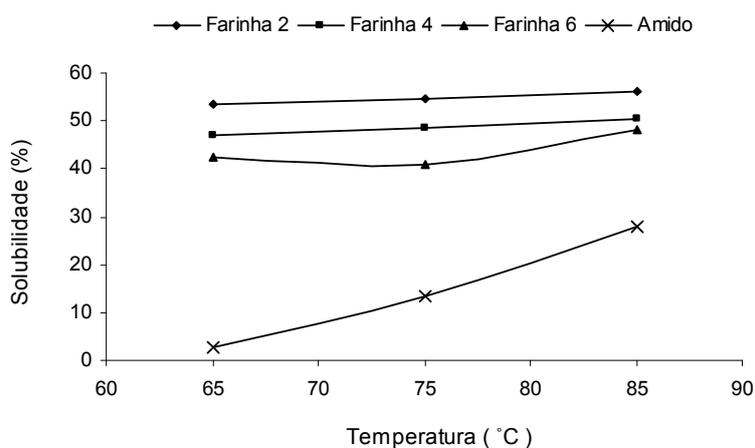


Figura 2. 11. Solubilidade (%) das frações F2, F4 e F6 e do amido de biri (*Canna indica* L.) a diferentes temperaturas

Os valores de poder de inchamento (5,9; 11,0 e 15,5 g/g) obtidos neste trabalho para o amido de biri, foram similares aos reportados por Soni et al. (1990) e Hung e Morita (2005) para amido de *Canna edulis*. Entretanto os valores de solubilidade (2,8; 13,3 e 27,9%) foram comparáveis aos obtidos por Piyachomkwan et al. (2002) nas temperaturas de 65, 75 e 85°C, respectivamente. Observou-se uma correlação direta entre a temperatura de gelatinização e as propriedades funcionais estudadas. Assim, os maiores valores de PI e S foram obtidos na temperatura de 85°C (temperatura superior à temperatura final de gelatinização).

Comparando os valores do poder de inchamento das farinhas e do amido na mesma temperatura, observaram-se maiores valores para estas do que para o amido. Este comportamento pode estar associado à complexidade da mistura, dada a presença de fibras, cinzas, proteínas e lipídios acompanhando a fração amilácea. Cabe ressaltar que a proporção de fibra insolúvel na farinha (13,6%) foi considerável e pode ter influenciado o poder de inchamento na farinha quando comparado com o obtido para o amido. Valores de poder de inchamento maiores em farinhas quando comparados com seus respectivos amidos também foram reportados por Singh et al. (2000b) e Blazek e Copeland (2008) para derivados de espécies como arroz e trigo, respectivamente. Outros autores indicaram que a amilose, em presença de lipídios pode atuar como inibidor do poder de inchamento do amido (TESTER e MORRISON, 1990; MORRISON et al., 1993; OLAYINKA ET AL., 2008). Este fato também pode explicar o menor poder de inchamento obtido para o amido de biri quando comparado com a farinha da mesma espécie, levando em consideração que a relação amilose/lipídios é bem maior no amido (240,1) do que nas farinhas (18,3 - 26,6, valores calculados a partir dos dados apresentados na Tabela 2.2).

Os valores de solubilidade obtidos para as farinhas foram maiores quando comparados com os do amido. Este fato pode ser o resultado da presença de materiais solúveis como açúcares (redutores e não redutores) e

fibra solúvel (pectinas, gomas, mucilagens e algumas hemiceluloses). Um comportamento similar foi reportado por Jangchud et al. (2003) para farinhas de batata doce quando comparadas com amido da mesma espécie vegetal.

Dado que a temperatura afetou proporcionalmente a solubilidade (Figura 2.11), observou-se que este efeito foi gradual nas farinhas. Desta maneira, durante o aquecimento de 65 a 85°C, obteve-se um aumento gradual da solubilidade nas farinhas (14,1%) enquanto que para o amido o aumento de solubilidade foi de 900%. Piyachomkwan et al. (2002), cujo estudo foi baseado na comparação dos amidos de três variedades de *Canna edulis* produzidas na Tailândia, observou que todas as variedades apresentaram baixos valores de solubilidade (2,5-5,0%) a baixas temperaturas (55-65°C) e aumentos significativos (20-22,5%) a altas temperaturas (>65°C).

As Figuras 2.12 a 2.17 permitem visualizar o comportamento dos grânulos de amido com o aumento da temperatura na faixa estudada. Nestas fotografias é mostrada a estrutura dos grânulos colorida com solução de iodo (Figuras 2.12 a 2.14) e sem corante (Figuras 2.15 a 2.17). O incremento da temperatura produz um aumento no tamanho dos grânulos, a ruptura destes e a liberação de amilose. Esta liberação pode ser visualizada nas Figuras 2.13 e 2.14, nas quais aparecem regiões azuis mais claras rodeando os grânulos inchados. Nas Figuras 2.15 a 2.17 também foi evidenciado que a proximidade entre os grânulos de amido na amostra de amido (setas na Figura 2.15a) criaram interações que dificultaram a hidratação da estrutura, enquanto que nas farinhas, os grânulos encontraram-se mais dispersos e, portanto, mais disponíveis para se ligar com a água, fato que pode explicar o maior grau de inchamento obtido nas farinhas.

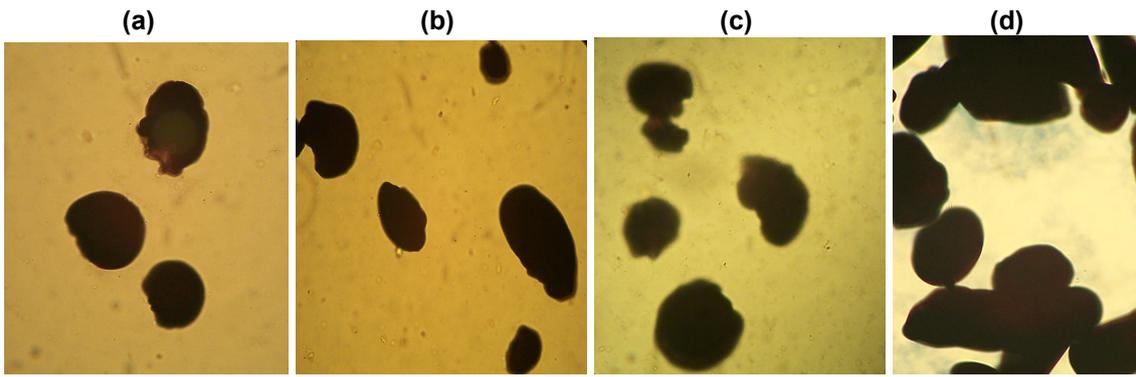


Figura 2. 12. Grânulos de amido aquecidos até temperatura de 65 °C, com aumento de 40x.
 Legenda: (a) Amido; (b) F2; (c) F4; (d) F6

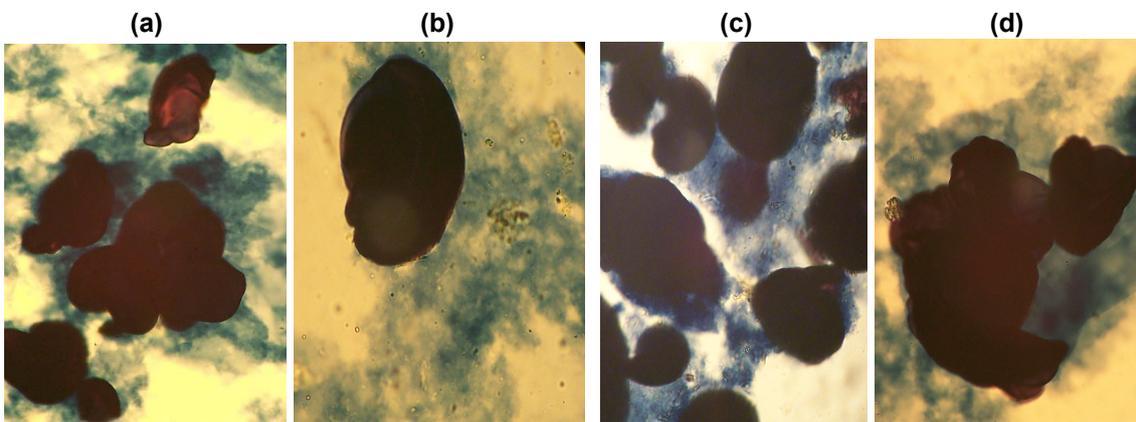


Figura 2. 13. Grânulos do amido aquecidos até temperatura de 75 °C, com aumento de 40x.
 Legenda: (a) Amido; (b) F2; (c) F4; (d) F6

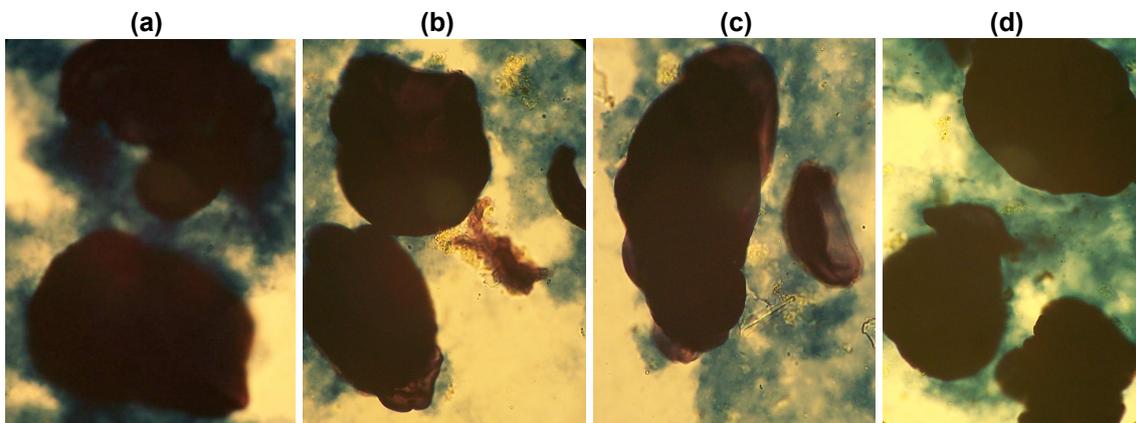


Figura 2. 14. Grânulos do amido aquecidos até temperatura de 85 °C, com aumento de 40x.
 Legenda: (a) Amido; (b) F2; (c) F4; (d) F6

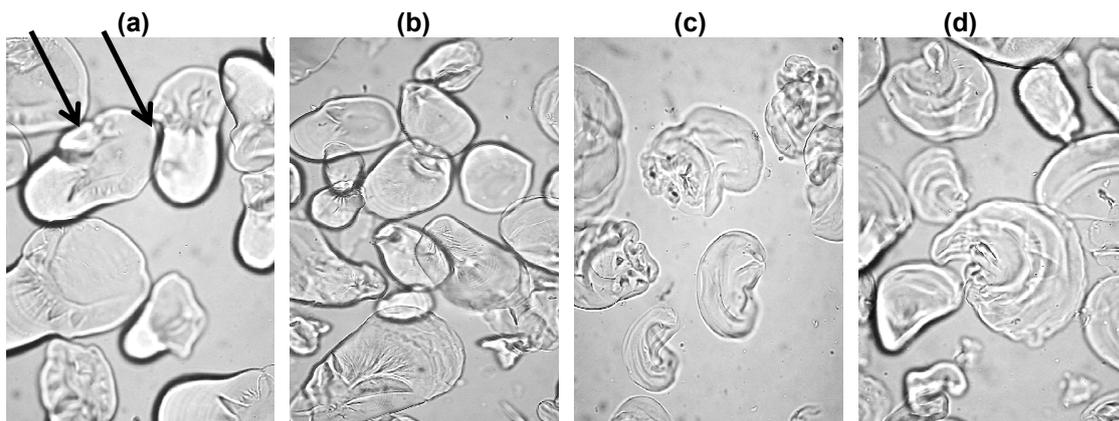


Figura 2. 15. Grânulos de amido aquecidos até temperatura de 65 °C, com aumento de 40x.
 Legenda: (a) Amido; (b) F2; (c) F4; (d) F6

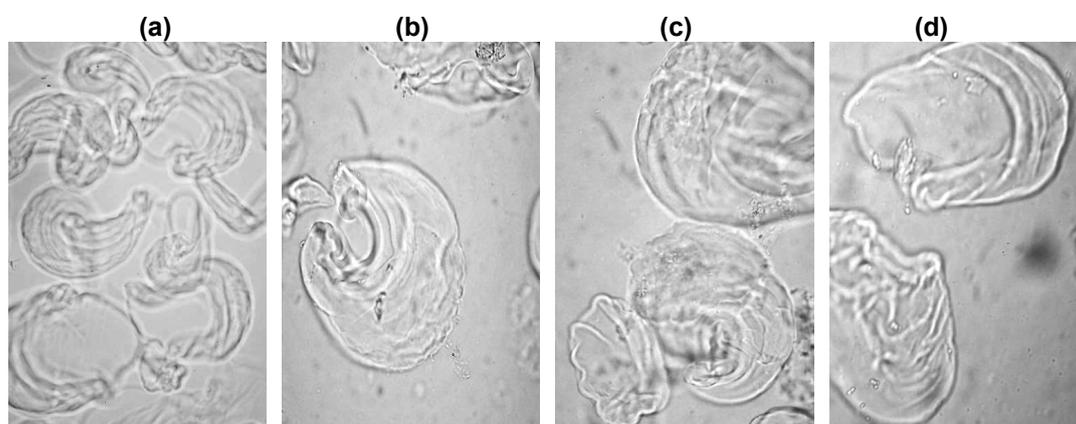


Figura 2. 16. Grânulos do amido aquecidos até temperatura de 75 °C, com aumento de 40x.
 Legenda: (a) Amido; (b) F2; (c) F4; (d) F6

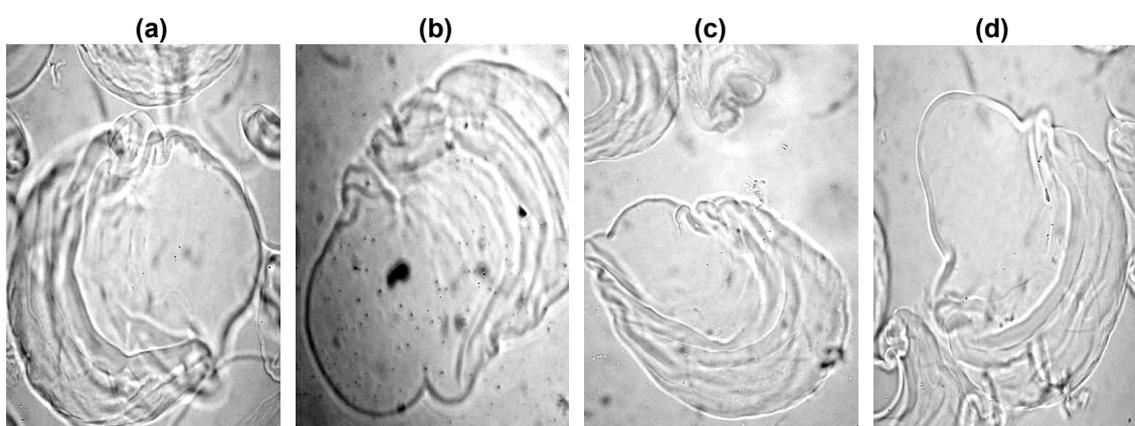


Figura 2. 17. Grânulos do amido aquecidos até temperatura de 85 °C, com aumento de 40x.
 Legenda: (a) Amido; (b) F2; (c) F4; (d) F6

2.4. Conclusões

A farinha de biri obtida a partir dos rizomas de *Canna Indica* L. apresentou importante conteúdo de amido (73,5 %) com alto teor de amilose (27,2 %) e outros componentes como fibra alimentar total (16 %), proteína (4,3 %) e lipídios (1,1 %) interessantes de serem avaliados como uma mistura natural na elaboração de biofilmes. O amido de biri apresentou alto teor de amilose (36,1 %) e baixos teores de fibra alimentar total (0,9 %), proteína (0,7 %) e lipídios (0,2 %), revelando a eficiência do processo em extrair um produto com 97,7% de amido. As micrografias e as análises de imagem de ambas as matérias-primas evidenciaram grânulos íntegros de formato oval elipsóide com diâmetro médio de 43,6 μm na farinha e 38,6 μm no amido. Para ambos os materiais, observou-se uma distribuição de tamanho monomodal dos grânulos de amido com predomínio de tamanhos na faixa de 20 a 64 μm . As análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura revelaram diferenças significativas entre a fração de farinha (F2) e o amido, em relação à temperatura pico de gelatinização, sendo maior para a farinha F2. Este comportamento foi associado ao maior teor de fibra, proteína e lipídios presente na farinha quando comparado com o amido. Em relação à entalpia de gelatinização (ΔH), menores valores deste parâmetro foram obtidos para as suspensões de farinha, sugerindo que houve uma fusão parcial dos cristais de amilopectina na mesma. Em virtude da composição centesimal dos materiais estudados (farinha e amido) foram obtidas diferenças quanto as suas propriedades funcionais. Assim, propriedades como poder de inchamento e solubilidade foram maiores na farinha. Desta maneira, a alta proporção de fibra insolúvel (13,6 %) pode ter contribuído para o maior poder de inchamento, enquanto a presença de compostos de caráter solúvel (pectinas, gomas, mucilagens e algumas hemiceluloses), pode ter contribuído para maiores valores de solubilidade da farinha, dado que esses compostos também estão presentes em maior proporção nesse material, quando comparado com o amido.

2.5. Referências bibliográficas

ANDERSSON, R.; WESTERLUND, E.; AMAN, P. Cell-Wall Polysaccharides: Structural, Chemical, and Analytical Aspects. In: ELIASSON, A-C.(Ed.). **Carbohydrates in Foods**. Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 129-166.

ALONSO, A. A.; MORAES-DALLAQUA, M. A. Morfoanatomia do sistema caulinar de *Canna indica* L. Kerr-Gawler (Cannaceae). **Revista Brasil Botânica**, v.27, p.229-239, 2004.

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

AOAC. Official Methods of analysis of AOAC International. 11^a Edição. Washington: Association of Official Analytical Chemists, 1970.

AOAC. Official Methods of analysis of AOAC International. 18^a Edição. Washington: Association of Official Analytical Chemists, 2005.

ARAUJO, Patrícia Cecília. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*) da variedade “Real”**. 2008.303 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BANWELL, C. N. (1983). **Fundamentals of Molecular Spectroscopy**. London: McGraw-Hill, 1983. 382p.

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

BLAZEK, J.; COPELAND, A. Pasting and swelling properties of wheat flour and starch in relation to amylose content. **Carbohydrate polymers**, v.71, n.3, p. 380-387, 2008.

BLIGH, E. G; Dyer, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v.37, p.911-917, 1959.

CARNEIRO, C. E. A.; ROLIM, H. V. M. FERNANDES, K. F. Procedimento eficiente na inibição do escurecimento de guariroba (*Syagrus oleracea*, Becc) durante processamento e armazenamento. **Maringá**, v.25, n.2, p.253-258, 2003.

CECCHI, H. M. **Fundamentos Teóricos e Práticos em Análise de Alimentos**. Campinas, Editora da UNICAMP, 1999, 212 p.

CORAL, D. F.; PINEDA-GOMEZ ,P.; ROSALES-RIVERA, A.; RODRIGUEZ-GARCIA, M. E. Determination of the gelatinization temperature of starch presented in maize flours. **Journal of Physics: Conference Series**, 167, 012057. doi:10.1088/1742-6596/167/1/012057, 2009.

DACANAL, G. C.; MENEGALLI, F.C. Experimental study and optimization of the agglomeration of acerola powder in a conical fluid bed. **Powder Technology**, v.188, p.187-194, 2009.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, n.3, p. 945-954, 2009.

DIAS, A. M. V. **Análise estrutural de farinhas e alguns dos seus componentes**. 2008. 148p. Dissertação (Mestrado em Química e Qualidade dos alimentos) - Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. Producción y manejo de datos de composición química de alimentos em nutrición. 398p, 1997. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso em: 21 jun. 2009.

FRANKLIN, G. L. Preparation of thin sections of synthetic resins and wood-resin composites, and a new macerating method for wood. **Nature**, v.155, n.3924, p.51, 1945 *apud* KRAUS, J. E.; ARDUN, M., 1997.

FROLICH, W and NYMAN, M. Minerals, phytate and dietary fiber in different fractions of oat grain. **Journal of Cereal Science**, v.7, n.1, p.73-82, 1988.

GARBELOTTI, M. L.; MARSIGLIADEISE, AP. P.; TORRES, E. A. F. S. Determination and validation of dietary fiber in food by the enzymatic gravimetric method. **Food Chemistry**, v.83, p. 469–473, 2003.

HUNG, P. V.; MORITA, N. Physicochemical properties and enzymatic digestibility of starch from edible canna (*Canna edulis*) grown in Vietnam. **Carbohydrate Polymers**, v.61, p.314-321, 2005.

IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo, 2008. Procedimentos e determinações gerais, 1020p.

JANGCHUD, K.; PHIMOLSIRIPOL, Y.; HARUTHAITHANASAN, V. Physicochemical properties of sweet potato flour and starch affected by blanching and processing. **Starch/Stärke**, v.55, p. 258-264, 2003.

JULIANO, B. O. A simplified assay for milled-rice amylose. **Cereal Science Today**, v.16, p.334-340, 1971.

KRAUS, J. E.; ARDUN, M. **Manual básico de métodos em morfologia vegetal**. EDUR, editora. Rio de Janeiro, Brasil, 1997. 198p.

LEONEL, M.; SARMENTO, S.; CEREDA, M. P.; GUERREIRO, L. Extração e Caracterização do amido de Biri (*Canna edulis*). **Brazilian Journal of food technology**. v.5, p.27-32, 2002.

LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.3, p. 579-588, 2007.

LI, J. Y.; YEH, A. I. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling Power for various starches. **Journal of Food Engineering**, v.50, p.141-148, 2002.

MARTÍNEZ, C.; CUEVAS, F. Evaluación de la calidad culinaria y molinaria del arroz. Guia de studio. Cali, CIAT, 75p., 1989.

MASTROMATTEO, S.; CHILLO, S.; BUONOCORE, G. G.; MASSARO, A.; CONTE, A.; DEL NOBILE, M. A. Effects of spelt and wheat bran on the performances of wheat glúten films. **Journal of Food Engineering**, v.88, p.202-212, 2008.

MOORTHY, S. N.; RICKARD, J.; BLANSHARD, J. M. V. Influence of gelatinization characteristics of cassava starch and flour on the textural properties of some foods products. In: DUFOUR, D.; O'BRIEN, G. M.; BEST, R. **Cassava flour and starch: Progress in Research and Development**. Cali, Colombia, 1996. p.150-155. Disponível em: <<http://www.ciat.cgiar.org>>. Acesso em: 12 jun. 2009.

MOORTHY, S. N. Tropical sources of starch. In: Eliasson, A. C. **Starch in food**. Boca Ratón, FL: Ed. CRC Press, 2004. p.321-359. Disponível em: <<http://www.foodnetbase.com/books/>>. Acesso em: 13 fev. 2009.

MORRISON, W. R.; TESTER, R. F.; SNAPE, C. E.; LAW, R.; GIDLEY, M. J. Swelling and gelatinization of cereal starches. IV. Some effects of lipid-complexed amylose and free amylose in waxy and normal barley starches, **Cereal Chemistry**, v.70, p.385-389, 1993.

MORRISON, W. R. Starch lipids and how they relate to starch granule structure and functionality. **Cereal Food World**, v.40, p.437-446, 1995.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.1328-1333, 2009.

OLAYINKA, O. O.; ADEBOWALE, K. O.; OLU-OWOLABI, B. I. Effect of heat-moisture treatment on Physicochemical properties of white sorghum starch. **Food Hydrocolloids**, v.22, n.2, p.225-230, 2008.

OSMAN, E. M. Starch in the food industry. In: WHISTLER, R. L.; PASCHALL, E. F. **Starch chemistry and technology**, v.2. New York, USA: Academic Press, 1967. p. 163-215 *apud* MOORTHY et al., 1996.

PAK D, N. Fibra dietética en verduras cultivadas en Chile. **Archivo Latinoamericano de Nutrición**, v.50, n.1, p.97-101, 2000.

PAREDES-LÓPEZ, O.; BELLO-PÉREZ, L. A.; LÓPEZ, M. G. Amylopectin, structural, gelatinization and melting studies. **Food Chemistry**, v.50, p. 411–418, 1994.

PERONI, F. G. H.; ROCHA, T. S.; FRANCO, C. M. L. Some structural and physicochemical characteristics of tuber and roots starches. **Food Science Technology International**, v. 12, n. 6, p. 505-513, 2006.

PIYACHOMKWAN, K.; CHOTINEERANAT, S.; KIJKHUNASATIAN, C.; TONWITOWAT, R.; PRAMMANEE, S.; OATES, C. G.; SRIROTH, K. Edible canna (*Canna edulis*) as a complementary starch source to cassava for the starch industry. **Industrial Crops and Products**, v.16, p.11-21, 2002.

