



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



**DESENVOLVIMENTO DE FILMES
BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE DERIVADOS
DO GRÃO DE QUINOA
(*Chenopodium quinoa* Willdenow)
da variedade "Real".**

Tese apresentada ao curso de Pós
Graduação da Faculdade de Engenharia
de Alimentos da Universidade Estadual de
Campinas para a obtenção do Título de
DOUTOR EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

PATRICIA CECILIA ARAUJO FARRO

ENGENHEIRA QUÍMICA

Universidad Nacional "Pedro Ruiz Gallo" (UNPRG)- Lambayeque – PERÚ

MESTRE EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – São Paulo – BRASIL

Orientadora: Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral

CAMPINAS - SÃO PAULO – BRASIL

2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

Ar15d	<p>Araujo Farro, Patricia Cecilia</p> <p>Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow) variedade “Real” / Patricia Cecilia Araujo Farro. – Campinas, SP: [s.n.], 2008.</p> <p>Orientador: Florencia Cecilia Menegalli Co-orientador: Paulo José do Amaral Sobral Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.</p> <p>1. Quinoa. 2. <i>Chenopodium quinoa</i>. 3. Amido. 4. Biofilme. 5. Farinhas. 6. Extração. 7. ATR-FTIR espectroscopia. 8. Raio X. I. Menegalli, Florencia Cecilia. II. Sobral, Paulo José do Amaral. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.</p> <p>(ckn/fea)</p>
-------	---

Titulo em inglês: Development and optimization of biodegradable films made from products derivated of quinoa seeds (*Chenopodium quinoa* Willdenow) “Real” variety.

Palavras-chave em inglês (Keywords): Quinoa, *Chenopodium quinoa*, Starch, Biofilm, Flours, Extraction, ATR-FTIR spectroscopy, X-ray

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Florencia Cecilia Menegalli

Maria Teresa de Alvarenga Freire

Rosiane Lopes da Cunha

João Borges Laurindo

Fábio Yamashita

Carlos Raimundo Ferreira Grosso

Data de defesa: 25-2-2008

Programa de Pós-Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli

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

Profa. Dra. Maria Teresa de Alvarenga Freire

Universidade de São Paulo
FZEA - USP
(Membro)

Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha

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

Prof. Dr. João Borges Laurindo

Universidade Federal de Santa Catarina
ENQ - UFSC
(Membro)

Prof. Dr. Fábio Yamashita

Universidade Estadual de Londrina
CCA/DCTA - UEL
(Membro)

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso

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

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese:

A DEUS,

(quem permite aos homens conhecer os enigmas da sua criação)

O amigo, companheiro de todos os meus dias, aquele que sempre esteve ao meu lado, nos momentos tristes e cheios de alegria, aquele que sempre me deu a força e sabedoria, ..aquele em quem meu coração descansa depois de cada dia de trabalho..aquele que me protege, me acompanha, e se manifesta de diversas formas.....aquele das conversas diárias de minha vida, ouvido de meus desabafos, de minhas lágrimas, de minhas misérias e fraquezas.

*“Faz teu trabalho como se tudo dependesse de você, mas faça sua oração como se tudo dependesse de Deus”.
(São Francisco de Assis)*

À MINHA FAMÍLIA

Aos meus queridos pais,

Abel (In Memorium)

*você não morreu, você vive através de mim, porque eu sou a presença viva de teu caráter...
e **María***

*eu tenho o seu legado, o seu coração e seu amor,
e aos meus irmãos (meus amados críticos),*

María Isabel, Max, Abel e Jorge.

*Aos meus **sobrinhos**, que me fazem lembrar que existe alegria em cada um de seus sorrisos e seus
cálidos abraços.*

Às minhas queridas amigas deste caminho longo e difícil,

Lyssa Setsuko Sakanaka e María Guadalupe Tirado Vásquez;

A todos estes caminhantes, que enchem meu coração, com sua sinceridade, seus ensinamentos, com as suas críticas que me fazem refletir para ser cada dia melhor..... e sobretudopelo seu apoio em todos os momentos.

Para vocês, eu entrego tudo o que eu tenho:

MEU CARINHO, AMIZADE E CONSIDERAÇÃO.

*Simplesmente **TODO MEU AMOR***

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli, por ter me aceitado como orientada e pela liberdade na execução deste trabalho. Ao co-orientador Prof. Dr. Paulo José Amaral Sobral, por disponibilizar o laboratório de Tecnologia de Alimentos da FZEA/USP-PIRASSUNUNGA para a elaboração dos filmes de quinoa.

À banca examinadora, que através de suas sugestões, permitiram melhorar a escrita deste trabalho.

Um agradecimento muito especial ao Dr. Luis Arturo Bello Perez, pelo convite para realizar um estágio no México, sobretudo pela amizade sincera e os conselhos acadêmicos, pelo carinho manifestado ao facilitar os meios e ampliar os meus conhecimentos em seu laboratório.

Aos colaboradores em CEPROBI- Yautepec, México, especialmente à Dra. Maria Guadalupe Mendez-Montealvo, minha instrutora, pela dedicação e os ensinamentos sobre reologia e igualmente ao Dr Javier Solorza Feria.

Ao Prof. Dr. Paulo H. Sakanaka, por facilitar-me o acesso aos programas de física aplicada e cálculo de cristalinidade de difração de raios-X.

Ao meu primo, Prof. Dr. Oscar Mendieta Taboada, pelos bons momentos dispensados no laboratório, pelas discussões e perguntas que me fizeram refletir profundamente sobre as propriedades destes biomateriais, pelas discussões sobre DMTA, pelo dia a dia em Pirassununga.

Aos amigos da Argentina, pela sua gentileza, colaboração e amizade: Dra. Ana Pilosof, Dra. Patrícia Risso, Dra. Estela Alvarez, Dra. Lucía Famá.

Aos professores, que me ofereçam seu apoio incondicional, disponibilizando os seus laboratórios e equipamentos: Dr. Kil Yong, Dra. Débora Tavares, Dr. Jaime Amaya Farfan, Dra. Lireny Gonçalves, Dra. Maria Ângela Meirelles.

Ao Prof. Dr. Ranulfo Montealegre, um agradecimento especial, pela amizade, a compreensão, os conselhos, pela força, por facilitar-me o uso do seu laboratório e pelo seu apoio incondicional nos momentos difíceis. De corazón muchas gracias!!!

Ao Prof. Lincoln Neves de Camargo, pela amizade, consideração, boa disposição e carinho.

Ao Prof. Dr. Lizandro Pavie Cardozo, pela disponibilidade do seu laboratório de Difração de Raios X, no instituto de física "Wleb Wataghin" e ao técnico Alfredo Fraymann pelo auxílio nas análises de raios -X.

Aos meus estagiários, obrigada por me permitirem compartilhar os meus conhecimentos ainda que pouco, mais sobretudo, pela oportunidade de ensinar, Juliana Hashida e Gustavo Costa Podadera. Uma menção especial para o Gustavo, pela generosidade e assistência pessoal, apoio fundamental na continuação do meu trabalho, na minha fase de recuperação depois do meu acidente. Obrigada!

As professoras (es) da USP: Dra. Ana Lucia Gabas, pelas caronas noturnas, pelo incentivo e força, nos momentos difíceis. À Dra. Giovanna Tomasso, pelas conversas, desabafos e descontração. Dra. Maria Teresa Freyre, pela fraternidade e pelo carinho em cada uma de suas palavras. Dra. Catarina Gomide, pela sua amizade e compreensão, Dra Cinthia Gonçalves, Dra Christianne Rodrigues, Dr Rodrigo Petrus, pelas boas conversas do dia a dia.

Ao pessoal de laboratório e funcionários de diversas áreas: A Ednelí Soraya Monterrey Quintero (USP-FZEA-PIRASSUNUNGA), pela ajuda, consideração e amizade, Alessandra Coelho (LC-DTA-UNICAMP) pela sempre boa disposição, Antonia de Lima (LAB-MEV-UNICAMP) pelo auxílio nas análises de microscopia, Ana Mônica Habitante (USP-FZEA-PIRASSUNUNGA) pelas análises de calorimetria diferencial de varredura.

A Lyssa Setsuko Sakanaka, pelas correções de português na minha tese, pela generosidade de tempo e pela paciência.

A Nara Cardoso Barato, pelas correções no resumo de inglês, pelo apoio, a descontração e amizade! Oss.....

A Katiucha Takeuchi e Nadia Pereira, pelo carinho, boa disposição e ajuda nos momentos mais necessários.

A Maitê Sarria Cuevas e João Eduardo Pereira pela agilidade em atender ao meu chamado de auxílio informático.

Aos funcionários e amigos da secretaria DEA/FEA: Graça, pela simpatia e carinho, Mauro, pela boa disposição de todos os dias, ao Cosme pela disponibilidade e rapidez.

Às meninas da moradia, as companheiras, no dia a dia: Tia Cuá, Fernanda, Patrícia, Marcela, Vânia e Nadia. Obrigada pela compreensão e pela tranquilidade.

Aos amigos e colegas da FEA/DEA e da FZEA/USP; Nancy, Sueli, Luz, Liz, Renata, Cris, Ana Paula, Gustavo, Lucia, Caíssa, Noemí e Vanderson.

Aos amigos, cavalheiros e companheiros: Félix Martín Carbajal Gamarra, Rodrigo Nunes Calvacanti, Juliano Fiori, Paulo Riquelme, Yatsen Maldonado, Apolonio Vargas, Paulo Bergo e Eloi Senhoras.

Ao povo brasileiro, que com seu esforço e trabalho fazem possível a existência de centros de pesquisa e desenvolvimento de tecnologia.

À CAPES PEC-PG, pela bolsa concedida através do convênio bilateral educativo Peru – Brasil de apoio à formação de pesquisadores em países de América Latina.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente, na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Índice de Figuras.....	xiv
Índice de Tabelas.....	xxi
Nomenclatura.....	xxiv
Lista de Siglas.....	xxvi
Resumo	xxvii
Abstract	xxix
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	
1.1. Introdução.....	3
CAPÍTULO 2. QUINOA (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow)	
2 Revisão Bibliográfica.....	9
2.1. Quinoa.....	9
2.1.1 O grão de Quinoa.....	10
2.1.2 Produção.....	11
2.1.3 Cultivos no Brasil.....	12
2.2. Amido.....	13
2.2.1 Composição e estrutura.....	13
2.2.2 Gelatinização do amido.....	18
2.2.3 Retrogradação.....	21
2.2.4 Amido de Quinoa.....	22
2.3 Farinha de Quinoa.....	23
2.4 Produção de filmes comestíveis e/ou biodegradáveis.....	26
2.4.1 Agropolímeros na elaboração de filmes biodegradáveis.....	26
2.4.2 Obtenção de filmes biodegradáveis pelo método de “casting”	27
2.4.2.1 Plastificantes.....	27
2.4.2.2 Filmes de amido.....	28
2.4.2.3 Filmes de misturas.....	32
CAPÍTULO 3. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS OBTIDAS DO GRÃO DE QUINOA DA VARIEDADE “REAL” (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow)	
3.1 Introdução.....	39
3.2 Material e Métodos.....	41
3.2.1 O grão de Quinoa – Classificação e limpeza.....	41
3.2.2 Matérias Primas – Derivados do Grão de Quinoa.....	41
3.2.2.1 Farinha Integral de Quinoa.....	42
3.2.2.2 Farinha por extração úmida e amido de quinoa.....	43
3.2.3 Caracterização das Matérias-Primas.....	45
3.2.3.1 Composição Centesimal.....	45
3.2.3.2 Saponinas.....	45
3.2.3.3 Determinação de amilose.....	45
3.2.3.4 Análises de aminoácidos.....	45
3.2.3.5 Perfil de ácidos graxos.....	45
3.2.3.6 Diâmetro médio do grão.....	45
3.2.3.7 Cor.....	45
3.2.3.8 Análise de macroestrutura.....	46
3.2.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
3.2.3.10 Granulometria da farinha integral (FI) de quinoa.....	46
3.2.3.11 Determinação do padrão cristalográfico por Difração de Raios-X.....	47
3.2.3.12 Análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Interna Atenuada (ATR-FTIR)	47
3.2.3.13 Propriedades de Pasta.....	47
3.2.3.14 Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)	47
3.2.3.15 Análise nano-Calorimetria Diferencial de Varredura (nano-CDV)	48
3.2.3.16 Solubilidade de proteínas da farinha integral.....	48
3.3 Resultados e Discussão.....	49
3.3.1 Macroestrutura.....	49

3.3.2	Microestrutura.....	51
3.3.3	Matérias primas obtidas a partir de grão de quinoa da Variedade "Real" (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow)	59
3.3.3.1	Farinha integral.....	59
3.3.3.1.a	Granulometria e composição centesimal das diferentes frações da farinha integral.....	59
3.3.3.1.b	Perfil de ácidos graxos da semente de quinoa da variedade "Real".....	62
3.3.3.1.c	Perfil de aminoácidos.....	64
3.3.3.1.d	Perfil de solubilidade protéica da farinha integral de quinoa.....	65
3.3.3.2	Amido e farinha parcialmente desengordurada por extração úmida.....	67
3.3.2	Coloração da farinha integral, farinha por extração úmida e amido de quinoa.....	69
3.3.3	Difração de Raios-X – Cristalografia das matérias primas.....	70
3.3.4	Análise espectroscópica das matérias-primas em ATR- FTIR.....	72
3.3.5	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	77
3.3.5.1	Influência da proporção de água e relação amilose-amilopectina do grânulo de amido sobre os parâmetros de gelatinização do DSC T_0 , T_p , T_c , faixa de gelatinização (T_c-T_0) e ΔH_G - Perfil bimodal.....	79
3.3.6	Influência das misturas de glicerol e água sobre a gelatinização de amido de quinoa. Análises de nano- CDV.....	86
3.4	Conclusão.....	90

CAPÍTULO 4. REOLOGIA ESTACIONÁRIA E DINÂMICA DE MISTURAS DE AMIDO DE QUINOA + GLICEROL + ÁGUA

4.1	Introdução.....	93
4.2.	Material e Métodos.....	97
4.2.1	Reologia Estacionária – Parte I.....	97
4.2.1.1	Material.....	97
4.2.1.2	Métodos.....	97
4.2.1.2.a	Preparação de amostras.....	97
4.2.1.2.b	Análises reológicas.....	97
4.2.1.2.c	Determinação dos parâmetros de comportamento de escoamento.....	98
4.2.1.2.d	Análise estatística.....	98
4.2.2.	Reologia Dinâmica – Parte II.....	100
4.2.2.1	Material.....	100
4.2.2.2	Métodos.....	100
4.2.2.2.a	Preparação de amostras.....	100
4.2.2.2.b	Análises reológicas.....	100
4.2.2.2.c	Análise estatística.....	100
4.3	Resultados e Discussão.....	102
4.3.1	Parte I. Ensaio estacionários. Curvas de escoamento das suspensões de amido de quinoa+água+glicerol.....	102
4.3.1.1	Efeito do glicerol e amido de quinoa nos parâmetros do modelo empírico de Herschel-Buckley.....	104
4.3.1.2	Conclusões.....	118
4.3.2	Parte II. Ensaio dinâmicos.....	120
4.3.2.1	Determinação da região linear viscoelástica.....	120
4.3.2.2	Temperatura de início de ruptura granular do amido de quinoa.....	121
4.3.2.2.1	Efeito do glicerol na temperatura de início de ruptura granular (TDG)	123
4.3.2.2.2	Efeito do conteúdo de glicerol e amido de quinoa no resfriamento.....	125
4.3.2.3	Estrutura das dispersões formadoras de filmes (SFF)	127
4.3.2.3.a	Variação dos valores de $\tan \delta$ durante o processo de aquecimento e resfriamento.....	127
4.3.2.4	Espectros mecânicos.....	128
4.3.2.4.1	Efeito do conteúdo do glicerol e amido na varredura de frequência isotérmica a 90°C.....	128
4.3.2.4.2	Efeito do conteúdo do glicerol e amido na varredura de frequência isotérmica a 25°C.....	130
4.3.2.5	Conclusão.....	134

CAPÍTULO 5. OBTENÇÃO DE BIOFILMES A PARTIR DAS MATERIAS PRIMAS OBTIDAS DO GRÃO DE QUINOA

5.1	Introdução.....	137
5.2	Material e Métodos.....	139

5.2.1	Elaboração dos filmes de amido (FFAQ), farinha por extração úmida (FFU) e farinha integral de quinoa (FFI)	139
5.2.1.1	Microscopia de luz polarizada - Gelatinização.....	141
5.2.2	Caracterização de biofilmes.....	142
5.2.2.1	Avaliação subjetiva.....	142
5.2.2.2	Espessura.....	142
5.2.2.3	Testes mecânicos.....	142
5.2.2.3.1	Tensão e alongação na ruptura em teste de tração.....	142
5.2.2.3.2	Força e deformação na ruptura em teste de perfuração.....	143
5.2.2.4	Solubilidade em água.....	144
5.2.3	Desenho Experimental.....	144
5.2.3.1	Planejamento experimental fracionado ou mapeamento do processo.....	144
5.2.3.2	Planejamento experimental completo.....	146
5.2.4	Análise estatística dos resultados.....	147
5.3	Resultados e Discussão.....	149
5.3.1	“Screening” ou mapeamento na determinação de variáveis significativas no processo de elaboração de filmes.....	149
5.3.1.1	Considerações finais sobre Planejamento Fatorial Fracionário (PFF)	159
5.3.2	Planejamento experimental fatorial (2^3) completo.....	161
5.3.2.1	Espessura.....	161
5.3.2.2	Avaliação Subjetiva dos filmes de FI, FU e AQ.....	161
5.3.2.3	Planejamento experimental fatorial (2^3) completo aplicado na elaboração de filmes de AQ, FI e FU.....	163
5.3.2.4	Filmes de amido de quinoa (FAQ)	164
5.3.2.4.1	Teste de Tração.....	166
5.3.2.4.2	Teste de Perfuração.....	171
5.3.2.4.3	Solubilidade.....	173
5.3.2.5	Filmes de farinha parcialmente desengordurada por extração úmida (FFU).....	175
5.3.2.5.1	Teste de Tração.....	175
5.3.2.5.2	Teste de Perfuração.....	180
5.3.2.5.3	Solubilidade.....	182
5.3.2.6	Filmes de farinha integral (FFI)	184
5.3.2.6.1	Teste de Tração.....	185
5.3.2.6.2	Teste de Perfuração.....	188
5.3.2.6.3	Solubilidade.....	190
5.4	Conclusão.....	191

CAPITULO 6. OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ELABORADOS A PARTIR DE DERIVADOS DO GRÃO DE QUINOA DA “VARIÉDADE REAL”

6.1	Introdução.....	195
6.2	Material e Métodos.....	197
6.2.1	Tratamento matemático para otimização das condições de processo dos filmes de amido, farinha por extração úmida e farinha integral de Quinoa.....	197
6.2.1.a	Determinação de valores máximos.....	198
6.2.1.b	Determinação de valores mínimos.....	198
6.2.1.c	Determinação de valores intermediários.....	198
6.2	Caracterização de filmes de formulação ótima.....	200
6.2.1	Avaliação subjetiva.....	200
6.2.2	Espessura.....	200
6.2.3	Testes mecânicos.....	200
6.2.4	Análise de cor.....	200
6.2.5	Análise de opacidade.....	200
6.2.6	Análise de brilho especular.....	200
6.2.7	Solubilidade água.....	200
6.2.8	Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	200
6.2.9	Permeabilidade ao oxigênio (PO_2)	201
6.2.10	Curvas de sorção.....	202
6.2.10.1	Modelo de isoterma de sorção.....	202
6.2.11	Calorimetria diferencial de varredura (CDV)	203
6.2.12	Análise térmica dinâmica-mecânico diferencial (DTMA)	203
6.2.13	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	204
6.2.14	Difração de Raios- X.....	204

6.2.15	Análise de espectroscopia ATR-FTIR.....	204
6.2.16	Análise estatística dos resultados.....	204
6.3	Resultados e Discussão.....	205
6.3.1	Otimização das condições de processo para a fabricação dos filmes de FI, FU e AQ.....	205
6.3.1.1	Filmes ótimos de amido de Quinoa (FAQOPT)	205
6.3.1.2	Filmes ótimos de farinha por extração úmida (FFUOPT).....	208
6.3.1.3	Filmes ótimos de farinha integral (FFIOPT)	210
6.3.2	Caracterização dos filmes de FI, FU e AQ nas formulações ótimas.....	212
6.3.2.1	Avaliação Subjetiva.....	213
6.3.2.2	Espessura.....	213
6.3.2.3	Propriedades mecânicas.....	213
6.3.2.3.1	Testes de Tração dos filmes otimizados (FAQOPT, FFUOPT, FFIOPT).....	213
6.3.2.3.2	Testes de Perfuração dos filmes otimizados (FAQOPT, FFUOPT, FFIOPT).....	221
6.3.2.4	Propriedades ópticas.....	222
6.3.2.4.1	Cor.....	222
6.3.2.4.2	Brilho Especular.....	227
6.3.2.5	Solubilidade em água.....	230
6.3.2.5.1	Filmes de amido.....	231
6.3.2.5.2	Filmes de farinha de extração úmida parcialmente desengordurada.....	231
6.3.2.5.3	Filmes de farinha integral.....	232
6.3.2.6	Propriedades de barreira.....	233
6.3.2.6.1	Permeabilidade ao oxigênio (PO ₂)	233
6.3.2.6.2	Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	234
6.3.2.7	Isotermas de sorção.....	235
6.3.2.8	Propriedades térmicas.....	237
6.3.2.8.1	Calorimetria diferencial de varredura (CDV).....	237
6.3.2.8.2	Análises termomecânicas (DMTA)	239
6.3.2.8.2.1	Filmes de amido de quinoa (FAQOPT)	240
6.3.2.8.2.2	Filmes de farinha de extração úmida parcialmente desengordurada (FUOPT)	245
6.3.2.8.2.3	Filmes de farinha integral (FIOPT)	246
6.3.2.9	FTIR de FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT na região de 4000- 650 cm ⁻¹	247
6.3.2.10	Análise da difração de raios – X dos FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT.....	263
6.3.2.11	Microestrutura (MEV)	269
6.4	Conclusão.....	277
	CONCLUSÕES GERAIS.....	279
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	283