PUNCHA-ARNON, S., PUTTANLEK, C., RUNGSARDTHONG, V., PATHIPANAWAT, W., UTTAPAP, D. Changes in physicochemical properties and morphology of canna starches during rhizomal development. **Carbohydrate Polymers**, v.70, p.206-217, 2007.

PUNCHA-ARNON, S., PATHIPANAWAT, W., PUTTANLEK, C., RUNGSARDTHONG, V., UTTAPAP, D. Effects of relative granule size and gelatinization temperature on paste and gel properties of starch blends. **Food Research International**, v.41, p.552-561, 2008.

PURVIS, M. J.; COLLIER, D. C.; WALLS, D. Laboratory techniques in botany. London: Butter woths, 1964. 371p *apud* KRAUS, J. E.; ARDUN, M., 1997.

RAEKER, M. et al. Granule size distribution and chemical composition of starches from 12 soft wheat cultivars. **Cereal Chemistry**, v. 75, n.5, p.721-728, 1998.

SAITO, I. M.; BABELLO, C.; FUKUSHIMA, R. S. Análise da fibra residual do farelo de mandioca após tratamento hidrotérmico. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v.2, p.1-11, 2006.

SANTACRUZ, S.; KOCH, K.; SVENSSON, E.; RUALES, J.; ELIASSON, A. Three underutilised sources of starch from the Andean region in Ecuador. Part I. Physico-chemical characterisation. **Carbohydrate Polymers**, v.49, p.63-70, 2002.

SINGH, B. R. **Infrared Analysis of Peptides and Proteins - Principles and Applications**. Washington, D. C.: American Chemical Society, 2000a. 200p.

SINGH, V.; OKADOME, H.; TOYOSHIMA, H.; ISOBE, S.; OHTSUBO, K. Thermal and Physicochemical Properties of Rice Grain, Flour and Starch. **Journal of Agricultural of Food Chemistry**, v.48, p.2639-2647, 2000b.

SINGH, N.; KAUR, L. Morphological, thermal, rheological and retrogradation properties of potato starch fractions varying in granule size. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.84, p.1241–1252, 2004.

SHINDE, S. V.; NELSON, J. E.; HUBER, K. C. Soft wheat starch pasting behavior in relation to A- and B-type granule content and composition. **Cereal Chemistry**, v.80, n.1, p.91-98, 2003.

SONI, P. L.; SHARMA, H.; SRIVASTAVA, H. C.; GHARIA, M. M. Physicochemical properties of *Canna indica* L. starch- Comparison with Maize starch. **Starch/stärke**, v.42, n.12, p.460-464, 1990.

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, p.529-538, 2005.

TAN, Y.; CHINNASWAMY, R. Molecular properties of cereal based breakfast foods, **Starch/Stärke**, v.45, n.11, p.391–396, 1993.

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

THITIPRAPHUNKUL, K.; UTTAPAP, D.; PIYACHOMKWAN, K.; TAKEDA, Y. A comparative study of edible canna (*Canna edulis*) starch from different cultivars. Part I. Chemical composition and physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 317-324, 2003a.

TESTER, R. F.; MORRISON, W. R. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effect of amylopectin, amylose and lipids. **Cereal Chemistry**, v.67, p.551–557, 1990.

VICENTINI, N.M.; DUPUY, N; LEITZELMAN, M; CEREDA, M.P.; SOBRAL, P.J.A. Prediction of Cassava Starch Edible Film Properties by Chemometric Analysis of Infrared Spectra. **Spectroscopy Letters**, v. 38, n. 6, p.749-767, 2005.

WATCHARATEWINKUL, Y., PUTTANLEK, C., RUNGSARDTHONG, V., UTTAPAP, D. Pasting properties of heat-moisture treated canna starch in relation to its structural characteristics. **Carbohydrate Polymers**, v.75, p. 505-511, 2009.

WICKRAMASINGHE, H. A. M.; TAKIGAWA, S.; MATSUURA-ENDO, C.; YAMAUCHI, H.; NODA, T. Comparative analysis of starch properties of different root and tuber crops of Sri Lanka. **Food Chemistry**, v.112, p.98–103, 2009.

ZAIDUL, I. S. M.; ABSAR, N.; KIM, S. -J.; SUZUKI, T.; KARIM, A. A.; YAMAUCHI, H.; NODA, T. DSC study of mixtures of wheat flour and potato, sweet potato, cassava, and yam starches. **Journal of Food Engineering**, v.86, p.68–73, 2008.

Capítulo 3

Otimização do processo de elaboração de biofilmes de farinha de biri

Neste capítulo foram elaborados biofilmes pela técnica “*casting*”, a partir de uma solução contendo 4% (p/p) de farinha de biri (*Canna indica* L.). Para o estudo das propriedades dos biofilmes em função das condições de processo (concentração de plastificante, temperatura de processo, temperatura de secagem e umidade relativa na secagem) foi empregado um Planejamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^4 , com quatro pontos centrais e oito pontos axiais, totalizando 28 experimentos. Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente, através da metodologia de superfície de resposta e o uso da função de desejabilidade, para determinar as condições de processo que permitissem a otimização das propriedades mecânicas (tensão e alongação em testes de tração) e solubilidade em água dos biofilmes.

A otimização das condições de processo permitiram a obtenção de biofilmes de farinha de biri com alta resistência mecânica (7,0 MPa), baixa solubilidade (38,3%) e valores de alongação satisfatórios (14,6%), quando comparados com os valores das propriedades obtidas a partir das condições de processo estudadas no DCCR. As condições de processo ótimas foram: concentração de glicerol de 17%, temperatura de processo de 90 °C, temperatura de secagem de 44,8 °C e umidade relativa de 36,4%. Diante disso, foi evidenciada a eficácia da metodologia empregada na otimização das condições de processo para elaboração de biofilmes de farinha de biri.

3.1. Introdução

Esforços concentrados no desenvolvimento de materiais biodegradáveis com propriedades que garantem proteção e segurança aos alimentos, além de minimizar o impacto ambiental decorrente de seu uso, constitui o foco de diferentes pesquisas. Na última década, estudos sobre o emprego de misturas naturais (farinhas) no desenvolvimento de biofilmes têm despertado interesse, em virtude do número de fontes botânicas disponíveis e do contínuo interesse em estudar o tipo de interações formadas entre os componentes da mistura, a fim de obter materiais com propriedades específicas ou melhorar as existentes.

Entre as fontes disponíveis para a obtenção de farinhas, encontram-se as tuberosas que incluem um grande número de plantas como bulbos, raízes e tubérculos cultivados nas regiões tropicais da América Latina, Caribe, África e Ásia. Na maioria destas plantas predomina o amido como componente (LANDI et al., 2002). O biri, planta amplamente cultivada em diferentes países da América Latina e da Ásia, apresenta composição e propriedades potenciais para uso como matéria-prima amilácea (LEONEL et al., 2002; PERONI et al., 2006).

Os resultados da caracterização da farinha de biri, apresentados no capítulo 2 deste trabalho, motivaram o estudo desta matéria-prima como mistura natural de amido, fibra, proteínas e lipídios, para a elaboração de biofilmes.

Dado que as propriedades dos biofilmes são influenciadas por diferentes variáveis durante o processo de elaboração dos mesmos, este capítulo apresenta um estudo sobre a otimização das condições de processo (concentração de glicerol, temperatura de processo, temperatura de secagem e umidade relativa de secagem), a fim de obter propriedades mecânicas e de solubilidade desejadas nos biofilmes.

3.2. Materiais e Métodos

3.2.1. Elaboração dos biofilmes de farinha de biri

Os filmes foram elaborados segundo técnica “*casting*” descrita por Tapiá-Blácido (2003), a partir de uma solução contendo 4% (p/p) de farinha de biri a qual foi testada em ensaios preliminares. A solução foi homogeneizada em um agitador magnético (Fisatom, Brasil) durante 30 minutos e, em seguida, aquecida em banho térmico até temperatura de processo (T_p) mantendo agitação suave para evitar a formação de bolhas. Quando a solução filmogênica (SF) atingiu o valor de T_p foi adicionado o glicerol como plastificante (previamente dissolvido em água destilada) e mantido constante o valor de T_p durante 15 minutos. A solução formadora do filme ($76 \pm 0,5$ g) foi espalhada em placas retangulares de teflon[®] (18x21 cm). A quantidade de solução filmogênica colocada nas placas de teflon foi determinada em ensaios preliminares a fim de obter uma espessura constante. O controle deste parâmetro é fundamental dado sua influência nas propriedades dos biofilmes (SOBRAL, 2000).

As soluções filmogênicas foram submetidas à desidratação em incubadora BOD Modelo MA-415UR (Marconi) equipada com sistema de controle de temperatura e umidade relativa. Após secagem dos biofilmes foi realizada a medição de sua espessura usando um micrômetro digital (modelo FOW72-229-001, Fowler, USA) em 16 posições diferentes. Os biofilmes foram cortados em formatos específicos para os diferentes testes e acondicionados a 25°C e 58% de umidade relativa em dessecadores contendo solução saturada de NaBr durante 48 horas. Este acondicionamento foi realizado antes dos testes para determinação de suas propriedades mecânicas, ópticas e de solubilidade. O processo descrito anteriormente é apresentado na Figura 3.1.

FARINHA DE BIRI

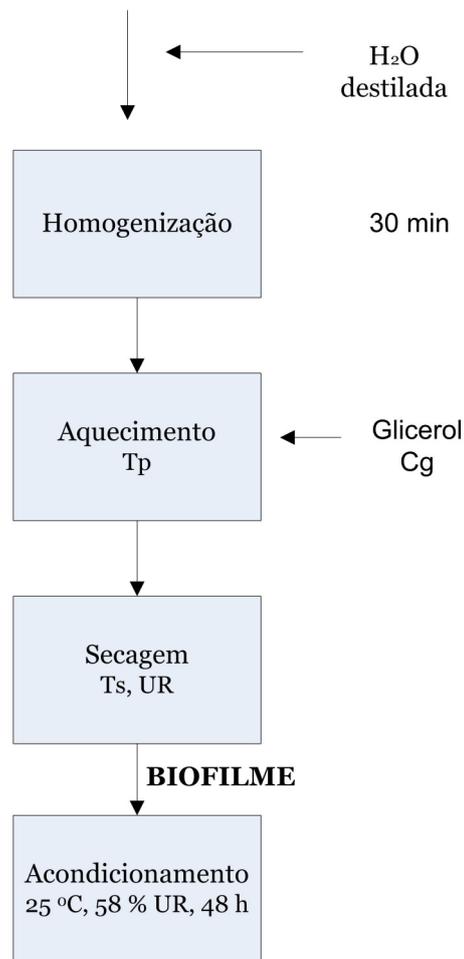


Figura 3. 1. Fluxograma para elaboração de biofilmes a partir de farinha de biri

(*Canna indica* L.)

3.2.1.1. Determinação da espessura do biofilme em função da gramatura

A fim de determinar a gramatura a ser depositada na placa suporte para garantir uma faixa de espessura constante para todos os experimentos, foram testadas gramaturas na faixa de 0,15 a 0,45 g de solução filmogênica /cm². Nestes ensaios preliminares também foram testadas as condições dos pontos axiais da variável concentração de plastificante (15 e 35% de glicerol) e as outras variáveis de processo foram fixadas na condição do ponto central (temperatura de processo de

80°C e condições de secagem de 45°C e 50%). Após a secagem foi realizada a medição da espessura dos biofilmes.

3.2.1.2. *Determinação da umidade final ótima do biofilme*

Ensaio preliminares foram realizados nas condições de processo do ponto central, para determinar a condição final da secagem dos biofilmes, que permitisse sua remoção da placa suporte sem quebrá-los ou danificá-los. Estes ensaios foram conduzidos em triplicata. A pesagem do biofilme a cada 15 minutos desde o tempo zero até a condição em que este era facilmente removido da placa suporte permitiu o cálculo do valor de umidade, a partir de um balanço de massa dos componentes da solução filmogênica. Para conferir esse valor de umidade final predito pelo balanço de massa, a umidade real do biofilme foi determinada pelo método da ASTM D644-99 (ASTM, 2007). Desta maneira, o valor de umidade final do biofilme foi fixado e controlado para todas as condições de processo estudadas.

3.2.2. Planejamento experimental

Foram estudadas quatro variáveis independentes (concentração de glicerol, temperatura de processo, temperatura de secagem e umidade relativa de secagem) por meio de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2⁴, com quatro pontos centrais e oito pontos axiais totalizando 28 ensaios. As variáveis dependentes (respostas) foram força e deformação em testes de perfuração, tensão, alongação e módulo secante em testes de tração, solubilidade em água, cor e opacidade.

Os valores reais e codificados dos níveis das variáveis independentes encontram-se na Tabela 3.1. A faixa de estudo para as condições de secagem (temperatura e umidade relativa) foi escolhida baseada no estudo de filmes de farinha de amaranto com a espécie *Amaranthus caudatus* (TAPIA-BLÁCIDO, 2003), enquanto que as faixas de estudo para as variáveis concentração de glicerol e temperatura de processo foram escolhidas a partir de ensaios preliminares.

Tabela 3. 1. Valores dos fatores estudados no DCCR para a elaboração dos biofilmes

Fatores	Código	Níveis				
		-2	-1	0	+1	+2
Concentração de glicerol (g /100 g farinha)	X ₁	15	20	25	30	35
Temperatura de processo (°C)	X ₂	70	75	80	85	90
Temperatura de secagem (°C)	X ₃	35	40	45	50	55
Umidade relativa na secagem (%)	X ₄	30	40	50	60	70

Na Tabela 3.2 pode-se observar a matriz do planejamento experimental considerada para o estudo de biofilmes de farinha de biri (*Canna indica* L.).

A análise estatística dos resultados foi realizada por meio da metodologia de Superfície de Resposta e utilizando o software *STATISTICA*® 7.0. Os efeitos das variáveis independentes sobre as propriedades mecânicas, ópticas e de solubilidade dos biofilmes foram avaliados pelo *erro puro*, considerando 90 e 95% de nível de confiança para todas as variáveis. As estimativas pelo *erro puro* permitem levar à significância efeitos que com o *erro residual* não seriam significativos (RODRIGUES e LEMMA, 2005), e os níveis de confiança a 90 e 95% foram usados com a finalidade de não desconsiderar fatores com valores de p-valor entre 0,05 e 0,10 de significância, mas que poderiam ser importantes no processo de elaboração de biofilmes.

A análise estatística também permitiu obter os modelos matemáticos para as respostas que apresentaram melhor ajuste dos resultados experimentais ao modelo de segunda ordem descrito na equação [3.1], tendo como critérios a porcentagem de variação explicada pelo modelo (R^2) e o Teste F na análise de variância (ANOVA). Também foram obtidas as superfícies de resposta e as curvas de contorno dos respectivos modelos matemáticos.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_1^2 + b_3X_2 + b_4X_2^2 + b_5X_3 + b_6X_3^2 + b_7X_4 + b_8X_4^2 + b_9X_1X_2 + b_{10}X_1X_3 + b_{11}X_1X_4 + b_{12}X_2X_3 + b_{13}X_2X_4 + b_{14}X_3X_4$$

[3.1]

Tabela 3. 2. Matriz do DCCR para o estudo de biofilmes de farinha de biri (*Canna indica* L.)

Experimento	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	-1 (20)	-1 (75)	-1(40)	-1(40)
2	1 (30)	-1(75)	-1(40)	-1(40)
3	-1(20)	1(85)	-1(40)	-1(40)
4	1(30)	1(85)	-1(40)	-1(40)
5	-1(20)	-1(75)	1(50)	-1(40)
6	1(30)	-1(75)	1(50)	-1(40)
7	-1(20)	1(85)	1(50)	-1(40)
8	1(30)	1(85)	1(50)	-1(40)
9	-1(20)	-1(75)	-1(40)	1(60)
10	1(30)	-1(75)	-1(40)	1(60)
11	-1(20)	1(85)	-1(40)	1(60)
12	1(30)	1(85)	-1(40)	1(60)
13	-1(20)	-1(75)	1(50)	1(60)
14	1(30)	-1(75)	1(50)	1(60)
15	-1(20)	1(85)	1(50)	1(60)
16	1(30)	1(85)	1(50)	1(60)
17	-2(15)	0(80)	0(45)	0(50)
18	2(35)	0(80)	0(45)	0(50)
19	0(25)	-2(70)	0(45)	0(50)
20	0(25)	2(90)	0(45)	0(50)
21	0(25)	0(80)	-2(35)	0(50)
22	0(25)	0(80)	2(55)	0(50)
23	0(25)	0(80)	0(45)	-2(30)
24	0(25)	0(80)	0(40)	2(70)
25	0(25)	0(80)	0(45)	0(50)
26	0(25)	0(80)	0(45)	0(50)
27	0(25)	0(80)	0(45)	0(50)
28	0(25)	0(80)	0(45)	0(50)

3.2.3. Caracterização dos biofilmes

3.2.3.1. Umidade

Amostras de biofilme foram coletadas no final da secagem e após o período de acondicionamento para determinar o conteúdo de umidade. Empregou-se a técnica da ASTM D644-99 (ASTM, 2007) e análise foi conduzida em triplicata.

3.2.3.2. Propriedades mecânicas

Os testes mecânicos foram realizados em um texturômetro TA.TX Plus Texture Analyzer, empregando-se o programa “Texture Exponent 32” (Stable Micro Systems, Surrey, UK, Inglaterra). Os parâmetros utilizados para cada teste foram escolhidos de acordo com a norma da ASTM D882-02 (2002) e foram feitas cinco repetições para cada amostra analisada.

Força e deformação na ruptura (teste de perfuração)

Amostras dos filmes foram cortadas em forma de discos com 6 cm de diâmetro, e fixados em uma célula com uma abertura circular na tampa de 3,4 cm de diâmetro. Um probe cilíndrico de 3mm de diâmetro foi deslocado perpendicularmente à superfície do filme, com velocidade constante (1 mm/s), até a ruptura do filme (Gontard et al., 1994). Os valores de força (F) na ruptura e o deslocamento de sonda (*d*) na ruptura foram determinados diretamente das curvas de força em função do deslocamento, permitindo o cálculo de deformação na ruptura ($D=(l/l_0)$) através da Equação [3.1]. Na Figura 3.2 é apresentado o sistema descrito para este teste.

$$D = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{[(d^2 + l_0^2)^{1/2} - l_0]}{l_0} * 100 \quad [3.1]$$

Onde:

D = Deformação na ruptura

d = distância penetrada pelo probe

l_0 = raio da superfície do filme

l = raio da superfície do filme no ponto de ruptura (filme tensionado)

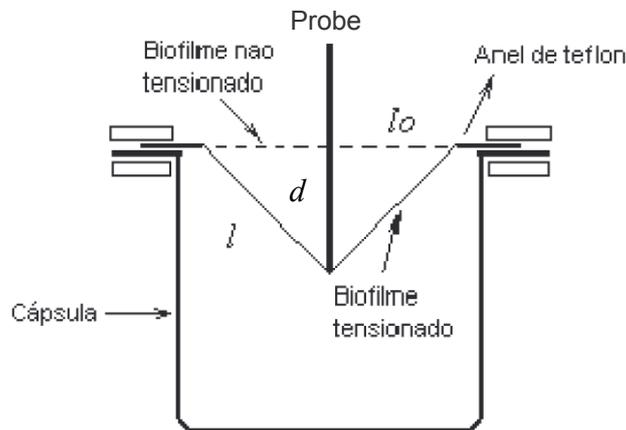


Figura 3. 2. Sistema utilizado para os testes de perfuração

Tensão, alongação e módulo secante (teste de tração)

Corpos de prova dos biofilmes de dimensões conhecidas como é apresentado na Figura 3.3, foram submetidos à tração com velocidade de 1,0 mm/s, partindo-se de uma separação inicial de 80 mm até a ruptura do biofilme, registrando-se ao longo do ensaio a resistência (tensão) que o material oferece à deformação (alongação).

Quando é impossível determinar exatamente a região elástica da curva de tensão de tração *versus* deformação, é utilizado um ponto específico como referência de alongamento, para o qual é determinada a relação entre a tensão de tração e a deformação, conhecida como módulo secante. Normalmente para filmes plásticos é utilizado como referência 1% de alongamento (SARANTÓPOULOS et al., 2002). Devido a que as curvas de tensão de tração *versus* deformação obtidas para os biofilmes deste estudo, não apresentaram uma região linear (região em que a resposta do corpo-de-prova ao alongamento é linearmente proporcional à deformação imposta), foi utilizado o módulo secante como um indicador da rigidez

dos biofilmes analisados. O valor desta propriedade foi comparado com os de outros materiais cuja rigidez foi determinada por meio do módulo de Young.

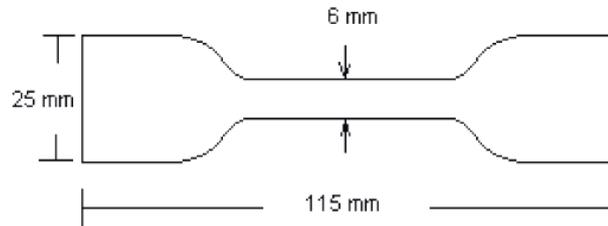


Figura 3. 3. Esquema do corpo de prova utilizado em teste de tração

3.2.3.3. Solubilidade em água

A determinação da solubilidade dos biofilmes foi realizada segundo a metodologia descrita por Gontard et al. (1992), na qual três discos de cada amostra de massa seca inicial conhecida e com 2 cm de diâmetro foram imersos em 50 mL de água contendo ázida sódica (0.02% p/v) a 25°C por 24 horas, sob agitação esporádica. Após este tempo, a matéria sólida insolúvel foi obtida por filtração e levada à secagem em estufa a 105 °C por 24 horas para determinação da massa seca final da amostra. Foram realizadas 6 réplicas em cada determinação e a solubilidade foi calculada conforme a Equação [3.2]:

$$\%S = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100 \quad [3.2]$$

Onde:

%S: porcentagem de material solubilizado

m_i : massa seca inicial da amostra (g)

m_f : massa seca final da amostra (g)

3.2.3.4. Propriedades ópticas

Cor

A cor dos biofilmes foi medida através da escala CIE L* a* b*, utilizando um colorímetro portátil *Miniscan XE (Hunterlab)*. As determinações foram realizadas nas amostras colocadas sobre um padrão branco, em triplicata para cada ensaio, à luz do dia, utilizando como parâmetros iluminante D65 e ângulo de observação de 10°. A diferença total de cor (ΔE^*) foi calculada de acordo com Jangchud e Chinnan (1999), empregando a Equação [3.3].

$$\Delta E^* = \left[(a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2 + (L^* - L_o^*)^2 \right]^{1/2} \quad [3.3]$$

Onde:

ΔE : diferença total de cor

L^* : índice de luminosidade da amostra

L_o^* : índice de luminosidade do padrão

a^* e b^* : parâmetros croma da amostra

a_o^* e b_o^* : parâmetros croma do padrão

O equipamento foi calibrado com um fundo branco, usando um padrão ($L_o^*=93,494$, $a_o^*=-0,766$ e $b_o^*=1,399$).

Opacidade

Foi determinada segundo o método da Hunterlab (1997) utilizando-se o mesmo equipamento das medidas de cor. O método consistiu na determinação da opacidade do biofilme sobreposto a um fundo negro (Op_n) e sobreposto a um fundo branco (Op_b). A opacidade foi calculada automaticamente pelo programa *Universal Software 3.2*, de acordo com a Equação [3.4], obtendo-se uma medida arbitrária entre 0 e 100% (SOBRAL, 2000).

$$Op = \frac{Op_n}{Op_b} \times 100 \quad [3.4]$$

3.2.4. Otimização e validação das condições de processo para elaboração de biofilmes de farinha de biri

Os valores ótimos para as variáveis de processo envolvidas na elaboração dos biofilmes de farinha de biri (concentração de glicerol, temperatura de processo, temperatura de secagem e umidade relativa de secagem) que permitiram maximizar a tensão e a alongação e minimizar a solubilidade dos biofilmes (respostas ótimas) foram determinados usando o método de otimização simultânea, por meio da abordagem conhecida como problema multiresposta (KIM e LIN, 2000). Esta é uma metodologia alternativa em relação à abordagem convencional (método gráfico) na qual as superfícies de resposta são sobrepostas para encontrar a região de valores ótimos para as diferentes variáveis respostas (FURLANETTO et al., 2001; RAVI e SUSHEELAMMA, 2005). Assim, foi empregada a estratégia da função de *desejabilidade* baseada no método proposto por Derringer e Suich (1980), juntamente com a metodologia da superfície de resposta. A aplicação do método compreende a transformação das variáveis respostas: tensão (y_1), alongação (y_2) e solubilidade (y_3) em uma função individual adimensional de *desejabilidade* (d_i) que varia entre 0 (resposta não desejável) e 1 (resposta desejável). A partir das médias geométricas das desejabilidades individuais é obtida a função de *desejabilidade* global (D), a qual foi maximizada (valores de D próximos a 1) para encontrar o conjunto de fatores que permitissem atingir valores das respostas próximas ao objetivo (Tabela 3.3). Isto foi realizado empregando o *método simplex* de otimização com o auxílio do programa STATISTICA[®] 7.0 (Statsoft, USA).