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.	Estrutura química da amilose.	14
Figura 2.2.	Estrutura química da amilopectina.	15
Figura 2.3.	Regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido.	16
Figura 2.4.	Grânulos amido: Estrutura e níveis de organização molecular interna amilose e amilopectina.	16
Figura 2.5.	Padrões de difração dos grânulos de amido A, B e C.	18
Figura 2.6.	Estrutura dos complexos de amilose-lípido no formato da cadeia lipídica completamente inserida nas hélices da amilose.	20
Figura 3.2.1	Fluxograma de processamento de grão de quinoa para extração de farinha integral de quinoa.	42
Figura 3.2.2	Fluxograma de processamento de grão de quinoa para extração de farinha por via úmida e amido de quinoa.	44
Figura 3.3.1	A. Saponina na superfície externa do grão de quinoa. B. Grão de quinoa limpo inteiro C. Detalhe da parte interna do grão mostrando a parte amilácea no endosperma D. Embrião que circunda o grão.	49
Figura 3.3.2	a. Micrografia da camada externa do grão de quinoa. b. Corte transversal do episperma, mostrando sua composição multicamada	53
Figura 3.3.3	a. Micrografia da camada externa do embrião. b. Embrião – corte transversal do germen de quinoa.	53
Figura 3.3.4	a. Vista interna do endosperma: cobertura protéica no endosperma; b. corpúsculos esféricos formados por grânulos de amido.	55
Figura 3.3.5	Detalhe da forma do grânulo de amido de quinoa.	57
Figura 3.3.6	Detalhes das matérias-primas obtidos da semente de quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow) da variedade “Real”.	59
Figura 3.3.7	Solubilidade de proteína bruta de farinha integral de quinoa em diferentes solventes.	65
Figura 3.3.8	Perfis de viscosidade de AQ, FU e FI, com concentração constante de 11% de amido em todas as matérias-primas.	69
Figura 3.3.9	A. Difratoograma de amido de quinoa variedade “Real”. B. Difratoograma da farinha de quinoa por extração úmida. C Difratoograma de farinha integral. D. Difratoograma comparativo da farinha por extração úmida, farinha integral e de amido de quinoa	70
Figura 3.3.10	Espectros normalizados a absorvância de 0,15 em infravermelho (FTIR) de amido (AQ), Farinha por extração úmida (FU) e farinha Integral de Quinoa, da variedade “Real”.	72
Figura 3.3.11	A. Deconvolução do espectro em infravermelho (FTIR) da Farinha Integral de Quinoa, da variedade “Real”. B. Deconvolução do espectro em infravermelho (FTIR) da farinha por extração úmida de quinoa, variedade “Real”. C. Deconvolução do espectro em infravermelho (FTIR) do amido de quinoa, variedade “Real”.	75
Figura 3.3.12	Termogramas (CDV) nos testes de cinética de aquecimento: primeira varredura de farinha integral (FI), farinha por extração úmida (FU), amido (AQ), biomacromoléculas obtidas do grão de quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow).	77
Figura 3.3.13	Termogramas (CDV) nos testes de cinética de aquecimento: primeira varredura de Amido (AQ), com diferentes proporções de amido: água.	79
Figura 3.3.14	Termogramas (CDV) da primeira varredura de suspensões pre-gelatinizadas de AQ : água T01 = 1 dia, T03= 3 dias, T08 = 8 dias, com diferentes proporções de amido: água.	85

Figura 3.3.15	Nano CDV- Varredura de temperatura de solução aquosa diluída de amido de quinoa 5 mg/ml: A – 0% Glicerol- 100% água/ B.- 20% Glicerol – 80% Água/ C. 40% Glicerol – 60% Água / D.- 60% Glicerol – 40% Água / E.- 80% Glicerol – 20% Água.	87
Figura 3.3.16	Nano CDV- Varredura de temperatura de solução aquosa diluída de farinha por extração úmida 5 mg/ml: A – 0% Glicerol- 100% água/ B.- 20% Glicerol – 80% Água/ C. 40% Glicerol – 60% Água / D.- 60% Glicerol – 40% Água / E.- 80% Glicerol – 20% Água.	88
Figura 4.3.1	Comportamento das curvas de tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s) das SF com diferentes proporções de amido de quinoa + glicerol + água.	102
Figura 4.3.2	Comportamento das curvas de viscosidade (Pa.s) versus taxa de cisalhamento (1/s) das SF com diferentes proporções de amido de quinoa + glicerol + água.	103
Figura 4.3.3	Superfície de resposta do limite de escoamento real (σ_0) como função do conteúdo de amido de quinoa e glicerol.	107
Figura 4.3.4	Superfície de resposta do índice de comportamento ou de fluxo (n) como função do conteúdo de amido de quinoa e glicerol.	109
Figura 4.3.5	Superfície de resposta do índice de consistência K (Pa.s ⁻ⁿ) como função do conteúdo de amido de quinoa e glicerol.	111
Figura 4.3.6	Superfície de resposta da viscosidade aparente como função do conteúdo de amido de quinoa e glicerol.	114
Figura 4.3.7	Foto com aumento de 100X x 1,25 do amido de quinoa gelatinizado e imerso em óleo mineral (Lugol) realizado em microscópio de luz polarizada. A- 75° C x 5 min; B- 80°C x 25 min; C- 90°C x 25 min.	116
Figura 4.3.8	Varredura de deformação - Módulo de armazenagem em cisalhamento (G'), módulos de perda em cisalhamento (G'') com 4% de conteúdo de amido nativo de quinoa e 25% de glicerol a 90° e 25°C.	120
Figura 4.3.9	G' e G'' como função da temperatura taxa de aquecimento de 3°C /min, para a FFD 8% de amido de quinoa e glicerol 25%, 1Hz e deformação de 0,6%.	121
Figura 4.3.10	Efeito das proporções de amido de quinoa e glicerol na temperatura de gelatinização (°C).	124
Figura 4.3.11	Comportamento do módulo de armazenagem (G') e módulo de perda (G'') das SF com 4% e 15% de glicerol versus temperatura no período de aquecimento de 25 até 90°C e no resfriamento desde 90 °C até 25°C.	125
Figura 4.3.12	Comportamento do módulo de armazenagem (G') e módulo de perda (G'') das SF com 8% e 15% de glicerol versus temperatura no período de aquecimento de 25 até 90°C e no resfriamento desde 90 °C até 25°C.	126
Figura 4.3.13	Comportamento do módulo de armazenagem (G') e módulo de perda (G'') das SF com 9% e 20% de glicerol versus temperatura no período de aquecimento de 25 até 90°C e no resfriamento desde 90 °C até 25°C.	126
Figura 4.3.14	G', G'' e tan δ como uma função do tempo na taxa de aquecimento de 3°C. min ⁻¹ para suspensões de amido de 9% e glicerol de 20%, 1Hz e deformação de 0,6%.	127
Figura 4.3.15	Espectro mecânico: Comportamento típico do módulo elástico (G') e do módulo viscoso (G'') de SFF com 4% e 8% de amido de quinoa e 15% de conteúdo de glicerol no período isotérmico de 90°C.	128
Figura 4.3.16	Espectro mecânico: Comportamento típico do módulo elástico (G') e do módulo viscoso (G'') de (SFF) de amido de quinoa na concentração de 4% e diferentes concentrações de glicerol (0, 15% e 25%) no período isotérmico de 90°C.	129
Figura 4.3.17	Curva característica do módulo de armazenagem (G') de dispersões formadoras de filme (FFD) de amido de quinoa na concentração de 8% e diferentes concentrações de glicerol (0%; 15% e 25%) no período isotérmico de 90°C.	130

Figura 4.3.18	Comportamento típico do módulo de armazenagem (G') das SFF com 4% e 8% de amido de quinoa e conteúdo de 15% de glicerol no período isotérmico de 25°C.	130
Figura 4.3.19	Curva característica do módulo de armazenagem e de perda (G' e G'') de dispersões formadoras de filme (FFD) de amido de quinoa na concentração de 4% e diferentes concentrações de glicerol (0%, 15% e 25%) no período isotérmico de 25°C.	133
Figura 4.3.20	Curva característica do módulo de armazenagem (G') de dispersões formadoras de filme (FFD) de amido de quinoa na concentração de 8% e diferentes concentrações de glicerol (0%, 15% e 25%) no período isotérmico de 25° C.	133
Figura 5.2.1	Fluxograma de obtenção de filme de amido de quinoa e farinha por extração úmida.	139
Figura 5.2.2	Fluxograma de obtenção de filme de farinha integral de quinoa.	141
Figura 5.2.3	Filme de quinoa em teste de tração no Texturômetro TA-XT2i.	142
Figura 5.2.4	Dispositivo para análise de perfuração desenhado e fabricado pela autora desta pesquisa para o LAT / USP/ Pirassununga.	143
Figura 5.2.5	Esquema do sistema de determinação da deformação em teste de ruptura.	143
Figura 5.3.1	A. Diagrama de Pareto para os parâmetros do planejamento fatorial fracionário, para a análise através do erro puro – Tensão na tração B. Diagrama de Pareto para os parâmetros do planejamento fatorial fracionário, para a análise através do erro puro – Tensão na Tração.	152
Figura 5.3.2	A. Diagrama de Pareto para os parâmetros do Planejamento fatorial fracionário, para a análise através do erro puro – Elongação na tração. B. Diagrama de Pareto para os parâmetros do planejamento fatorial fracionário, para a análise através do MS residual – Elongação na Tração.	154
Figura 5.3.3.	A. Diagrama de Pareto para os parâmetros de planejamento fatorial fracionário, para a análise através do erro puro – Módulo de Young B. Diagrama de Pareto para os parâmetros do planejamento fatorial fracionário, para a análise através do MS residual – Módulo de Young.	155
Figura 5.3.4	A. Diagrama de Pareto para os parâmetros do planejamento fatorial fracionário, para a análise através do Erro puro – Força na ruptura B. Diagrama de Pareto para os parâmetros do Planejamento fatorial fracionário, para a análise através do MS residual – Força na ruptura.	157
Figura 5.3.5	A. Diagrama de Pareto para os parâmetros do Planejamento fatorial fracionário, para a análise através do Erro Puro – deformação na ruptura B. Diagrama de Pareto para os parâmetros do planejamento fatorial fracionário, para a análise através do MS residual – deformação na ruptura.	158
Figura 5.3.6	Tensão na ruptura (MPa) dos filmes a base amido (AQ) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob 25 ± 2°C e 55 % UR.	166
Figura 5.3.7	Elongação Máxima na ruptura (%) dos filmes a base amido de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob 25 ± 2°C e 55 %UR.	168
Figura 5.3.8	Módulo de Elasticidade (MPa) dos filmes a base amido (AQ) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob 25 ± 2°C e 55 %UR.	170

Figura 5.3.9	Força na ruptura (N) dos filmes a base amido (AQ) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e 55 %UR.	172
Figura 5.3.10	Deformação na ruptura (%) dos filmes a base amido (AQ) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob temperatura de $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e 55%UR.	173
Figura 5.3.11	Solubilidade (%) dos filmes a base amido de quinoa (AQ): a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob temperatura de $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e 55%UR.	174
Figura 5.3.12	Tensão na ruptura (MPa) dos filmes a base de farinha por extração úmida (FU) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e 55%UR.	177
Figura 5.3.13	Elongação Máxima (%) dos filmes a base de farinha por extração úmida (FU) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e 55%UR.	179
Figura 5.3.14	Módulo de Elasticidade (MPa/%) dos filmes a base de farinha por extração úmida (FU) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e 55%UR.	180
Figura 5.3.15	Força na ruptura (MPa) dos filmes a base de farinha por extração úmida (FU) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e 55%UR.	181
Figura 5.3.16	Deformação na ruptura (%) dos filmes a base de farinha por extração úmida (FU) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e 55%UR.	182
Figura 5.3.17	Solubilidade (%) dos filmes a farinha por extração úmida (FU) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob temperatura de $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e 55%UR.	183
Figura 5.3.18	Tensão na ruptura (MPa) dos filmes a base de farinha integral de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e 55%UR.	186
Figura 5.3.19	Elongação (%) na ruptura dos filmes a base de farinha integral de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e 55%UR	187

Figura 5.3.20	Módulo de Elasticidade (MPa/%) dos filmes a base de farinha integral de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob 25± 2°C e 55%UR	188
Figura 5.3.21	Força na perfuração (%) na ruptura dos filmes a base de farinha integral de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob 25± 2°C e 55%UR.	189
Figura 5.3.22	Deformação na ruptura (%) dos filmes a base de farinha integral de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob 25± 2°C e 55%UR.	190
Figura 5.3.23	Solubilidade (%) dos filmes a base farinha integral de quinoa (FI): a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob temperatura de 25±2°C e 55%UR	191
Figura 6.3.1	Superfície $G_{FAQ} = [d_1\text{-TENSÃO} \cdot d_2\text{-ELONGAÇÃO} \cdot d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$, para os filmes de amido de quinoa na formulação ótima. Plotado para o plano $C_g = 0$.	207
Figura 6.3.2	a. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FAQ} e concentração de glicerol (C_g), determinados pelos planos de corte, nível pH =0 e CS =-0,45. b. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FAQ} e condições de secagem (CS), determinados pelos planos de corte, nível pH =0 e $C_g = -0,45$. c. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FAQ} e concentração de glicerol (C_g), determinados pelos planos de corte, $C_g=0$ e CS =-1,39.	207
Figura 6.3.3	a. Superfície $G_{FFU} = [d_1\text{-TENSÃO} \cdot d_2\text{-ELONGAÇÃO} \cdot d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$, para os filmes de farinha por extração úmida na formulação ótima. Plotado para o plano $C_g = 0$. b. Superfície $G_{FFU} = [d_1\text{-TENSÃO} \cdot d_2\text{-ELONGAÇÃO} \cdot d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$, para os filmes de farinha por extração úmida na formulação ótima. Plotado para o plano pH = 0. c. Superfície $G_{FFU} = [d_1\text{-TENSÃO} \cdot d_2\text{-ELONGAÇÃO} \cdot d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$, para os filmes de farinha por extração úmida na formulação ótima. Plotado para o plano CS = 0.	209
Figura 6.3.4	a. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FFU} e concentração de glicerol (C_g), determinados pelos planos de corte, nível pH =0 e CS =.0 b. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FFU} e condições de secagem (CS), determinados pelos planos de corte, $C_g=-0,75$ e nível de pH = 0. c. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FFU} e condições de secagem (CS), determinados pelos planos de corte, nível pH =0 e $C_g = 1,25$.	209
Figura 6.3.5	a. Superfície $G_{FFI} = [d_1\text{-TENSÃO} \cdot d_2\text{-ELONGAÇÃO} \cdot d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$ para os filmes de farinha integral na formulação ótima. Plotado para o plano $C_g = 0$ b. Superfície $G_{FFI} = [d_1\text{-TENSÃO} \cdot d_2\text{-ELONGAÇÃO} \cdot d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$ para os filmes de farinha integral na formulação ótima. Plotado para o plano pH = 0 c. Superfície $G_{FFI} = [d_1\text{-TENSÃO} \cdot d_2\text{-ELONGAÇÃO} \cdot d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$, para os filmes de farinha integral na formulação ótima. Plotado para o plano CS = 0.	211
Figura 6.3.6	a. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FFI} e condições de secagem(CS), determinados pelos planos de corte, nível pH =0 e CS =-0,5. b. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FFI} e nível de pH, determinados pelos planos de corte, nível $C_g = 0$ e CS =-1,15. c. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FFI} e condições de secagem(CS), determinados pelos planos de corte, nível pH =0 e $C_g = -0,45$.	211
Figura 6.3.7	(a) Diagrama de Tensão (Mpa) versus Elongação (%) obtida de texturômetro para FAQOPT na formulação ótima, após 7 dias armazenados sob UR = 57% a 24°C (b) Diagrama de tensão (Mpa) versus Elongação (%) obtida de texturômetro para FFUOPT, após 7 dias armazenados sob UR = 57% a 24°C. (c) Diagrama de tensão (Mpa) versus Elongação (%) obtida de texturômetro para FFIOPT, após 7 dias armazenados sob UR = 57% a 24°C.	214

Figura 6.3.8	(a) Curvas de Força (N) vs Deformação (mm) de FAQOPT após 7 dias armazenados sob UR = 57% a 24°C. (b) Curvas de Força (N) vs. Deformação (mm) de FFUOPT, após 7 dias armazenados sob UR = 57% a 24°C (c) Curvas de Força (N) vs. Deformação (mm) de FFIOPT, após 7 dias armazenados sob UR = 57% a 24°C.	221
Figura 6.3.9	Fotos de filmes preparados a partir de amido, farinha de extração úmida e farinha integral obtidas a partir de quinoa (<i>Chenopodium quinoa Willdenow</i>) variedade “Real”.	227
Figura 6.3.10	Variabilidade das medidas de brilho entre os FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT.	229
Figura 6.3.11	(a) Isotermas de sorção de FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT, nas formulações ótimas na temperatura de 25°C. (b) Isotermas de sorção de FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT, nas formulações ótimas na temperatura de 35°C.	235
Figura 6.3.12	Termogramas de filmes nas formulações ótimas de amido de quinoa, farinha por extração úmida e farinha integral.	238
Figura 6.3.13	DMTA de filme ótimo de amido de quinoa. Tamanho de amostra 16.7x6.47x 0.0850 mm. Varredura de temperatura de -150 até 200°C. Freqüência de 1 Hz.	240
Figura 6.3.14	DMTA de FFUOPT. Tamanho de amostra 16.8x6.57 x 0,085. Varredura de temperatura de -150 até 200°C.	245
Figura 6.3.15	DMTA de filme ótimo de farinha integral de quinoa, tamanho de amostra 16,8x6,7x0,085. Varredura de temperatura de -150 até 200°C. Freqüência de 1 Hz.	246
Figura 6.3.16	Comparação dos espectros de FTIR-ATR dos filmes de FAQOPT, FFUOPT e FFUOPT na faixa de número de onda de 4000 – 650 cm^{-1} .	248
Figura 6.3.17	Comparação dos espectros de absorção de FTIR-ATR (A), dos FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT, na região de impressão digital (1300 – 650 cm^{-1}).	248
Figura 6.3.18	Espectro de absorção comparativo entre amido (AQ), filme controle sem variação de pH, sem plastificante (FAQC), e FAQOPT na faixa de 3754,2 até 2400 cm^{-1} , não processado.	251
Figura 6.3.19	Espectro de absorção comparativo entre amido (AQ), filme controle sem variação de pH, sem plastificante (FAQC), e FAQOPT na faixa de 3754,2 até 2400 cm^{-1} , deconvoluido.	251
Figura 6.3.20	Espectro de absorção comparativo entre amido (AQ), filme controle sem variação de pH, sem plastificante (FAQC), e FAQOPT na faixa de 1766,7 até 1539,9 cm^{-1} , deconvoluido.	252
Figura 6.3.21	Espectro de absorção comparativo entre amido (AQ), filme controle sem variação de pH, sem plastificante (FAQC), e FAQOPT na faixa de 1528,2 até 1189,2 cm^{-1} , deconvoluido.	253
Figura 6.3.22	Espectro de absorção comparativo entre amido (AQ), filme controle sem variação de pH, sem plastificante (FAQC), e FAQOPT na região de impressão digital faixa de número de onda de 1196,9 até 876,7 cm^{-1} , deconvoluido.	253
Figura 6.3.23	Espectro de absorção comparativo entre FFAQOPT, FFUOPT e FFIOPT na região de 3645,6 até 2526,6 cm^{-1} , deconvoluido.	256
Figura 6.3.24	Espectro de absorção comparativo entre FFAQOPT, FFUOPT e FFIOPT na região de 1770,8 até 1483,5 cm^{-1} , deconvoluido.	257
Figura 6.3.25	Espectro de absorção comparativo entre FFAQOPT, FFUOPT e FFIOPT na região de 1496,9 até 1180,9 cm^{-1} , deconvoluido.	259
Figura 6.3.26	Espectro de absorção comparativo entre FFAQOPT, FFUOPT e FFIOPT na região de 1189,8 até 949,8 cm^{-1} , deconvoluido.	260
Figura 6.3.27	A. Espectro de absorção comparativo em detalhe entre FFAQOPT, FFUOPT e FFIOPT na região de 1172,3 até 1063,7 cm^{-1} , deconvoluido.	260
Figura 6.3.28	B. Espectro de absorção comparativo em detalhe entre FFAQOPT, FFUOPT e FFIOPT na região de 1068,88 até 950,76, deconvoluido.	261
Figura 6.3.29	a) Difratograma de filme de amido de quinoa nas condições ótimas.b) Depois de 360 dias.	263

Figura 6.3.30	a) Difratoograma de filme de farinha por extração amido de quinoa nas condições ótimas.b) Depois de 360 dias.	263
Figura 6.3.31	a) Difratoograma de filme de farinha integral de quinoa nas condições ótimas. b) Depois de 360 dias.	264
Figura 6.3.32	[a] Micrografia (MEV) do filme de amido de quinoa, elaborado sem plastificante e com aquecimento em meio neutro - corte transversal [b] Micrografia dos filmes de amido de quinoa adicionados de plastificante glicerol- corte transversal. [c] Micrografia de detalhe do filme de amido de quinoa adicionados de glicerol, aquecidos em meio neutro - corte transversal [d] Micrografia de detalhe da matriz do filme plastificado em meio neutro.	269
Figura 6.3.33	[a] Micrografia (MEV) do filme ótimo de amido de quinoa, elaborado seguindo a formulação ótima- corte transversal [b] Micrografia do filme ótimo de farinha de quinoa por extração úmida, elaborado seguindo a formulação ótima - corte transversal. [c]Micrografia do filme ótimo de farinha integral de quinoa por moagem seca, elaborado seguindo a formulação ótima - corte transversal	273
Figura 6.3.34	[a] Micrografia, detalhe em 3000x e 10kV de FAQOPT-corte transversal, [b] Micrografia de FFUOPT, detalhe em 1500x e 5kV - corte transversal. [c] Micrografias de FFIOPT, detalhe em 2000x e 10kV - corte transversal.	275

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Classificação Taxonômica da quinoa	9
Tabela 2.2	Propriedades funcionais do amido de quinoa, amaranto, trigo e arroz	22
Tabela 2.3	Parâmetros de gelatinização de amidos de quinoa de diferentes cultivares no mundo	23
Tabela 2.4	Análises aproximadas de <i>Chenopodium quinoa</i> – cultivares de diferentes partes do mundo	25
Tabela 3.3.1	Resultados das análises granulométricas das frações de farinha integral	61
Tabela 3.3.2	Composição centesimal de diferentes frações de farinha integral de quinoa da variedade	61
Tabela 3.3.3	Composição de ácidos graxos (%) de diferentes variedades de quinoa encontradas na literatura e de grão de quinoa variedade Real, determinada neste estudo.	63
Tabela 3.3.4	Composição de aminoácidos essenciais da Farinha Integral do grão de quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow) da variedade “Real”	64
Tabela 3.3.5	Composição centesimal do amido e farinha por extração úmida de quinoa da variedade “Real”	67
Tabela 3.3.6	Parâmetros de coloração das farinhas integral, farinha por extração úmida e amido de quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> , Willdenow), variedade “Real”	70
Tabela 3.3.7	Valores de d-spacing e intensidade relativas aos principais picos de amido, farinha por extração úmida e de farinha integral de quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow)– variedade “Real”	71
Tabela 3.3.8	Posição dos picos de FTIR das matérias primas obtidas da semente de quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow) da variedade “Real”	73
Tabela 3.3.9	Parâmetros de gelatinização para farinha integral, farinha por extração úmida parcialmente desengordurada e amido de quinoa obtidos por CDV	78
Tabela 3.3.10	Parâmetros de gelatinização para diferentes proporções de amido de quinoa e água obtidos por CDV	78
Tabela 3.3.11	Temperaturas de fusão de CAL presentes no AQ pré-gelatinizado analisados por CDV.	86
Tabela 3.3.12	Transição térmica de soluções aquosas de amido de quinoa e farinha por extração úmida (5mg/mL) em misturas de glicerol e água	89
Tabela 4.2.1	Parâmetros de desenho experimental total: valores reais e codificados	99
Tabela 4.2.2	Planejamento experimental e parâmetros estimados do modelo empírico de Herschel – Bulkley	99
Tabela 4.2.3	Planejamento Experimental de reologia dinâmica oscilatória de misturas de amido de quinoa+glicerol+água	101
Tabela 4.3.1.	Planejamento experimental e parâmetros do modelo de Herschel – Bulkley	105
Tabela 4.3.2	Equações preditivas codificadas correspondentes às superfícies de respostas dos parâmetros reológicos do modelo empírico de Herschel – Bulkley (p<0,05)	106
Tabela 4.3.3	Equações preditivas codificadas correspondentes às superfícies de respostas das viscosidades aparentes (p<0,05)	106
Tabela 4.3.4	Planejamento experimental e resposta (Temperatura de gelatinização) de reologia dinâmica oscilatória de misturas de amido de quinoa + glicerol+água	123
Tabela 5.2.1	Planilha de planejamento fracionário 2 ⁶⁻²	145
Tabela 5.2.2	Variáveis independentes e níveis usados no estudo	147
Tabela 5.2.3	Planejamento fatorial 2 ³ para os níveis de teor de glicerol, pH, e condições de secagem	147
Tabela 5.3.1	Níveis das variáveis estudadas no planejamento fatorial fracionário	149

Tabela 5.3.2	Planilha de planejamento fracionário 2 ⁶⁻² e resultados obtidos nos testes mecânicos	150
Tabela 5.3.3	Efeitos estatisticamente significativos a 90% de confiança (p<0,10). Análise através do erro puro para a tensão na ruptura (MPa)	151
Tabela 5.3.4	Efeitos estatisticamente significativos a 90% de confiança (p<0,10). Análise através do SS <i>residual</i> para a tensão na ruptura (MPa)	151
Tabela 5.3.5	Efeitos estatisticamente significativos a 90% de confiança (p<0,10). Análise através do erro puro para a elongação na ruptura no teste de tração.	153
Tabela 5.3.6	Efeitos estatisticamente significativos a 90% de confiança (p<0,10). Análise através do SS <i>residual</i> para a elongação na ruptura no teste de tração.	153
Tabela 5.3.7	Efeitos estatisticamente significativos a 90% de confiança (p<0,10). Análise através do erro puro para o Módulo de Young (MPa/%).	154
Tabela 5.3.8	Efeitos estatisticamente significativos a 90% de confiança (p<0,10). Análise através do SS <i>residual</i> para o Módulo de Young (MPa/%)	155
Tabela 5.3.9	Efeitos estatisticamente significativos a 90% de confiança (p<0,10). Análise através do erro puro para a Força na ruptura (N)	156
Tabela 5.3.10	Efeitos estatisticamente significativos a 90% de confiança (p<0,10). Análise através do SS <i>residual</i> para a Força na ruptura (N)	156
Tabela 5.3.11	Efeitos estatisticamente significativos a 90% de confiança (p<0,10). Análise através do erro puro para a Deformação na ruptura (%)	157
Tabela 5.3.12	Efeitos estatisticamente significativos a 90% de confiança (p<0,10). Análise através do SS <i>residual</i> para a Deformação na ruptura (%)	158
Tabela 5.3.13	Resumo de análises de parâmetros estatísticos significativos do processo de elaboração de filmes a partir do planejamento fracionário 2 ⁶⁻²	159
Tabela 5.3.14	Resultados da avaliação subjetiva dos filmes	162
Tabela 5.3.15	Valores dos resultados dos testes mecânicos e solubilidade correspondente aos filmes de amido de quinoa (FAQ) ₃ , nas diferentes formulações seguindo o planejamento experimental completo 2 ³	165
Tabela 5.3.16	Coeficientes de regressão e análise de variância (ANOVA) dos modelos matemáticos das superfícies de resposta simplificados obtidos para as propriedades mecânicas dos filmes a base de amido de quinoa	165
Tabela 5.3.17	Valores dos resultados dos testes mecânicos e solubilidade correspondente aos filmes de farinha por extração úmida (FFU), nas diferentes formulações seguindo o planejamento experimental completo 2 ³	175
Tabela 5.3.18	Coeficientes de regressão e análise de variância (ANOVA) dos modelos matemáticos das superfícies de resposta simplificados obtidos para as propriedades mecânicas dos filmes a base de FU	176
Tabela 5.3.19	Resultados dos testes mecânicos e solubilidade correspondente aos filmes de farinha integral (FI)	184
Tabela 5.3.20	Coeficientes de regressão e análise de variância (ANOVA) dos modelos matemáticos das superfícies de resposta simplificados obtidos para as propriedades mecânicas dos filmes a base FI	184
Tabela 6.2.1	Equações dos modelos matemáticos e valores máximos e mínimos obtidos pelas análises de RSM, dos FAQ, FFU e FFI	199
Tabela 6.3.1	Valores dos parâmetros ótimos para elaboração de filmes a partir de derivados de grão de quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow)	212
Tabela 6.3.2	Composição centesimal dos filmes ótimos de FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT, obtidos a partir de derivados de grão de quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow)	212
Tabela 6.3.3	Média dos valores de tensão na ruptura (MPa), elongação (%) e módulo elástico (MPa/%) dos FAQOPT, FFUOPT, FFIOPT de quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow) - Variedade Real	214
Tabela 6.3.4	Valores de força na ruptura (N) e deformação na ruptura (%) de filmes a base de	222

	amido de farinha por extração úmida e farinha integral de quinoa da variedade Real	
Tabela 6.3.5	Parâmetros de cor e opacidade dos filmes de amido, farinha por extração úmida e farinha integral (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow) variedade "Real"	223
Tabela 6.3.6	Valores de brilho especular da face do filme exposta ao ar (S), e da face em contato com a placa (CP), obtidas nas leituras em 20° e 60° de filmes a base de amido (FAQ), farinha por extração úmida (FFU) e farinha integral (FFI), de quinoa variedade Real, e para as formulações ótimas	227
Tabela 6.3.7	Solubilidade dos filmes de amido, farinha por extração úmida e farinha integral de quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> , Willdenow) variedade "Real" nas formulações ótimas	230
Tabela 6.3.8	Permeabilidade ao oxigênio de filmes de amido, farinha por extração úmida e farinha integral de quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow) variedade "Real" nas formulações ótimas	233
Tabela 6.3.9	Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido, farinha por extração úmida e farinha integral de quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow) variedade "Real" nas formulações ótimas	234
Tabela 6.3.10	Parâmetros do modelo de GAB para FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT obtidos das análises da curva de sorção de umidade das matérias primas a 25°C e 35°C	236
Tabela 6.3.11	Temperatura de transição vítrea apresentado pelos filmes de amido, farinha por extração úmida e farinha integral (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow) variedade "Real" nas formulações ótimas	238
Tabela 6.3.12	Propriedades térmicas dos FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT medidos em DMTA, a 1 Hz	240
Tabela 6.3.13	Regiões das bandas dos picos de intensidade no espectro de absorção mostrados pelas análises de FTIR dos filmes de amido, farinha por extração úmida e farinha integral (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow), variedade "Real"	262
Tabela 6.3.14	Valores de espaço interplanar (<i>d-spacing</i>) e intensidade relativa dos principais picos dos filmes de amido, farinha por extração úmida e farinha integral de quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow), variedade "Real"	265

NOMENCLATURA

A_w	Atividade de água
a^*	Croma HunterLab do verde ao vermelho
b^*	Croma Hunter Lab do azul ao amarelo
D	Deslocamento da sonda na ruptura (mm)
δ	Ângulo de fase nos testes oscilatórios dinâmicos
τ	Tensão cisalhante
τ_0	Límite de escoamento real
DP	Desvio padrão
ΔC_p	Mudança de calor específico durante a transição vítrea ($Jg^{-1}K^{-1}$)
ΔE^*	Diferença de cor Hunter Lab
ΔH_m	Entalpia de transição sol-gel (Jg^{-1})
ΔH_u	Calor latente de fusão por unidade monomérica (Jg^{-1})
$\Delta l/l_0$	Deformação na ruptura (%)
ΔP	Diferença de pressão de vapor (Pa)
F	Força na ruptura (N)
G	Modulo elástico em cisalhamento
G'	Modulo de armazenamento de energia em cisalhamento (parâmetro viscoelástico do teste reologico oscilatório)
G''	Modulo de perda de energia em cisalhamento (parâmetro viscoelástico do teste reologico oscilatório)
g	Ganho de peso (g)
K	Indice de consistencia, ($Pa.s^{-n}$)
K_{GAB}	Constante de GAB associada à multicamada
L^*	Croma HunterLab do brilho
l_0	Comprimento inicial do filme (mm)
m_0	Massa (g)de sorção de água na monocamada, segundo modelo de GAB
m	Massa (g)
n	Índice de pseudo-plasticidade, índice de comportamento o de fluxo
n	Número de corpos de prova
$\eta(\dot{\gamma})$	Viscosidade não newtoniana ou viscosidade em regime permanente de cisalhamento.
η_0	Viscosidade do platô Newtoniano quando $\dot{\gamma} = 0$
η_α	Viscosidade quando $\dot{\gamma} = \alpha$
η^*	Viscosidade complexa em cisalhamento
η'	Viscosidade dinâmica

η''	Viscosidade imaginária
Pa	Pascal
pH	Potencial hidrogeniônico
PM	Peso molecular
R	Constante dos gases ($8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
ρ	Densidade (gcm^{-3})
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
t	Tempo (h); (min); (s)
tang δ	Coefficiente de amortecimento, ou tangente de perda
T_g	Temperatura de transição vítrea. ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
T_m	Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
PVA	Permeabilidade ao vapor de água ($\text{g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
μ	Viscosidade newtoniana
x	Espessura (mm)
X	Umidade (g. de água/100 g. matéria seca)
X_m	Umidade de monocamada (g.de água/100 g. matéria seca)
X	Variable independente da equação da reta
Y	Opacidade Hunter Lab
Y_b	Opacidade Hunter Lab da amostra colocada sobre o padrão branco
Y_p	Opacidade Hunter Lab da amostra colocada sobre o padrão preto.
Y	Variable independente da equação da reta.
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento (s^{-1})

LISTA DE SIGLAS

A	Área (mm ²)
AQ	Amido de quinoa
ATR- FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier e refletância interna atenuada (ATR-FTIR)
b.s.	Base seca
CAL	Complexos de amilose-lípidios
CAmL	Complexos de amilopectina-lípidios
CC	Composição centesimal
CDV	Calorimetria Diferencial de Varrido
Cg	Concentração de glicerina (g de glicerina/100g de matéria prima)
C _{GAB}	Constante de GAB associada à entalpia de sorção da monocamada
CIE	“Comité Internationale d’Éclairage”
DEA	Departamento de engenharia de alimentos
DEPAN	Departamento de Planejamento Alimentar
DMA	Analisados mecânico de varredura
DSC	Calorímetro diferencial de varredura
DTA	Departamento de Tecnologia de Alimentos
DTMA	Analisador mecânico diferencial de varredura
FAQ	Filme obtido de amido de quinoa
FFI	Filme obtido de farinha integral de quinoa
FFU	Filme obtido da farinha por extração úmida da quinoa
FI	Farinha Integral de Quinoa
FU	Farinha parcialmente desengordurada de quinoa por extração úmida.
FEA	Faculdade de Engenharia de Alimentos
FZEA	Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos
LASEFI	Laboratório de Separações Físicas
LDRX	Laboratório de Difração de Raios X
LOG	Laboratório de óleos e gorduras
LTR	Laboratório de tratamento de resíduos
PI	Proporcional e integral
PID	Proporcional, integral e derivativo
Pva	Permeabilidade ao vapor de água (g.mm.h ⁻¹ .cm ⁻² .Pa ⁻¹)
SF	Solução filmogênica
SMS	Stable Micro Systems
Nano-CDV	Nano calorímetro diferencial de Varredura
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
USP	Universidade de São Paulo
ZAZ	Departamento de Zootecnia

DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE FILMES ELABORADOS A PARTIR DE DERIVADOS DE GRÃO DE QUINOA (*Chenopodium quinoa* Willdenow)

RESUMO

O grão de quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) é um pseudocereal originário da América do Sul Andina, que tem gerado interesse industrial crescente e cultivo diversificado em diversos países de América do Norte e da Europa. Recentemente nos países da América Latina tem-se despertado um interesse comum na busca de tecnologias de desenvolvimento de biomateriais, como uma forma de diminuir a poluição gerada pelos resíduos sintéticos, utilizando os recursos naturais próprios da região. O Brasil destaca-se pela sua preocupação pelo meio ambiente e manutenção das fontes destes recursos, através de programas experimentais de adaptação de culturas, como a quinoa, nos cerrados brasileiros, com resultados satisfatórios. O uso potencial da quinoa na indústria alimentícia tem sido alvo de estudos diversos. No entanto, é pouco explorada a aplicabilidade de produtos derivados deste grão, como farinhas e amido, na área de biomateriais.

Dentro desse contexto, os principais objetivos deste trabalho foram: (1) desenvolver tecnologias pouco agressivas de extração de matérias-primas a partir do grão de quinoa: farinha integral (FI); farinha por extração úmida (FU) e amido (AQ); (2) caracterização das propriedades físico-químicas e estruturais destes produtos; (3) análises reológicas de soluções formadoras de filmes a partir do amido; (4) avaliação de diferentes formulações utilizadas na elaboração de filmes utilizando um planejamento fatorial completo analisando os efeitos de concentração de glicerol, do pH da solução filmogênica, e das condições de secagem (T(°C) / t (horas)) em função da solubilidade e das propriedades mecânicas dos filmes; (5) otimização do processo de elaboração de filmes e caracterização dos filmes ótimos quanto às propriedades termomecânicas, óticas e estruturais, e cristalinidade (FTIR e Raios X).

Os filmes elaborados a partir das diferentes matérias-primas obtidas do grão de quinoa foram elaborados utilizando 4% de matéria prima/ 100 g de solução filmogênica. Esta porcentagem da matéria prima foi determinada através das análises reológicas.

Foi utilizado um planejamento fatorial completo 2³, onde as três variáveis independentes foram: concentração de glicerol (16,6; 20; 25; 30 e 33,4 g/100 g matéria-prima), nível de pH de soluções filmogênica (9,7; 10; 10,5; 11 e 11,3) e condições de secagem (30°C/20h; 34°C/17h; 40°C/10h; 46°C/9h e 50°C/5h). As variáveis respostas foram: teste mecânico de tração (força

na tração e alongação no ponto de ruptura); teste mecânico de perfuração (força na perfuração e deformação na perfuração) e solubilidade em água a 25°C.

Uma vez determinadas as equações dos modelos matemáticos, foi aplicada a função desejabilidade para estabelecer as condições ótimas de elaboração de filmes. Para o filme de amido de quinoa, a condição ótima foi obtida com concentração de glicerol de 21,2%, pH de 10,7 e condição de secagem de 36°C/14h. Para o filme de FU: Concentração de glicerol de 21%, nível de pH de 10,48 e condição de secagem de 42°C/8h. E para o filme de FI foi de concentração de glicerol de 20%, nível de pH de 10,6 e condição de secagem de 38°C/12h.

Os filmes de amido de quinoa mostraram-se incolores e pouco opacos, apresentando reduzida solubilidade em água e boa resistência à tração e flexibilidade. Os filmes de farinha por extração úmida apresentaram leve cor amarela, moderada opacidade e flexibilidade. Já os filmes de farinha integral apresentaram cor amarela intensa, moderada opacidade, alta flexibilidade mas baixa resistência no teste de tração.

Palavras chaves: quinoa, (*Chenopodium quinoa* Willdenow), amido, farinha extraída por via úmida, farinha integral, biofilmes, ATR-FTIR, raios-X

DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF BIODEGRADABLE FILMS MADE OF PRODUCTS DERIVED FROM QUINOA SEEDS (*Chenopodium quinoa* Willdenow)

ABSTRACT

Quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) is a native and oldest pseudocereal grain from the Andean region in South America. Nowadays, due to an increasing industrial interest, quinoa seeds are grown in different countries as in North America and Europe.

Recently, Latin American countries have shared a common interest regarding the use of natural resources in technologies capable of minimizing pollution. In that sense, special attention has been given towards the development of new biomaterials that could diminish synthetic residues. In the last years, Brazil participated in experimental programs of culture adaptation, with satisfactory results for quinoa crops. In spite of the great amount of studies concerning the potential use of quinoa in the food industry, the use of the quinoa seeds as source of starch and flour and their applicability in the biomaterials development field has not yet been fully explored.

The aims of this work were: (1) to develop a non aggressive raw material (starch and flours) extraction technique, (2) determine the structural and physical-chemical properties of the quinoa products (3) characterization of the film-forming solutions through rheological analyses (4) to evaluate the effects of the glycerol content, pH and drying conditions of film-forming solutions on some functional properties of its edible films using an experimental design (response surface methodology). The responses were mechanical properties as puncture strength, puncture deformation, tensile strength, elongation and Young modulus and solubility, (5) optimization of the films elaborative process and characterization (thermomechanical, optical and structural properties, and crystallinity - FTIR and X-ray) of the optimal quinoa films.