Na Tabela 3.3 são resumidos níveis e os valores das variáveis respostas empregados na otimização juntamente com o objetivo da otimização, este baseado nas propriedades desejadas para o biofilme considerado como ótimo (alta tensão e alongação e baixa solubilidade). Assim, para biofilmes com alto valor de tensão foi atribuído 1 no nível alto da função desejabilidade e 0 no nível baixo, a mesma seqüência foi realizada para a variável alongação. Para a variável solubilidade foi atribuído 0 no nível alto da função desejabilidade e 1 no nível baixo. Os valores das variáveis resposta (coluna 3) correspondem aos resultados máximo, mínimo e médio obtidos experimentalmente no DCCR (Tabela 3.7).

Tabela 3. 3. Parâmetros usados na otimização matemática das condições de processo de elaboração de biofilmes de farinha de biri

<i>Resposta</i>	<i>Níveis</i>	<i>Valores</i>	<i>Desejabilidade</i>	<i>Objetivo</i>
Tensão (MPa)	Alto	6,88	1,0	Maximizar
	Meio	4,19	0,5	
	Baixo	1,50	0,0	
Elongação (%)	Alto	21,36	1,0	Maximizar
	Meio	16,74	0,5	
	Baixo	12,13	0,0	
Solubilidade (%)	Alto	53,96	0,0	Minimizar
	Meio	43,11	0,5	
	Baixo	32,86	1,0	

Desta maneira, por meio da análise de superfície de resposta e a função desejabilidade, foram obtidos os valores das condições de processo para atingir o objetivo da otimização (como foi indicado para cada propriedade na Tabela 3.3).

Para realizar a validação das condições previstas pela função desejabilidade, foram elaborados biofilmes de farinha de biri nessas condições e foram caracterizados em relação às suas propriedades mecânicas e de solubilidade. Os experimentos da validação foram realizados em duplicata.

3.3 Resultados e Discussões

3.3.1. Ensaios Preliminares

3.3.1.1. Determinação da espessura do biofilme em função da gramatura

A partir das condições mencionadas no item 3.1.2.1 foram obtidos biofilmes com espessuras entre 0,059 e 0,190 mm como é apresentado na Figura 3.4.

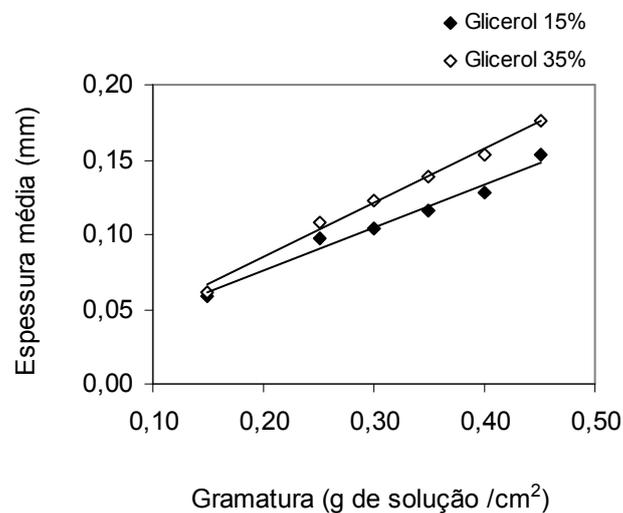


Figura 3. 4. Espessura média dos biofilmes de farinha de biri em função da gramatura

Para as duas concentrações de plastificante estudadas, a espessura média dos biofilmes aumentou linearmente com a massa de solução filmogênica adicionada. Esta linearidade também foi observada por Sobral (2000) e Tapiá-Blácido (2003) na elaboração de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares e de biofilmes a partir farinha de amaranto (*Amaranthus caudatus*), respectivamente.

O aumento na concentração de glicerol de 15 a 35% levou a um incremento na espessura dos biofilmes, quando foi depositada uma mesma massa de solução filmogênica por unidade de área na placa suporte. O incremento da espessura foi

menor (4,6 – 10,8%) para a faixa de gramatura entre 0,15 e 0,25 g/cm² quando comparado com o incremento obtido para a faixa de gramatura entre 0,30 e 0,35 g/cm² (14,8 – 20,5%).

Após acondicionamento a 25°C e 58% de UR por 48 h, foram realizados testes de perfuração e solubilidade (Tabela 3.4). Um incremento na concentração de plastificante de 15 a 35% favoreceu a obtenção de biofilmes de farinha de biri menos resistentes e solúveis, entando que, uma tendência ao aumento da deformação foi evidenciada na faixa de gramatura entre 0,15 e 0,40 g/cm².

Nas duas concentrações de glicerol, observou-se que, os valores de força e deformação na ruptura, em teste de perfuração, aumentaram com a espessura. O mesmo comportamento, em relação à força, foi observado por Cuq et al (1996) e Sobral (2000) e explicado em função do aumento da quantidade de matéria seca por superfície. No caso dos biofilmes de farinha de biri, o aumento da resistência à perfuração estaria associado ao maior número de cadeias dos biopolímeros amido e proteína. Sem dúvida, a variação da espessura exerce influência nas propriedades mecânicas e de barreira de filmes, como têm sido indicado por diferentes autores (PARK e CHINNAN, 1995; CUQ et al., 1996; MONTERREY-QUINTERO e SOBRAL, 1998).

Tabela 3. 4. Propriedades mecânicas e solubilidade dos biofilmes de farinha de biri obtidas em testes preliminares

Gramatura g/cm ²	Espessura (mm) g SF	Umidade (%)		Força (N)		Deformação (%)		Solubilidade (%)			
		15% *	35%*	15% *	35%*	15% *	35%*	15% *	35%*		
0,15	11,9	0,059	0,061	15,6	24,6	2,1	1,0	3,2	5,4	65,8	48,0
0,25	19,8	0,098	0,109	14,0	22,4	4,7	2,0	4,5	6,7	64,8	44,5
0,30	23,7	0,104	0,123	15,3	25,8	5,1	2,6	5,1	6,8	58,3	43,3
0,35	27,7	0,116	0,149	14,1	25,3	5,2	2,9	6,7	7,1	50,3	41,5
0,40	31,7	0,128	0,154	13,8	23,1	5,6	3,2	7,0	7,3	46,3	42,5
0,45	35,6	0,153	0,186	17,6	23,8	5,7	3,4	9,2	7,7	38,7	32,1

* Concentração de glicerol (g /100 g de farinha)

De acordo com os resultados de espessura obtidos e a disponibilidade de matéria-prima (farinha) para o estudo, foi escolhida a gramatura de 0,20 g /cm² para garantir uma espessura de 0,086 mm ± 0,001 mm. Assim, foram realizados os experimentos 17 e 18 do DCCR de forma preliminar para validar a gramatura escolhida, já que o valor da espessura tinha sido calculado por interpolação dos valores obtidos experimentalmente. Os resultados da validação são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3. 5. Espessura, propriedades mecânicas e solubilidade dos biofilmes de farinha de biri obtidas na validação da gramatura escolhida (0,20g/cm²)

Glicerol* (%)	Espessura (mm)	Umidade (%)	Força (N)	Deformação (%)	Tensão (MPa)	Elongação (%)	Solubilidade (%)
15	0,085 ± 0,0005	17,4 ± 0,8	5,5 ± 0,3	5,6 ± 0,9	8,1 ± 0,5	13,6 ± 1,7	50,3 ± 1,1
35	0,086 ± 0,0008	18,4 ± 1,4	2,1 ± 0,3	8,1 ± 0,5	1,9 ± 0,1	17,0 ± 1,3	43,8 ± 1,7

* Concentração (g /100 g de farinha)

Os resultados obtidos em testes preliminares realizados nas condições dos experimentos 17 e 18 mostraram que empregando uma gramatura de 0,20g /cm² foram obtidos biofilmes de farinha de biri com espessura na faixa desejada. Observou-se também o efeito do glicerol nas propriedades mecânicas e na solubilidade desses biofilmes. Um aumento na concentração de glicerol de 15 a 35% levou à obtenção de biofilmes de farinha de biri mais flexíveis e menos solúveis, porém menos resistentes. Sendo a tensão (MPa), uma propriedade associada à resistência à tração do material estudado, pode-se observar que os biofilmes de farinha de biri mostraram-se resistentes (1,9 – 8,1 MPa) quando comparados com biofilmes elaborados a partir de farinha de amaranto da espécie *Amaranthus cruentus* (0,2 – 2,9 MPa) (TAPIA-BLÁCIDO, 2006) e farinha integral de quinoa (0,9 – 3,3 MPa) (ARAUJO, 2008) adicionados de glicerol. Os valores de deformação dos biofilmes de farinha de biri (5,6 – 8,1%) foram similares aos obtidos por Araujo (2008) para biofilmes de farinha integral de quinoa (3,3 – 7,9%), porém menores que os reportados por Tapia-Blácido (2006) para biofilmes de farinha de amaranto da espécie *Amaranthus cruentus* (10,4 – 28,1%). Dado o alto teor de fibra total (16,0%)

presente na matéria-prima deste estudo (farinha de biri), os biofilmes apresentaram-se menos flexíveis quando comparados com biofilmes elaborados a partir de outras misturas naturais como farinha de amaranto (TAPIA-BLÁCIDO, 2006) e farinha de quinoa (ARAUJO, 2008).

3.3.1.2. Determinação da umidade final ótima do biofilme

A partir dos resultados obtidos nos ensaios preliminares, determinou-se que um teor de umidade final na faixa de $18,6\% \pm 0,6$ permitia a fácil remoção dos biofilmes da placa suporte sem quebrá-los ou danificá-los. Na Figura 3.5 são apresentadas as cinéticas de secagem dos biofilmes, nos três ensaios preliminares realizados (EP1, EP2 e EP3) como foi descrito no item 3.1.1.2.

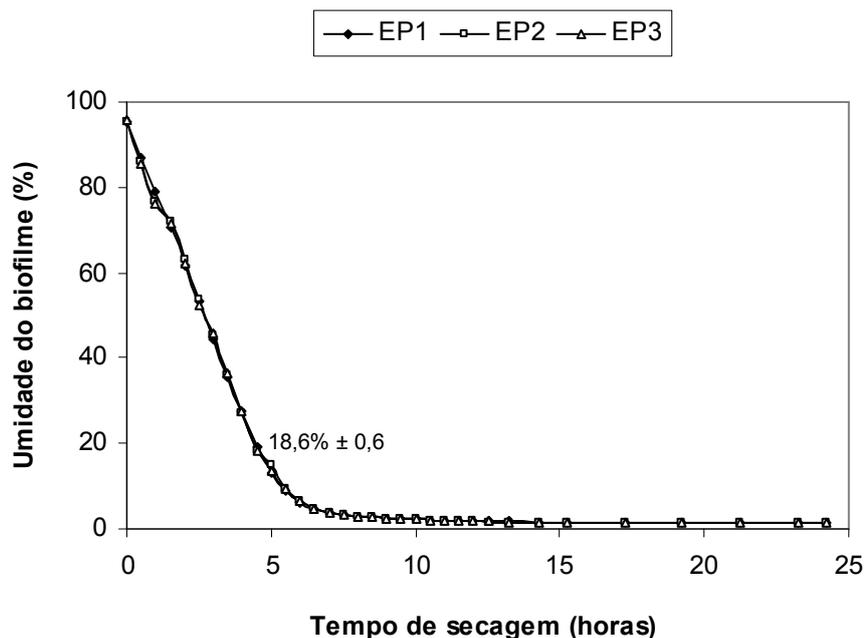


Figura 3. 5. Cinéticas de secagem realizadas a 45 °C e 50% de umidade relativa, para a determinação do conteúdo de umidade final dos biofilmes de farinha de biri

3.3.2. Resultados do planejamento experimental 2⁴ (DCCR)

3.3.2.1. Umidade e tempo de secagem dos biofilmes

Na Tabela 3.6 são apresentados os tempos de secagem e os valores de umidade dos biofilmes após secagem e acondicionamento, obtidos para cada condição experimental conforme o DCCR.

Tabela 3. 6. Tempos de secagem e valores de umidade dos biofilmes de farinha de biri após secagem e acondicionamento

# Exp.	Variáveis de processo				Secagem e acondicionamento dos biofilmes			
	Cg (%)	Tp (°C)	Ts (°C)	UR (%)	t secagem (horas)	% Umidade ao final da secagem Predita	% Umidade ao final da secagem Real	% Umidade após 48 h de acondicionamento
1	20	75	40	40	4,3	18,3	18,2 ± 1,0	19,9 ± 0,8
2	30	75	40	40	4,3	18,0	19,1 ± 0,5	17,7 ± 0,5
3	20	85	40	40	4,3	17,5	18,1 ± 0,4	18,5 ± 0,7
4	30	85	40	40	5,0	18,8	19,1 ± 0,9	18,1 ± 0,8
5	20	75	50	40	3,8	18,4	17,2 ± 0,5	17,1 ± 1,1
6	30	75	50	40	4,0	18,4	18,8 ± 0,4	18,9 ± 0,8
7	20	85	50	40	3,3	18,2	17,9 ± 0,2	17,7 ± 0,2
8	30	85	50	40	3,3	18,1	17,8 ± 0,7	19,2 ± 0,9
9	20	75	40	60	6,0	18,5	17,4 ± 0,8	17,8 ± 1,0
10	30	75	40	60	6,3	18,0	18,5 ± 0,1	19,1 ± 1,0
11	20	85	40	60	6,8	18,5	17,3 ± 0,3	17,3 ± 1,0
12	30	85	40	60	6,0	18,2	18,6 ± 0,8	18,8 ± 1,2
13	20	75	50	60	4,0	17,0	18,0 ± 0,5	18,4 ± 0,3
14	30	75	50	60	4,0	19,0	18,9 ± 0,4	18,0 ± 0,9
15	20	85	50	60	4,5	18,6	17,8 ± 0,6	19,1 ± 0,3
16	30	85	50	60	4,5	19,7	19,7 ± 1,1	20,1 ± 0,2
17	15	80	45	50	3,5	18,3	17,4 ± 0,1	18,5 ± 0,2
18	35	80	45	50	4,3	19,7	18,4 ± 1,0	20,5 ± 0,4
19	25	70	45	50	4,3	18,4	18,9 ± 0,1	19,6 ± 0,6
20	25	90	45	50	4,3	18,1	17,9 ± 0,5	17,4 ± 0,1
21	25	80	35	50	6,0	17,4	17,3 ± 0,9	20,3 ± 0,5
22	25	80	55	50	3,8	17,8	17,7 ± 0,3	18,0 ± 0,7
23	25	80	45	30	3,3	17,4	19,5 ± 0,8	20,3 ± 0,8
24	25	80	45	70	7,8	18,4	17,3 ± 0,4	18,5 ± 0,7
25	25	80	45	50	5,0	17,3	18,7 ± 0,2	19,6 ± 0,3
26	25	80	45	50	5,0	18,7	18,5 ± 0,2	19,8 ± 0,5
27	25	80	45	50	5,0	18,6	18,6 ± 0,4	19,1 ± 0,4
28	25	80	45	50	5,0	18,9	18,8 ± 0,2	19,3 ± 0,3

Os conteúdos de umidade previstos através do balanço de massa durante a secagem ($18,3\% \pm 0,6$) foram em média coincidentes com os valores reais ($18,3 \pm 0,7$) e por sua vez estes valores estiveram dentro da faixa de umidade final ótima apresentada no item 3.3.1.2 ($18,6\% \pm 0,6$). Estes resultados indicaram que a metodologia empregada foi eficaz no controle da umidade final dos biofilmes nas diferentes condições estudadas. Quanto ao conteúdo de umidade após o acondicionamento, observou-se uma faixa entre 17,1 e 20,5%, tendo como valor médio $18,8\% \pm 1,0$.

Como era de se esperar, observou-se uma influência das condições de secagem (temperatura e umidade relativa) sobre os tempos de secagem. Desta maneira, um incremento da temperatura de 40 °C a 50 °C produziu uma redução do tempo de secagem de 19% em média e um aumento na umidade relativa de 40% a 60% produziu um incremento do tempo em 39% em média. Assim, a combinação de maior temperatura e menor umidade relativa diminuiu o tempo de secagem dos biofilmes em 50% em média ao comparar os tempos de secagem entre experimentos com igual concentração de plastificante e temperatura de processo, passando de uma condição menos drástica (menor temperatura e maior umidade relativa) a uma mais drástica (maior temperatura e menor umidade relativa).

3.3.2.2. Propriedades mecânicas, ópticas e de solubilidade dos biofilmes

Na Tabela 3.7 são apresentados os resultados obtidos nos testes de perfuração (força e deformação à ruptura), tração (tensão, alongação e módulo secante), solubilidade e propriedades ópticas para os biofilmes de farinha de biri (*Canna indica* L.) elaborados conforme as condições do planejamento experimental (Tabela 3.2).

Tabela 3. 7. Resultados da caracterização dos biofilmes de farinha de biri (*Canna indica* L.) de acordo com a matriz do DCCR

Exp.	Força	Deformação	Tensão	Elongação	Módulo	L*	a*	b*	Solubilidade	ΔE	Opacidade
	(N)	(%)	(MPa)	(%)	secante (MPa)				(%)		(%)
	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅				Y ₆	Y ₇	Y ₈
1	3,7 ± 0,3	7,5 ± 0,9	3,2 ± 0,7	7,7 ± 2,5	170,3 ± 6,4	85,3 ± 0,7	-0,8 ± 0,2	18,7 ± 0,7	47,0 ± 2,8	19,2 ± 0,9	26,4 ± 1,6
2	2,8 ± 0,7	8,9 ± 0,8	2,2 ± 0,2	13,0 ± 0,9	58,4 ± 3,4	86,2 ± 0,2	-0,9 ± 0,02	17,2 ± 0,2	40,9 ± 2,1	17,4 ± 0,2	21,5 ± 0,3
3	3,4 ± 0,1	7,9 ± 0,6	4,5 ± 0,5	13,2 ± 1,6	154,8 ± 5,7	84,8 ± 0,1	0,4 ± 0,02	17,5 ± 0,9	30,9 ± 1,8	18,3 ± 0,1	20,6 ± 0,1
4	2,2 ± 0,1	7,5 ± 0,3	2,5 ± 0,1	16,3 ± 0,2	62,3 ± 0,9	85,3 ± 0,1	0,4 ± 0,04	17,5 ± 1,6	43,8 ± 1,7	17,2 ± 0,2	20,8 ± 0,4
5	2,2 ± 0,8	6,8 ± 0,8	2,2 ± 0,2	7,5 ± 1,5	92,2 ± 8,1	83,2 ± 0,2	0,6 ± 0,04	20,3 ± 0,01	41,9 ± 1,2	21,6 ± 0,1	36,0 ± 1,4
6	2,2 ± 0,9	7,7 ± 0,9	2,8 ± 0,6	10,9 ± 0,5	87,1 ± 22,2	81,9 ± 0,6	1,4 ± 0,2	21,0 ± 0,3	46,0 ± 2,0	22,9 ± 0,5	34,1 ± 1,4
7	4,0 ± 0,3	8,1 ± 0,3	4,8 ± 0,4	16,7 ± 1,8	131,3 ± 11,4	86,0 ± 1,7	-0,7 ± 0,5	15,5 ± 0,2	48,3 ± 1,2	14,4 ± 0,3	17,5 ± 0,5
8	2,8 ± 0,3	7,6 ± 0,4	2,5 ± 0,4	16,7 ± 0,6	56,8 ± 7,5	85,0 ± 0,2	0,1 ± 0,2	16,9 ± 0,3	48,2 ± 1,4	17,7 ± 0,4	20,8 ± 0,3
9	3,3 ± 0,4	7,2 ± 0,4	3,0 ± 0,01	10,4 ± 0,8	105,0 ± 2,8	82,3 ± 0,8	0,7 ± 1,0	20,2 ± 1,4	47,1 ± 1,3	22,0 ± 1,3	37,8 ± 0,7
10	2,4 ± 0,3	10,0 ± 0,7	1,6 ± 0,3	12,5 ± 0,2	41,6 ± 7,1	81,3 ± 1,3	1,2 ± 0,5	20,5 ± 0,6	53,4 ± 2,0	22,6 ± 0,5	26,1 ± 0,7
11	4,1 ± 0,8	9,2 ± 0,6	4,6 ± 0,4	16,7 ± 1,5	117,0 ± 16,0	85,4 ± 0,1	-0,01 ± 0,1	16,4 ± 0,1	45,1 ± 0,8	17,1 ± 0,2	21,2 ± 0,2
12	2,0 ± 0,4	7,3 ± 0,7	2,5 ± 0,3	15,4 ± 0,9	58,6 ± 6,7	85,1 ± 1,1	-0,2 ± 0,2	17,0 ± 1,2	47,0 ± 2,3	17,8 ± 1,6	18,6 ± 0,4
13	2,4 ± 0,4	6,0 ± 0,2	4,0 ± 0,3	9,3 ± 1,0	147,3 ± 21,4	81,9 ± 0,2	1,7 ± 0,1	21,1 ± 0,2	47,7 ± 2,1	23,0 ± 0,3	33,2 ± 1,3
14	2,0 ± 0,4	9,6 ± 0,7	2,5 ± 0,1	10,6 ± 0,6	66,1 ± 2,3	84,2 ± 0,7	0,1 ± 0,2	18,9 ± 0,3	47,0 ± 1,7	19,9 ± 0,7	19,5 ± 0,6
15	4,2 ± 0,7	8,3 ± 0,3	5,2 ± 0,4	14,5 ± 1,2	154,8 ± 5,0	86,2 ± 0,7	-0,1 ± 0,17	16,1 ± 0,7	40,3 ± 0,8	16,4 ± 0,9	19,6 ± 0,4
16	2,5 ± 0,2	9,7 ± 0,2	2,5 ± 0,2	14,6 ± 0,7	57,0 ± 2,3	85,4 ± 0,6	0,02 ± 0,2	16,8 ± 0,7	43,1 ± 0,8	17,4 ± 0,9	17,8 ± 1,4
17	5,6 ± 0,4	5,9 ± 0,6	6,9 ± 0,7	14,2 ± 2,3	235,8 ± 7,8	84,7 ± 0,3	0,3 ± 0,1	17,5 ± 0,5	55,9 ± 1,9	16,5 ± 0,3	19,9 ± 0,6
18	2,1 ± 0,3	8,1 ± 0,5	1,9 ± 0,5	16,0 ± 1,4	34,7 ± 4,4	87,0 ± 0,3	-1,5 ± 0,1	16,5 ± 0,2	45,7 ± 2,3	20,8 ± 0,6	21,6 ± 0,7
19	1,6 ± 0,1	6,9 ± 0,4	1,5 ± 0,1	11,9 ± 1,1	46,4 ± 1,4	84,0 ± 1,3	0,4 ± 0,2	19,5 ± 0,5	55,6 ± 1,8	21,9 ± 0,5	44,1 ± 0,7
20	4,1 ± 0,4	6,9 ± 0,4	4,5 ± 0,3	14,5 ± 1,2	129,1 ± 7,0	84,1 ± 0,4	0,1 ± 0,04	21,2 ± 0,3	40,1 ± 1,6	16,0 ± 0,9	17,6 ± 0,3
21	3,3 ± 0,5	7,6 ± 0,6	3,1 ± 0,5	15,4 ± 1,0	82,1 ± 8,3	86,7 ± 0,6	-1,6 ± 0,1	15,8 ± 0,7	44,5 ± 1,2	16,7 ± 0,9	21,0 ± 0,5
22	3,5 ± 0,4	7,5 ± 0,4	3,3 ± 0,2	14,7 ± 0,8	88,3 ± 4,8	86,0 ± 0,6	-1,2 ± 0,1	16,3 ± 0,7	40,9 ± 3,0	17,8 ± 1,0	20,7 ± 0,2
23	3,9 ± 0,4	8,7 ± 0,3	3,6 ± 0,2	15,0 ± 0,5	94,9 ± 5,6	85,6 ± 0,7	-1,1 ± 0,1	17,4 ± 0,8	32,4 ± 2,2	18,2 ± 1,1	21,9 ± 0,8
24	3,1 ± 0,4	7,6 ± 0,8	3,1 ± 0,3	13,6 ± 0,5	75,5 ± 5,7	85,6 ± 0,6	-1,3 ± 0,2	17,8 ± 0,9	53,5 ± 1,7	19,0 ± 0,6	20,5 ± 0,4
25	3,7 ± 0,4	7,4 ± 0,4	3,0 ± 0,4	15,9 ± 0,7	74,3 ± 6,5	84,8 ± 0,3	-0,6 ± 0,1	18,3 ± 0,5	46,4 ± 1,7	15,9 ± 0,5	20,7 ± 0,2
26	3,6 ± 0,3	7,9 ± 0,6	3,0 ± 0,1	15,3 ± 1,3	73,5 ± 2,0	87,8 ± 0,5	-1,8 ± 0,1	15,6 ± 0,5	44,3 ± 0,6	15,3 ± 0,6	19,6 ± 0,5
27	3,6 ± 0,2	7,9 ± 0,3	3,1 ± 0,2	14,7 ± 1,7	77,2 ± 2,0	87,0 ± 0,5	-1,6 ± 0,1	16,1 ± 0,4	43,8 ± 1,0	16,1 ± 0,5	20,6 ± 0,3
28	3,5 ± 0,4	7,8 ± 0,5	3,3 ± 0,7	15,1 ± 1,2	80,4 ± 5,4	87,4 ± 0,5	-1,7 ± 0,2	15,9 ± 0,4	44,2 ± 0,6	15,9 ± 0,3	19,7 ± 0,5

3.3.3. Análise dos efeitos das condições de processo sobre as propriedades dos biofilmes

A análise estatística dos resultados descritos anteriormente permitiu a obtenção dos efeitos dos fatores estudados (condições de processo) e suas interações sobre as propriedades mecânicas, ópticas e sobre a solubilidade dos biofilmes. Os efeitos foram analisados considerando-se o *erro puro* a 90 e 95% de confiança conforme foi descrito no item 3.2.2. Os resultados são apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3. 8. Efeito dos fatores sobre as variáveis estudadas segundo o DCCR

Variável	Fator	Efeito	Erro padrão	p
Força (N)	Média	3,13*	0,0154	0,000000
	Cg	-1,28*	0,0332	0,000039
	Tp	0,77*	0,0332	0,000177
	Ts	-0,12*	0,0332	0,036295
	UR	-0,17*	0,0332	0,013628
	CgxTp	-0,51*	0,0406	0,001074
	CgxTs	0,24*	0,0406	0,009972
	Cgx UR	-0,23*	0,0406	0,010584
	TpxTs	0,65*	0,0406	0,000537
	TpxUR	0,15*	0,0406	0,033019
	TsxUR	0,04	0,0406	0,423999
	Deformação (%)	Média	7,83*	0,0504
Cg		0,94*	0,1089	0,003291
Tp		0,17	0,1089	0,217990
Ts		-0,15	0,1089	0,259889
UR		0,25	0,1089	0,104569
CgxTp		-1,24*	0,1333	0,002623
CgxTs		0,43*	0,1333	0,047361
Cgx UR		0,55*	0,1333	0,026294
TpxTs		0,69*	0,1333	0,014210
TpxUR		0,16	0,1333	0,306911
TsxUR		0,21	0,1333	0,207190
Tensão (MPa)		Média	3,24*	0,0250
	Cg	-1,88*	0,0540	0,000052
	Tp	1,11*	0,0540	0,000249
	Ts	0,23*	0,0540	0,024424
	UR	0,02	0,0540	0,684797
	CgxTp	-0,72*	0,0661	0,001650
	CgxTs	0,04	0,0661	0,599056
	Cgx UR	-0,35*	0,0661	0,013031
	TpxTs	-0,06	0,0661	0,406141
	TpxUR	-0,02	0,0661	0,743272
	TsxUR	0,32*	0,0661	0,017381
	Elongação (%)	Média	13,65*	0,0945
Cg		1,47*	0,2042	0,005490
Tp		3,96*	0,2042	0,000299
Ts		-0,49**	0,2042	0,098065
UR		-0,08	0,2042	0,726858
CgxTp		-1,27*	0,2501	0,014835
CgxTs		-0,55	0,2501	0,115278
Cgx UR		-1,21*	0,2501	0,016750
TpxTs		0,78**	0,2501	0,053354
TpxUR		-0,65**	0,2501	0,079766
TsxUR		-0,94*	0,2501	0,033383

Valores estatisticamente significativos: *p<0,05; **p<0,10

Continuação Tabela 3.8.