According to an experimental design 2^3 , films were produced from film forming solutions (FFS) containing 4g of Quinoa products (QP) /100g of FFS (this percentage of QP was determined by rheological tests), glycerol (16.6, 20.0, 25.0, 30.0 and 33.4 g/100 g starch) used as a plasticizer, and a constant pH of FFS (9.7, 10.0, 10.5, 11.0 and 11.3). Drying conditions varied from temperature and time (30°C/20h; 34°C/17h; 40°C/10h; 46°C/9h and 50°C/5h) in an oven with circulation and renewal of air. The five levels of each variable were coded as -1.68, -1, 0, +1, +1.68. All tests were run at room conditions (22-25°C and 55-65% relative humidity) using samples previously conditioned at 58% of relative humidity at 22-25°C for 7 days.

The optimal films elaboration conditions were determined by the desirability function. For each quinoa product, conditions were different. For films based on starch (S), the optimal condition was obtained when using 21,2% glycerol content, pH= 10,7 and drying condition of 36°C/14h, for films of flour extracted by wet milling (FWM), 21% glycerol content, pH= 10,48 and drying condition of 42°C/8h, and, finally, for films of whole flour (WF), 20% glycerol content, pH= 10,6 and drying condition of 38°C/12h

The S films were colorless and scarcely opaque, showed reduced water solubility, and presented good qualities of tensile strength. FWM films presented a yellowish color, moderate opacity, tensile strength and flexibility. WF films presented an intense yellowish color, moderate opacity and high flexibility but low tensile strength.

Keywords: quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow), starch, flour extracted by wet milling, whole flour, films, ATR-FTIR, X-ray.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

A elaboração de biofilmes é um processo de transformação que utiliza biopolímeros (BP) capazes de formar uma matriz contínua (GONTARD e GUILBERT, 1996). Às características desta matriz dependerá das propriedades físico-químicas e estruturais das macromoléculas formadoras de filme, dentre as quais se destacam as proteínas e amidos. As combinações destes biopolímeros adicionados de agentes plastificantes e lipídios têm sido muito empregados na área de desenvolvimento de biomateriais.

Na elaboração de biofilmes, o amido é a matéria-prima (MP) mais utilizada, seja na sua forma nativa, modificada quimicamente ou como blendas entre amidos de diferentes fontes. O uso desta MP é devido a sua abundância no reino vegetal e à elevada degradabilidade. Às diferentes características morfológicas e funcionais estão relacionadas à proporção e a estrutura da amilopectina e da amilose no grânulo de amido, tornando possível a aplicação diversificada deste material em uma variedade de produtos industrializados. Por outro lado, proteínas de origem vegetal apresentam propriedades funcionais interessantes, motivo pelo qual têm sido muito utilizadas na elaboração de filmes e coberturas de diversos tipos. O uso de proteínas e amidos de diferentes fontes botânicas, como cereais, leguminosas, tubérculos e, recentemente, pseudocereais, tem sido utilizado para este fim. Isso demonstra uma preocupação constante em testar novas fontes destas macromoléculas, na forma nativa ou modificada, que permita melhorar as propriedades destes biomateriais.

Dentre os pseudocereais, o grão de Quinoa (*Chenopodium Quinoa* Willdenow), procedente do berço andino na América do Sul (Peru e Bolívia), apresenta-se como uma nova fonte de farinha e amido a ser utilizada na tecnologia de elaboração de biofilmes. Nesse contexto, este estudo teve o objetivo de testar farinhas que se constituem de misturas de proteínas, na sua forma natural, com a fração amilácea, lipídios e outros micro-componentes com o mínimo de degradação estrutural. Utilizaram-se para este fim, farináceos, preparados em escala laboratorial, derivados do grão de quinoa de três tipos: (1) A primeira chamada de farinha por extração úmida (FU), que na verdade constitui uma farinha de endosperma, parcialmente desengordurada e desproteinizada, (2) e a segunda chamada de farinha integral (FI), que é a farinha obtida por moagem seca do grão de quinoa, e (3) amido de quinoa (AQ) obtido pelo método alcalino brando desenvolvido nesta pesquisa baseado nas metodologias extrativas alcalinas existentes na literatura (PAREDES LOPEZ et al. 1989; PEREZ et al, 1993; MUNDIGLER 1998; HAN e HAMAKER, 2002), com o intuito de diminuir os danos provocados ao grânulo de amido, uma vez que este é o maior componente destes produtos e principal responsável pela formação da matriz dos biofilmes.

Características especiais dos farináceos derivados do grão de quinoa, como o grânulo de amido, de tamanho reduzido e uniforme, e as farinhas que apresentam um adequado balanço de proteínas, lipídios, amido, e microcomponentes minerais têm despertado um interesse crescente na área industrial, conforme reportado por Atwell et. al. (1983); Ahamed et al. (1996a, b); Caperuto et al. (2000); Lindeboom et al. (2004).

Os objetivos deste trabalho foram os seguintes:

- 1.- Desenvolvimento de uma metodologia de preparo de produtos farináceos e do amido do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) da variedade Real e caracterização parcial destas matérias primas, utilizadas na elaboração de biofilmes.
- 2.- Elaboração e caracterização dos filmes de AQ, FU, e FI e determinação dos modelos matemáticos que relacionam os parâmetros independentes como pH, conteúdo de plastificantes e condições de secagem com as propriedades mecânicas e a solubilidade através do uso de um planejamento experimental.
3. - Determinação das formulações das soluções filmogênicas ótimas pelo algoritmo de Derringer e Suich (1980) a partir dos modelos matemáticos obtidos dos planejamentos experimentais de cada matéria prima. Uma vez determinadas as formulações filmogênicas ótimas para cada matéria-prima, foram elaborados os filmes de AQ, FU e FI, e posteriormente caracterizados quanto a propriedades funcionais e moleculares.

A elaboração e caracterização parcial dos filmes ótimos foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) da Universidade de São Paulo (USP) – Campus Pirassununga, como em diferentes unidades laboratoriais da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As análises reológicas das soluções filmogênicas de AQ, e glicerol, foram realizadas no Centro de Productos Bióticos (CEPROBI) do Instituto de Pesquisas Nacionais (IPN) no México.

A redação do presente trabalho foi dividida em capítulos, detalhados a seguir:

CAPITULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.- Neste capítulo faz-se uma introdução do trabalho de pesquisa, matéria-prima utilizada e os objetivos alcançados.

CAPITULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - Neste capítulo apresenta-se uma descrição do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow), das características da planta e algumas generalidades sobre a diversificação da produção da quinoa no mundo. Faz-se em geral uma menção das características físicas e estruturais do amido em relação aos seus biopolímeros naturais: amilose e amilopectina.

CAPITULO 3. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS OBTIDAS DO GRÃO DE QUINOA DA VARIEDADE “REAL”.- Este capítulo trata do preparo e caracterização da matéria-prima (AQ, FU, FI) obtida do grão de quinoa da variedade “Real”. Realizou-se inicialmente uma caracterização macroestrutural e microestrutural, com o intuito de definir a localização dos componentes amiláceos e lipídicos que permitam deduzir uma metodologia de extração apropriada para este pseudocereal. As características dos derivados do grão de quinoa foram avaliadas através das análises de composição centesimal, análises térmicas, análises de composição por determinação de grupos funcionais presentes através da espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a estrutura cristalográfica por difração de raios “X”.

CAPITULO 4: ANÁLISES REOLÓGICAS DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS - Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos das análises reológicas estacionárias e dinâmicas de soluções de amido+glicerol+água, com a finalidade de determinar os comportamentos visco-elásticos das blendas.

CAPITULO 5: ELABORAÇÃO DOS FILMES E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE SOLUBILIDADE – Neste capítulo discutem-se os resultados obtidos com os biofilmes obtidos por um planejamento experimental fatorial completo. Os fatores considerados relevantes neste desenho experimental foram derivados de um planejamento experimental fracionário, sendo estes o pH, concentração de plastificante (C_g) e condições de secagem, definidas pela temperatura e tempo de secagem ($T^\circ\text{C}/h$). A influência destes fatores foi avaliada, em função das propriedades mecânicas (tensão, deformação na ruptura e módulo de Young) e da solubilidade em água do biofilme. Para cada matéria prima foram determinadas as condições ótimas de processamento para desenvolvimento e obtenção destes biofilmes.

CAPÍTULO 6: OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES – Finalmente, os biofilmes processados em condições ótimas foram caracterizados em função de suas propriedades ópticas (cor e opacidade), de barreira (permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade aos gases), mecânicas (testes de tração e perfuração), solubilidade, calorimétricas (CDV), propriedades termomecânicas, análises estruturais em espectroscopia de infravermelho (FTIR) e difração de raios-X .

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo faz uma descrição geral do grão de quinoa, fonte das matérias-primas utilizadas neste estudo (farinhas e amido), técnicas de elaboração de filmes de diversas macromoléculas, das análises de caracterização dos filmes e dos termos utilizados nos diversos capítulos neste trabalho.

2.1. QUINOA

Arquivos e crônicas arqueológicas e antropológicas na América do Sul Andina (Peru, Bolívia) evidenciam a presença da quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) entre 8.000 e 5.000 anos A.C., fazendo deste alimento, oriundo de colheita e do berço andino, o mais antigo de que se tem registro (RIVERO et al., 1983; TAPIA, 1983). Nos tempos pré-incas, a quinoa era utilizada na agricultura e no intercâmbio comercial entre as civilizações peruanas antigas (desde os Mochicas até os Nazcas), atingindo posteriormente o nível de cultura sagrada para os incas. A *Chenopodiaceae quinoa* é, até hoje, uma planta de elevado prestígio entre seus herdeiros, pelo seu alto valor nutricional, medicinal e, sobretudo, pela sua alta resistência às intempéries do clima (baixos índices de chuva, ar frio e rarefeito, sol forte, temperaturas subcongelantes) e do solo (alcalinos numa faixa de pH entre 6-8,5, arenosos e pobres). Segundo Jacobsen et al. (2003), Mujica (1993) e Tejada-Campos (2004), o critério taxonômico adotado na classificação das diferentes espécies é baseado na forma das estruturas florais e proporções, tipos de folhas ou de inflorescência (Tabela 2.1). Esta planta, apesar de ter características de cereal, não pode ser assim classificada, porque possui aspectos botânicos (presença de inflorescência tipo panícula) e características nutricionais (alto teor de proteína, aminoácidos sulfurados e lisina) que o fazem ser considerado como “pseudocereal”. As partes comestíveis da quinoa envolvem as folhas e os grãos, sendo este último o mais explorado economicamente e cientificamente.

Tabela 2.1. Classificação taxonômica da quinoa.

Reino	Vegetal
Divisão	Fanerógamas
Classe	Dicotiledóneas
Subclasse	Angiospermas
Ordem	Centrospermales
Família	Quenopodiáceas
Gênero	<i>Chenopodium</i>
Seção	<i>Chenopodia</i>
Subseção	Cellulata
Espécie	<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow
Nome científico	<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow

Existem variedades de quinoa que crescem em solos baixos (ao nível do mar), sendo que os melhores cultivares, que apresentam maior tamanho de grão e alto rendimento relacionado ao conteúdo amiláceo, são encontrados em elevadas altitudes, entre 2.000 a 4.500 m (MAHONEY et al., 1975; WEBER, 1978; GONZALES et al., 1989; LORENZ 1990; GROSS et al., 1989; SPEHAR, 2001; JACOBSEN et al., 2003; TEJADA-CAMPOS, 2004). A quinoa, desde a chegada dos espanhóis, tem sido, e ainda é, considerada um alimento de baixo prestígio social e marginalizado como “alimento de índio”. No entanto, este cultivo sobrevive nas populações camponesas e subexiste minimamente no setor da sociedade urbana (JACOBSEN et al. 2003; TEJADA-CAMPOS, 2004). Apesar do sucesso obtido em populações camponesas andinas, a escassa produção agrícola da quinoa impede totalmente seu uso estendido ou em larga escala e, conseqüentemente, seu aproveitamento industrial (TEJADA-CAMPOS 2004).

2.1.1. O Grão de Quinoa

O grão de quinoa (*Chenopodium quinoa*), semente de uma dicotiledônea e não um grão de cereal é uma amilácea que possui elevado conteúdo de carboidratos, constituído principalmente por amido e uma pequena porcentagem de açúcares. Apresenta em sua composição, minerais como Mg, K, Ca, P, Mn, Zn, Cu, Fe e Na (CHAUHAN et al., 1992; OGUNGBENLE, 2003). Além de conter alta qualidade de aminoácidos, é também caracterizado por ser livre de glúten (CAPERUTO et al., 2000). Outro fator importante a ser mencionado é o teor de fibras e vitaminas do complexo B (CHAUHAN, et al., 1992). A semente apresenta um diâmetro que varia de 1,55 a 3,0 mm e peso de 0,46 a 1,18 mg e variadas formas: lenticular, elipsoidal, cônica ou esferoidal achatada. Varriano Marston e De Francisco (1984) estudaram a microestrutura do grão de quinoa, concluindo que o fruto apresenta partes bem definidas: perianto, episperma, perisperma (embrião ou gérmen) e endosperma. O perianto é uma membrana de material celulósico e proteico que cobre externamente e totalmente o grão, recebe também o nome de aquênio e está presente na estrutura da semente desde antes do seu amadurecimento. O episperma é a capa externa formada por quatro camadas e contém a maior quantidade de saponinas e estrias, proteínas e sais minerais. O perisperma formado pelo gérmen ou embrião (25% do volume do grão) circunda a semente pela parte central como um anel, formado por estruturas protéicas que contém o maior conteúdo dos lipídios presentes no grão (MAHONEY et al., 1975; RANHOTA et al., 1993; CHAUHAN et al., 1992). Finalmente, o endosperma, de cor branca ou creme claro está formada por corpúsculos elipsoidais ou esféricos. Estes corpúsculos estão constituídos pelos

grânulos do amido unidos entre si por proteína e lípidios (ATWELL et al; 1983; LINDEBOOM et al., 2004). A cor da semente pode ser branca, vermelha, amarela, laranja, roxa, marrom ou preta (JACOBSEN et al., 2003; TEJADA-CAMPOS, 2004; LINDEBOOM et al., 2004;).

O grão de quinoa apresenta um sabor amargo devido à presença de uma substância chamada saponina, presentes nas camadas externas do grão. As saponinas de quinoa são glicosídeos triterpenóides que não possuem fórmula química bem definida, no entanto, de maneira geral, pode-se sugerir a seguinte fórmula química básica: $C_nH_{2n-8}O_{10}$ ($n \geq 5$) (KOZIOL, 1990 a,b; WARD, 2000, DINI et al. 2001). Embora algumas delas sejam consideradas tóxicas por ocasionarem hemólises, são reconhecidas suas propriedades de inibição de crescimento fúngico. Apresentam também potencial farmacológico, por modificar a permeabilidade do intestino delgado, o que pode ajudar na absorção de medicamentos específicos, e diminuir o colesterol plasmático ou sérico (hipocolesterimizante) pela secreção fecal de ácidos biliares e esteróides neutros (DINI et al., 1992; LORENZ, 1990; RUALES e NAIR, 1993 a,b; HERNANDEZ-ROYERO, 1997). Também são conhecidas como agentes espumantes na água e utilizadas como sabão por seus efeitos tensoativos e emulsificantes. Pelo seu característico sabor amargo, a quantidade desta substância normalmente é reduzida, ou removida da parte externa do grão, com a finalidade de conferir ao grão um melhor sabor e aceitação pelo consumidor. A remoção de saponinas é um processo realizado através da seleção de variedades de quinoa doce ou por polimento dos grãos, lavagem com água ou por uma combinação dos dois métodos. No entanto, o conteúdo de saponina favorece a proteção do grão contra o ataque de pestes e pássaros (YAÑEZ e IVANOVIC, 1983; JACOBSEN et al., 1997; HERNANDEZ –ROYERO, 1997; MASTERBROEK et al, 1999).

2.1.2. Produção

Em meados da década de 70, a *National Academic Science* (NAS) considerou a quinoa como uma das 23 plantas promissoras e recomendadas para estudos, com o objetivo de melhorar a nutrição e a qualidade de vida da população em seus países de origem, estando a maioria destes “em desenvolvimento”. Devido a este fato, muitos países que ainda não eram produtores, iniciaram o seu cultivo, como Canadá e Estados Unidos e países da comunidade europeia como França, Alemanha, Dinamarca entre outros. Na América do Sul, o Brasil iniciou estudos de tecnologia de adaptação de cultivos de quinoa nos cerrados brasileiros. O desenvolvimento desta tecnologia tem como finalidade conquistar áreas potenciais e marginais por serem zonas áridas e semi-áridas, onde a seca, o frio excessivo e salinidade dos solos, não permite obter rendimentos competitivos (GOMES et al., 1998; SPEHAR 2001).

Dentre os produtores de quinoa no mundo, a Bolívia é o maior produtor com 46% da produção mundial, seguido pelo Peru, com 42%, e Estados Unidos com 6,3%. No entanto, o Peru possui a maior diversidade de espécies e variedades de *Chenopodium* e *Chenopodium quinoa* existentes no mundo, em função da variedade de tipos de solo e altitudes (TEJADA-CAMPOS, 2004).

Segundo Taylor e Parker (2002), houve um declínio no cultivo da quinoa na região andina (Peru e Bolívia), sendo máximo no período de 1947 a 1975, correspondente a um decréscimo na área cultivada de 47.000 para 12.000 hectares (ha), sendo a produção da época de, aproximadamente, 9.000 ton/ano. Entretanto, nos últimos anos, a área de cultivo tem crescido, atingindo uma extensão de 66.083 ha, aproximadamente, o que provocou um aumento na produção em média de 45.000 ton/ano. A quinoa apresenta um rendimento variando entre 2.000 e 10.000 kg/ha, dependendo da variedade e condições de cultivo (RUALES e NAIR, 1993; JACOBSEN et al., 2003; TEJADA-CAMPOS, 2004; TAYLOR e PARKER 2002). Os cultivos de quinoa no Perú estão situados nos vales andinos de Cajamarca (serra norte) e de Apurimac, Huanuco, Ayacucho, Cuzco, Puno (serra sul) e na costa desde Piura até Tacna (litoral). Na Bolívia, o cultivo é distribuído entre os vales andinos dos departamentos de La Paz (províncias de Aroma e Gualberto Villaroel), Oruro, Cochabamba e Potosí (província de Daniel Campos)(TAYLOR e PARKER 2002).

De todas as variedades de quinoa, a quinoa Real é a mais valorizada, pelo grande tamanho do grão, alcançando até 3 mm de diâmetro e também por sua resistência às geadas e aos períodos de seca da região andina alta, o que facilita seu cultivo. Esta variedade ainda não foi adaptada a outras regiões do mundo, sendo especificamente uma variedade de altitude e sua floração depende de um número de horas-luz bem definido (WHALI, 1990; TEJADA-CAMPOS, 2004).

2.1.3. Cultivos no Brasil

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária / Centro de Pesquisas Agronômicas do Cerrado (EMBRAPA/CPAC), em Planaltina, Distrito Federal, com a participação da Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, Universidade Federal de Goiás, Universidade de Brasília, Escola Superior de Ciências Agrárias de Rio Verde e da Associação de Plantio Direto nos Cerrados, têm cooperado na seleção de variedades de quinoa para adaptá-la ao cultivo no Brasil (SPEHAR e De BARROS SANTOS, 2002). Estas instituições iniciaram o cultivo da quinoa em terras baixas e semi-áridas brasileiras, objetivando adaptá-la a regiões não andinas. Gomes et al. (1998) analisaram 25 cultivares e concluíram que a quinoa adaptada às

condições climáticas de solo do cerrado brasileiro, apresentaram características de composição semelhantes às das variedades oriundas das regiões andinas. A variedade BRS Piabiru foi a primeira quinoa recomendada para o cultivo granífero no Brasil, resultado de anos de ensaio, a partir de uma linhagem procedente de Quito-Ecuador (EC3), com características agrônômicas peculiares, como grão pequeno e ausência de saponina. Entretanto sua produção não é comercializada em grande escala.

2.2. AMIDO

2.2.1. Composição e estrutura

O amido é um dos carboidratos mais abundantes na natureza. Originado nas células de plantas como tuberosas, folhas, rizomas, sementes, frutas, constitui a principal fonte de energia armazenada pelas espécies botânicas (SINGH et al., 2003). Apresenta diversas formas de grânulos de diversos tamanhos desde 0,5 até 175 μm .

O amido, insolúvel em água fria e na maioria dos solventes orgânicos, é a matéria-prima utilizada tecnologicamente na indústria alimentícia, cosmética, farmacêutica e recentemente no desenvolvimento de biomateriais. Na área de biomateriais é utilizado na obtenção de biofilmes ou blendas de extrusão para obtenção de termoformados de diversas aplicações (MONTERREY-QUINTERO, 1998; VAN SOEST, 1996; SAKANAKA, 2007). Existem as fontes comerciais de amido no mercado internacional como milho, trigo, mandioca, milho ceroso, arroz, aveia, centeio (VAN SOEST, 1996). Atualmente existem estudos de viabilização comercial de amidos nativos de outras fontes, próprias da América de Sul, menos conhecidas como sorgo, kañiwa (JACOBSEN, 2003), cará (*Discorea alata*) (MALI, 2002) e na família dos pseudocereais, a quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) e o amaranto (AHAMED et al., 1996; QIAN e KHUN, 1999; JACOBSEN et al., 2003).