Variável	Fator	Efeito	Erro padrão	p
Módulo Secante (MPa)	Média	94,74*	0,5877	0,000001
	Cg	-82,24*	1,2695	0,000008
	Tp	15,86*	1,2695	0,001105
	Ts	3,08**	1,2695	0,093712
	UR	-8,71*	1,2695	0,006331
	CgxTp	-7,70*	1,5549	0,015810
	CgxTs	8,45*	1,5549	0,012235
	Cgx UR	-2,09	1,5549	0,272193
	TpxTs	-1,25	1,5549	0,479039
	TpxUR	3,78**	1,5549	0,093440
	TsxUR	22,69*	1,5549	0,000698
Solubilidade	Média	45,17*	0,2237	0,000000
	Cg	0,05	0,4833	0,922866
	Tp	-4,61*	0,4833	0,002445
	Ts	0,03	0,4833	0,958200
	UR	5,49*	0,4833	0,001464
	CgxTp	1,75**	0,5919	0,059805
	CgxTs	-1,10	0,5919	0,160407
	Cgx UR	-0,07	0,5919	0,911793
	TpxTs	2,37*	0,5919	0,028048
	TpxUR	-1,87**	0,5919	0,051143
	TsxUR	-4,54*	0,5919	0,004607
ΔE	Média	18,38*	0,0600	0,000000
	Cg	0,81*	0,1296	0,008366
	Tp	-3,68*	0,1296	0,000096
	Ts	0,33**	0,1296	0,084259
	UR	0,76*	0,1296	0,010018
	CgxTp	0,86*	0,1588	0,012341
	CgxTs	0,50**	0,1588	0,051293
	Cgx UR	-0,30	0,1588	0,150478
	TpxTs	-1,33*	0,1588	0,003606
	TpxUR	-0,68*	0,1588	0,023385
	TsxUR	-0,89*	0,1588	0,011044
Opacidade (%)	Média	23,55*	0,1148	0,000000
	Cg	-2,46*	0,2481	0,002190
	Tp	-10,89*	0,2481	0,000026
	Ts	0,41	0,2481	0,199704
	UR	-0,57	0,2481	0,106531
	CgxTp	3,91*	0,3038	0,001017
	CgxTs	0,62	0,3038	0,132926
	Cgx UR	-3,32*	0,3038	0,001645
	TpxTs	-2,07*	0,3038	0,006469
	TpxUR	-0,12	0,3038	0,708410
	TsxUR	-4,07*	0,3038	0,000898

Valores estatisticamente significativos: *p<0,05; **p<0,10

Analisando-se os efeitos dos fatores sobre as variáveis de resposta, observou-se que o fator concentração de glicerol (Cg) apresentou maior influência sobre a força, deformação, tensão, alongação, módulo secante e opacidade. Assim, um aumento na concentração de glicerol de 20 para 30% produz a diminuição da resistência dos biofilmes em 1,28 N e 1,88 MPa e uma significativa diminuição na rigidez da estrutura polimérica (82,24 MPa). Entretanto, o aumento na concentração de glicerol afetou positivamente a flexibilidade do biofilme (1,47%). Sendo o glicerol, um aditivo compatível com diferentes biopolímeros, o mesmo tem sido comumente incorporado na formulação de biofilmes para interagir com as cadeias poliméricas, reduzindo as forças intermoleculares, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente a flexibilidade dos biofilmes. Estes efeitos do glicerol têm sido estudados por diferentes pesquisadores (GONTARD et al., 1993; SOBRAL et al., 2004; ALVES et al., 2007; CHILLO et al., 2008; YU et al., 2008, entre outros). Também foi observado que um aumento na concentração de glicerol de 20 para 30% conseguiu reduzir a opacidade dos biofilmes em 2,46%. Este efeito também foi reportado por Paschoalick et al. (2003) e por Sobral et al. (2004), sendo atribuído às características físicas deste plastificante (incolor e transparente) e a seu efeito de diluição quando adicionado à solução filmogênica.

Analisando-se o efeito do fator temperatura de processo (Tp) sobre as propriedades dos biofilmes, observou-se que um aumento na temperatura de gelatinização da solução formadora de filme em 10 °C (de 75 para 85 °C) produz um leve aumento na força e tensão à ruptura em 0,77 N e 1,11 MPa respectivamente. O efeito deste fator também foi positivo sobre a alongação, conseguindo-se aumentar a flexibilidade dos biofilmes em 3,96%. Este comportamento está associado à gelatinização, durante a qual as altas temperaturas estudadas favoreceram a associação de cadeias poliméricas, que por sua vez, promoveram a formação de uma rede tridimensional contínua que aprisionou água no seu interior. Essa absorção de água pode ter atuado como plastificante conferindo maior flexibilidade aos biofilmes (CHANG et al., 2000).

Comparando os experimentos 5 e 7 e os experimentos 14 e 16, observou-se que um aumento na temperatura de gelatinização de 75 a 85 °C levou a um aumento no conteúdo de umidade do biofilme quando as condições de secagem foram 50°C/40% e 50°C/60% de umidade relativa, respectivamente (Tabela 3.6). Para os outros experimentos, o incremento do conteúdo de umidade a altas temperaturas de gelatinização não foi apreciável nas condições de secagem de 40°C/40% e 40°C/60% de temperatura/umidade relativa.

O efeito da temperatura de processo sobre a diferença de cor, opacidade e solubilidade dos biofilmes também foi evidenciado, observando-se que um aumento na temperatura de processo favoreceu a diminuição destas propriedades em 3,7%, 10,9% e 4,6% respectivamente. Desta maneira foram obtidos biofilmes de farinha de biri mais claros e menos opacos e solúveis.

Em relação ao módulo secante, observou-se um efeito positivo da temperatura de processo sobre esta propriedade. No entanto, considerando as interações entre os fatores concentração de glicerol e condições de secagem, foi verificado que a combinação de alta concentração de glicerol (30%) e alta temperatura de secagem (50 °C) causou a diminuição do módulo secante, ou seja, redução da rigidez do biofilme (experimentos 14 e 16) enquanto que a combinação de baixa concentração de glicerol (15 – 20%) e temperatura de secagem de 40 °C levou à obtenção de biofilmes mais rígidos como pode ser observado na Tabela 3.7 (experimentos 1, 3, 9, 11 e 17). Este comportamento pode ser explicado em virtude de dois fatos: As baixas concentrações de glicerol exerceram um menor efeito plastificante na matriz polimérica e as baixas temperaturas de secagem podem ter favorecido a retrogradação do amido presente na estrutura.

Diferentes autores têm indicado a alta tendência à retrogradação do amido de *Canna edulis*, quando comparado com amidos de diferentes raízes e tuberosas como mandioca, batata, batata doce e inhame (LEONEL et al., 2002;

THITIPRAPHUNKUL et al., 2003; VAN HUNG e MORITA, 2005; PERONI et al., 2006) e de filmes elaborados a partir desse amido e adicionados de glicerol (HERNÁNDEZ et al., 2008). Esta alta tendência à retrogradação pode ser explicada em função do alto conteúdo de amilose, a qual apresenta uma forte tendência a reassociar-se com outras moléculas de amilose por meio de pontes de hidrogênio formando estruturas cristalinas de duplas hélices (DENARDIN e DA SILVA, 2009). Assim, considerando que a farinha de biri possui alto teor de amilose, é possível que a combinação dos fatores mencionados tenha favorecido a retrogradação do amido presente na estrutura e, portanto, os biofilmes obtidos apresentaram-se mais rígidos. O estudo das propriedades térmicas dos biofilmes apresentada na seção 4.3.2.7 forneceu evidência experimental sobre o fenômeno de retrogradação do amido presente nos biofilmes.

Analisando-se o efeito da temperatura de secagem sobre as propriedades estudadas para os biofilmes de farinha de biri, foi observado que as maiores temperaturas empregadas (50 °C) incrementaram os valores de tensão (0,23 MPa) e módulo secante (3,08 MPa), permitindo a obtenção de estruturas mais resistentes e rígidas. Em consequência uma diminuição em 0,49% na flexibilidade do biofilme foi obtida. Este comportamento foi também descrito por Alcantara et al. (1998) e Tapia-Blácido et al., (2005).

A maior umidade relativa estudada na secagem dos biofilmes de farinha de biri (60%) teve efeito significativo na diminuição da rigidez dos biofilmes em 8,71 MPa. No entanto, quando os efeitos das interações foram analisados, encontrou-se que a rigidez do biofilme (módulo secante) foi significativamente incrementada em 22,7 MPa pelas condições de secagem (TsxUR). Observou-se também que os biofilmes elaborados nas condições de secagem (Ts e UR) de 45°C e 70% foram mais solúveis, entanto que a secagem nas condições de 45°C e 30% permitiu a obtenção de estruturas menos solúveis.

Após análise dos efeitos principais e as interações, foram obtidos os coeficientes de regressão para o modelo quadrático que relaciona cada variável resposta com os fatores estudados (concentração de glicerol, temperatura de processo, temperatura de secagem e umidade relativa na secagem). Em algumas variáveis respostas foi utilizado um intervalo de confiança de 95% e, em outras de 90%. Este último com a finalidade de não desconsiderar fatores cujo valor p estivesse na faixa entre 0,05 e 0,10 de significância, mas que são significativos no processo de elaboração de biofilmes de farinha de biri. Os coeficientes são apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3. 9. Coeficientes de regressão do modelo de segunda ordem para as variáveis resposta do DCCR

Coeficiente	Força	Deformação	Tensão	Elongação	Módulo	Solubilidade	ΔE	Opacidade
	(N)	(%)	(MPa)	(%)	secante (MPa)	(%)		(%)
	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆	Y ₇	Y ₁₁
b ₀	3,610*	7,743*	3,083*	15,258*	76,335*	44,683*	15,798*	20,163*
b ₁	-0,638*	0,469*	-0,939*	0,737*	-41,118*	0,025	0,403*	-1,228*
b ₂	-0,029	-0,073	0,270*	-0,3**	14,598*	1,336*	0,828*	0,318
b ₃	0,383*	0,085	0,557*	1,981*	7,931*	-2,305*	-1,838*	-5,443*
b ₄	-0,275*	-0,095	-0,073**	-0,769*	2,713*	0,581**	0,897*	2,853*
b ₅	-0,06*	-0,075	0,114*	-0,243**	1,540**	0,014	0,165	0,203
b ₆	-0,143*	0,055	-0,020	-0,305**	2,082*	-0,700**	0,476*	0,350
b ₇	-0,087*	0,125	0,012	-0,039	-4,357*	2,745*	0,378*	-0,283
b ₈	-0,108*	0,210*	0,010	-0,499*	2,077*	-0,647**	0,813*	0,435*
b ₉	-0,256*	-0,621*	-0,361*	-0,634*	-3,849*	0,874**	0,430*	1,953*
b ₁₀	0,119*	0,217*	0,019	-0,275	4,224*	-0,549	0,250	0,311
b ₁₁	-0,116*	0,273*	-0,176*	-0,606*	-1,043	-0,036	-0,153	-1,659*
b ₁₂	0,324*	0,343*	-0,032	0,388**	-0,627	1,183*	-0,663*	-1,035*
b ₁₃	0,076*	0,082	-0,012	-0,326**	1,888**	-0,933**	-0,340*	-0,062
b ₁₄	0,019	0,107	0,158*	-0,468*	11,344*	-2,269*	-0,447*	-2,036*
R ²	0,85	0,64	0,90	0,77	0,89	0,61	0,81	0,88
F _{cal}	7,17	6,25	20,86	4,27	9,87	2,65	6,35	17,96
F _{tab}	2,48	2,57	2,02	2,02	2,02	2,00	2,46	2,48

Valores estatisticamente significativos: *p<0,05; **p<0,10

Baseado na distribuição de Fisher (Teste F) e na porcentagem de variação explicada (R^2) foi determinada a validade dos coeficientes e dos modelos de segunda ordem. Verificou-se que os modelos das variáveis: força, tensão, módulo secante e opacidade apresentaram um $R^2 \geq 0,85$ e valores de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, indicando que, para cada variável, o modelo obtido foi significativo e válido para descrever os dados experimentais, sendo possível sob estes critérios, gerar as respectivas superfícies de resposta. Os modelos obtidos para as variáveis: deformação, alongação, solubilidade e ΔE apresentaram $R^2 \leq 0,81$, indicando menor grau de ajuste dos modelos aos dados experimentais. Uma vez que o *erro puro* permite avaliar erros associados à operação ou manipulação experimental, foi calculada a relação entre a soma de quadrados do erro puro (SQE) e a total (SQT) para tais variáveis. Esta relação é apresentada na Tabela 3.10.

Tabela 3. 10. Relação SQE/SQT para as variáveis resposta estudadas

VARIÁVEL RESPOSTA	SOMA DE QUADRADOS Erro puro (SQ _{ep})	SOMA DE QUADRADOS Total (SQ _{Total})	SQ _{ep} / SQ _{Total}
Deformação	0,21	26,05	0,0080
Elongação	0,75	187,69	0,0039
Solubilidade	4,20	877,39	0,0048
ΔE	0,30	169,57	0,0018

Observou-se que os valores da relação: SQE/SQT foram pequenos, indicando que as variáveis independentes estudadas estiveram sob controle durante a realização dos experimentos e que a porcentagem que o modelo não conseguiu explicar não foi devida a erros operacionais e sim à falta de ajuste dos modelos obtidos. Quando o valor do erro puro é pequeno, essa falta de ajuste pode ser desconsiderada para estudar tendência das respostas em função das variáveis estudadas (BOX e DYER., 1987; TEOFILO e FERREIRA., 2006). Assim,

considerou-se interessante gerar as superfícies de resposta para as variáveis alongação e diferença de cor (ΔE), cujos R^2 foram aceitáveis (0,77 e 0,81 respectivamente). Dado que os modelos obtidos para as variáveis de deformação na ruptura e solubilidade não apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais (só 64% e 61% dos dados são explicados pelos respectivos modelos), não foram geradas as superfícies de resposta para essas variáveis e somente a discussão de efeitos apresentada anteriormente foi realizada. Outros autores, estudando as propriedades de biofilmes elaborados a partir de isolado protéico de soja comercial, não obtiveram um modelo matemático que permitisse a correlação da solubilidade com as condições de secagem (DENAVI et al., 2008).

O estudo das propriedades mecânicas dos biofilmes é importante para conhecer o comportamento do material quando submetido à perfuração ou tração, as quais são propriedades que interessam no desenvolvimento, aplicação e avaliação da qualidade das embalagens. Diante disso, para facilitar a análise do desempenho mecânico dos biofilmes de farinha de biri em função das condições de processo estudadas, foram escolhidos os fatores que apresentaram um forte impacto nas propriedades mecânicas para serem representados mediante superfícies de resposta. Desta maneira, nas Figuras 3.6 – 3.10 são apresentadas as superfícies de resposta para as variáveis força, tensão, alongação, módulo secante, ΔE e opacidade em função das interações entre os diferentes fatores estudados.

Nas Figuras 3.6 (a) e 3.7 (a) pode-se observar que os biofilmes de farinha de biri apresentaram máximos valores de força e tensão quando foram empregadas menores concentrações de glicerol (X_1) e altas temperaturas de processo (X_2). Como é sabido, os plastificantes são adicionados em concentrações específicas (dependendo do tipo de biopolímero) para melhorar a característica de flexibilidade dos biofilmes, conseqüentemente, quando o objetivo for desenvolver filmes de farinha de biri menos flexíveis, a adição deste composto

deverá ser minimizada (~15%) e o emprego de temperaturas de processo entre 80 e 90 °C deverá ser considerado. Segundo Biliaderis (1991), quando uma suspensão de amido é submetida a certo nível de energia, a expansão dos grânulos de amido torna-se irreversível, a ordem estrutural desaparece e a amilose é lixiviada para a fase aquosa entre os grânulos. A proximidade entre as cadeias poliméricas, induzida pelo alto conteúdo de amilose facilita a formação de uma matriz polimérica mais densa, portanto de maior resistência mecânica segundo Alves et al. (2007). Estes autores avaliaram o efeito da adição de diferentes conteúdos de amilose sobre as propriedades de filmes de amido de mandioca, concluindo que as soluções filmogênicas enriquecidas com altos conteúdos de amilose (25,5 – 36,6%) deram origem à formação de filmes mais resistentes (altos valores de tensão e força de ruptura). De acordo com isto, a gelatinização de suspensões de 4% de farinha de biri na faixa de temperatura mencionada, favoreceu a lixiviação da amilose para a fase aquosa e, em consequência a formação de uma matriz polimérica com maior resistência mecânica.

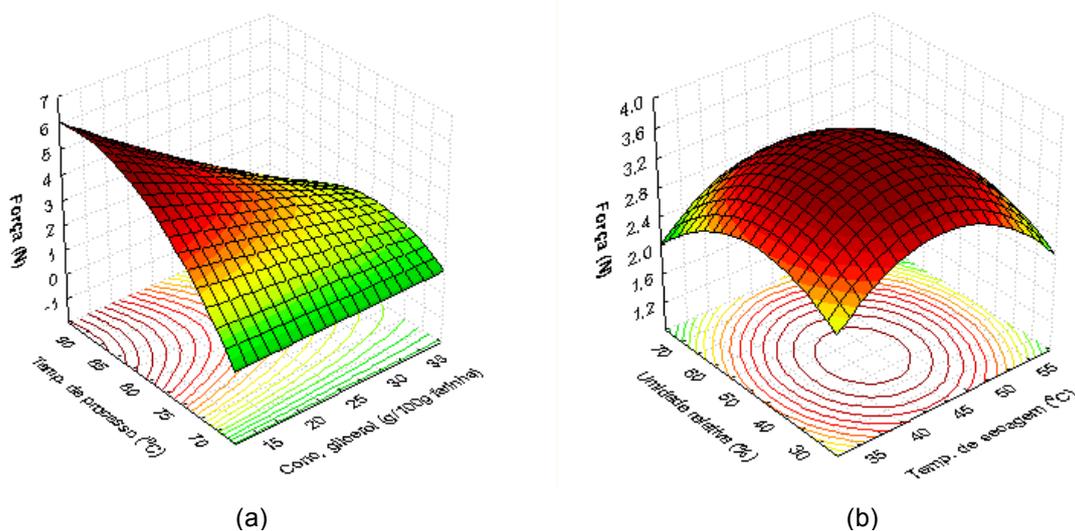


Figura 3. 6. Superfície de resposta da força de ruptura em função da concentração de glicerol e da temperatura de processo (a) e em função das condições de secagem

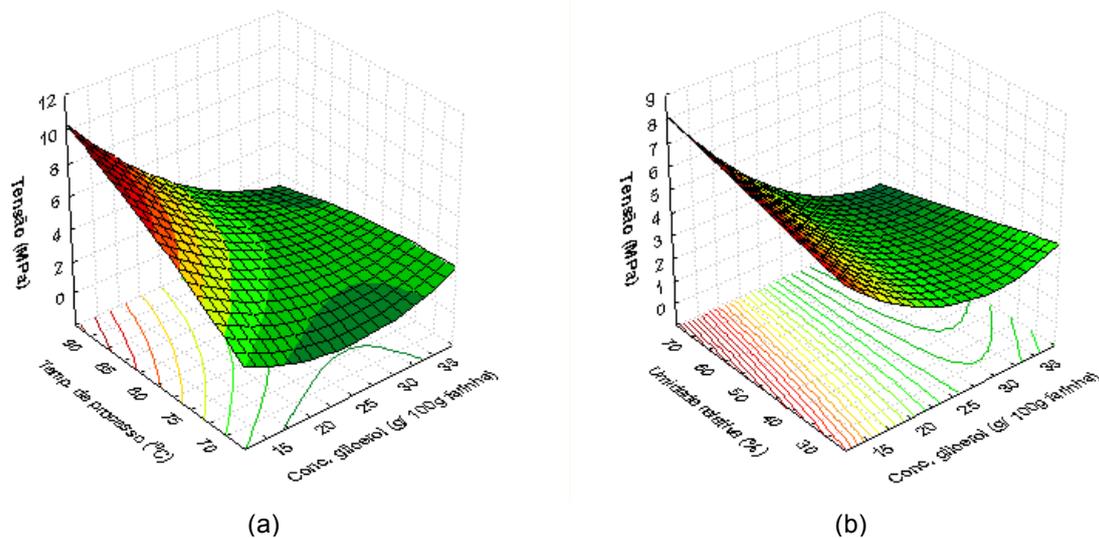


Figura 3. 7. Superfície de resposta da tensão de ruptura em função da concentração de glicerol e temperatura de processo (a) e da interação concentração de glicerol *versus* umidade relativa (b)

Quanto à relação entre baixa concentração de plastificante e máximos valores de tensão, resultados similares a este trabalho foram encontrados por Tanada-Palmu e Grosso (2003) em filmes à base de glúten de farinha de trigo contendo 15% de glicerol quando comparados com a formulação contendo 25% deste plastificante. Talja (2007) também obteve um incremento nos valores de tensão e módulo de Young com o emprego de baixa concentração de plastificante (20%), na elaboração de filmes de amido de batata, fato que foi explicado pelo aumento da cristalinidade dos biofilmes.

Na Figura 3.6 (b) verificou-se que a combinação de temperatura de secagem próxima do valor médio estudado (40 - 45 °C) e umidade relativa de secagem entre 50 e 60% favoreceram a obtenção de altos valores de força dos biofilmes. As condições mencionadas corresponderam a tempos de secagem intermediários (4,5 - 6,75 horas) dentro da faixa de tempos obtida neste estudo (3,25 – 7,75 horas). Alguns autores têm indicado que uma rápida secagem dos

filmes reduz o número de interações moleculares entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, a formação de uma estrutura menos densa (PHAN THE et al., 2002). Diante disso, pode-se inferir que os tempos de secagem intermediários favoreceram a formação de interações moleculares entre os compostos da solução filmogênica, resultando em maiores valores de resistência dos biofilmes deste estudo.

Considerando o efeito da interação entre a concentração de plastificante e a umidade relativa de secagem sobre a tensão dos biofilmes foi gerada a superfície de resposta apresentada na Figura 3.7 (b). Verificou-se que é possível obter altos valores de tensão numa ampla faixa de UR (40 – 70%) mantendo baixas as concentrações de glicerol na formulação (~15%). Este comportamento é coincidente com os resultados obtidos por Tapia-Blácido et al. (2005) para filmes de farinha de amaranto plastificados com glicerol e por Suppakul et al. (2006) para filmes de farinha de mandioca plastificados com sorbitol.

Nas Figuras 3.8 (a) e (b) é apresentado o comportamento da variável alongação em função das interações concentração de plastificante *versus* temperatura de processo e temperatura *versus* umidade relativa de secagem respectivamente. De maneira geral, observou-se que concentrações de glicerol entre 20 e 30 %, altas temperaturas de processo (80 – 90 °C), temperatura de secagem entre 40 e 45 °C e umidade relativa de secagem entre 50 e 60% permitiram a obtenção de biofilmes de farinha de biri com maiores valores de alongação. Faixas similares para tais variáveis de processo foram obtidas por alguns autores para maximizar a alongação de biofilmes, entre estes: Yu et al. (2008) (20 – 30% de glicerol na formulação de filmes de amido de milho adicionados de montmorilonita) e Araujo (2008) (20 – 25% de glicerol e 40 °C de temperatura de secagem para filmes de farinha integral de quinoa). Entretanto, Tapia-Blácido (2006) obteve altos valores de alongação para filmes de farinha de amaranto (*Amaranthus cruentus*) adicionados de 20,02% de glicerol quando

submetidos as seguintes condições de secagem (temperatura/umidade relativa): 25,9°C/33,8–60% e 54°C/55-76%.

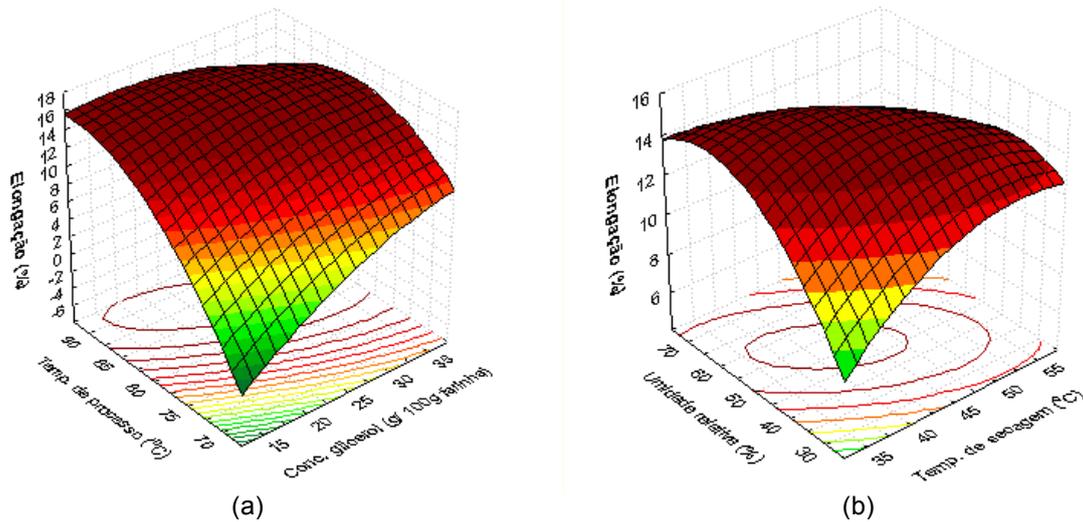


Figura 3. 8. Superfície de resposta da elongação de ruptura em função da concentração de glicerol e da temperatura de processo (a) e em função das condições de secagem (b)

O módulo secante é um indicador de rigidez dos biofilmes, onde os maiores valores indicam maior rigidez. Na Figura 3.9 (a) é apresentado o efeito da interação concentração de glicerol *versus* temperatura de processo sobre esta propriedade. Observou-se que os valores do módulo secante diminuíram quando foi empregada a condição de alta concentração de glicerol (30 – 35%) e temperatura de processo de 80 °C. Como tem sido indicado em diferentes trabalhos, o emprego de plastificantes em determinadas concentrações aumenta os espaços entre as cadeias poliméricas, aumentando assim a mobilidade molecular e, conseqüentemente a hidrofiliicidade e a flexibilidade dos filmes plastificados (SHIMAZU et al., 2007; CHILLO et al., 2008; YU et al., 2008 entre outros). Na procura das condições de processo que permitam obter biofilmes de farinha de biri menos rígidos (quando são empregadas concentrações de glicerol de 25% e temperatura de processo de 80 °C, duas combinações em relação às

condições de secagem são possíveis (Figura 3.9b): a secagem à baixa temperatura (30 – 40 °C) e alta umidade relativa (60 – 70%) ou alta temperatura (55 °C) e baixa umidade relativa (30%). Este comportamento observado oferece mais possibilidades de adaptação dos processos às condições de secagem. A escolha da melhor combinação deve considerar o comportamento de outras propriedades (tensão, alongação, cor, opacidade e solubilidade entre outras) na condição escolhida e o custo da operação de secagem quando os processos forem realizados em escala maior. Outros autores têm indicado o emprego da primeira condição de secagem mencionada para diminuir a rigidez em diferentes biofilmes (determinada pelos valores do módulo de Young) a seguir: proteína de trigo (ALCANTARA et al., 1998), farinha de amaranto (TAPIA-BLÁCIDO et al., 2005) e farinha de mandioca (SUPPAKUL et al., 2006). Segundo Van der Berg (1991) citado por Suppakul (2006), numa alta condição de UR, a umidade atua como plastificante melhorando a mobilidade de polímeros parcialmente cristalinos e amorfos devido ao incremento do volume livre.

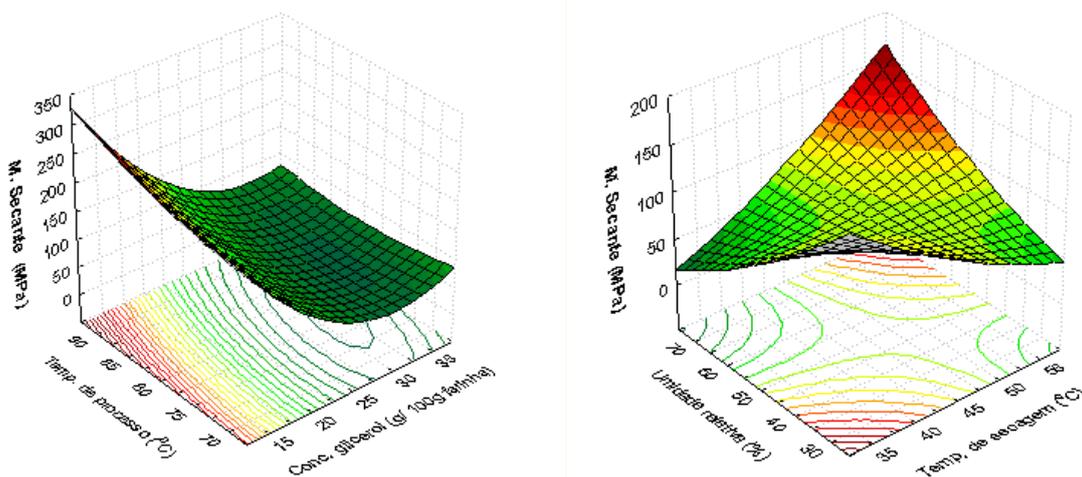


Figura 3. 9. Superfície de resposta do Módulo secante em função da concentração de glicerol e da temperatura de processo (a) e em função das condições de secagem (b)

Para analisar o comportamento das propriedades ópticas em função das variáveis de processo estudadas, foram geradas as superfícies de resposta apresentadas através das Figuras 3.10 (a) e (b). Na primeira Figura, pode-se observar que o emprego de alta temperatura de processo entre 85 e 90 °C e temperatura de secagem na faixa entre 45 e 50 °C, permitem a obtenção de biofilmes de farinha de biri mais claros (menor ΔE) quando a concentração de plastificante e a umidade relativa são fixadas nas condições de 25% e 50% respectivamente (nível 0 da faixa de estudo para cada variável). Quanto à opacidade dos biofilmes (Figura 3.10b), observou-se que esta propriedade pode ser minimizada quando altas concentrações de glicerol (20 – 30%) e alta umidade relativa durante a secagem (70%) são empregadas, mantendo as temperaturas de processo e de secagem nas condições do ponto central (80 °C e 45 °C respectivamente). A tendência a minimizar as propriedades ópticas estudadas é importante em situações onde o produto embalado deve ser visto.

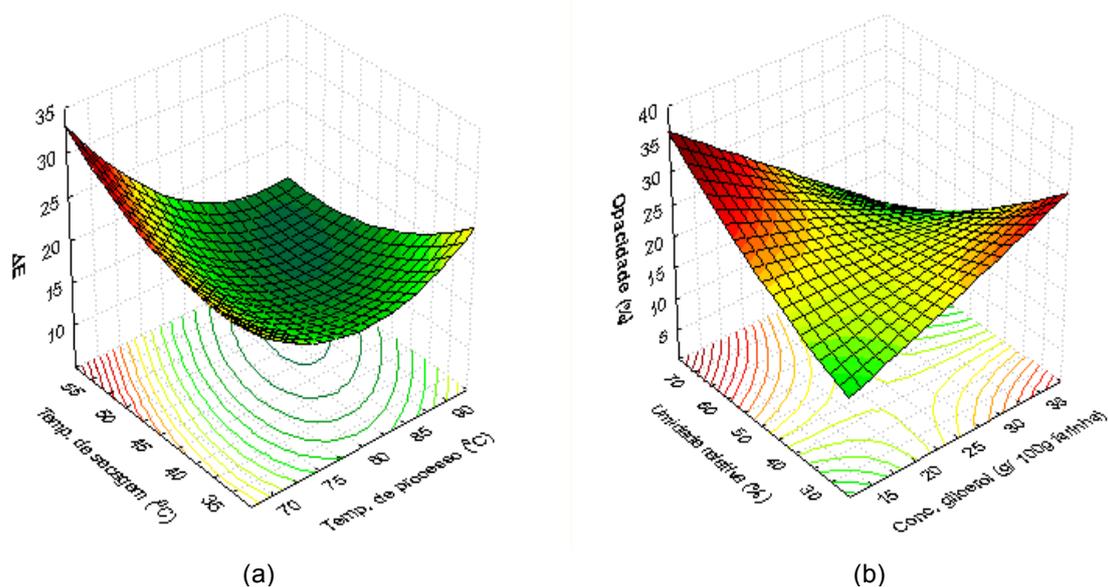


Figura 3. 10. Superfícies de resposta das propriedades ópticas dos biofilmes: (a) Diferença de cor em função da temperatura de processo e da temperatura de secagem e (b) opacidade em função da concentração de glicerol e da umidade relativa durante a secagem

3.3.4. Otimização das condições para a elaboração de biofilmes de biri

Como resultado da otimização multiresposta, para cada fator estudado (concentração de glicerol, temperatura de processo, temperatura de secagem e umidade relativa de secagem) foram obtidos os perfis preditos para as variáveis respostas tensão, alongação e solubilidade com seus respectivos perfis da função desejabilidade (Figura 3.11).

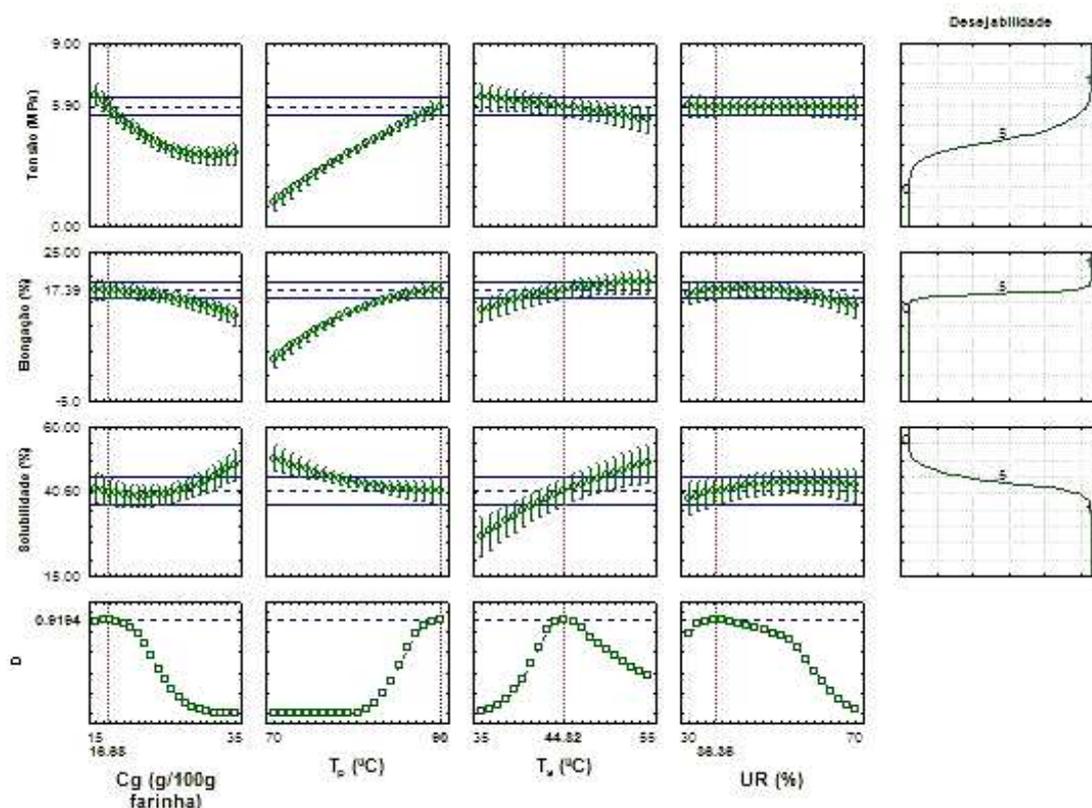


Figura 3. 11. Otimização simultânea das condições para elaboração de biofilmes de farinha de biri em função dos fatores, variáveis resposta preditas e perfis de desejabilidade.

As superfícies de resposta da função D (desejabilidade global) são apresentadas nas Figuras 3.12a – 3.12f. Podem-se observar regiões nas quais a

função D teve valores máximos (região ótima) como também, regiões nas quais esta função teve valores em torno de 0. Este comportamento é um indicativo da sensibilidade do processo às condições estudadas (fatores). Desta maneira, o valor da função D foi alto nas condições de baixa concentração de glicerol, alta temperatura de processo, temperatura de secagem intermediária e baixa umidade relativa na secagem. Diante disso, as condições ótimas de processo que permitirão atingir um valor máximo de desejabilidade global (0.9194) para elaboração de biofilmes de farinha de biri são: 16,68% para Cg, 90 °C para Tp, 44,82 °C para Ts e 36,36 % para UR, com variáveis respostas preditas de: 5,90 MPa para tensão, 17,39% para alongação e 40,6% para solubilidade. Embora o R² do modelo obtido para a variável solubilidade tenha sido de 0,61, a metodologia de otimização empregada permitiu a obtenção de biofilmes de farinha de biri com baixos valores de solubilidade quando comparados com os valores apresentados na Tabela 3.7. Os resultados da validação experimental são apresentados na seção 3.3.5.

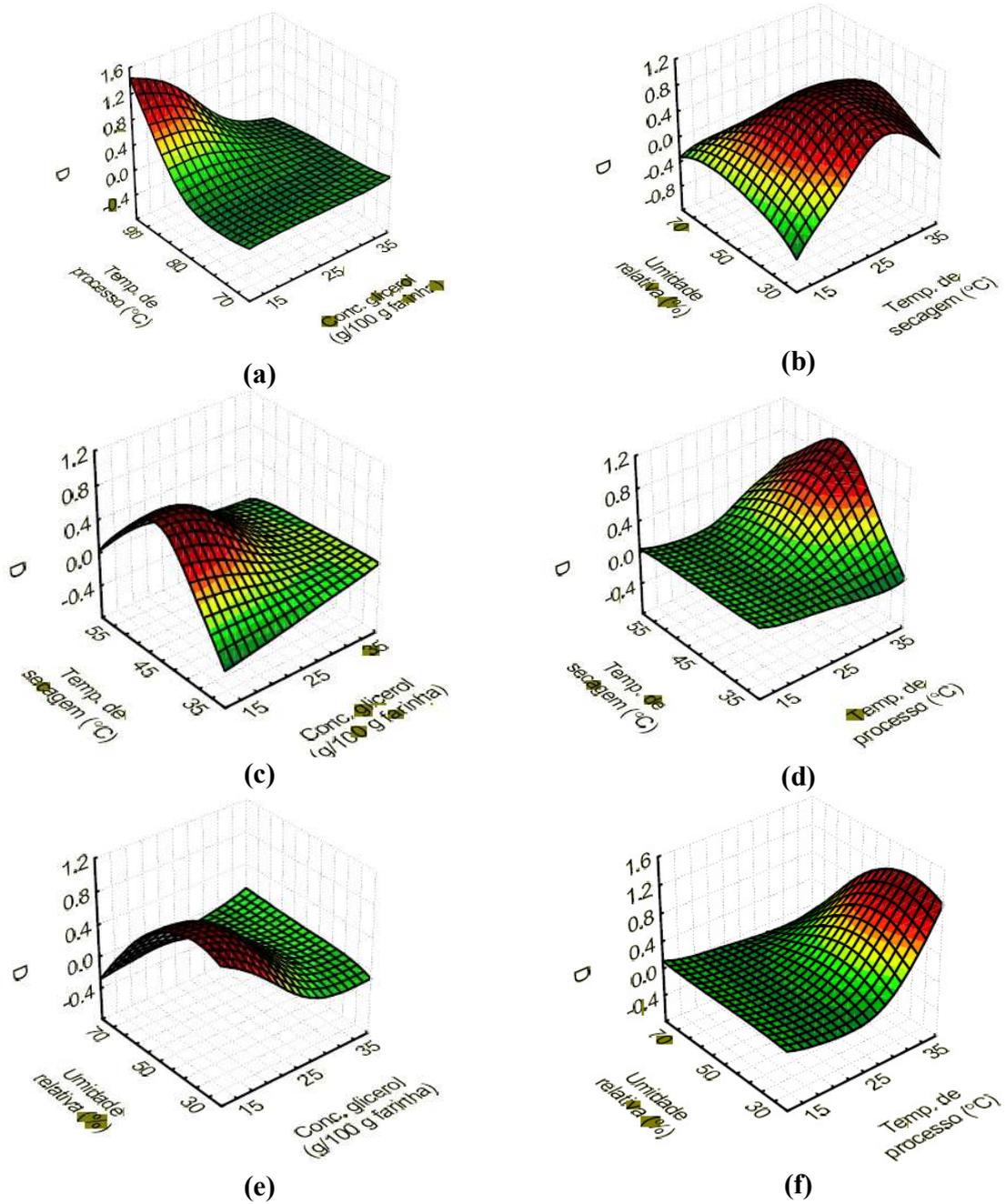


Figura 3. 12. Função deseabilidade versus condições de processo na elaboração de biofilmes de farinha de biri.

3.3.5. Validação experimental das condições de processo ótimas

Os resultados da validação experimental para biofilmes de farinha de biri são apresentados na Tabela 3.11. Baseado nos valores de desvio relativo (%DR) obtidos para cada variável resposta, considerou-se satisfatória a metodologia de otimização empregada (combinação de variáveis escolhidas com sua respectiva faixa de resposta).

Tabela 3. 11. Resultados da validação experimental das condições ótimas para a elaboração de biofilmes de farinha de biri (*Canna indica* L.)

<i>Propriedade</i>	<i>Valor predito (ótimo)</i>	<i>Valor experimental^a</i>	<i>DR^b (%)</i>
Tensão (MPa)	5,9	7,0 ± 0,3	15,7
Elongação (%)	17,3	14,6 ± 0,3	-18,5
Solubilidade (%)	40,6	38,3 ± 0,3	-6,0

^a Valores obtidos nas condições ótimas: 17% (Cg); 90 °C (Tp); 44,8 °C (Ts) e 36,4% (UR)

^b Desvio relativo = [(valor experimental - valor predito)/ valor experimental BF]*100.

Os valores experimentais obtidos para a variável tensão foram maiores que o valor predito pela função desejabilidade, o qual se traduz num aumento da resistência mecânica dos biofilmes. O incremento desta propriedade está associado ao menor valor de elongação obtido quando comparado com o valor predito. Assim, as respostas obtidas experimentalmente para tais propriedades indicaram que sob as condições de processo otimizadas, os biofilmes de farinha de biri apresentaram maior resistência mecânica quando comparados com os biofilmes obtidos sob as condições de processo estudadas através do DCCR

apresentado na secção 3.2.2. Cabe ressaltar, que como resultado da otimização, os biofilmes de biri apresentaram valores de solubilidade altamente satisfatórios em virtude do valor esperado.

Sendo a farinha de biri uma mistura natural de amido, fibras, proteína e lipídios principalmente, os biofilmes obtidos a partir desta matéria-prima apresentaram propriedades mecânicas comparáveis a biofilmes de farinha obtidos a partir de outras misturas naturais: amaranto (TAPIA-BLÁCIDO, 2006), quinoa (ARAUJO, 2008) e arroz (DIAS, 2008). Na Tabela 3.12 são apresentadas algumas propriedades dos biofilmes citados anteriormente e de biofilmes elaborados com adição de fibras naturais (MÜLLER et al., 2009) para fins comparativos, levando em consideração que a fibra é um dos componentes majoritários na farinha utilizada neste estudo.

Considerando que a tensão (MPa) é uma propriedade comumente utilizada para avaliar a resistência de filmes, pode-se observar que os biofilmes de farinha de biri mostraram-se resistentes (7,0 MPa) quando comparados com biofilmes elaborados a partir de farinha de amaranto das espécies *Amaranthus caudatus* e *Amaranthus cruentus* (1,5 – 5,4 MPa) (TAPIA-BLÁCIDO, 2006) e farinha integral de quinoa (0,89 – 3,30 MPa) (ARAUJO, 2008) adicionados de glicerol. Considerando a presença de fibras nos biofilmes de farinha de biri, a elongação destes biofilmes (14,6%) foi maior à de biofilmes de farinha de arroz com adição de fibras de celulose (4,0 – 8,8%) (DIAS, 2008), porém similar à elongação de biofilmes de amido de mandioca com adição de fibras de celulose (11 – 20%) (MÜLLER et al., 2009). Os biofilmes de farinha de biri, por sua vez, foram menos flexíveis que os de farinha de amaranto (TAPIA-BLÁCIDO, 2006) e de quinoa (ARAUJO, 2008).

Tabela 3. 12. Propriedades de biofilmes elaborados a partir de farinha ou compósitos adicionados de fibras

Material do biofilme	Espessura (mm)	Plastificante *	Tensão (MPa)	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)	Referência
Farinha de amaranto <i>caudatus</i> (4%) sem fibras	0,080 ± 0,005	0,9	1,5 ± 0,05	83,7 ± 5,1	21,5 ± 1,4	Tápia-Blácido (2006)
Farinha de amaranto <i>cruentus</i> (4%) sem fibras	0,080 ± 0,005	0,8	5,4 ± 0,9	12,9 ± 5,2	252,0 ± 12,4	
Farinha integral de quinoa (4%)	0,080 ± 0,002	16,6 – 33,4	0,9 – 3,3	68,2 – 90,2	0,10 – 1,92	Araújo (2008)
Farinha de arroz (5%) sem fibras	0,10 ± 0,04	20	10,3 ± 1,0	2,7 ± 0,5	560,7 ± 64,3	Dias (2008)
	0,13 ± 0,03	30	1,3 ± 0,1	66,4 ± 8,5	22,2 ± 6,0	
Farinha de arroz (5%) com 30% de fibras de celulose	0,14 ± 0,03	20	20,6 ± 0,8	4,0 ± 0,7	1001,3 ± 194,4	
	0,14 ± 0,04	30	13,5 ± 1,6	8,8 ± 2,2	492,0 ± 86,6	
Amido de madioca (3%) + fibras de celulose (10-50%) + G. guar (1%)	0,11 - 0,12	30	9,0 - 23,0	11,0 - 20,0	120,0 - 600,0	Müller et al (2009)
Farinha de biri (4%) com fibras	0,084 ± 0,002	17,0	7,0	14,6	231,7	Este trabalho

* Expresso em g de glicerol /100 g de sólidos

3.4. Conclusões

As propriedades mecânicas, ópticas e a solubilidade dos biofilmes foram influenciadas pelos fatores concentração de plastificante, temperatura de processo e temperatura e umidade relativa durante a secagem nas faixas estudadas. As maiores concentrações de glicerol contribuíram para o aumento da flexibilidade e à redução da opacidade dos biofilmes. A alta temperatura de processo apresentou um efeito positivo sobre a força, tensão de ruptura e sobre a alongação, permitindo a obtenção de estruturas mais resistentes. Esta condição de temperatura de processo também favoreceu a obtenção de biofilmes mais claros e menos opacos e solúveis. Em relação à temperatura de secagem, foi observado que a maior temperatura considerada no estudo favoreceu o aumento da resistência e rigidez dos biofilmes e a diminuição da sua flexibilidade. O emprego de alta umidade relativa durante a secagem dos biofilmes apresentou efeito significativo na diminuição da rigidez e no aumento da solubilidade. No entanto, a interação entre baixa umidade relativa e temperatura de secagem intermediária dentro da faixa de estudo, favoreceu a diminuição da solubilidade dos biofilmes. A otimização das condições de processo permitiram a obtenção de biofilmes de farinha de biri mais resistentes, menos solúveis e com valores de alongação satisfatórios quando comparados com as condições de processo do DCCR. As condições de processo ótimas foram: concentração de glicerol de 17%, temperatura de processo de 90 °C, temperatura de secagem de 44,8 °C e umidade relativa de 36,4%.