Os amidos de diversas fontes botânicas, segundo a legislação brasileira, recebem a denominação de amido ou fécula segundo procedência de partes aéreas ou subterrâneas das plantas, respectivamente (KARAM, 2003). As técnicas de extração deste material presente na literatura são diversas, desde a simple extração com água pura até a utilização de diferentes reagentes químicos. A qualidade da extração do amido é avaliada em função de seu conteúdo de proteínas, lipídios, fibras e cinzas. Quanto menor o conteúdo destes componentes maior a qualidade do processo extrativo. A extração com água significa máxima preservação do grânulo de amido e conseqüentemente suas propriedades funcionais. No entanto, níveis elevados de proteína e lipídio são obtidos neste processo (ASCHERI et al., 1998; CHAUHAN et al., 1992). Diversos autores (PAREDES-LOPEZ et al., 1989; PEREZ et al., 1993;

MUNDIGLER, 1998; BORBA CARDOSO et al., 2007) utilizaram reagentes químicos como bases fortes (NaOH, KOH) com a finalidade de se obter um produto mais puro. O objetivo do uso destes reagentes químicos é solubilizar a proteína ligada aos grânulos do amido presentes no leito endospermico e retirar o remanescente lipídico. No entanto, cuidados devem ser providenciados para não pré-gelatinizar o grânulo, seja pelo uso de elevados níveis de pH ou pelo tempo de permanência excessiva em meios alcalinos.

O amido quimicamente está constituído pela mistura de duas moléculas distintas, amilose e amilopectina, ambas contendo apenas unidades de glicose.

A amilose é um biopolímero, cuja massa molecular varia de 10^5 a 10^6 g/mol ou unidades/daltons, unidas por ligações α (1 \rightarrow 4), (Figura 2.1.). Este biopolímero apresenta estrutura linear flexível com algumas ramificações na posição α (1 \rightarrow 6) (TAKEDA et al., 1988; 1990). Estas ramificações podem ser longas ou curtas, separadas entre si por longos espaçamentos, predominando as propriedades físicas da molécula de amilose da sua estrutura linear. Esta característica de linearidade permite maior mobilidade mostrando uma tendência a orientar-se por si mesma na forma paralela, ou seja, proporcionam às cadeias uma rotação natural das moléculas em formato de espiral ou de duplas hélices. Os grupos hidroxil-glucosídico são localizados na parte externa da superfície da hélice. Por outro lado, a superfície interna é formada por oxigênios glicosídicos e grupos metileno resultando em uma cavidade hidrofóbica. As rotações da hélice são estabelecidas por numerosas interações de van der Waals entre os átomos de hidrogênio unidos aos átomos de carbono e as ligações de hidrogênio, resultando em uma superfície hidrofóbica. A natureza hidrofóbica da molécula de amilose é a força motriz que permite a complexação com outras moléculas não polares, tais como: álcoois de cadeia longa, monoglicerídeos, tensoativos e ácidos graxos dependendo da temperatura e da umidade (ELIASSON e KARLSSON, 1983; THOMAS e ATWELL, 1999; RAPPENECKER e ZUGENMAIER, 1981).

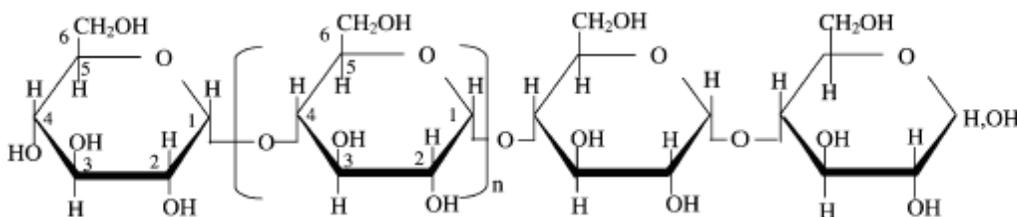


Figura 2.1. Estrutura química da amilose.

A amilopectina (Figura 2.2.), uma molécula maior do que a amilose, é um polímero altamente ramificado, com massa molecular variando entre 10^7 a 10^9 g/mol.

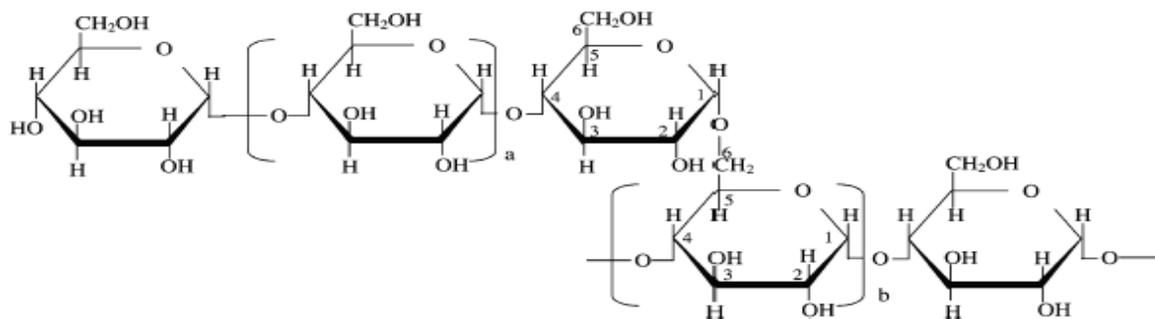


Figura 2.2. Estrutura química da amilopectina.

A massa molecular depende da origem botânica e das condições de separação da amilose e amilopectina e do método utilizado para determinar a massa molar (GALLANT e BOUCHET, 1986). A amilopectina que possui uma estrutura ramificada e também contém unidades glicosídicas unidas por ligações α (1 \rightarrow 4) cerca de 95%, além das ligações β (1 \rightarrow 6), em torno de 5% entre os pontos de ramificação, localizadas a cada 25 a 30 unidades de glicose (VAN SOEST, 1996).

As cadeias de amilopectina são relativamente curtas quando comparadas com as cadeias de amilose, mostrando um perfil de distribuição extenso (GALLANT e BOUCHET, 1986; TESTER et al., 2004). São tipicamente de \sim 18-25 unidades na média (GALLANT e BOUCHET, 1986; TESTER et al., 2004). A molécula de amilopectina encontra-se em uma proporção de 70-80%, atingindo valores na faixa de 99% nos amidos chamados de cerosos ou "waxy". A estrutura ramificada e complexa, composição química e proporção no grânulo de amido, deste biopolímero têm um papel importante nas propriedades funcionais. As ramificações das moléculas de amilopectina ocorrem em dupla hélice, formadas por ligações fortes de hidrôgenio com os grupos hidroxilas (BE MILLER e WHISTLER, 1993, ZOBEL, 1998). Em geral a molécula de amilopectina tem de 1,0 a 1,5 nm de diâmetro e 12 a 40 nm de comprimento (MANNERS, 1989).

Quando inspecionados em microscópio de luz polarizada, os grânulos de amido nativos apresentam uma cruz de birrefringência característica, chamada de "Cruz de Malta" que reflete um alto grau supramolecular de organização radial dentro dos grânulos que não pode ser confundida com a cristalinidade, pois uma estrutura pode ser muito ordenada e não ser cristalina (HOSENEY, 1991).

A estrutura do grânulo de amido e o arranjo dos biopolímeros: amilose e amilopectina permitem explicar as propriedades físico-químicas e funcionais do amido (Figura 2.3).

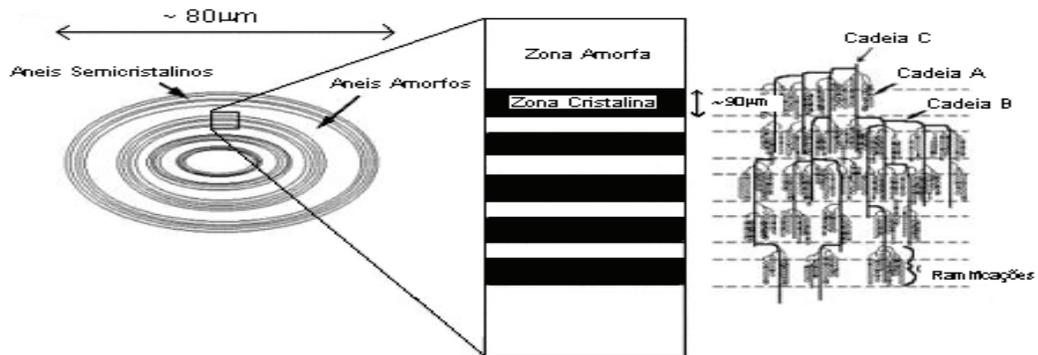


Figura 2.3. Regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido. Fonte: Buleon, 1998.

A amilose e a amilopectina são depositadas em camadas sucessivas e se superpõem ao redor de um núcleo chamado "hílium" (BILIADERIS, 1991 a,b). Isto confere ao amido um caráter semicristalino, com regiões cristalinas (RC) e ordenadas onde se concentra a amilopectina (Figura 2.4.).

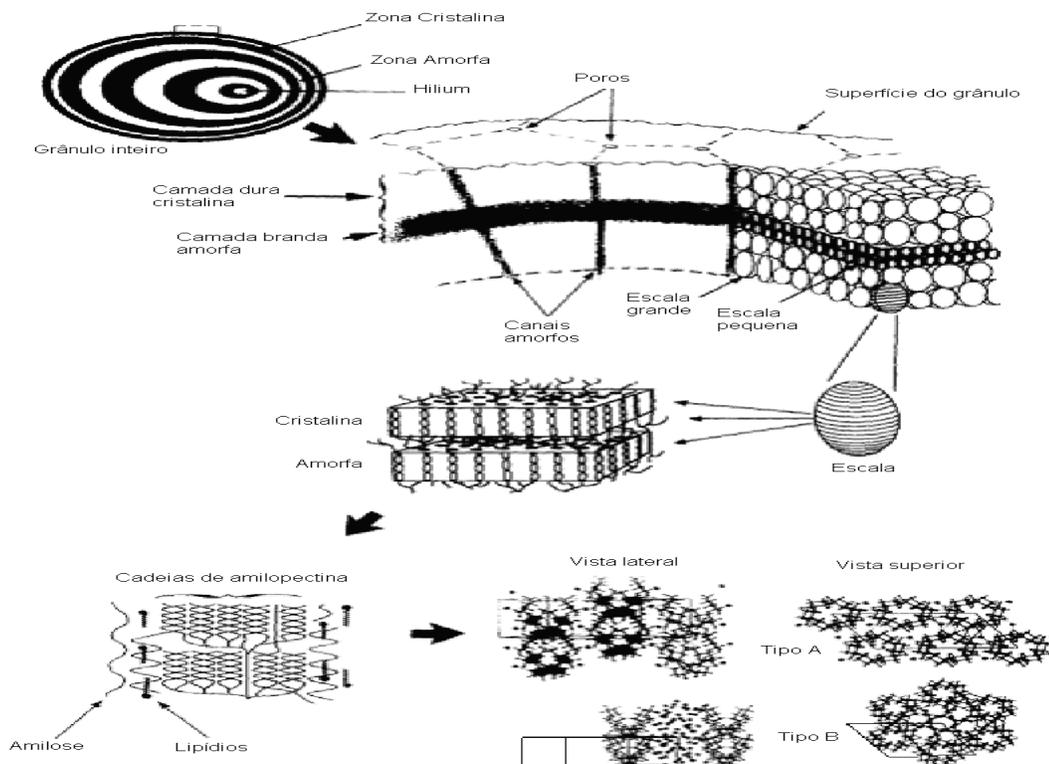


Figura 2.4. Grânulo de amido: Estrutura e níveis de organização molecular interna amilose e amilopectina. Fonte: Gallant et al., 1997.

Modelos estruturais das regiões cristalinas formadas pelas cadeias ramificadas de amilopectina foram inicialmente propostos por diversos autores. French, (1979) postulou que a estrutura granular está composta de zonas cristalinas e amorfas. As cadeias organizam-se em duplas hélices, com comprimento de 6 nm. As áreas intercristalinas, que atuam como molas de contenção entre as zonas cristalinas, apresentam intervalos de 0,6-0,7 nm e contêm maior quantidade de ligações de $\alpha(1-6)$. Hizukuri (1985) propôs um modelo de organização por empacotamento, ou “cluster”. Nesses *clusters* as cadeias curtas na porcentagem de 80-90% (Grau de polimerização (GP) =17), estão arranjadas em *clusters* unidos às cadeias longas (GP=60) interconectando dois *clusters* sucessivos. A amilopectina contém uma cadeia contendo o grupo de carbono redutor (cadeias de tipo C), por onde saem ramificações de ligações simples (1,6), chamadas de cadeias B, que por sua vez, contém cadeias A ligadas a elas (Figura 2.3.). Suas características intrínsecas como tamanho molecular, níveis de ramificação e comprimento das cadeias das camadas internas e externas têm sido amplamente estudadas (ZOBEL, 1988).

Por outro lado as regiões amorfas ou intercristalinas são formadas por cadeias poliméricas menos ordenadas constituídas pela amilose (GALLIARD e BOWLER, 1987; IMBERTY et al., 1991).

Por apresentarem regiões cristalinas, os grânulos de amido proporcionam padrões específicos de cristalinidade, que podem ser determinados através da técnica de difração de raios – X. Os padrões de difração de raios – X são utilizados para diferenciar os amidos dos cereais e tubérculos (ZOBEL, 1988). Também detecta as mudanças de cristalinidade da amilopectina, como resultado de tratamentos físicos e químicos dos grânulos de amido. As diferenças nos arranjos desses empacotamentos das cadeias de amilopectina geram diferentes padrões de cristalização sendo as mais conhecidas as de tipo A, B e C. Este último padrão é uma combinação de A e B (MYBACK e SILLEN, 1949; PEAT et al., 1952; BULEON et al., 1998)

Amidos de cereais apresentam o padrão de cristais ou cristalitos do tipo A. Por outro lado, amidos de outras fontes botânicas como a maior parte das tuberosas, apresentam o padrão tipo B e, geralmente, os derivados de leguminosas apresentam o modelo tipo C, que é um padrão cristalográfico que resulta provavelmente das misturas dos padrões A e B, porém com maior tendência ao padrão A. Além dos anteriores, um modelo cristalográfico diverso pode ser obtido (V) a partir da recristalização do amido na presença de ácidos graxos ou de um álcool de cadeia longa. Esse último padrão é atribuído ao complexo amido-lipídio, no qual a cadeia de resíduos de glicose forma uma hélice com o exterior hidrofílico e um núcleo hidrofóbico que

contém uma molécula não polar tal como a molécula de lipídio (ácido graxo) (LE BAIL et al., 1993; BULEON, 1993; RINDLAV et al., 1997; SCHMIDT, 1998; WHISTLER et al., 1984; ZOBEL, 1992; PAREDES-LOPEZ et al., 1994; HOSENEY, 1994).

Com relação a morfologia dos padrões polimórficos A e B, as duplas hélices nas duas formas polimórficas são idênticas em termos de estrutura helicoidal. No entanto, o empacotamento destas duplas hélices na estrutura cristalina do tipo polimórfico A é relativamente compacto, com baixo conteúdo de água, apresentando de 4-8 moléculas de água por hélice e uma estrutura monoclinica. A remoção da água é impossível sem uma completa destruição da estrutura cristalina. Já o polimórfico B, é uma estrutura com maior conteúdo de água, tornando a hélice mais hidratada (36 moléculas de água por hélice), com um cristal de tipo hexagonal (IMBERTY et al., 1991; PÉREZ; IMBERTY, 2000; TESTER et al., 2004).

Na Figura 2.5. é mostrado o padrão de difração de raios-X, do tipo A: que apresenta maior intensidade dos picos para os valores dos ângulos de Braggs de $2\theta = 15$ e 23 , sendo este perfil típico de amidos de cereais. O tipo -B possui picos de maior intensidade de difração de $2\theta = 5,6$; 15 e 24 . Este padrão é próprio de tubérculos e de amidos com elevado conteúdo de amilose (TESTER e KARKALAS, 2002).

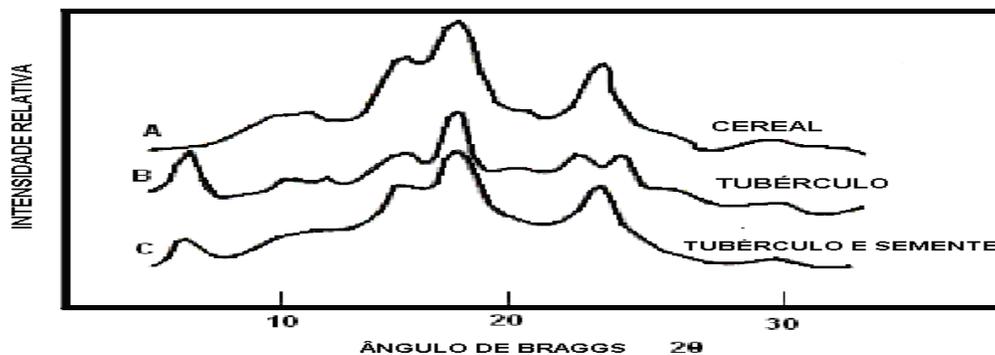


Figura 2.5. Padrões de difração dos grânulos de amido A, B e C (Fonte: HIZUKURI, 1986).

2.2.2. Gelatinização do amido

O processo de gelatinização está relacionado à perda de ordem molecular e estrutural, o que inclui inchamento irreversível do grânulo, perda de birrefringência e perda de cristalinidade no interior dos grânulos de amido, quando estes são aquecidos na presença de água (BILIADERIS et al., 1990). A gelatinização ocorre em uma faixa de temperatura onde os grânulos maiores gelatinizam primeiro, seguido pelos de menor tamanho (ATWELL et al.,

1988; HAN e HAMAKER, 2002; BULTOSA et al., 2002; LINDEBOOM et al., 2004). A temperatura de gelatinização inicial e a faixa de temperatura onde ocorre todo o processo de gelatinização está relacionada com a taxa de aquecimento utilizada e as proporções de amido:água, o tipo de grânulo, a cristalinidade e heterogeneidade dentro da população de grânulos no amido (BILIADERIS et al., 1986; COOKE e GIDLEY 1992; WHISTLER e BeMILLER, 1999; TANG et al., 2001).

Nos termogramas é possível determinar três parâmetros do processo de gelatinização: temperatura de início (T_0), de gelatinização ou de pico (T_p) e conclusão (T_c) (ATWELL et al, 1983; VASANTHAN e BHATTY, 1998; GUNARATNE e HOOVER, 2002; SHIN et al., 2004). As três temperaturas corresponderiam: (1) Início de inchamento dos grânulos de amido (T_0), (2) inchamento máximo ou volume máximo, chamado de temperatura de gelatinização (T_p) e (3) ruptura e posterior esvaziamento dos grânulos (T_c). Assim pode determinar-se, também, a entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}), que é uma medida física, expressa em (Joule/grama de matéria-prima em base seca) relacionada com a energia absorvida durante o processo de gelatinização, definido como um processo do tipo endotérmico (MANO et al., 2003; VANDEPUTTE et al., 2003).

O valor da entalpia de gelatinização está relacionado com o nível de cristalinidade. Peng et al. (1999) relataram que os grânulos de amido do padrão A apresentam maior entalpia do que os grânulos do padrão B. Yu e Christie (2001) e Chakraborty et al. (2004), concluíram que a diferença na faixa de temperaturas de gelatinização entre amidos de diferentes cultivares pode ser atribuída à presença de regiões cristalinas de diferentes forças no interior do grânulo, e que um alto valor de entalpia reflete uma organização granular mais ordenada e compacta.

Durante e depois do processo de gelatinização, em um fluxo contínuo de aquecimento, acontece outro evento físico, a fusão dos complexos de amilose-lipídio (CAL) (SENEVIRATNE e BILIADERIS, 1991; TUFVESSON e ELIASSON, 2000). Estes complexos são formados preponderantemente pela amilose, ainda que alguns autores (ELIASSON, 1994; VILLWOCK et al., 1999) proponham também a sua formação com amilopectina (CAmL).

Os complexos de amilose-lipídeo são formados durante o processo de biossíntese do grânulo do amido ou durante o aquecimento de pastas amiláceas, quando estas possuem um conteúdo apreciável de amilose e lipídios presentes (intergranulares ou de composição) durante e sobre a temperatura de gelatinização (NEBESNY et al., 2005 a,b). Estes complexos formados inicialmente por nucleação e propagação dos cristais, durante o processo de gelatinização, podem ser identificados pela temperatura de fusão destes compostos,

apresentando uma segunda endoterma localizada em temperaturas maiores do que a temperatura de gelatinização. A formação dos CAL gera forte impacto sobre as propriedades físico-químicas do amido, devido a redução da hidratação dos grânulos de amido retardando o processo de gelatinização (NEBESNY et al., 2005; LINDEBOOM et al., 2004). Os resultados de Jovanovich et al. (1992) no estudo de formação de CAL em farinha de trigo, amido e complexos isolados de amilose-lipídeo da mesma farinha utilizando DSC, demonstraram que as mudanças na entalpia de formação (ΔH_f) e dissociação ou fusão (ΔH_m) destes complexos está diretamente ou positivamente relacionada ao conteúdo de água, sugerindo que o conteúdo de água pode ser necessário como plastificante na formação dos CAL dando lugar ao deslocamento da temperatura de gelatinização à temperaturas mais elevadas. Por outro lado, outros autores (GELDER et al., 2006; KAUR e SINGH 2000; TANG; COPELAND, 2007) mostraram a influência dos complexos de amilose-lipídeos (CAL), (formado a partir do glicerol monofosfato e de ácido graxos (caprílico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico e linoléico) nas propriedades de pasta controladas em analisador viscoamilografo rápido (RVA), apresentando um aumento na temperatura de pasta e na viscosidade final durante a formação dos CAL. A estrutura mais aceita dos CAL formados durante a biossíntese ou de gelatinização do amido, é caracterizada pela inserção das cadeias alifáticas de ácidos graxos no interior das hélices da amilose (o grupo polar do lipídeo fica projetado fora) (BILIADERIS et al., 1986; ELIASSON, 1994; GODET et al., 1993). Cadeias compridas e lineares de ácidos graxos interagem fortemente com as hélices de amilose onde as cadeias formam uma estrutura helicoidal ou de espiral de ácidos graxos cis insaturados, são ligados no interior da cavidade com ligações fracas (Figura 2.6).

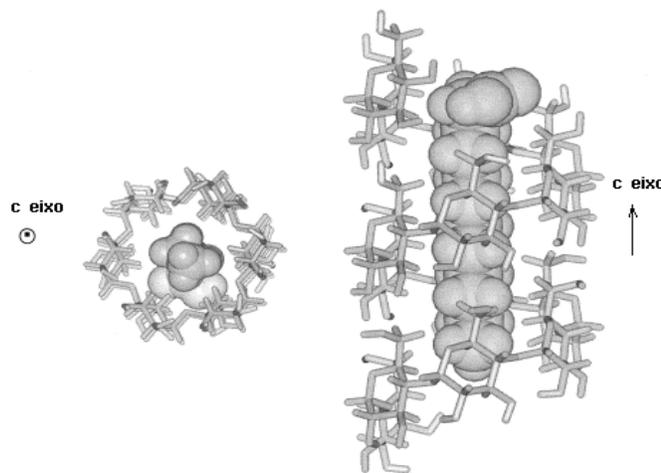


Figura 2.6. Estrutura dos complexos de amilose-lipídeo no formato da cadeia lipídica completamente inserida nas hélices da amilose (Fonte: BULEON et al. 1986).

A formação de CAL é um processo complexo, sua estrutura e propriedades foram elucidadas através dos complexos de amilose-lipídeos isolados e obtidos em condições laboratoriais. Os CAL podem adotar duas formas diferentes (1) amorfa: acredita-se que a forma deste complexo é dominante em amidos de cereais, dissociados em 94-100°C durante o aquecimento de pastas de amido em meio aquoso, e (2) cristalino, detectado em amidos gelatinizados, degradam-se na faixa de temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c). A T_m da forma amorfa é menor do que T_m da forma cristalina. Quando a cristalização ocorre em baixas temperaturas, a forma amorfa de CAL prevalece e vice-versa. A forma cristalina é dominante quando cristais de amido são gelatinizados em altas temperaturas. Estes polimorfos são rapidamente convertidos da forma I na forma II e vice-versa. A estrutura de CAL depende de muitos fatores incluindo o grau de polimerização, polidispersidade, nível de ramificação, concentração de amido, assim como a estrutura dos lipídeos (p.ex. comprimento de ácido graxo e o tipo de componente polar de lisofosfolipídeos) (NEBESNY et al., 2005; GELDERS et al., 2004).

2.2.3. Retrogradação

O termo retrogradação é utilizado para descrever as mudanças que acontecem no período de resfriamento e armazenagem de pastas de amido gelatinizadas. Durante essas fases de resfriamento e armazenagem as pastas de amido tornam-se menos solúveis. Já em soluções diluídas as moléculas de amido precipitam e este material insolúvel não pode ser redissolvido por aquecimento, sendo essa fase definida como de estado insolúvel da retrogradação. A taxa de retrogradação (TR) das pastas de amido gelatinizadas envolve aos dois biopolímeros do amido, sendo que esta taxa é muito mais rápida para amilose do que para a amilopectina. Esta TR depende de muitas variáveis tais como: razão molecular de amilose/amilopectina, estrutura e procedência da fonte botânica destes biopolímeros de amido, temperatura, concentração do amido e presença de outros ingredientes como: lipídeos, sais e tensoativos. Defeitos de qualidade em produtos alimentícios são atribuídas a retrogradação do amido como por exemplo: envelhecimento do pão, perda de viscosidade e precipitação de sopas e salsas. Em produtos de panificação, a retrogradação é explicada como a transformação do amido amorfo em amido parcialmente cristalino, também relacionada a quantidade de amilose/amilopectina e de água na formulação. Com relação a retrogradação apresentada pela amilopectina acredita-se que envolve em primeiro lugar a associação de suas ramificações externas e requer de mais tempo do que a amilose para cristalizar. A adição de lipídeos polares nas formulações destes produtos inibe a cristalização

destas moléculas de amidos associadas com o processo de cristalização, devido a formação “in situ” de complexos de amilose-lipídeos e de amilopectina-lipídeos o que impede que as moléculas de amido cristalizem ou indiretamente pelas mudanças na distribuição da água no sistema (WHISTLER e BeMILLER, 1999; LINDEBOOM et al., 2005).

2.2.4. Amido da Quinoa

O principal constituinte do grão de quinoa é o amido, localizado no endosperma, possui grânulos relativamente pequenos (0,5-2,5 μm), com formato poligonal constituindo corpúsculos elipsoidais ou esferoidais com diâmetros de 6,4 - 32 μm (TAYLOR e PARKER, 2002; ATWELL et al., 1983). Mundigler (1998) e Qian e Khun (1999) relataram um conteúdo amiláceo de 57 - 69%. Segundo Atwell et al., (1983), Qian e Khun (1999) e Mundigler (1998), para a maioria das variedades cultivadas de quinoa, o conteúdo de amilose é aproximadamente de 5% a 12% e de 95 a 88% de amilopectina.

A Tabela 2.2 apresenta algumas propriedades funcionais do amido de quinoa. O amido de quinoa, quando comparado com o amido de trigo, apresenta baixa solubilidade, maior absorção de água, maior viscosidade, maior poder de expansão e maior temperatura de gelatinização.

Tabela 2.2 - Propriedades funcionais do amido de quinoa, amaranto, trigo, e arroz.

Analise	Quinoa	Amaranto	Trigo	Arroz ^b
Amilose%	12,2 ^a	7,8 ^a	22,2	
Viscosidade amilográfica (U.B)				
• Maximo		320	350	
• 92°C	980 ^b	260	270	970
• Após de 30 min a 92°C	895 ^b	260	340	800
• Esfriado a 35°C	1690 ^b	280	510	1110
• Após de 60 min a 35°C	1900 ^b	320	810	1190
Solubilidade (%)				
• 60°C	1,14 ^b	9,12	1,67	0,70
• 70°C	1,20 ^b	14,21	2,35	0,86
• 80°C	1,32 ^b	32,76	2,48	0,65
• 90°C	4,33 ^b	37,43	8,21	0,12
Poder de expansão				
• 60°C	10,61 ^b	1,02	4,77	4,15
• 70°C	12,23 ^b	1,51	6,13	6,85
• 80°C	15,75 ^b	3,44	8,28	8,18
• 90°C	19,73 ^b	3,53	11,80	10,0
Temperatura de gelatinização (°C)				
• Inicial	59,9 ^a	62	52	63
• Ponto médio	64,5 ^a	64	55	67
• Final	71,0 ^a	68	56	73
Cristalinidade (%)	35,4 ^a	45,5 ^a		
Capacidade de ligação com água fria (%)^b	118,5	145,6	89,14	113,9
Susceptibilidade à ação enzimática^b	3,76	1,67	0,44	2,79

FONTE : Saunders e Beckers (1984)^a Qian e Khun, 1999^b Lorentz, 1990

O amido de quinoa apresentou padrão de difração de raios-X do tipo A, comum em cereais. Os principais métodos de isolamento deste amido aplicam soluções alcalinas com a

finalidade de solubilizar e remover as proteínas (MUNDIGLER, 1998; QIAN e KHUN, 1999; TANG et al., 2002). No entanto, tal tratamento acarreta prejuízo no conteúdo de amido, alterando sua funcionalidade. Na Tabela 2.3. são apresentados valores de T_0 , T_p , T_c e faixa de gelatinização, determinados para diversos cultivares de quinoa. As primeiras oito variedades analisadas por Lindeboom et al. (2005), nas concentrações de 1:1 apresentaram uma faixa de gelatinização de 44 – 57°C. Já faixa de gelatinização apresentada pela variedade estudada por Qian e Khun (1999) é similar à apresentada por Tang et al. (2002). Atwell et al., (1993) apresenta a maior faixa de temperatura de gelatinização entre 50,6 e 87,8°C. Diversos pesquisadores (LINDEBOOM et al., 2005; LINDEBOOM et al., 2004; MORTHY 2002; SINGH et al., 2003) concluíram que as variações nos parâmetros de gelatinização do amido são relacionadas ao genótipo da espécie, condições climáticas de crescimento, tamanho do grânulo do amido e estrutura interna molecular da amilose e amilopectina.

Tabela 2.3. Parâmetros de gelatinização de amidos de quinoa de diferentes cultivares no mundo.

Fonte botânica – Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow)	Metodologia	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	ΔH_{gel} (J/g)
Ames 21926 –Bolívia ^a	CDV:S:W 1:1 (w/v)	44,7	50,7		13,6
AAFC-1 ^a	CVD:S:W 1:1 (w/v)	44,6	50,5		14,3
NQC ^a	CDV:S:W 1:1 (w/v)	48,5	56,1		15
Ames 22155 ^a	CDV:S:W 1:1 (w/v)	46,6	52,7		13,6
Ames 13745 ^a	CDV:S:W 1:1 (w/v)	47,3	52,7		14,9
WMF ^a	CDV:S:W 1:1 (w/v)	53,7	61,7		14,5
AAFC-2 ^a	CDV:S:W 1:1 (w/v)	46,9	51,8		12,8
QC ^a	CDV:S:W 1:1 (w/v)	50,6	57,4		14,2
German- <i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow ^b	CDV	59,9	64,5	71	1,66
Quinoa Comercial ^c	CDV:S:W 1:2	50,6	64	87,8	4
Variedade Real ^d	CDV:S:W 7-10 mg:15UI	54,5	62,6	71,3	10,3

Fonte: a- Lindeboom et al. 2005, b- Qian e Khun, 1999, c- Atwell et al., 1993, d- Tang et al., 2002

Devido as suas propriedades funcionais e ao formato e tamanho de seu grânulo, este biopolímero tem atraído atenção de muitos pesquisadores. Segundo Ahamed et al. (1996b), um dos possíveis usos do amido de quinoa devido ao pequeno tamanho de seu grânulo é como carga em blendas com polímeros sintéticos e para a elaboração de plásticos biodegradáveis. Já na indústria alimentícia este amido apresenta potencial de uso como espessante para alimentos, molhos, temperos e sopas devido a sua menor temperatura de gelificação e estabilidade durante o armazenamento a baixas temperaturas (RIVERO, 1983).

2.3. FARINHA DE QUINOA

A composição centesimal das farinhas de quinoa depende da metodologia de extração: moagem seca ou moagem úmida, da variedade do grão de quinoa, das condições de cultivo e

da procedência. A Tabela 2.4. apresenta a composição centesimal das espécies de *Chenopodium quinoa* mais cultivadas e estudadas atualmente. A composição das farinhas integrais como as analisadas por Dini et al. (1992) e Ascheri et al. (1998), foram obtidas de grãos inteiros de quinoa sem o perianto. Estes autores relataram um conteúdo de carboidratos totais (CT) de 55,3 até 80,8% e conteúdo lipídico na faixa de 5,5 a 12,4%. Ranhotra et al. (1993), no estudo da composição porcentual do grão de quinoa do Cultivar D407, revela um teor de proteína bruta (PB) de 15,6% e Ascheri et al. (1998), no estudo de uma variedade comercial, um teor de 10,8%. A variação dos teores de PB encontrados na literatura se justificam em função do fator de conversão utilizado no cálculo da PB (6,5 ou 5,7). Mesmo assim, quando comparado o nível de PB do grão de quinoa aos outros cereais, observa-se ampla vantagem em relação ao trigo (12,3%), milho (8,9%), arroz (7,5%), sorgo (11,0%), cevada (11,6%), centeio (12,1%) e amaranto (14,5%) (SAUNDERS e BECKERS, 1984; RUALES e NAIR, 1993a; WIHELM et al., 1998).

Avaliando a Tabela 2.5, em relação às diferenças de conteúdo de PB apresentado por Chauhan et al. (1992), estes pesquisadores mostraram que o tratamento do grão exerce uma forte influência sobre a composição centesimal das farinhas obtidas. Assim sendo, a faixa de variabilidade apresentada pelo teor de PB oscila entre 2 e 13,7 %, e o teor de extrato etéreo (EE) apresenta seu menor valor em farinhas obtidas a partir das sementes lavadas ou descascadas manualmente. Já com relação ao conteúdo de cinzas esta apresentou seu menor valor em F obtidas de grão lavado da variedade D407. No entanto, no estudo de Ruales e Nair (1992), as farinhas obtidas da variedade 40057 Latinreco (Equador), seja de grão cru, ou seja, de grão lavado, apresentaram valores similares de composição centesimal.

Em relação a composição da farinha extraída por via úmida, Caperutto (1999) relatou um conteúdo de proteínas de 3,55%, lipídeos 0,84%, carboidratos 78,73%, teor de cinzas de 0,62% e conteúdo de umidade de 16,26%. Esta farinha caracterizou-se por ser elaborada exclusivamente do endosperma amiláceo e mostra baixa porcentagem de proteína quando comparada com o milho e com a quinoa integral. Isto mostra que a riqueza protéica da quinoa encontra-se basicamente na casca e no gérmen (ASCHERI et al., 1998; MATUZ et al., 2000). Os farináceos derivados do grão de quinoa apresentam potencial de aplicação tecnológica na área de biomateriais (AHAMED et al., 1996b), devido a seu elevado conteúdo amiláceo e protéico, as duas macromoléculas mais utilizadas na elaboração de biomateriais como filmes, coberturas e embalagens de diversas aplicações.

Tabela 2.4. Análises aproximadas de *Chenopodium. quinoa* - cultivares de diferentes partes do mundo.

AUTOR	Variedade	Procedência	MP - Farinha	U (%)	PB (%)	EE (%)	C (%)	FB (%)	FDN (%)	FDA (%)	CT (%)
Ogungbenle (2003)	Comercial	Canadá	Grão	11,2	13,5 (Nx6,25)	6,3	1,2	9,5	n.d.	n.d.	58,3
Gross et al. (1989)	Comercial	Cuzco-Peru	Grão	9,5	15,5 (Nx6,25)	8,2	3,5	6,5	n.d.	n.d.	66,3
Ruales e Nair (1992)	40057 Latinreco	Equador	Grão Cru		14,1	9,7	3,4		n.d.	n.d.	72,5
Ruales e Nair (1992)	40057 Latinreco	Equador	Grão Lavado		14,2	9,7	2,8		n.d.	n.d.	72,6
Ranhotra et al (1993)	Cultivar D407			7,8	15,6 (Nx6,25)	4,6	2,3	8,9	n.d.	n.d.	nd
Gonzáles et al. (1989)	Sajama			14,5	11,2	4,04	3	nd	n.d.	n.d.	
Dini et al. (1992)	Perlada			14,7	11,7	12,4	3	2,2	n.d.	n.d.	55,3
Ascheri et al. (1998)	Comercial			10,8	10,8	5,5	2,3	3,6	n.d.	n.d.	70,4
Ascheri et al (1998)	Comercial			13,1	3,9	1,1	0,8	0,7	n.d.	n.d.	80,8
Mundingler (1998)	Comercial	Potosí-Bolívia	Grão	10,11	13,32 (Nx6,25)	7,3	2,21		Fibra solúvel 6,1	Fibra insolúvel 6,8	69,2
Chauhan et al. (1992)	Cultivar D407	Colorado-USA	Grão completo	12	13,7 (Nx5,7)	6,8	2,82	2,16	n.d.	n.d.	61,2
Chauhan et al. (1992)	Cultivar D407	Colorado-USA	Grão descascado	12,2	13,7	6,8	2,7	1,8	n.d.	n.d.	62,8
Chauhan et al. (1992)	Cultivar D407	Colorado-USA	Grão descascado manual	15,6	6,5	2,8	1	0,35	n.d.	n.d.	73,8
Chauhan et al. (1992)	Cultivar D407	Colorado-USA	Grão descascado	7,5	14,2	7,2	2,31	nd	n.d.	n.d.	nd
Chauhan et al. (1992)	Cultivar D407	Colorado-USA	Grão lavado	15,5	5,6	2	0,77	nd	n.d.	n.d.	nd
Mahoney et al. (1975)	Sajama	La Paz - Bolívia	Grão		14,4 (Nx6,25)	4,7	2,4	parede celular = 3,1/hemicelulose =0,7	celulose= 1,7	lignina=0,1	
Jacobsen et al. (1997)	Olav or KVL 8401	Dinamarca	Grão	14,1	12	5,9	2,5	2,1	n.d.	n.d.	58,6 (carboidratos digestivos)
Jacobsen et al. (1997)	Olav or KVL 8401	Dinamarca	Grão descascado	14,1	11,2	4,5	1,8	1,7	n.d.	n.d.	62,6

U (umidade), FB (fibra bruta), PB (proteína bruta), EE (extrato etéreo), C (cinzas), FDN (Fibra em detergente neutro), FDA (fibra em detergente ácido), CT (%) carboidratos totais.

2.4. PRODUÇÃO DE FILMES COMESTÍVEIS E/OU BIODEGRADÁVEIS

O desenvolvimento de tecnologia de biomateriais, aplicáveis aos vários setores industriais, na área de embalagens, vem ganhando atenção especial em relação à questão da preservação do ambiente. Sabe-se que as embalagens plásticas garantem proteção aos diferentes produtos alimentícios; mas também são as maiores responsáveis pela contaminação por acúmulo no meio ambiente, uma vez que seu processo de degradação é difícil ou demorado (GONTARD et al. 1992). No Brasil, o uso de embalagens flexíveis e plásticos termoformados, no setor alimentício e bebidas atingiu em 2006 o valor de 1 463, 000 toneladas e no setor não alimentício 577,000 toneladas (www.datamark.com.br). As alternativas encontradas para minimizar o efeito negativo dos resíduos gerados pelas embalagens deste tipo vão desde a reciclagem, até a substituição parcial ou total dos materiais sintéticos por biomateriais (GARCÍA et al., 2000). O desenvolvimento e aplicações de biomateriais como embalagens biodegradáveis estão direcionadas às formulações de baixo custo, em especial, aqueles que utilizam matérias-primas disponíveis de origem agropecuária como: os amidos, proteínas (gelatina, proteína de soja, proteínas miofibrilares, colágeno etc.), também tem se sugerido o uso de materiais compostos ou blendas destes materiais (GONTARD et al, 1992; MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 2000; DE SOUZA, 2001; SAKANAKA, 2007; ARVANITOYANNIS et al., 1996; ARAVNITOYANNIS et al., 1997) e derivados farináceos de pseudocereais como quinoa (AHAMED et al.,1996).

As técnicas de elaboração de filmes a partir destas matérias-primas são também diversas, sendo as mais utilizadas, “casting”, extrusão e por compactação térmica (MONTERREY-QUINTERO, 1998; SAKANAKA, 2007; OGALE et al., 2000).

2.4.1 Agropolímeros na elaboração de filmes biodegradáveis

Existe uma variedade de biopolímeros derivados de recursos naturais diversos, p.ex. polissacarídeos, dentre os quais, os mais utilizados são os amidos e farinhas de diversas fontes como grãos, tuberosas, raízes, etc. Sabe-se que as farinhas reúnem naturalmente, as principais macromoléculas formadoras de filmes como: amido e proteínas, plastificantes naturais como lipídios, e reforçadores de matriz da SF como fibras em diferentes porcentagens, constituindo uma matéria-prima interessante para a elaboração de biofilmes (MARQUIE, 1996; VAN SOEST, 1996). Muitos trabalhos sobre desenvolvimento de filmes utilizaram matérias-primas derivadas de recursos naturais, macromoléculas como amido e proteínas em conjunto com plastificantes, misturas em diferentes proporções destas macromoléculas como: blendas entre amidos de diferentes fontes botânicas; ou de amido e proteína em diferentes proporções testadas com a finalidade de melhorar as propriedades

funcionais dos filmes, relacionadas principalmente às propriedades mecânicas (KESTER e FENNEMA, 1986). Por outro lado, a adição de lipídios nestas misturas teve como objetivo incrementar as propriedades de barreira ao vapor de água e gases destes filmes. Assim sendo, uma opção interessante é utilizar uma matéria-prima que possa reunir os diferentes componentes mais utilizados no desenvolvimento de biomateriais (KESTER e FENNEMA, 1986; MARQUIE, 1996). Dentro desta opção são apresentadas as farinhas de diversas fontes naturais nativas ou regionais. O grão de quinoa apresenta-se como uma fonte nativa não convencional regional, de alto potencial de amido e de farinhas de distinta composição centesimal para a obtenção de materiais biodegradáveis.