3.5. Referências bibliográficas

ALCANTARA, C. R.; RUMSEY, T. R. KROCHTA, J. M. Drying rate effect on the properties of whey proteína Films. **Journal of Foods Process Engineering**, v.21, p.387-405, 1998.

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

ARAUJO, Patrícia Cecília. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*) da variedade “Real”**. 2008.303 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

ASTM. Standard test methods for moisture content of paper and paperboard by oven drying. Method D644-99. In Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, 1999.

ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Method D882-02. In Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials: Philadelphia, 2002.

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

BOX, G. P.; DYER. W. J. Empirical model building and responses surfaces. Ed. John wiley and sons, New York, p.304-309, 1987.

CHANG, Y. P.; CHEAH, P. B.; SEOW, C. C. Plasticizing-Antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in the glassy state. **Journal of Foods Science**, v.65, n.3, p.445-451, 2000.

CHILLO, S.; FLORES, S.; MASTROMATEO, M.; CONTE, A. GERSCHENSON, L.; DEL NOBILE, M. A. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. **Journal of Food Engineering**, v.88, p.159-168, 2008.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.45, n.3, p.622-626, 1997.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, n.3, p.945-954, 2009.

DENAVI, G.; TAPIA-BLÁCIDO, D.R.; AÑÓN, M. C.; SOBRAL, P. J. A.; MAURI, A. N.; MENEGALLI, F. C. Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n.3, p.341-349, 2008.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of quality technology**, v. 12, n. 4, p.214-219, 1980.

DIAS, A. M. V. **Análise estrutural de farinhas e alguns dos seus componentes**. 2008. 148p. Dissertação (Mestrado em Química e Qualidade dos alimentos) - Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

FURLANETTO, S.; ORLANDINI, S.; MASSOLINI, G.; FAUCCI, M. T.; LA PORTA, E.; PINZAUTI, S. Optimization and validation of capillary electrophoresis method for simultaneous determination of diazepam and otulinum bromide. **The Analyst**, v.126, p.1700-1706, 2001.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p.190-195, 1992.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J-L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, v.58, n.1, p.206–211, 1993.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids-water-vapor permeability and other physical properties. ***International Journal of Food Science and Technology***, v.29, n.1, p.39-50, 1994.

HERNÁNDEZ, O.; EMALDI, U.; TOVAR, J. In vitro digestibility of edible films from various starch sources. ***Carbohydrate Polymers***, v.71, p.648-655, 2008.

HUNTERLAB. Universal Software Versions 3.2 and Above. User's Manual. Manual Version 1.5. Hunter Associates Laboratory. Reston, Virginia, 1997.

JANGCHUD, A.; CHINNAN, M. S. Peanut protein film as affected by drying temperature and pH of film forming solution. ***Journal of Food Science***, v.64, n.1, p.153-157, 1999.

KIM, K. J.; LIN, D. K. Simultaneous optimization of mechanical properties of steel by maximizing exponential desirability functions. ***Applied statistics***, v.49, n.3, p.311-325, 2000.

LANDI, C. M. F.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P. VILPOUX, O. F. Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. v.2, p.13, 2002. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/livroscargil/>>. Acesso em: 10 jul. 2009.

LEONEL, M.; SARMENTO, S.; CEREDA, M. P.; GUERREIRO, L. Extração e Caracterização do amido de Biri (*Canna edulis*). ***Brazilian Journal of food technology***. v.5, p.27-32, 2002.

MONTERREY-QUINTERO, E. S. **Caracterização físico-química de proteínas miofibrilares e elaboração de biofilmes**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP, Pirassununga, 1998.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.1328-1333, 2009.

PARK, H. J.; CHINNAN, M. S. Gas and water vapor Barrier Properties of Edible Films from Protein and Cellulosic Materials. **Journal of Food Engineering**, v.25, p.497–507, 1995.

PASCHOALICK, T. M.; GARCIA, F. T.; SOBRAL, P. J. do A.; HABITANTE, A. M. Q. B. Characterization of some functional properties of edible films based on muscle proteins of Nile Tilapia. **Food Hydrocolloids**, v.17, p.419-427, 2003.

PERONI, F. G. H.; ROCHA, T. S.; FRANCO, C. M. L. Some structural and physicochemical characteristics of tuber and roots starches. **Food Science Technology International**, v.12, n.6, p.505-513, 2006.

PHAN THE, D.; DEBEAUFORT, F.; PÉROVAL, C.; DESPRÉ, D.; COURTHAUDON, J. L.; VOILLEY, A. Arabinoxylan-Lipid-Based edible films and coatings. 3. Influence of drying temperature on film structure and functional properties. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p.2423-2428, 2002.

RAVI, R.; SUSHEELAMMA, S. Simultaneous optimization of a multi-response system by desirability function analysis of boondi-making: a case study. **Journal os Food Science**, v.70, n. 8, p.539-547, 2005.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005. 326p.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADUA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**". Campinas, 2002, 267p.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v.28, n.1, p.79-88, 2007.

SOBRAL, P.J. do A. Influência da espessura sobre certas propriedades de biofilmes à base de proteínas miofibrilares. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, p.1251-1259, 2000.

SOBRAL, P. J. do A.; GARCÍA, F. T.; HABITANTE, A. M. Q. B.; MONTERREY-QUINTERO, E. S. Propriedades de filmes comestíveis produzidos com diferentes concentrações de plastificantes e de proteínas do músculo de tilápia-do-nylo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, n.3, p.255-262, 2004.

SUPPAKUL, P.; CHALERNSOOK, B, RATHSUTHAWAT B, PRAPASIT T AND MUNCHUKANGWAN W. Plasticizer and relative humidity effects on mechanical properties of cassava flour films. The Proceedings of 15th IAPRI World Conference on Packaging (WorldPak2006): Technical Session: October 2-5, **2006**. Tokyo, Japan. p.433-437.

TALJA, R. A. **Preparation and characterization of potato starch films plasticized with polyols**. 2007. 65p. Academic Disertation. Faculty of Agriculture and Forestry, University of Helsinki, Helsinki, Finland 2007. Disponível em: <<https://oa.doria.fi>>. Acesso em: 14 jun. 2009.

TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C.R.F. Development and characterization of edible films based on glúten from semi-hard and soft brazilian wheat flours (Development of films based on gluten from wheat flours). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, n.2, p.264-269, 2003.

TAPIA-BLÁCIDO, D. **Elaboração e caracterização de biofilmes a base de farinha de amaranto**. 2003. 152p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

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

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

TEOFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para calculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v.29, n.2, p. 338-350, 2006.

THITIPRAPHUNKUL, K.; UTTAPAP, D.; PIYACHOMKWAN, K.; TAKEDA, Y. A comparative study of edible canna (*Canna edulis*) starch from different cultivars. Part I. Chemical composition and physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, v.53, p.317-324, 2003.

VAN DER BERG, C. Water relationships in foods. Plenum press, New York 1991, p.21-28 *apud* SUPPAKUL et al., 2006.

VAN HUNG, P.; MORITA, N. Physicochemical properties and enzymatic digestibility of starch from edible canna (*Canna edulis*) grown in Vietnam. **Carbohydrate Polymers**, v.61, p.314-321, 2005.

YU, J-H.; WANG, J-L.; WU, X.; ZHU, P-X. Effect of glycerol on water vapor sorption and mechanical properties of starch/clay composite films. **Starch/Stärke**, v.60, p.257-262, 2008.

Capítulo 4

Estudo comparativo das propriedades de biofilmes de farinha e amido de biri (*Canna indica* L.)

Neste estudo foram elaborados biofilmes de farinha e de amido de biri (*Canna indica* L.) nas condições de processo otimizadas e empregando a metodologia “*casting*”. Dado que a fração não amilácea presente na farinha de biri representa 26,5% (b.s) dentro de sua composição, considerou-se interessante comparar as propriedades dos biofilmes elaborados, a partir desta mistura natural, com as de biofilmes elaborados a partir de amido de biri. Ambos os biofilmes, foram caracterizados com base em suas propriedades mecânicas, ópticas, de solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV), estrutura por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e propriedades térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os biofilmes de farinha apresentaram-se menos resistentes mecanicamente e mais flexíveis, solúveis e permeáveis ao vapor de água quando comparados com os biofilmes de amido. Essas propriedades indicaram um maior grau de plasticização da matriz polimérica dos biofilmes de farinha. Em concordância, esses biofilmes apresentaram uma microestrutura menos densa e contínua, mais rugosa e porosa. Os espectros de FTIR evidenciaram a presença de grupos OH, CH₂ e amida III em ambos os biofilmes enquanto que o grupo amida I só foi evidenciado nos biofilmes de farinha. Em relação às propriedades ópticas, os filmes de farinha apresentaram cor amarelada, que estaria relacionada com o teor de proteínas e a presença de compostos fenólicos, enquanto que os filmes de amido apresentaram-se mais claros e menos opacos.

4.1. Introdução

O estudo das propriedades de biofilmes elaborados a partir de misturas naturais e sua comparação com as propriedades dos biofilmes elaborados a partir de um componente da mesma fonte botânica fornecem informações interessantes sobre o tipo de interações formadas na matriz polimérica. O conhecimento dessas interações facilita a definição de uma seqüência de estudo, quando existe interesse na obtenção de propriedades específicas ou na melhoria das obtidas, durante as primeiras etapas do desenvolvimento de biofilmes.

Levando em consideração que estudos sobre o uso de farinha de biri (*Canna indica* L.), para a elaboração de biofilmes, não são encontrados na literatura, este estudo pode fornecer informações relevantes para a avaliação das propriedades desses biofilmes, além disso, motivar o interesse no estudo desta matéria-prima e de diferentes formas de processamento, nos locais onde o biri é cultivado.

4.2. Materiais e Métodos

4.2.1. Elaboração dos biofilmes de amido

Os biofilmes de amido foram elaborados conforme a metodologia descrita no Capítulo 3 (item 3.2.1) para os biofilmes de farinha e nas condições de processo otimizadas para estes (concentração de glicerol de 17%, temperatura de processo de 90 °C, temperatura de secagem de 44,8 °C e umidade relativa de 36,4%).

4.2.2. Caracterização dos biofilmes de farinha e amido elaborados nas condições ótimas de processo

4.2.2.1. Umidade

A umidade foi determinada segundo a metodologia da ASTM D644-99 (2007).

4.2.2.2. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas medidas segundo o teste de tração (tensão, alongação e módulo secante) e teste de perfuração (força e deformação) foram determinadas segundo a metodologia da ASTM D882-02 (2002) descrita no item 3.2.3.2.

4.2.2.3. Solubilidade em água

A solubilidade foi determinada segundo a metodologia descrita por Gontard et al. (1992) apresentada no item 3.2.3.3.

4.2.2.4. Propriedades ópticas

A cor e opacidade dos biofilmes foram determinadas conforme a metodologia descrita no item 3.2.3.4. A medida de brilho foi realizada para as duas superfícies dos biofilmes, a área exposta ao ar (E) durante a secagem e a área em contato com a placa suporte (I). Utilizou-se para isso um glossímetro (marca RHOPOINT, modelo Novo-Gloss LiteTM). Amostras de biofilmes foram colocadas sobre uma superfície plana e os valores (em unidades de brilho ou G.U) foram obtidos diretamente do equipamento em dois ângulos de medida 20° e 60°, sendo as faixas de medida para cada 0-2000 G.U e 0-1000 G.U respectivamente. Para ambos os ângulos, o equipamento possui uma repetibilidade de 0,2 G.U,

reprodutibilidade de 0,5 G.U e resolução de 0,1 G.U. Os resultados obtidos expressaram a média aritmética de 10 medidas de cada superfície.

4.2.2.5. Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada usando o método padrão modificado ASTM E 96-95 (ASTM, 1995), de acordo com o procedimento descrito por SOUZA (2001). Amostras de biofilme foram fixadas em células de permeação com abertura circular de 34 mm de diâmetro (Figura 4.1), correspondendo à área do biofilme exposta para a troca, vedada hermeticamente, e contendo sílica gel no seu interior (0% UR, 0 mmHg pressão do vapor de água), em ambiente climatizado a 25 °C. As células de permeação foram colocadas dentro de dessecadores contendo água destilada (100% UR; 32,23 mmHg pressão de vapor da água). O peso ganho pelas células foi obtido em balança semi-analítica, em intervalos de 30 min, durante 9 horas. As análises foram conduzidas em triplicata e a permeabilidade ao vapor de água foi calculada através da seguinte equação [4.1] e expressa em $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{KPa}^{-1}$.

$$P_{va} = \frac{w}{t} * \frac{x}{A * \Delta P} \quad [4.1]$$

Onde:

x: Espessura de cada biofilme

A: Área exposta do filme (907,46 mm²)

ΔP : Diferencial de pressão de vapor de água através do biofilme (Pa)
(3,167 kPa) para a água pura a 25 °C.

A relação w/t foi calculada por regressão linear dos pontos experimentais de ganho de peso (g) da célula de medida em função do tempo ($R^2=0,99$).

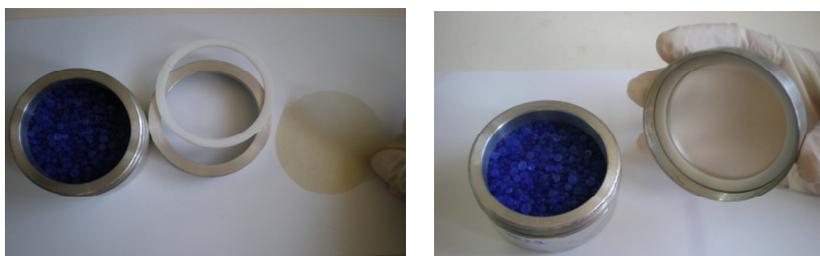


Figura 4. 1. Disposição das amostras de biofilmes nas células de permeação.

4.2.2.6. *Microestrutura*

A microestrutura dos filmes foi avaliada com um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL modelo JSM-5800LV, sob voltagem de aceleração de 10 kV. Os biofilmes foram acondicionados em dessecadores contendo sílica gel (25°C), por um período de sete dias, após os quais foram obtidos pequenos fragmentos. Amostras destes fragmentos foram fixadas em suportes de alumínio, com fita condutiva de cobre. Após esse período, as amostras foram recobertas com ouro, utilizando-se o processo de evaporação de ouro a vácuo em um aparelho metalizador. Para esse processo, foi aplicada uma corrente de 40 mA durante 180 segundos, tendo como gás de arraste o argônio a um vácuo de 0,05 mbar. Em seguida, foram realizadas as observações da superfície e da seção transversal dos biofilmes no microscópio.

4.2.2.7. Análise das propriedades térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A determinação de transições de fase dos filmes de farinha e amido de biri foi realizada por análise calorimétrica de varredura, utilizando-se um DSC TA 2010, controlado por um módulo TA5000 (TA *Instruments*, New Castle, DE, EUA), e provido de um acessório de refrigeração crioscópica (*Quench cooling accessory*).

As amostras, após acondicionamento em solução saturada de NaBr durante sete dias, foram pesadas em balança analítica (*Ohaus Analytical Plus*), da ordem de 8 mg ($\pm 0,01$ mg) e colocadas em cápsulas de alumínio. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min, entre -60 e 150 °C, em ambiente inerte (45 mL/min de N₂). Utilizou-se uma cápsula vazia como referência e o equipamento foi calibrado com amostra de indium (T_m=156,6°C, $\Delta H_m=28,71$ J/g) (*TA Instruments*). Os resultados foram analisados através do software *Universal Analyser TA*, considerando a temperatura de transição vítrea (T_g) como o ponto médio de inflexão, a qual é causada pela descontinuidade do calor específico da amostra (SOBRAL et al., 2002).

4.2.2.8. *Análise estrutural por espectroscopia de absorção na região de infravermelho (FTIR)*

As análises de espectroscopia na região de infravermelho (FTIR) dos biofilmes de farinha e amido de biri (*Canna indica* L.) foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum One com transformada de Fourier, provido de um atenuador de reflectância. As análises foram conduzidas em triplicata na região de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e foram realizadas 20 varreduras em cada repetição. Os gráficos e os respectivos resultados foram obtidos através do software Spectrum One B (versão 5.31).

4.3. Resultados e Discussões

4.3.1. Elaboração dos biofilmes de amido

Em ensaios prévios, observou-se que a gramatura de 0,20 g de solução filmogênica /cm² fixada para a elaboração dos biofilmes de farinha (Capítulo 3, item 3.2.1.1) não foi satisfatória para obter a mesma espessura nos biofilmes de amido de biri, levando em conta que foi empregada a mesma concentração de sólidos em base seca (3,82%). Este resultado pode ser explicado em virtude da maior concentração de amilose na matriz dos biofilmes de amido de biri, cujas moléculas de natureza linear tendem a aproximar-se o suficiente para formar pontes de hidrogênio entre hidroxilas de cadeias adjacentes (WURZBURG, 1986; FAKHOURI et al., 2007). Este fenômeno aumenta o número de interações moleculares, diminuindo os espaços livres e em consequência resultando numa menor espessura. Além disso, o baixo conteúdo de fibras presente na matriz dos biofilmes de amido pode ter contribuído à formação de uma estrutura mais densa. Esta hipótese é baseada na forma como as fibras estão presentes nos biofilmes de farinha, já que características como: formato, tamanho e grau de dispersão na matriz podem não ter sido suficientemente homogêneas para obter estruturas tão densas quanto os biofilmes de amido empregando a mesma gramatura. Cabe mencionar que pesquisas focadas no estudo de biofilmes adicionados de fibras apontam para o emprego de um tamanho homogêneo, pré-tratamento antes de sua incorporação às soluções formadoras de filmes ou adição de promotores de dispersão para garantir sua incorporação homogênea na solução filmogênica (LU et al., 2006; DIAS, 2008; IMAM et al., 2005; MÜLLER et al., 2009, entre outros).

Com a finalidade de obter a espessura requerida (0,086 mm ± 0,001) nos biofilmes de amido para fins de comparação com os de farinha, foram realizados ensaios preliminares de gramatura *versus* espessura dos biofilmes de amido elaborados segundo as condições ótimas. Na Figura 4.2 são apresentados os

resultados de espessura dos biofilmes de amido, obtidos nos ensaios preliminares. A partir destes resultados foi escolhida uma gramatura de 0,24 g de solução filmogênica /cm² (20% mais do que a quantidade de solução filmogênica empregada na elaboração de biofilmes de farinha) para obter valores de espessura dentro da faixa mencionada anteriormente.

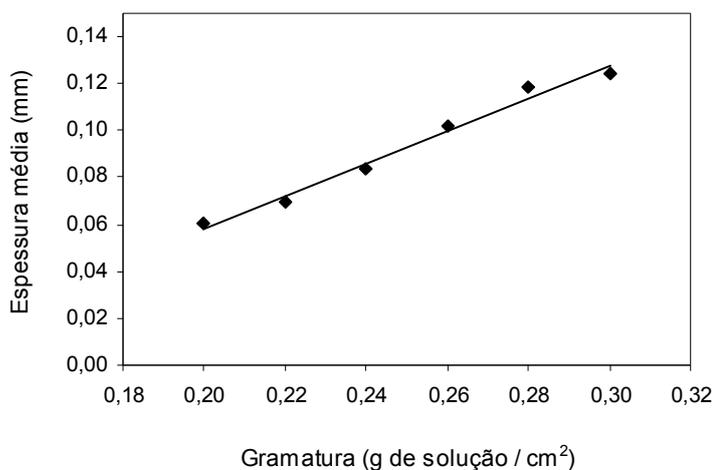


Figura 4. 2. Espessura obtida para biofilmes de amido de biri (*Canna indica* L.) em função da gramatura

4.3.2. Caracterização dos biofilmes de farinha e amido obtidos nas condições ótimas de processo

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 são apresentadas a composição final e as propriedades dos biofilmes de farinha e amido de biri, elaborados nas condições ótimas de processo mencionadas no item 4.2.1.

Tabela 4.1. Composição dos biofilmes de farinha e amido de biri, expressa em matéria seca (g/100 g bs)

Composição final (%)	Biofilme de farinha otimizados (BFO)	Biofilmes de amido (BA)
Amido	62,6	81,2
Fibras	12,7	0,7
Proteína	3,6	0,6
Lípidios	0,3	0,1
Cinzas	3,8	0,4
Glicerol	17,0	17,0
Umidade ^b	18,3	13,5

^a Calculado por balanço de massa a partir da composição centesimal da farinha e o amido

^b Determinada experimentalmente (b.u)

Tabela 4.2. Propriedades dos biofilmes de farinha e amido de biri (*Canna indica* L) ao 3,8% (b.s), preparados segundo a formulação ótima

Propriedades	Biofilme de farinha otimizados (BFO)	Biofilmes de amido (BA)
% Umidade (após secagem)	18,5 ± 0,7	9,4 ± 0,2
% Umidade (após acondicionamento)	18,3 ± 0,4	13,5 ± 0,4
Espessura (mm)	0,084 ± 0,002	0,083 ± 0,002
Força na ruptura (N)	5,8 ± 0,3	8,0 ± 0,7
Deformação (%)	7,8 ± 0,4	1,8 ± 0,4
Tensão na ruptura (MPa)	7,0 ± 0,3	18,6 ± 0,3
Elongação (%)	14,6 ± 1,1	1,4 ± 0,03
Módulo secante (MPa)	231,7 ± 19,9	1772,0 ± 10,1
Solubilidade	38,3 ± 1,9	28,4 ± 1,7
PVA (g.m/m ² .s.Pa)	5,3 ± 0,2 x 10 ⁻¹⁰	3,2 ± 0,01 x 10 ⁻¹⁰

4.3.2.1. Umidade

O teor de umidade final dos biofilmes de farinha foi maior do que nos biofilmes de amido, tanto após a secagem quanto após o acondicionamento. Este comportamento pode ser explicado em virtude do tipo de estrutura polimérica formada pelos componentes presentes na composição do biofilme de farinha. Esta estrutura apresentou-se mais aberta, porosa e menos densa quando comparada com a estrutura dos biofilmes de amido como é apresentado na seção 4.3.2.6. Embora o amido esteja presente em menor proporção nos biofilmes de farinha quando comparado com os de amido (Tabela 4.1), a maior proporção de outros componentes também hidrofílicos (fibras e proteínas) presentes nos biofilmes de farinha pode ter contribuído a um maior número de interações com moléculas de água nesses biofilmes.

4.3.2.2. Propriedades mecânicas

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.2, os biofilmes de farinha de biri apresentaram menores valores de força, tensão e módulo secante quando comparados com os biofilmes de amido da mesma espécie. Em concordância com estes resultados, os biofilmes de farinha foram mais flexíveis (valores mais altos de alongação e deformação) e os biofilmes de amido mais resistentes e rígidos. O mesmo comportamento foi observado por Tapia-Blácido (2006) no estudo de filmes de farinha e amido de amaranto das espécies *Amaranthus caudatus* e *Amaranthus cruentus* e por Araujo (2008) na comparação das propriedades de filmes de farinha integral e de amido de quinoa variedade "real". Entretanto, estudos sobre o efeito da adição de fibras de celulose em filmes de amido de mandioca (MÜLLER et al., 2009) e em filmes de farinha de arroz (DIAS, 2008) mostraram que a adição de fibras insolúveis aumentou a resistência mecânica e diminuiu a flexibilidade dos filmes.

Para analisar as diferenças entre o desempenho mecânico de biofilmes de farinha (BFO) e de amido (BA) de biri otimizados, duas abordagens precisam ser consideradas: o teor de umidade final dos biofilmes e a composição centesimal das matérias-primas (farinha e amido). Analisando o teor de umidade, observou-se que sob as mesmas condições de secagem (temperatura, umidade relativa e tempo) e posterior acondicionamento (25°C, 58%UR e 48 horas), o teor de umidade final nos biofilmes de farinha foi maior quando comparados com os de amido devido ao alto teor de fibras que esses filmes apresentaram. No primeiro caso, a maior quantidade de água absorvida pelas fibras dentro da matriz polimérica contribuiu com a plasticização do filme (DELVILLE et al., 2002). Segundo Godbillot et al. (2006) a água é ligada ao biopolímero através de pontes de hidrogênio, dado que ela é absorvida nos sítios hidroxila deste (monocamada), seguida de uma absorção multicamada e finalmente é condensada na fase líquida. Além das interações água-biopolímero, também podem ser formadas ligações plastificante-plastificante e plastificante-água como foi descrito por Lourdin et al. (1997). Diante disso, o teor de umidade final nos biofilmes de farinha de biri favoreceu sua característica de maior flexibilidade quando comparado com os biofilmes de amido da mesma espécie.