2.4.2. Obtenção de filmes biodegradáveis pelo método de “casting”

A técnica de “casting” para a obtenção de biofilmes, amplamente difundida, consiste na desidratação de uma solução filmogênica (SF), aplicada de maneira conveniente sobre um suporte. No que diz respeito à palavra “conveniente” refere-se ao volume/massa aplicado da solução filmogênica, com a finalidade de se obter uma espessura determinada e ao tipo de material de suporte, de área conhecida, utilizado para facilitar a retirada do filme após a sua secagem (MONTERREY-QUINTERO, 1998; SAKANAKA, 2002; VICENTINI, 2003).

2.4.2.1. Plastificantes

Os plastificantes são substâncias com alto ponto de fusão e baixa volatilidade. Quando adicionados a outro material provocam mudanças nas propriedades físicas, químicas e mecânicas dos mesmos. Os plastificantes mais utilizados na elaboração de biofilmes a partir de proteínas ou polissacarídeos são os polióis como glicerol, sorbitol ou uma mistura destes nas blendas das soluções filmogênicas. Estes plastificantes por serem moléculas pequenas são facilmente acoplados entre as cadeias poliméricas devido à sua habilidade em reduzir a formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias, causando um aumento de volume livre ou da mobilidade molecular do polímero (GENNADIOS et al., 1994b). Outras moléculas hidrofílicas utilizadas também como plastificantes: o polietilenoglicol (PEG), etileno glicol etc, polipropileno-glicol, glicose, sacarose (CHERIAN et al., 1995; CUQ et al., 1996; KROTCHA, 2002). Outros componentes utilizados, também considerados por apresentar efeito plastificante são os lipídios. Estes materiais quando adicionados nas SF de filmes e coberturas atuam como estabilizantes de emulsões, modificadores de processo de cristalização, veículo de aromas, lubrificantes entre as cadeias poliméricas, agentes de relaxação e como reforçador de brilho.

A escolha do plastificante a ser adicionado no processamento de biofilmes deve ser realizada de acordo com a compatibilidade deste com o polímero e o solvente utilizados, isto

é, deve ser miscível ao polímero e solvente, de forma a evitar a separação prematura destes componentes. Os principais efeitos dos plastificantes sobre o processamento de obtenção de biofilmes são: (1) Reduzir as forças intermoleculares entre as cadeias, aumentando a mobilidade e facilitando o deslizamento entre as cadeias dos polímeros, (2) Reduzir as descontinuidades e zonas quebradiças, (3) Reduzir as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m), (4) Modificar as propriedades de barreira e mecânicas dos biofilmes (BANKER, 1966; GONTARD et al., 1992; MAHMOUD e SAVELLO, 1992). No entanto, os plastificantes geralmente diminuem as propriedades de barreira, relacionados à permeabilidade ao vapor de água, gases e componentes aromáticos (KROTCHA, 2002).

2.4.2.2. Filmes de Amido

Inúmeros estudos têm sido publicados sobre caracterização das propriedades funcionais de filmes à base de amido (FA), principalmente porque o amido apresenta muitas possibilidades de modificação química, física ou genética; apresentando-se como a matéria-prima mais promissora para elaboração de filmes biodegradáveis (TOMKA, 1991; BADER e GORITZ, 1994; LÖRCKS, 1998; LOURDIN e DELLA VALLE 1995; GARCIA e ZARITZKY, 2000). Variações nas proporções da amilose e amilopectina no amido nativo podem resultar em filmes com propriedades físico-químicas e funcionais muito diferentes, afetando as suas aplicações industriais. Os FA com alto conteúdo de amilose apresentam alta instabilidade à umidade, limitando seu uso (KROTCHA e MULDER-JOHNSTON, 1996). Outros autores estudaram a relação existente entre a cristalinidade dos filmes de alto conteúdo de amilose com suas propriedades mecânicas (HEALY et al., 1974; OLLET et al., 1991). Lourdin et al. (1995) estudaram a influência do conteúdo de amilose nas propriedades dos filmes, encontrando que a resistência à tração aumenta com o aumento do teor de amilose. Apesar de o amido apresentar comportamento termoplástico não pode ser utilizado puro, principalmente porque filmes compostos exclusivamente por amido são quebradiços, ou seja, não apresentam boas propriedades mecânicas (AHAMED et al., 1996). Garcia et al. (2000) relataram que os filmes com plastificantes mostram menor cristalinidade que os filmes sem plastificante. Neste estudo, os pesquisadores demonstraram que os FA com alto conteúdo de amilose apresentam menor permeabilidade ao vapor de água e aos gases e que a permeabilidade dos FA elaborados com sorbitol foram menores do que a dos filmes com glicerol.

Os efeitos do glicerol, e do sorbitol, nas isotermas de sorção de água, e na permeabilidade ao vapor de água (K_w) de filmes a base de amido de mandioca, foram analisadas para três diferentes faixas de umidade relativa (UR) (2-33%, 33-64% e 64-90%)

por Muller, Yamashita e Laurindo (2008). Os valores experimentais das isotermas foram ajustados ao modelo de GAB de modo que puderam determinar a influência relativa do coeficiente de difusão de água (D_w) e do coeficiente de solubilidade média (β) sobre os valores de permeabilidade dos filmes (K_w). De acordo com esses autores, os valores de D_w , β e K_w foram maiores para os filmes plastificados com glicerol, comparados com os filmes contendo sorbitol. Em ambientes com alta UR, enquanto se observou um aumento nos valores de β , os valores de D_w não apresentaram mudanças consideráveis. Esses resultados, segundo os autores, indicam que os valores de K_w são dependentes do β dos filmes, diferentemente do presuposto de que a abertura das cadeias poliméricas pelos plastificantes levam a um aumento no D_w e na K_w .

Rindlav et al. (1997) estudaram o efeito da umidade relativa do ar (% UR) de secagem na cristalinidade dos filmes de amilose e amilopectina, concluindo que, em filmes de amilopectina e glicerol, a cristalinidade relativa aumenta à medida que aumenta a umidade do ar (% UR) durante a formação do filme. Entretanto, os filmes sem glicerol permanecem amorfos, independentemente da % UR. Por outro lado, filmes recém elaborados (FRE), depois do processo de secagem em estufa mostraram-se basicamente amorfos (GARCIA et al., 2000; MYLLARINEN et al., 2002a). No entanto, os FRE obtidos de amilose podem apresentar uma leve cristalinidade (<10%) (MYLLARINEN et al., 2002b). Esta diferença deve-se possivelmente ao alto peso molecular apresentado pela amilopectina que retrograda ou recristaliza lentamente quando comparado com os filmes de amilose, sendo que o incremento no conteúdo da amilopectina pode interferir na recristalização da amilose. Entretanto, filmes apresentam-se como semicristalinos, ou seja, com uma estrutura amorfa (>70%) e outra cristalina. Filmes de amido apresentam padrão de fração cristalina do tipo B, independente do padrão cristalográfico da matéria-prima de partida (RINDLAV et al., 1997; RINDLAV-WESTLING et al., 1998; MALI et al., 2002; MYLLARINEN et al., 2002a; SAKANAKA 2007). Por outro lado, padrões cristalográficos do tipo A podem ser obtidos dependendo do aquecimento excessivo ou conteúdo de umidade que promove a mobilidade das cadeias macromoleculares permitindo a formação de rearranjos cristalinos do tipo A. Assim sendo, por exemplo, filmes de milho com alto conteúdo de amilose (55%) mostram estrutura polimorfa do tipo B, quando a temperatura de secagem não for maior do que 60°C e 60% UR, porém apresenta estrutura polimorfa A quando a temperatura de secagem aumenta para em torno de 80°C a 100°C, e padrão tipo C quando estes são secos em temperaturas em torno de 60-80°C (BADER e GORITZ, 1994). Por outro lado, processos térmicos de aquecimento sofridos pelo grânulo de amido na faixa de 90-130°C e apropriados conteúdos de água, podem induzir

estado polimorfo de B para o tipo A, ou de C para o tipo A (COLONNA et al., 1987; STUTE, 1992). Embora FRE sejam inicialmente amorfos, estes desenvolvem cristalinidade com o tempo de armazenagem (GARCIA et al., 2000) e os níveis de cristalinidade atingidos dependem das condições de armazenagem como temperatura e UR e do tipo de plastificante utilizado na elaboração dos filmes (MYLLANIREM et al., 2002a). Para incrementar os níveis de cristalinidade é necessário diminuir a mobilidade das cadeias moleculares, facilitando a estruturação de cadeias amorfas em cadeias cristalinas. Os métodos utilizados são tratamentos hidrotérmicos e “annealing”, nos quais FA são acondicionados acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g) e abaixo da sua temperatura de fusão (T_m). Em geral, a adição de plastificantes decresce a T_g de filmes de amido. Se a temperatura de armazenagem é maior do que a T_g o amido apresenta tendência a recristalizar. Devido a isto, filmes de amilose com plastificantes na sua formulação, como o glicerol, apresentam alta cristalinidade (MYLLANIREM et al, 2002a). Ainda que filmes caracterizados como amorfos compostos por amilopectina e glicerol (19%) desenvolvam 19% de cristalinidade depois de um mês de armazenagem em UR = 91% (MYLLANIREM et al, 2002b).

A transição vítrea é de longe a transição mais importante entre todas aquelas observadas em polímeros amorfos e semicristalinos, exercendo um efeito drástico sobre as propriedades destes materiais (BICERANO, 2003). A T_g de FA é comumente medida em calorimetria diferencial de varredura (CDV) e em análises térmico dinâmico mecânico (DMTA) (GAUDIN et al., 1999, 2000; MOATES et al., 2001).

Internamente as propriedades mecânicas dos FA dependem da mobilidade das cadeias macromoleculares na fase amorfa e do nível de cristalinidade. Abaixo da T_g filmes de amido comportam-se como materiais quebradiços ou vítreos devido ao pequeno espaço livre disponível para o movimento das cadeias de glicose como uma resposta perante uma força aplicada. Por outro lado, acima da T_g este comportamento muda, apresentando-se como materiais de grande extensão e flexibilidade. Já os cristalitos, ainda em menor quantidade com relação à fração amorfa, contribuem com resistência na tração e rigidez dos filmes. Externamente, a razão de amilose/amilopectina, plastificante e/ou conteúdo de água e armazenamento, podem afetar as propriedades mecânicas de FA através do efeito exercido sobre a T_g e o nível de cristalinidade (MYLLANIREM et al., 2002a; MYLLANIREM et al., 2002b). Filmes de amilose apresentam melhores propriedades mecânicas que os filmes de amilopectina. Palviainen et al. (2001) mostraram que aumentando o conteúdo de amilose foram melhoradas as propriedades mecânicas relacionadas à resistência a tração e alongação.

O efeito do plastificante nas propriedades mecânicas de FA é difícil de explicar devido ao

efeito conjunto do conteúdo de água e de plastificante, isto é, filmes com diferentes conteúdos de plastificantes interagem com diferentes conteúdos de água. Estas interações afetam também a T_g e o grau de cristalinidade. Dessa forma, observa-se que a resistência à tração ou módulo elástico não decresce linearmente e a elongação não aumenta da mesma forma (CHANG et al., 2000; MYLLANIREM et al., 2002b). De outro modo, um efeito de anti-plastificação pode ser gerado com baixos conteúdos de plastificantes (LOURDIN et al., 1997a; GAUDIN et al., 1999; CHANG et al., 2000; MYLLANIREM et al., 2002b). Dentre os plastificantes mais utilizados na elaboração de FA temos o glicerol e o sorbitol.

Gaudin et al. (1999) observaram a influência do conteúdo de plastificante utilizando glicerol. Este plastificante apresentou um efeito anti-plastificante com teores de até 15% nos filmes de amido. Já no caso do sorbitol esta quantidade atinge seu valor crítico em 27%. No entanto, estes casos de anti-plastificação, ainda que reportados na literatura, não apresentam uma clara elucidação, os quais poderiam estar relacionados com o desaparecimento da movimentação molecular na fase amorfa (GAUDIN et al., 2000), devido a fortes ligações de hidrogênio entre cadeias de glicose e plastificante.

Em geral, filmes de amido, adicionados de plastificantes ou não, com o tempo, tornam-se mais resistentes e menos flexíveis (VAN SOEST, 1996; FORSELL et al., 1997), devido principalmente ao aumento de cristalinidade. Porém, a propriedade de resistência à tração, apresentada pelo filme, depende da umidade relativa (%) e temperatura de armazenagem. Entretanto, a elongação e o módulo elástico conservam-se inalteráveis depois de duas semanas de armazenagem (VAN SOEST e KNOOREN, 1984; FORSELL et al., 1997). Contudo, os filmes de amido adicionados de plastificantes, como glicerol, não conseguem manter a flexibilidade com o tempo de armazenamento, devido ao fato de que o efeito de plastificação varia com a UR, ou seja, com as condições climáticas. Filmes velhos, elaborados com amilose e plastificados com glicerol exibem relativamente as mesmas características, de reduzida elongação e altamente quebradiços, dos filmes de amilose plastificados com água.

Como discutido nos parágrafos anteriores, as propriedades de cristalinidade e T_g , são afetadas pelo conteúdo de água do meio ambiente onde os filmes são armazenados. A determinação das isotermas de sorção é uma técnica comumente utilizada para estudar o efeito da temperatura e umidade relativa sobre a sorção de água dos FA. Segundo Mali et al. (2002), filmes de amido possuem maior absorção de água do que os grânulos de amido, possivelmente devido à estrutura compacta e altamente cristalina dos grânulos, quando comparados com a estrutura semi-cristalina dos FA. Os cristais do tipo B podem manter na estrutura cristalina ao redor de 25% de água. Já os cristais do tipo A apresentam um conteúdo

de 12,5% de água. Dessa forma, existe uma forte correlação entre o conteúdo de água e o nível de cristalinidade desenvolvido pelo FA (WU e SARKO, 1978; BULEON et al., 1982; RINDLAV et al., 1997). Cheetham e Thao (1998) estabeleceram que a força motriz que incrementa a sorção de água é a formação de cristalitos.

O grau de cristalinidade desenvolvido pelos FA também está relacionado com as propriedades de barreira aos gases como oxigênio (PO_2) ou dióxido de carbono (PCO_2). De acordo com a teoria de volume livre, as moléculas dos gases se difundem através das fases amorfas onde o volume livre é maior (BENCZÉDI, 1999). A taxa de transporte através de uma barreira é determinada pelo tamanho da molécula de gás e pela quantidade de volume livre apresentada pela barreira. Desde que o volume livre é inversamente proporcional ao grau de cristalinidade, a adição de qualquer material, ou processos que aumentam a cristalinidade nos FA permitirá melhorar as propriedades de barreira aos gases (ARVANITOYANNIS et al., 1994; ARVANITOYANNIS 1996). A permeabilidade aos gases está também correlacionada com a sorção e solubilidade dos gases pelo filme. Deste ponto de vista, as moléculas com estrutura similar às moléculas que compõem os FA (p.ex. grupos de -OH) são facilmente absorvidas ou dissolvidas pelo amido. Normalmente, os filmes de amido apresentam boas barreiras ao oxigênio, uma vez que o oxigênio é um gás não polar e não é possível sua dissolução nos FA. Em condições ambientais (p.ex. 20°C, 50-60 %UR), filmes de amilose e amilopectina apresentam permeabilidade baixa ao oxigênio quando comparado ao copolímero de etileno de vinil álcool (EVOH), o que é um filme comercial com boa barreira ao oxigênio (FORSELL et al., 2002). Filmes de amilose são melhores barreiras ao oxigênio do que os filmes de amilopectina, independente da UR utilizada na formação do filme (RINDLAV-WESTLING et al., 1998). No entanto, a PO_2 dos FA é fortemente afetada pelo conteúdo de água na matriz dos filmes. Dessa forma, filmes com menos de 15% de conteúdo de água se apresentam como boas barreiras ao O_2 ; em contrapartida, aqueles que contêm mais de 20% perdem a propriedade de barreira ao O_2 (GAUDIN et al., 2000; FORSELL et al., 2002).

2.4.2.3. Filmes de misturas

Existem muitas pesquisas realizadas sobre amidos nativos para produção de filmes utilizando diversas técnicas de elaboração (MALI, 2002; SAKANAKA, 2007; VICENTINI, 2003). No entanto, as limitações dos filmes de amido em relação a sua sensibilidade à umidade e suas propriedades mecânicas que se alteram com o tempo e baixa força de resistência ao impacto, limitam o seu uso para muitos tipos de aplicações (AVEROUS 2002; AVEROUS et al., 2001a, AVEROUS et al., 2002b). Para contornar essas dificuldades, o amido

é usado em misturas ou blendas ou compósitos com outros polímeros biodegradáveis renováveis e plastificantes (AVEROUS, 2002a), na elaboração de filmes e coberturas. Estas blendas são constituídas de material de origem biológica como: proteínas animais ou vegetais, polissacarídeos e lipídios, adicionados de plastificantes. Dependendo da composição, a funcionalidade destes materiais pode variar, já que os componentes oferecem diferentes propriedades na matriz obtida. Em geral, misturas destes polímeros naturais foram utilizadas para melhorar as propriedades mecânicas e propriedades de barreira destes filmes.

Por exemplo, filmes feitos de polissacarídeos ou proteínas usualmente apresentam adequadas propriedades mecânicas e de barreira aos gases, mas podem ser altamente sensíveis à umidade e apresentar pobres propriedades de barreira ao vapor de água. Parris et al. (1997) analisaram o efeito da incorporação de amido nas propriedades de resistência e solubilidade em filmes elaborados a partir de zeína de milho. Os autores concluíram que os filmes de zeína com 1% de amido apresentam menor permeabilidade ao vapor de água que os filmes sem amido. Entretanto, a presença de 8% de amido na zeína extraída do milho não afetou a permeabilidade do vapor de água, sendo semelhante à obtida com zeína comercial. Arvanitoyannis (1997) elaborou filmes a partir de uma mistura de gelatina e amido solúvel de batata e observou que um elevado conteúdo de gelatina (20% p/p) originou um aumento na resistência à tração e porcentagem de alongação. Um comportamento diferente foi observado em filmes elaborados a partir de uma mistura de caseinato de sódio e amido (milho e trigo). Um aumento no conteúdo de caseinato de sódio (10% p/p) originou uma diminuição na resistência à tração e permeabilidade ao vapor de água (ARVANITOYANNIS, 1996).

Já os lipídeos foram empregados de duas maneiras na formulação de filmes e revestimentos, como componente majoritário da matriz polimérica ou como aditivo incorporado em menores quantidades em filmes hidrofílicos, com objetivo de aumentar a sua hidrofobicidade. Em função da baixa polaridade de suas moléculas, biofilmes lipídicos apresentam baixa permeabilidade ao vapor de água e sua principal atuação é bloquear o ganho de umidade nos alimentos (GARCIA et al., 2000). Por outro lado, estes filmes exibem pouca flexibilidade, muito baixa resistência aos esforços mecânicos e pobre estabilidade à oxidação (DIAB et al., 2001).

Perez-Gago e Krotcha (2000) no estudo dos efeitos de condições de secagem em filmes de soro adicionados de lipídeos tais como: gordura anidra de leite bovino (FGL), cera de abelha (FCA), e cera de carnaúba (FCC), observaram uma significativa diminuição da permeabilidade ao vapor de água (PVA) quando comparados com filmes elaborados de soro. Os FGL apresentaram valores de PVA ($\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) de 1,5; 1,10; 0,75 em condições

de 25°C/40%UR; 40°C/40%UR; 80°C/40%UR, respectivamente. Os FCA apresentaram valores de PVA ($\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) de aproximadamente 2,25; 2,20; 1,6 em condições de 25°C/40%UR; 40°C/40%UR; 80°C/40%UR, respectivamente. Finalmente os filmes de FCC não apresentaram diferenças significativas entre as duas primeiras condições de secagem com valores de PVA de 3,4 $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (25°C/40%UR), 3,25 $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (40°C/40%UR). Com relação às condições de 80°C/40%UR, este valor caiu para 2,4 $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Este estudo mostrou que os FGL e FCA mostraram propriedades PVA em 80°C/40%UR quando comparados com aqueles filmes secos a 25°C e 40%UR. Verificando-se com estes resultados que lipídeos de diferentes fontes fornecem diferentes mudanças na matriz polimérica em relação à melhora no desempenho das propriedades de barreira.

Por outro lado, foram utilizados misturas de uma variedade de polissacarídeos para o uso potencial em filmes comestíveis e/ou biodegradáveis. Estes incluem alginatos, pectinas, gomas, celulose e derivados, amidos e amidos modificados. Liu et al. (2006), em filmes elaborados pelo método de “casting”, utilizando blendas de gelatina/caseinato de sódio (GSAB) e pectina (PN) adicionados de 2,5% de óleo de milho (CO) ou azeite de oliva (OO), mostraram diferenças significativas nas propriedades mecânicas (resistência a tração, alongação no ponto de ruptura). Filmes compostos por PN e CO (2,5%) apresentaram o valor mais alto de resistência na tração (7,26 MPa), e o mais baixo de 1,03 MPa foi para os filmes de GASB e 2,5% de OO. Estes últimos filmes também apresentaram o mais alto valor de alongação (50,66%). Com relação aos valores de taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) ($\text{g H}_2\text{O}/\text{dia}/100 \text{ polegadas}^2$), estes foram maiores para os filmes de PN e GASB adicionados de 2,5% de CO, apresentando valores de 40,56 e 42,37 $\text{g H}_2\text{O}/\text{dia}/100 \text{ pol}^2$, respectivamente.