Em relação à composição das matérias-primas, o amido de biri possui maior concentração de amilose ($36,1\% \pm 0,3$) quando comparado com a farinha ($27,2\% \pm 0,9$) da mesma espécie. Lourdin et al. (1995) indicou que biofilmes ricos em amilose apresentam boa resistência mecânica, mas pouca flexibilidade.

Dada a maior proporção de proteínas e lipídios presentes nos biofilmes de farinha do que nos biofilmes de amido (Tabela 4.1), considera-se que as interações resultantes entre estas promoveram um efeito plastificante do componente lipídico. Este efeito pode ser evidenciado com os maiores valores de deformação e alongação obtidos nos biofilmes de farinha. Shellhammer e Krochta

(1997) e Batista et al. (2005) também indicaram que as interações proteína-lipídio promovem um aumento na flexibilidade de biofilmes.

Estudos sobre biofilmes elaborados a partir de material integral (farinha) como os conduzidos por Tapia-Bácido (2006) e Araujo (2008) citados anteriormente, mostraram que o conteúdo de proteína e lipídios presente na farinha de amaranto e quinoa respectivamente influíram nas características de elasticidade dos biofilmes obtidos. Desta maneira, biofilmes elaborados a partir de farinha foram mais deformáveis que os biofilmes de amido da mesma espécie.

Sendo o módulo secante um indicador da rigidez do material (SARANTÓPOULOS et al., 2002), observou-se que os valores de rigidez ($231,7 \pm 19,9$ MPa) obtidos para os biofilmes de farinha de biri, elaborados nas condições otimizadas foram comparáveis com os resultados obtidos por outros autores que incluíram fibras de celulose na formulação de biofilmes de amido de mandioca (MÜLLER et al., 2009).

4.3.2.3. Solubilidade em água

Comparando-se os valores de solubilidade obtidos para os biofilmes de farinha ($38,30\% \pm 1,92$) e de amido ($28,37\% \pm 1,68$), observou-se que para os primeiros esta propriedade foi 40% maior. Este comportamento concorda com o tipo de microestrutura observada na análise de MEV (seção 4.3.2.6), a qual apresentou-se mais aberta e porosa quando comparada com a microestrutura dos biofilmes de amido. O maior teor de umidade final dos biofilmes de farinha também sugeriu que nestes biofilmes a presença em maior proporção de outros componentes de natureza hidrofílica, principalmente as fibras (12,7%) (JOLY et al; 1996; MOREIRA, 2009), conferiu maior flexibilidade ao biofilme, maior tendência de se ligar com moléculas de água e portanto maior solubilidade do que os biofilmes de amido. Nos biofilmes de amido, maior número de interações amilose-

amilose, amilopectina-amilopectina e amilose-amilopectina formadas durante a secagem do biofilme, favoreceu uma menor quantidade de grupos hidrofílicos disponíveis para interagir com a água.

Resultados obtidos por outros autores ao comparar a solubilidade de biofilmes de farinha e amido de outras fontes como amaranto, quinoa e arroz mostraram que o comportamento desta propriedade está ligado ao tipo de biopolímero e de interações formadas na matriz polimérica, ao emprego de plastificantes e as condições de processo, entre outros (TAPIA-BLÁCIDO, 2006; ARAUJO, 2008; DIAS, 2008). Os valores de solubilidade obtidos para farinha de biri são comparáveis aos obtidos por Tapia-Blácido (2006) para farinha de amaranto das espécies *A. cruentus* (42,3%) e *A. caudatus* (40,6%), porém maiores quando comparados com os valores de solubilidade obtidos por Araujo (2008) para farinha integral de quinoa variedade “real” (24,2%).

O valor de solubilidade desejado no desenvolvimento de biofilmes irá depender de sua aplicação ou uso previsto. Assim, biofilmes com alta solubilidade são interessantes para produtos desidratados que devam ser hidratados antes do consumo (MONTERREY-QUINTERO, 1998) e biofilmes com baixa solubilidade são requeridos quando sua finalidade é fornecer ao produto barreira ao vapor de água (TANADA-PALMU e GROSSO, 2003). Diante disso, o estudo das condições de processo no desenvolvimento de biofilmes é importante para conhecer os efeitos sobre as propriedades finais dos mesmos, conseguindo maximizá-las ou minimizá-las segundo as necessidades.

4.3.2.4. *Propriedades ópticas*

Comparando os valores dos parâmetros de cor dos biofilmes elaborados nas condições ótimas (Tabela 4.3) e os valores apresentados no capítulo 3 (Tabela 3.7), para as diferentes condições estudadas, observou-se que por meio

da otimização foi possível minimizar os valores de variação de cor (ΔE) e opacidade dos biofilmes de farinha de biri, o qual favoreceu as propriedades ópticas dos mesmos.

Tabela 4.3. Parâmetros de cor e opacidade dos biofilmes de farinha e amido de biri (*Canna indica* L) preparados nas condições de processo ótimas

Propriedade	BFO	BA
L*	87,8 ± 0,5	94,9 ± 0,2
a*	-1,4 ± 0,2	-1,5 ± 0,01
b*	14,6 ± 0,6	3,7 ± 0,2
ΔE	14,4 ± 0,7	2,8 ± 0,1
Opacidade (%)	18,0 ± 0,3	14,7 ± 0,6

De acordo com os valores de b^* e L^* obtidos (Tabela 4.3), observou-se que os biofilmes de farinha possuem uma coloração mais amarelada e escura que os biofilmes de amido (Figura 4.3). Estes resultados refletem a cor característica das respectivas matérias-primas. Os valores do parâmetro a^* foram negativos e próximos de zero para ambos os biofilmes, indicando que não houve tons característicos de uma coloração vermelha.

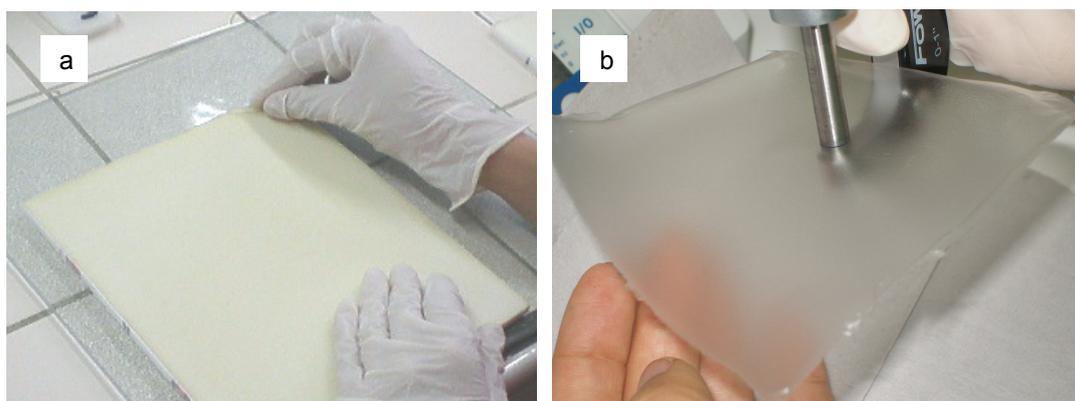


Figura 4. 3. Aparência dos biofilmes de (a) farinha e (b) amido de biri (*Canna indica* L.)

Resultados sobre a coloração de biofilmes de farinha e amido de uma mesma espécie, obtidos por outros autores indicaram a tendência amarelada dos materiais obtidos a partir de farinhas e a maior luminosidade nos materiais obtidos a partir de amido (TAPIA-BLÁCIDO, 2006 e ARAUJO, 2008). Tapia-Blácido (2006) comparou as propriedades ópticas de filmes de farinha e filmes à base de proteína para duas espécies de amaranto, indicando que a coloração amarelada está relacionada com a presença de proteínas.

Em relação à opacidade dos materiais estudados, observou-se uma maior opacidade nos biofilmes de farinha quando comparados com os de amido. Esta propriedade está relacionada com a composição das matérias-primas, neste caso os maiores teores de fibras, proteína e lipídeos poderiam estar contribuindo à maior opacidade dos biofilmes de farinha. Diferentes autores têm associado a presença de proteínas e lipídeos com o aumento da opacidade em biofilmes de glúten de trigo e lipídeos (GONTARD et al., 1994), pectina adicionados de ácidos graxos (BATISTA et al., 2005), farinha, proteína-lipídeo e lipídeos de amaranto (TAPIA-BLÁCIDO et al., 2007), entre outros. Os valores de opacidade obtidos para os biofilmes de farinha de biri otimizados ($18,0\% \pm 0,3$) são comparáveis com os biofilmes obtidos a partir de farinhas de *Amarantus cruentus* ($17,0\% \pm 0,8$) (TAPIA-BLÁCIDO, 2006), entretanto mais opacos quando comparados com os biofilmes elaborados a partir de quinoa variedade “real” ($4,1\% \pm 1,1$) (ARAUJO, 2008). Segundo Wurzburg (1986) citado por Fakhouri et al. (2007), a opacidade dos biofilmes pode variar em função do teor de amilose, cujas moléculas de natureza linear tendem a aproximar-se o suficiente para formar pontes de hidrogênio entre hidroxilas de cadeias adjacentes. Este fenômeno diminui as interações biopolímero – água, favorecendo a formação de uma matriz polimérica opaca. No entanto, outros fatores como a presença de lipídios na matéria-prima utilizada podem aumentar a opacidade dos biofilmes. Desta forma, os valores de opacidade dos biofilmes obtidos neste estudo poderiam ser explicados em virtude da composição da farinha de biri e da presença de compostos fenólicos como foi

descrito no item 2.2.2.1. Em concordância com os valores de opacidade obtidos, os biofilmes de farinha apresentaram menores valores de brilho quando comparados com os biofilmes de amido, como pode ser observado na Figura 4.4. O brilho é uma propriedade estritamente relacionada com a textura superficial, ou seja, com o grau de polimento da superfície analisada (MORAES et al., 2008) e é influenciada pela distribuição do tamanho das partículas empregadas na formulação. Desta maneira, uma distribuição de tamanho de partículas mais uniforme e com pequenos diâmetros médios de partícula promovem a obtenção de superfícies mais polidas e em conseqüência mais brilhantes (TREZZA e KROCHTA., 2001). Tais considerações podem explicar os resultados de brilho obtidos para os biofilmes neste estudo, levando em conta que a farinha apresentou um diâmetro maior de partícula (43,5 μm) quando comparada com o amido (38,6 μm) e maior rugosidade, a qual foi observada na microestrutura superficial dos biofilmes de farinha (a ser discutida na secção 4.3.2.6).

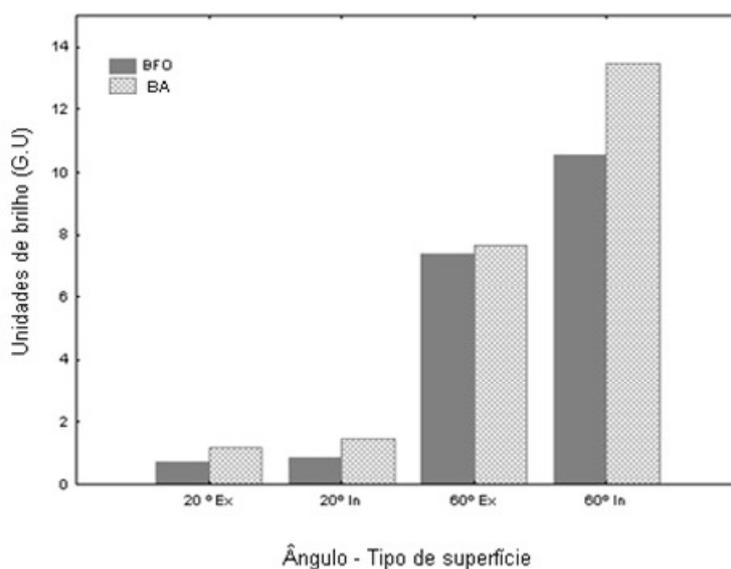


Figura 4. 4. Valores de brilho dos biofilmes de farinha e amido de biri (*Canna indica* L) preparados nas condições ótimas de processo

4.3.2.5. Permeabilidade ao vapor de água

Os valores de permeabilidade ao vapor de água obtidos para os biofilmes de farinha otimizados (BFO) e amido (BA) foram de $5,3 \pm 0,2 \times 10^{-10}$ e $3,2 \pm 0,01 \times 10^{-10}$ g.m/m².h.Pa respectivamente (Tabela 4.2). Estes resultados indicaram que os biofilmes de farinha apresentaram uma permeabilidade 65% maior do que os biofilmes de amido. Maior número de grupos hidrofílicos estariam presentes na matriz obtida com a farinha permitindo a maior difusão do vapor de água através do biofilme. Este comportamento concorda com os maiores valores de umidade e solubilidade obtidos para os biofilmes de farinha de biri, características que poderiam estar associadas ao teor de fibras neste material (12,7%). Assim, biofilmes de farinha apresentam-se menos resistentes e rígidos e mais úmidos e solúveis quando comparados com os biofilmes de amido, indicando maior grau de plasticização da matriz polimérica. Como tem sido reportado na literatura, o efeito plastificante reduz as forças de interação ao longo das cadeias poliméricas, aumentando o volume livre e em consequência incrementado a flexibilidade dos biofilmes, porém diminuindo as propriedades de barreira (PARK e CHINNAN, 1995; CANER et al., 1998).

Dado que a farinha de biri é uma mistura natural de amido, fibra e proteína considerou-se interessante apresentar alguns resultados da literatura de permeabilidade ao vapor de água de biofilmes obtidos por diferentes autores, a partir de outras misturas naturais (Tabela 4.4). Os biofilmes de farinha de biri apresentaram maiores valores de permeabilidade ao vapor de água, quando comparados com esses biofilmes, mesmo considerando que os autores referenciados empregaram uma maior concentração de glicerol na formulação. Pesquisas orientadas à melhoria das propriedades de barreira de biofilmes a base de amido têm indicado que a adição de fibras naturais consegue reduzir a permeabilidade ao vapor de água em biofilmes de amido (DIAS et al., 2008, MÜLLER et al., 2009). No entanto, a melhoria das propriedades do biofilme com

adição de fibras dependerá do grau de incorporação, o qual é limitado em função das dificuldades de dispersão na matriz polimérica. Assim, fatores como a técnica de processamento usada, a natureza físico-química da matriz e o grau de interação matriz-fibra afetam tal incorporação (DUFRESNE et al., 1997; AVÉROUS et al., 2001). Diante disso, os resultados de permeabilidade ao vapor de água obtidos no presente estudo, poderiam indicar um baixo grau de interações matriz-fibras, como resultado da presença de compostos como ligninas e lipídios e grupos hidrofóbicos das proteínas. Estes compostos podem ter interferido nas interações das fibras com a matriz formada principalmente pelo amido, deixando grupos hidrofílicos livres para interagir com a água.

Tabela 4.4. Valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA) para diferentes biofilmes

BIOFILME (biopolímero/plastificante)	ESPESSURA (mm)	CONDIÇÕES		PERMEABILIDADE (g.m/m ² .s.Pa)x10 ⁻¹⁰	AUTOR
		T (°C)	Δ UR (%)		
Farinha de arroz sem fibras /20%Glicerol	0,110	25	2 - 75	1,1 ± 0,1	Dias (2008)
Farinha de arroz com 30% de fibras /20%Glicerol	0,140	25	2 - 75	0,8 ± 0,02	
Farinha de Amaranto (<i>A. caudatus</i>) /22,5% Glicerol	0,080	25	0 -100	0,7 ± 0,2	Tapia-Blácido (2008)
Farinha de Amaranto (<i>A. cruentus</i>) /20,05% cruentus	0,080	25	0 -100	3,8 ± 0,2	
Farinha de quinoa / 20% Glicerol	0,080	25	0 -100	0,9 ± 0,006	Araujo (2008)
Gluten de trigo + farelo de trigo + farelo de espelta /28,7% Glicerol	0,090	25	0 - 50	0,1	Mastromateo et al. (2008)
Amido de mandioca sem fibras /30%Glicerol	0,111	25	64 - 90	2,9 ± 0,05	Müller et al. (2009)
Amido de mandioca com 10% de fibras /30%Glicerol	0,111	25	64 - 90	2,3 ± 0,2	
Farinha de biri com fibras /17%Glicerol	0,084	25	0 -100	5,3 ± 0,2	Este trabalho

4.3.2.6. Microestrutura

Nas Figuras 4.5 e 4.6 são apresentadas as micrografias da superfície e da seção transversal dos biofilmes de farinha e amido de biri (*Canna indica* L.).

Na microestrutura da superfície (Figura 4.5a), os biofilmes de farinha apresentaram uma descontinuidade estrutural (superfície menos lisa e com imperfeições), entanto que os biofilmes de amido apresentaram uma superfície menos irregular (Figura 4.5b).

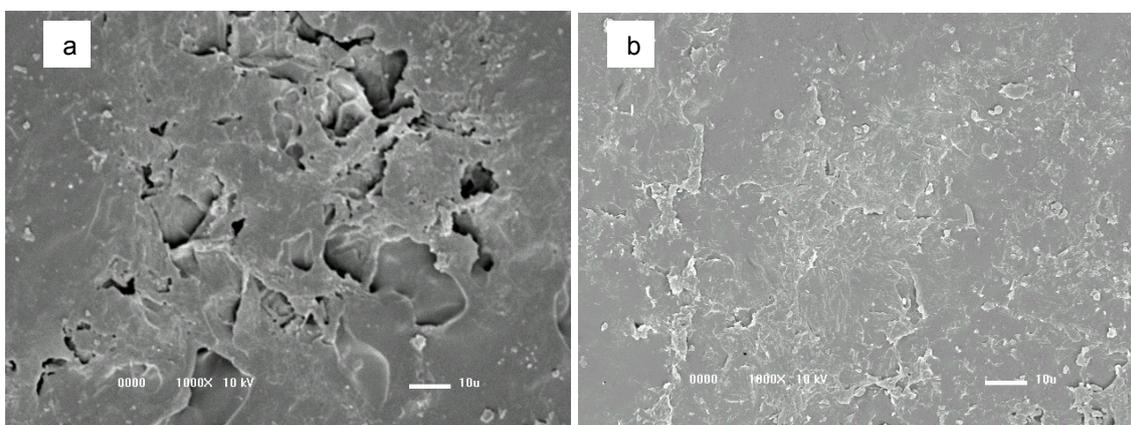


Figura 4. 5. Microestrutura da superfície dos biofilmes de (a) farinha e (b) amido de biri (*Canna indica* L.).

Na seção transversal, os biofilmes de farinha apresentaram uma estrutura polimérica menos densa, menos homogênea e com pequenas fissuras (Figura 4.6a) quando comparados com os biofilmes de amido (Figura 4.6b). A maior rugosidade dos biofilmes de farinha foi evidenciada com a micrografia da Figura 4.6 (c) quando comparada com a microestrutura do biofilme de amido (Figura 4.6d). No entanto, pequenas fissuras em menor proporção também foram observadas nos biofilmes de amido. A maior rugosidade observada nos biofilmes de farinha quando comparados com os de amido, pode explicar os menores valores de brilho e os maiores valores de opacidade obtidos nestes biofilmes.

Dado que estas características estão relacionadas com a morfologia superficial do biofilme (homogeneidade alcançada durante a secagem) (FABRA et al., 2009).

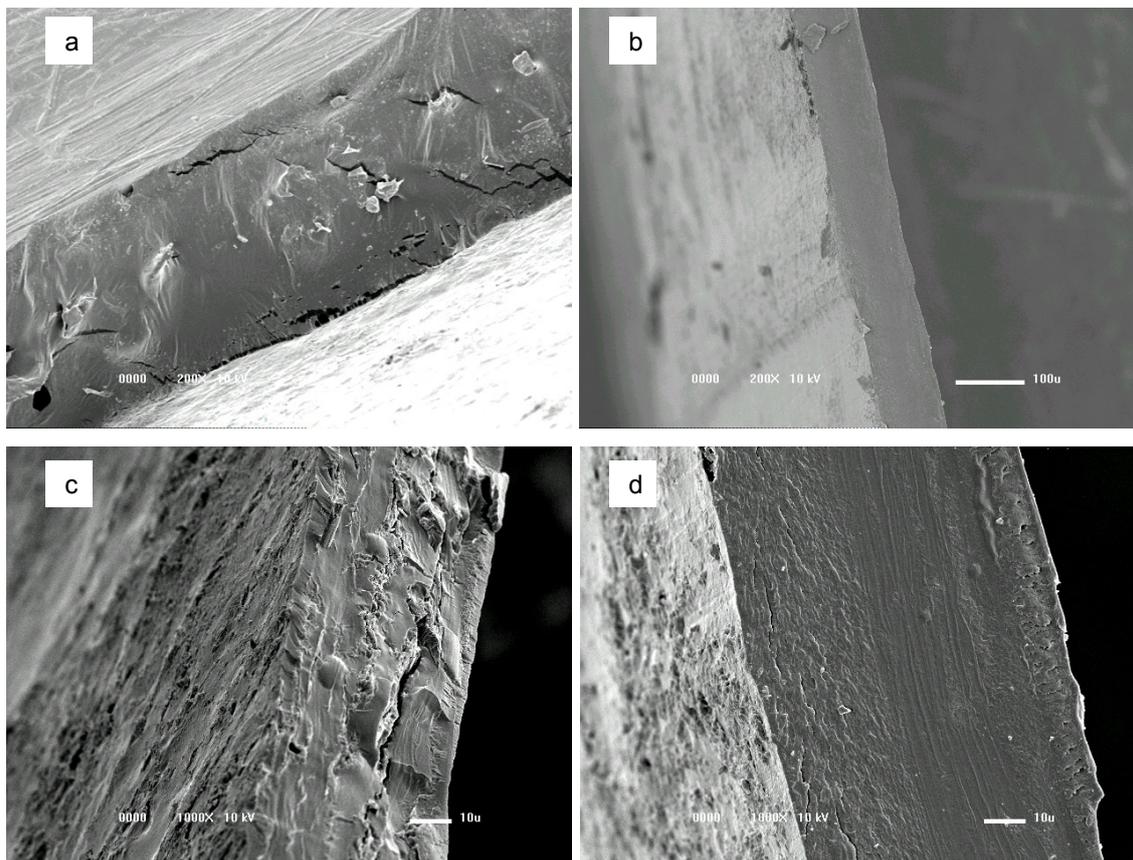


Figura 4. 6. Microestrutura da seção transversal dos biofilmes de: (a) farinha (200x); (b) amido (200x); (c) farinha (1000x) e (d) amido (1000x) de biri (*Canna indica* L.).

A análise de microestrutura dos biofilmes de farinha evidenciou uma menor homogeneidade da estrutura polimérica tanto na superfície quanto na seção transversal. Esta característica poderia indicar um menor grau de incorporação dos componentes na matriz. Observações semelhantes foram descritas para biofilmes de farinha de amaranto (TAPIA-BLÁCIDO, 2006).

4.3.2.7. Propriedades térmicas (DSC)

A análise de calorimetria diferencial de varredura facilita o conhecimento de possíveis interações na matriz estudada, fornecendo informações que permitem analisar características como estabilidade e aplicabilidade do biopolímero. Assim, foram obtidos os termogramas dos biofilmes de farinha e amido de biri mostrados na Figura 4.7.

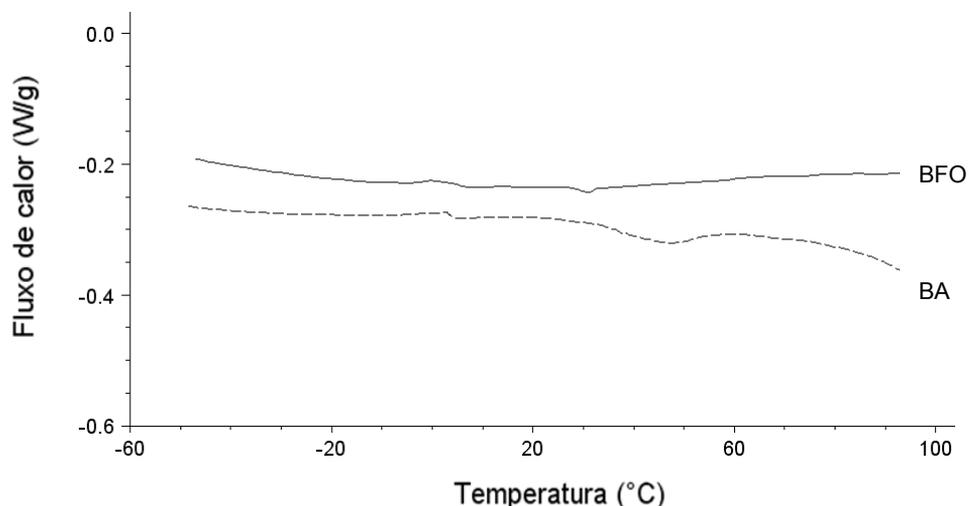


Figura 4.7. Termogramas de biofilme de farinha (BFO) e biofilme de amido (BA) de biri (*Canna indica* L.), acondicionados a 58% de UR durante sete dias

Os termogramas indicaram o comportamento típico de biopolímeros parcialmente cristalinos com um pico endotérmico e uma temperatura de transição vítrea (T_g). Um valor único de T_g nos biofilmes obtidos é característico de matrizes poliméricas que não apresentaram separação de fases, indicando uma mistura homogênea entre os compostos presentes (BILIADERIS et al., 1999). Os valores de T_g , T_m e ΔH obtidos para os biofilmes deste estudo são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Propriedades térmicas de biofilmes de farinha e de amido de biri (*Canna indica* L.)

Filme	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH (J/g amido seco)	C _R (%)
BFO	4,5 ± 0,3	28,3 ± 0,4	0,3 ± 0,03	3,3*
BA	4,1 ± 0,5	45,3 ± 0,2	3,3 ± 0,08	24,1**

* $(\Delta H_{BFO} / \Delta H_{Farinha}) * 100$; ** $(\Delta H_{BA} / \Delta H_{Amido}) * 100$

Os valores de Tg obtidos para os biofilmes de amido e farinha foram muito próximos (4,1 e 4,5 °C respectivamente), observando-se que este parâmetro foi ligeiramente maior para os biofilmes de farinha. Segundo Mathew e Dufresne (2002) a presença de um pico ao redor de 0 °C está associado a um rearranjo da fase amorfa do amido em presença de água (retrogradação), fenômeno favorecido pelo efeito plastificante da água. Desta maneira, o maior valor de Tg obtido para o biofilme de farinha pode ser explicado em função de um maior grau de hidratação nas regiões amorfas da matriz (ZHANG et al., 2009).

Em relação aos valores de entalpia de transição endotérmica (ΔH), menores valores deste parâmetro foram obtidos para os biofilmes de farinha quando comparados com os de amido. Este comportamento foi reportado por Tapiá-Blácido (2003), estudando as propriedades térmicas de filmes de farinha e amido da *Amaranthus caudatus*. A existência de entalpia de transição endotérmica em ambos os biofilmes, pode ser associada a processos como o crescimento de cristais de cadeia curta e a recristalização (GARCIA, MARTINO e ZARITZKY, 2000). Os valores de C_R apresentados na Tabela 4.5 correspondem à porcentagem de cristalinidade relativa dos biofilmes de farinha (BFO) e amido de biri (BA). Observou-se que o valor de C_R do biofilme de farinha foi menor quando comparado com o valor de C_R do amido. Esses valores poderiam indicar o grau de retrogradação do amido presente nos respectivos biofilmes.

4.3.2.8. Análise estrutural (FTIR)

O espectro de FTIR do biofilme de farinha de biri (*Canna indica* L.) é apresentado na Figura 4.8. Com o objetivo de comparar os tipos de interações resentes na estrutura do biofilme, também foi realizada a espectroscopia por FTIR do biofilme de amido de biri (Figura 4.9).

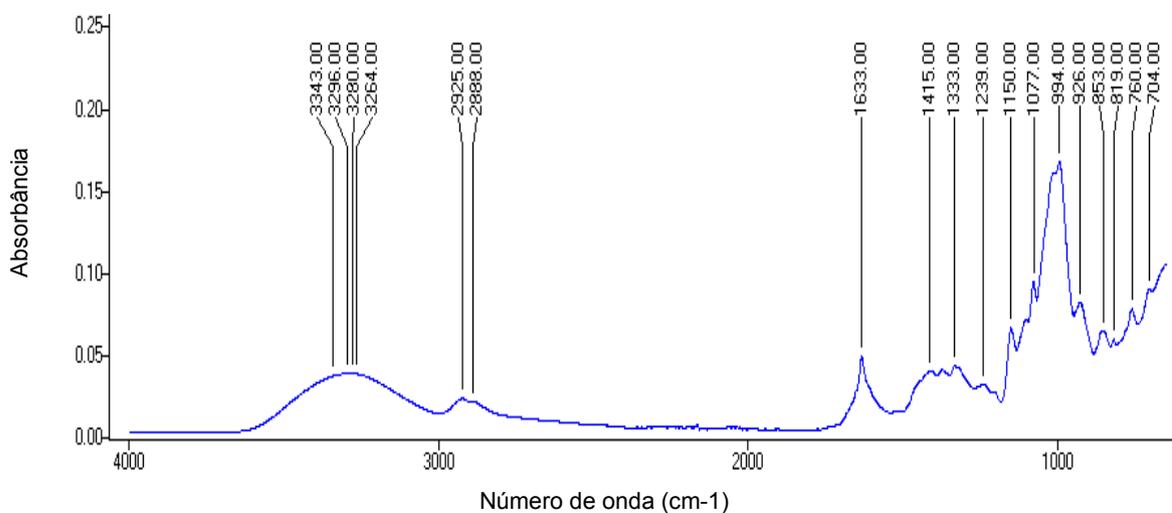


Figura 4. 8. Espectro de FTIR do biofilme de farinha de biri (*Canna indica* L.)

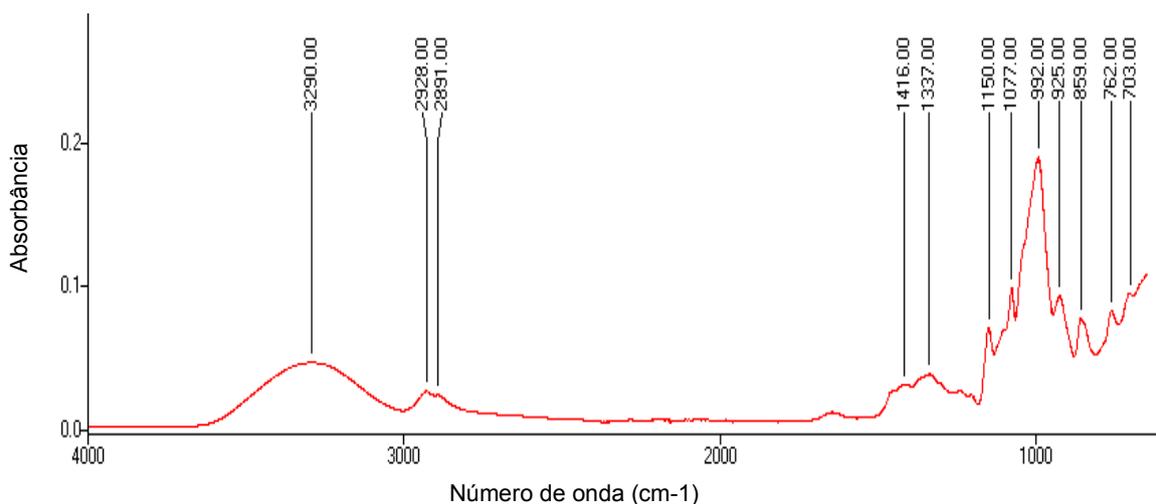


Figura 4. 9. Espectro de FTIR do biofilme de amido de biri (*Canna indica* L.)

Baseado, no fato dos grupos hidroxila “livres” absorverem energia entre 3650 cm^{-1} e 3584 cm^{-1} , resulta evidente que os picos observados na região entre $3343 - 3264\text{ cm}^{-1}$ no espectro do biofilme de farinha e em 3290 cm^{-1} no biofilme de amido, correspondem ao estiramento dos grupos OH dada a presença de ligações de hidrogênio com esses grupos nas matrizes estudadas (SILVERSTEIN et al., 2007). Hung et al. (2006), reportou a presença desses grupos em 3381 cm^{-1} para amido de batata.

Uma característica que revela o maior grau de pontes de hidrogênio formados nos biofilmes de amido é a presença da banda a 3290 cm^{-1} , cuja frequência é menor às bandas a 3343 cm^{-1} e 3296 cm^{-1} observadas para o biofilme de farinha. Este fato concorda com o desempenho mecânico dos biofilmes de amido.

Os valores do segundo e terceiro pico observado foram similares nos biofilmes de farinha (2925 e 2888 cm^{-1}) e amido ($2928 - 2891\text{ cm}^{-1}$) indicando à presença de grupos CH_2 . Kizil et al. (2002) mencionaram que diferenças de intensidade na região entre $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ poderiam ser atribuídas às variações na quantidade de amilose e amilopectina presentes. Em concordância, observou-se que o valor destes picos foi menor nos biofilmes de farinha quando comparados com os biofilmes de amido, o qual poderia estar associado a uma menor quantidade de amilose presente nos biofilmes de farinha.

Nos biofilmes de farinha, observou-se um pico em 1633 cm^{-1} que não foi observado nos biofilmes de amido. Este pico corresponde à banda amida I, referente ao grupo amida das proteínas, particularmente ao alongamento da ligação $\text{C}=\text{O}$. Tapia-Blácido (2006) identificou este pico em 1631 e 1634 cm^{-1} para biofilmes de proteína de *amaranthus caudatus* e *amaranthus cruentus*, respectivamente.

A banda em 1415 e 1416 cm^{-1} observada nos biofilmes de farinha e amido respectivamente corresponde ao estiramento simétrico do grupo carboxila (C-O-O) como foi descrito por Cael et al. (1975), citado por Kizil et al. (2002).

Os picos em 1333 cm^{-1} e 1239 cm^{-1} observados nos biofilmes de farinha correspondem à banda de amida III, situada entre 1200 – 1350 cm^{-1} (SINGH, 2000), esta banda também foi observada no biofilme de amido em 1337 cm^{-1} .

Segundo Van Soest et al. (1995) e Huang et al. (2006), a região de estiramento das ligações C-C, C-O e C-O-H do amido pôde ser estimada através de bandas de absorção entre 800 e 1300 cm^{-1} . Em ambos os biofilmes foram observados picos em 1077, 1103 e 1150 cm^{-1} . Em concordância, Tapia-Blácido (2006) reportou a presença de picos em 1078, 1079 e 1150 cm^{-1} para biofilmes de farinha, farinha desengordurada e amido das espécies *amaranthus caudatus* e *amaranthus cruentus*, ressaltando que em comparação, nos biofilmes de proteína e proteína-lípido tais picos não foram observados. Outros autores também relataram a presença desses picos ao realizar análises de FTIR em biofilmes de farinha e amido de quinoa variedade “real” (ARAUJO, 2008) e em amidos modificados (HUANG et al., 2006).

No espectro do biofilme de farinha, o ombro observado entre as bandas a 994 e 1077 cm^{-1} é associado à vibração da ligação COH e também é característico de estruturas amorfas (VICENTINI et al., 2005).

As bandas observadas em 992 e 994 cm^{-1} nos biofilmes de amido e farinha respectivamente, poderiam estar relacionadas à quantidade de material amorfo na estrutura e, portanto à quantidade de água interagindo com pontes de hidrogênio intramoleculares (VAN SOEST et al., 1995) revelando diferenças de cristalinidade entre ambos os biofilmes (BERGO et al., 2008).

As bandas em 926 e 925 cm^{-1} observadas nos biofilmes de farinha e amido respectivamente são atribuídas às ligações glicosídicas características do amido. Pequenas diferenças de localização e intensidade desta banda podem ser atribuídas à presença de ligações α -1, 6 da amilopectina como foi indicado por Kizil et al. (2002).

As absorções entre 703 e 762 cm^{-1} indicam a presença de estruturas aromáticas (LOPES e FASCIO, 2004; GUILARDUCI et al., 2006). A presença deste grupo poderia estar associada a compostos fenólicos presentes nos rizomas de biri (*Canna indica* L.) a partir dos quais foram obtidos a farinha e o amido empregados na elaboração dos biofilmes.

4.4. Conclusões

Os biofilmes de farinha de biri apresentaram maior flexibilidade e menor resistência e rigidez quando comparados com os biofilmes de amido. Este comportamento foi associado a um maior grau de plasticização da matriz polimérica dos biofilmes de farinha, o qual foi favorecido pelo conteúdo de umidade final e pelas interações resultantes entre as moléculas de fibra, proteína e lipídios presentes em maior proporção nestes biofilmes. As propriedades mecânicas obtidas para os biofilmes de farinha foram relacionadas com o tipo de interações formadas entre os componentes da estrutura polimérica, sugerindo que os componentes da fração não amilácea formam interações moleculares de menor intensidade quando comparadas ao tipo de interações formadas nos biofilmes de amido, nos que a participação desta fração é muito pequena. A menor intensidade das interações promovidas pela fração não amilácea explicaram a característica de maior solubilidade obtida para os biofilmes de farinha e a identificação de uma estrutura menos densa observada nas micrografias da seção transversal (MEV) quando comparados com os biofilmes de amido.

Os resultados de permeabilidade ao vapor de água obtidos no presente estudo, indicaram um baixo grau de interações dos grupos hidrofílicos das fibras na matriz, o qual pode ser atribuído à interferência de compostos de caráter hidrofóbico (ligninas, lipídios e grupos hidrofóbicos das proteínas).

A influência da fração não amilácea sobre as propriedades térmicas dos biofilmes de farinha foi evidenciada nas análises térmicas de DSC, cujos menores valores de entalpia em relação aos obtidos para os biofilmes de amido, foram associados com uma menor cristalinidade destes biofilmes devido à presença de componentes não amiláceos.

4.5. Referências bibliográficas

ARAUJO, Patrícia Cecília. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*) da variedade “Real”**. 2008.303 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

ASTM. Standard test methods for moisture content of paper and paperboard by oven drying. Method D644-99. In Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, 1999.

ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Method D882-02. In Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials: Philadelphia, 2002.

ASTM. Standard test method of water vapor transmission of materials. Method E96/E96M -05. In Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials: Philadelphia, 2005.

AVÉROUS, L., FRINGANT, C., MORO, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. **Polymers**, v.42, p. 6565-6572, 2001.

BATISTA, J. A.; TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Efeito da adição de ácidos graxos em filmes a base de pectina. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n.4, p. 781-788, 2005.

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

BILIADERIS, C. G.; LAZARIDOU, A.; ARVANITOYANNIS, I. Glass transition and physical properties of polyol-plasticised pullulan-starch blends at low moisture. **Carbohydrate polymers**, v.40, p. 29-47, 1999.

CANER, C.; VERGANO, P. J.; WILES, J. L. Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer, and storage, **Journal of Food Science**, v.63, n.6, p.1049–1053, 1998.

DELVILLE, J.; JOLY, C.; DOLE, P.; BLIARD, C. Solid state photocrosslinked starch based films: a new family of homogeneous modified starches. **Carbohydrate Polymers**, v.1, p.71-81, 2002.

DIAS, A. M. V. **Análise estrutural de farinhas e alguns dos seus componentes**. 2008. 148p. Dissertação (Mestrado em Química e Qualidade dos alimentos) - Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

DUFRESNE, A.; CAVAILLE, J.; VIGNON, MICHEL. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. **Journal of Applied Polymer Science**, v.64, n.6, p.1185-1194, 1997.

FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Microstructure and optical properties of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.676-683, 2009.

FAKOURI, F. M.; FONTES, L. C. B.; GONÇALVES, P. V. M.; MILANEZ, C. R.; STEEL, C. J. COLLARES-QUEIROZ, F. P. Filmes e coberturas comestíveis compostas a base de amido nativo e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.2, p.369-375, 2007.

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

GODBILLOT, L.; DOLE, L.; JOLY, C.; ROGÉ, B.; MATHLOUTHI, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v.96, p.380-386, 2006.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v.57, n.1, p.190-195, 1992.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids-water-vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v.29, n.1, p.39-50, 1994.

GUILARDUCI, V. V. DA S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; E GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v.29, n.6, p.1226-1232, 2006.

HUANG, C. B.; JENG, R.; SAIN, M.; SAVILLE, B. A.; HUBBES, M. Production, characterization and mechanical properties of starch modified by *Ophiostoma* spp. **BioResources**, v.1, n.2, p.257-269, 2006.

IMAM, S. H., CINELLI, P., GORDON, H., CHIPELLINI, E. Characterization of biodegradable composite films prepared from blends of poly(vinyl alcohol), cornstarch, and lignocellulosic fiber. **Journal of Polymers and the Environment**, v.13, n.1, p.47-54, 2005.

JOLI, C.; GAUTHIER, R.; ESCOUBES, M. Partial masking of cellulosic fiber hydrophilicity for composite applications. Water sorption by chemical modified fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.61, n.1, p.57-69, 1996.

KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J.; SEETHARAMAN, K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p.3912-3918, 2002.

LOURDIN, D.; DELLA VALLE, G.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. **Carbohydrate polymers**, v.27, p.261-270, 1995.

LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, v.38, n.21, p.5401-5406, 1997.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v.27, n.4, p.670-673, 2004.

LU, Y., WENG, L., CAO, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v.63, p.198-204, 2006.

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

MONTERREY-QUINTERO, E. S. **Caracterização físico-química de proteínas miofibrilares e elaboração de biofilmes**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP, Pirassununga, 1998.

MORAES, I. C.; DA SILVA, G. G. D.; CARVALHO, R. A.; HABITANTE, A. M.; BERGO, P. V. A.; SOBRAL, P. J. A. Influência do grau de hidrólise do poli(vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli(vinil álcool) plastificados com glicerol, **Ciência e Tecnologia Alimentaria**, v.28, n.3, p.738-745, 2008.

MOREIRA, M. R. **Natureza das interações celulose-água**. 2009. 70p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.1328-1333, 2009.

PARK, H. J.; CHINNAN, M. S. Gas and water vapor Barrier Properties of Edible Films from Protein and Cellulosic Materials. **Journal of Food Engineering**, v.25, p.497–507, 1995.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADUA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**". Campinas, 2002, 267p.

SHELLHAMMER, T. H.; KROCHTA, J. M. Edible coatings and film barriers. In: GUNSTONE, F. D.; PADLEY, F. B. (Eds.). **Lipids Technologies and Applications**, 1997, ch.17, p.453-479.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; J-KIEMLE, D. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC editora, 2007. 490p.

SINGH, B. R. **Infrared Analysis of Peptides and Proteins - Principles and Applications**. Washington, D. C.: American Chemical Society, 2000. 200p.

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

SOUZA, S.M.A. **Elaboração e caracterização de Filmes comestíveis biodegradáveis a base de proteínas miofibrilares bovina**. Campinas, 2001. 207 p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C.R.F. Development and characterization of edible films based on glúten from semi-hard and soft brazilian wheat flours (Development of films based on gluten from wheat flours). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, n.2, p.264-269, 2003.

TAPIA-BLÁCIDO, D. **Elaboração e caracterização de biofilmes a base de farinha de amaranto**. 2003. 152p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

TAPIA-BLÁCIDO, Delia. **Filmes a base de derivados do amaranto para uso em alimentos**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

TAPIA-BLÁCIDO, D.; MAURI, A.N.; MENEGALLI, F.C.; SOBRAL, P.J.A.; AÑÓN, M.C. Contribution of the starch, protein, and lipid fractions to the physical, thermal, and structural properties of amaranth (*Amaranth caudatus*) flour films. **Journal of Food Science**, v.72, p.293-300, 2007.

TREZZA, T. A.; KROCHTA, J. M. Specular reflection, gloss roughness and surface heterogeneity of biopolymer coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, v.79, p.2221–2229, 2001.

VAN SOEST, J. J. G.; TOURNOIS, H.; WIT, D.; VLIEGENTHART, J. F. G. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v.279, p.201-214, 1995.

VICENTINI, N.M.; DUPUY, N; LEITZELMAN, M; CEREDA, M.P.; SOBRAL, P.J.A. Prediction of Cassava Starch Edible Film Properties by Chemometric Analysis of Infrared Spectra. **Spectroscopy Letters**, v.38, n.6, p.749-767, 2005.

WURZBURG, O. B.; Cross-linked starches. In: WURZBURG, O. B (Ed.) **Modified starches: properties and uses**. Boca raton: CRC Press. Cap. 3, p.41-53, 1986.

ZHANG, J.; WANG, Z-W.; SHI, X-M. Effect of microwave heat/moisture treatment physicochemical properties of *Canna edulis* Kerr starch. **Journal Science Food Agricultural**, v.89, p.653-664, 2009.

5. Conclusões Gerais

A farinha de biri é um material promissor a ser empregado como matéria-prima no desenvolvimento de biofilmes, dada sua interessante composição centesimal e suas propriedades térmicas e funcionais. Cabe ressaltar seu importante conteúdo de amido (73,5%) com alto teor de amilose (27,2%) e sua quantidade de fibra alimentar (16,0%), além da proteína (4,3%) e lipídios (1,1%).

A farinha e o amido de biri foram obtidos a partir de rizomas de *Canna indica* L. com um rendimento de 55% e 26% respectivamente, em relação ao peso seco do rizoma inteiro. A metodologia empregada demonstrou ser eficaz na obtenção de matérias-primas cuja composição centesimal e propriedades térmicas foram satisfatórias para o desenvolvimento de biofilmes.

As propriedades mecânicas, ópticas e a solubilidade dos biofilmes de farinha de biri, foram influenciadas pelas condições de processo estudadas (concentração de plastificante, temperatura de processo e temperatura e umidade relativa durante a secagem). Concentrações de 30% de glicerol contribuíram no aumento da flexibilidade e redução da opacidade dos biofilmes; temperaturas de processo entre 85 e 90°C permitiram a obtenção de estruturas mais resistentes em termos de tensão e alongação de ruptura, biofilmes mais claros e menos opacos e solúveis. A interação entre baixa umidade relativa (30 – 40%) e temperatura de secagem intermediária (45°C) favoreceu a diminuição da solubilidade dos biofilmes.

A metodologia de otimização empregada neste estudo, mostrou-se eficaz na obtenção das condições de processo que permitiram maximizar a resistência dos biofilmes em termos de tensão e alongação de ruptura e minimizar sua solubilidade em água. Tais condições otimizadas foram: concentração de glicerol

de 17%, temperatura de processo de 90°C, temperatura de secagem de 44,8°C e umidade relativa de 36,4%.

Em função dos tipos de interações formados pelos componentes da fração não amilácea (fibra, proteína e lipídeos) presente em maior proporção na farinha do que no amido de biri, os biofilmes de farinha apresentaram características de maior conteúdo de umidade final, maior flexibilidade, maior solubilidade em água e maior permeabilidade ao vapor de água quando comparados com os biofilmes de amido da mesma espécie. Essas propriedades permitiram indicar que interações proteína-lipídeo promoveram um efeito plastificante, também favorecido pelo maior conteúdo de umidade final nos biofilmes de farinha. A capacidade das fibras de absorver água também conferiu maior flexibilidade e maior solubilidade aos biofilmes de farinha. A coloração amarelada desses biofilmes foi atribuída à proporção de proteínas e compostos fenólicos presentes, e sua característica de maior opacidade estaria associada à proporção de proteínas e lipídios. A presença de compostos de caráter hidrofóbico (ligninas, lipídios e grupos hidrofóbicos das proteínas) pareceu interferir nas interações matriz-fibra, disponibilizando grupos hidrofílicos para interagir com moléculas de água, resultando em maiores valores de permeabilidade ao vapor de água.

6. Considerações para futuros trabalhos

Visando dar continuidade ao estudo da farinha de biri como matéria-prima para a elaboração de biofilmes, são apresentadas algumas considerações para futuros trabalhos:

- O estudo de filmes reforçados por fibras naturais vem tendo um crescente desenvolvimento nos últimos anos, para conferir a esses materiais melhores propriedades mecânicas e de barreira. Diante disso, estudos sobre a incorporação de fibras de outras fontes vegetais na elaboração de biofilmes de farinha de biri são interessantes para serem desenvolvidos. Esta sugestão baseia-se no fato de empregar fibras de formato e tamanho específico, avaliando diferentes concentrações na solução filmogênica e o processo para serem incorporadas. Tais parâmetros são importantes para se obter uma boa dispersão das fibras na matriz polimérica. Além disso, as fibras naturais apresentam outras vantagens como baixo custo e o fato de serem obtidas a partir de fontes renováveis, quando comparadas com as fibras sintéticas.
- A caracterização reológica das suspensões filmogênicas de farinha de biri apresenta-se como uma ferramenta importante para aprofundar o conhecimento das propriedades dessas suspensões e o tipo de interações moleculares formadas entre os componentes da mistura.
- A aplicação das técnicas de difração de raios-X na caracterização de materiais é uma poderosa ferramenta de auxílio dos estudos de desenvolvimento de biofilmes. Sendo possível obter uma análise quantitativa de fases amorfas e cristalinas.
- Baseado na tendência à retrogradação do amido de biri é interessante o conhecimento das propriedades térmicas dos biofilmes de farinha de biri quando submetidos a diferentes condições de tempo, temperatura e/ou

umidade relativa, utilizando-se a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura.

- A determinação das propriedades de barreira dos biofilmes de farinha de biri ao oxigênio e à gordura é interessante para complementar a caracterização desses materiais e propor alternativas de estudo para sua aplicação.