Chambi e Grosso (2006) utilizaram diferentes blendas de caseína-gelatina em diferentes proporções (100:0, 75:25, 50:50, 25:75 e 0:100) reticuladas com a enzima transglutaminase para a elaboração de filmes. As blendas apresentaram um efeito sinérgico observado na alongação, nos testes de tração, com ou sem a ação da transglutaminase. Por outro lado não foram observadas nenhuma mudança em relação às propriedades de tensão na tração e de barreira ao vapor de água, com a exceção da formulação (75:25) com transglutaminase, que mostrou valores baixos de permeabilidade ao vapor de água ($5,06\pm 0,31 \text{ g mm} / \text{m}^2\text{dia kPa}$).

Recentemente, o emprego de outro grupo de misturas naturais multicomponentes (carboidratos, proteínas, lipídeos, fibras) constituídas pelas farinhas de diversas fontes como frutas: banana, manga, grãos de cereais e pseudocereais têm sido utilizados na elaboração de filmes biodegradáveis. Marquie (1996) elaborou filmes a partir de três tipos de farinhas

derivadas de sementes de algodão: farinha integral (FFAI), farinha sem fibras (FFASF) e farinha desengordurada (FFAD). As propriedades mecânicas dos FFAI foram afetadas pela presença de fibras não solúveis na matriz polimérica, pelo tipo de solução básica (TEA= trietilamina, TMA=trimetilamina, NH_4^+OH^-) utilizada para solubilizar as proteínas na solução filmogênicas (SF) e pelo conteúdo de plastificante. Os FFAI (espessura 100 μm) apresentaram maior resistência à ruptura quando as proteínas foram solubilizadas na SF com TEA (0,77N). Estes mesmos filmes não apresentaram diferença significativa quando foram utilizadas TMA (0,58N) e NH_4^+OH^- (0,57N). O conteúdo de glicerol também afetou as propriedades mecânicas, onde os valores mínimos foram obtidos para todos os filmes na concentração de 30%. Os FFAD apresentaram a maior resistência na ruptura (1,9 N) para concentrações de 15% de glicerol e um mínimo aproximado de 1,3N constante na faixa de 25 a 30% de glicerol. Já os FFAI apresentaram valores médios de resistência na ruptura entre ~0,35 e 1N, para as concentrações de 30 e 15% de glicerol, respectivamente. Por outro lado, os FFAD apresentaram os menores valores das três amostras testadas : ~0,1 e 0,5N, para as concentrações de 30 e 15% de glicerol, respectivamente. A diferença observada entre os valores dos FFAI e FFAD se deve à contribuição das fibras insolúveis na farinha do grão de algodão.

Filmes de farinha de banana (FFB) com conteúdo de 30, e 50% de glicerol, foram obtidos por Sothorniv e Pitak (2007) e apresentaram boas propriedades de selagem. No entanto, a propriedade de barreira ao oxigênio (PO_2) foi visivelmente afetada, apresentando valores crescentes de 23, 30 e 40 ($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$) para 30% de glicerol e concentrações de FB de 4, 6 e 8%, respectivamente. Entretanto, no teor de glicerol de 50%, estes valores apresentaram diferenças em função da concentração da FB na SF. Assim sendo, o valor de PO_2 mostrado foram de 27, 25, 30 ($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$) para 4, 6 e 8% de FB, respectivamente. O aumento do conteúdo da FB na composição da SF melhorou os valores dos módulo de Young e da resistência à tração. Em contrapartida, a elongação no ponto de ruptura diminuiu. O incremento de conteúdo de glicerol reduziu a resistência à tração (TS). Os valores de TS para 30% de glicerol foram de 6, 10 e 12 MPa, correspondentes a concentrações de 4, 6 e 8% de FB, respectivamente. Para o filme com 50% de glicerol, este apresentou um TS mais baixo (2,5 MPa) para a concentração de 4% de FB e sem diferenças significativas para 6 e 8% de FB, com valor aproximado de TS de 4,9 e 4,7 MPa, respectivamente. Em contrapartida, melhorou a flexibilidade do filme incrementando sua porcentagem de elongação no ponto de ruptura.

Colla et al. (2006) estudaram filmes a partir de farinha de amaranto adicionados de ácido

esteárico (AE) em condições ótimas para essa matéria-prima de 10g AE/ 100 g de farinha; 26 g de glicerol/ 100g de farinha. Estes filmes apresentaram propriedades mecânicas com valores médios de 2,6MPa de resistência na ruptura; 2,5N de força na ruptura e 148% de alongação no ponto da ruptura. Em comparação com outras misturas, a solubilidade apresentada por estes filmes foi baixa, em torno de 15,2%, mostrando também ótimas propriedades de barreira ao vapor de água, com valor de $8,9 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ e ao oxigênio, de $2,36 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$.

Tanada-Palmu e Grosso (2005), no trabalho de desenvolvimento de coberturas a base de misturas de amido de trigo e de glúten aplicadas diretamente sobre morangos, obtiveram resultados satisfatórios relacionados à manutenção de qualidade da fruta durante o período de armazenagem (16 dias). As frutas mantiveram sua firmeza e peso, bem como as propriedades físico-químicas mantiveram-se estáveis quando comparadas com a fruta controle sem recobrimento.

Existe considerável volume de pesquisas a respeito de filmes e coberturas com melhores propriedades de barreira ou mecânicas, como resultado das combinações entre biopolímeros e plastificantes, seja na forma de misturas naturais ou constitutivas. No entanto, sabe-se pouco sobre a influência individual de seus componentes nas interações moleculares provocadas por reações físicas e/ou químicas, as quais geram diferentes níveis de compatibilidade entre os constituintes da matriz polimérica. A determinação dos níveis e mecanismos de compatibilidade é de grande importância quando biopolímeros são misturados, uma vez que é possível elucidar as mudanças das propriedades funcionais dos filmes obtidos. A situação torna-se mais complexa com formulações de filmes baseadas em emulsões de biopolímeros, onde as propriedades físicas das blendas são governadas principalmente pela fase contínua e os componentes que os contêm (DIAB et al., 2001).

CAPÍTULO 3

***PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS
MATÉRIAS-PRIMAS OBTIDAS
DO GRÃO DE QUINOA
(Chenopodium quinoa Willdenow)
VARIEDADE “REAL”.***

3.1. INTRODUÇÃO

Matérias-primas (MP) utilizadas para aplicações industriais diversas são selecionadas em função das características requeridas pelo produto final. Dentre as recentes aplicações industriais dos biomateriais, está a área de embalagens, na obtenção de biofilmes, coberturas, extrusados, etc. A escolha da MP está relacionada a dois tipos de fatores: (1) fatores ecológicos como biodegradabilidade e disponibilidade do biopolímero procedentes de fontes naturais renováveis e (2) fatores de preservação das propriedades intrínsecas da MP como composição centesimal, morfologia e propriedades funcionais. Com relação ao primeiro fator, de acordo com a literatura, proteínas vegetais e amidos apresentam-se como MPs abundantes e de elevada biodegradabilidade. Fontes botânicas renováveis como cereais, legumes, tuberosas, e recentemente pseudocereais, têm sido utilizadas para estes fins. Entre os pseudocereais, o grão de Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) se apresenta como uma nova fonte de proteínas, amido ou de farinha. Os produtos extraídos deste pseudocereal, pelas características especiais que possuem, como balanço equilibrado de componentes nas farinhas e tamanho reduzido do grânulo de amido, têm despertado um interesse crescente na área industrial de cosméticos, biopolímeros e alimentícia (ATWELL et al., 1983; AHAMED et al., 1996; CAPERUTO et al., 2000; LINDEBOOM et al., 2004). Em relação ao segundo fator, a preservação das propriedades intrínsecas apresenta conexão com as metodologias extrativas utilizadas. Quanto menos agressivas, as metodologias permitem obter uma MP com melhores características físico-químicas e funcionais que contribuirão para melhorar as propriedades do produto final. No caso de biofilmes, este fato está vinculado às propriedades mecânicas, as quais dependem da formação da estrutura, resistência e força conferida pela matriz ou rede formada pelo biopolímeros utilizados. Quando estas MPs, como farinha integral (FI), farinha por extração úmida (FU) e amido (AQ), não estão disponíveis comercialmente, por serem derivadas de fontes naturais pouco exploradas, (como no caso do grão de quinoa), o desenvolvimento de metodologias de extração, purificação ou modificação física e/ou química devem ser analisadas, com o objetivo de minimizar a danificação das estruturas dos componentes (PAREDES-LOPEZ et al., 1989; PEREZ et al., 1993; MUNDIGLER, 1998; HAN e HAMAKER, 2002; HOOVER, 2001; MOORTHY, 2002; SINGH, 2003; LINDEBOOM et al.; 2004).

Este capítulo teve como objetivo, o desenvolvimento de uma metodologia de obtenção de farináceos e amido, a partir do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) da variedade Real, e a caracterização parcial dessas MPs que foram utilizadas na elaboração de biofilmes.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

Os procedimentos descritos neste trabalho relacionados à limpeza, seleção e classificação do grão de quinoa foram realizados no Laboratório de Tecnologia Pós-Colheita da Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI/UNICAMP). Posteriormente, foram realizadas análises morfológicas do grão de quinoa no Laboratório de Microestrutura de Alimentos (DEPAN/FEA-UNICAMP), Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Biologia (MEV/IB-UNICAMP) e Laboratório de Bioengenharia (DEA/FEA-UNICAMP). Os derivados do grão de quinoa (DGQ): farinha integral (FI), farinha de endosperma ou farinha por extração úmida (FU) e amido de quinoa (AQ), matérias-primas desta pesquisa, foram produzidas nos Laboratórios de Separações Físicas (LASEFI/ DEA/ FEA/UNICAMP) e no Laboratório de Tecnologia de Alimentos do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo - Campus Pirassununga (LTA/FZEA/USP-PIRASSUNUNGA). A composição centesimal dos DGQ foi determinada no Laboratório de Bromatologia (FZEA/USP-PIRASSUNUNGA) e de Cereais (DTA/FEA-UNICAMP). Já as análises relacionadas a padrão cristalográfico e estrutura molecular dos DGQ foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto da Física Gleb Wathagin da Universidade Estadual de Campinas (XRD-IFGW-UNICAMP) e no LTA/FZEA/USP/PIRASSUNUNGA, respectivamente.

3.2.1. O GRÃO DE QUINOA – Classificação e limpeza

Utilizaram-se 5 lotes contendo cerca de 1 kg de grãos de quinoa, da mesma safra, procedente da serra sul do Departamento de Ayacucho - Perú (altitude entre 3000-4800 m). Inicialmente, fez-se uma classificação dos grãos em peneiras de 8, 10, 14, 20 e 28 *Tyler/mesh*, correspondendo ao tamanho de abertura de 2,38 mm; 1,68mm; 1,19 mm; 0,84mm; 0,60 mm respectivamente. Em seguida, foi realizada uma limpeza pneumática, de modo a separar as partículas menos densas dos grãos, antes da limpeza manual final. Dessa forma, as sementes selecionadas quanto à ausência de injúrias mecânicas e presença de materiais indesejáveis foram armazenadas em câmara fria a 3°C para evitar degradação de seus principais componentes pelo período de um ano.

3.2.2 MATÉRIAS-PRIMAS – Derivados do Grão de Quinoa

As matérias-primas (MP) extraídas do grão de quinoa em escala laboratorial, utilizadas para a elaboração dos biofilmes, foram: amido de quinoa (AQ), farinha integral (FI) e farinha extraída por via úmida (FU).

3.2.2.1. FARINHA INTEGRAL DE QUINOA

A obtenção da FI foi feita segundo o procedimento detalhado no fluxograma da Figura 3.2.1. Aproximadamente 1.000g de grãos, previamente limpos e selecionados, apresentando teor de umidade entre 12-13%, foram triturados e pulverizados em duas etapas: na primeira etapa, os grãos foram moídos em um moinho de facas (Tecnal – TE 680) para a obtenção da farinha integral de 1^{ra} moagem ou grossa (FIG).

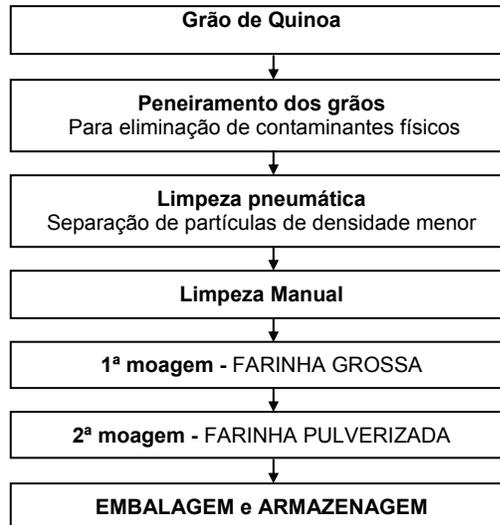


Figura 3.2.1 Fluxograma de processamento de grão de quinoa para extração de farinha integral de quinoa.

Na segunda etapa, a FIG foi pulverizada utilizando-se outro moinho de facas (Tecnal – TE-631/1). Esta moagem foi realizada de forma descontínua, em três períodos de 30s, utilizando-se aproximadamente 15 g de material por batelada, a uma velocidade de 22.500 rpm. Para evitar o aquecimento do material e danificação do grânulo de amido foi utilizado o sistema de resfriamento com água, com a finalidade de manter a farinha na temperatura de 25°C durante a moagem de pulverização. O resultado desta 2^{nda} etapa foi a obtenção de uma FI com granulometria fina (< 200 mesh) adequada (FIP), que permita uma melhor extração dos componentes necessários para a formação da solução filmogênica (SF) dos filmes de farinha integral. A FIP resultante deste processo foi empacotada em sacos plásticos de polietileno de baixa densidade (PEBD), identificadas e armazenadas em BOD (marca MARCONI, modelo 415/S) em temperatura de 1,5°C, até seu uso.

3.2.2.2. FARINHA POR EXTRAÇÃO ÚMIDA E AMIDO DE QUINOA

Na Figura 3.2.2, observa-se o fluxograma do processamento para a obtenção da FU e de AQ.

A farinha por extração de via úmida (FU) caracteriza-se por ser uma farinha parcialmente desengordurada e com baixo teor protéico. Neste trabalho, esta MP recebe também outras denominações em virtude de sua procedência como farinha de endosperma (FU) e/ou “amido cru”. Para a obtenção da FU em escala laboratorial, inicialmente, foi aplicado processo de pré-lavagem das sementes de quinoa (1000 g), com a finalidade de solubilizar e retirar as saponinas aderidas na parte externa do grão. Posteriormente, maceraram-se os grãos em 2L de água deionizada durante 12 horas em BOD com temperatura controlada de 3,0 °C. Em seguida, o líquido foi drenado e os grãos foram colocados num processador doméstico (Walita Firenze Br), com pequenas quantidades de água deionizada para facilitar a liquidificação, e triturados, em bateladas, por um período de 5 min. A solução obtida foi filtrada através da peneira de 80 e 100 mesh dando como produtos, os retidos (R1, R2), que foram reprocessados, e o filtrado (F1 e F2). O F1 foi passado sucessivamente através de peneiras de 100, 200 e 270 mesh, dando como produtos os retidos (R3, R4) e filtrado (F3 e F4). Em seguida, o filtrado F4 foi centrifugado a 600 g x 25 min (T= 4°C), sendo a fase aquosa descartada e a fase mais densa, ou decantado, congelada em nitrogênio líquido (N_{2(L)}), triturada e liofilizada. Todos os retidos (RT = R'1, R'2, R3 e R4) das malhas foram concentrados e homogeneizados na processadora doméstica (Walita Firenze Br), adicionado de pequenas quantidades de NaOH-0,25% (pH=10,5), e triturados mais duas vezes por períodos de 5 minutos. A solução foi centrifugada a 2500 g x 15 minutos a 4°C (marca TERMO IEC, modelo Centra 8R), e a fase aquosa congelada em N_{2(L)}, triturada e liofilizada, para assim, obter-se a proteína concentrada.

Já para a obtenção do AQ, o F4 foi centrifugado com a finalidade de separar a fase aquosa e retirar a camada de cor ocre ou creme depositado na parte superior do decantado. Esta camada está formada por residual protéico do endosperma. Assim, a pasta amilácea obtida é suspensa novamente em água deionizada e adicionada de uma solução de NaOH, 0,20%, com tempo de contato de 5 min, com agitação constante e temperatura mantida em 20°C. Logo depois, a solução é neutralizada com HCl (0,1N). Esta solução foi centrifugada, 600 g x 20 minutos a 4°C, descartando-se a fase aquosa e o decantado obtido novamente suspenso em água, repetindo-se este procedimento de lavagem por 5 vezes. Esta etapa tem por finalidade retirar os eletrólitos (Na⁺ e Cl⁻) do sal formado durante a reação de neutralização.

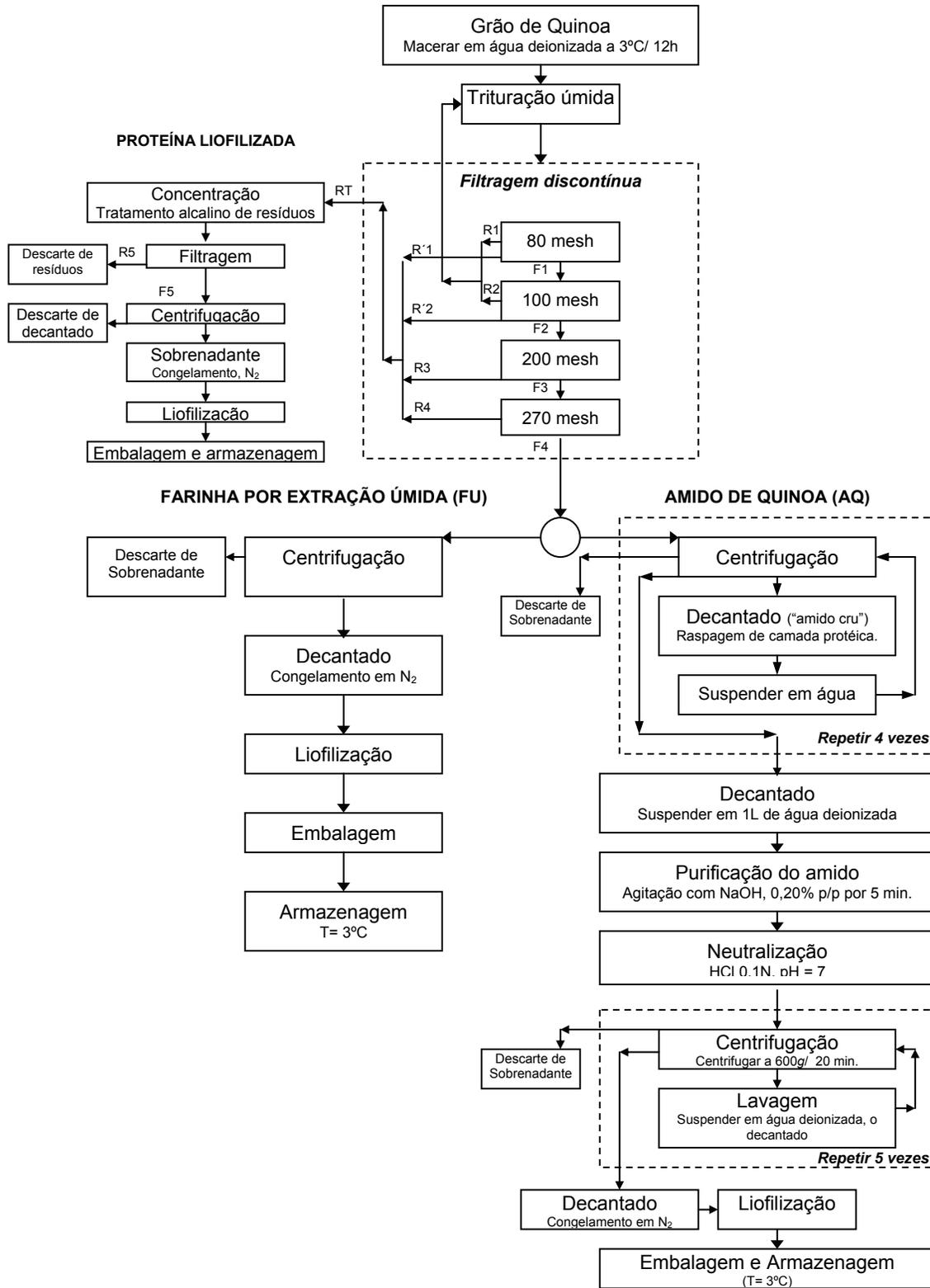


Figura 3.2.2 Fluxograma de obtenção de amido e de farinha por extração úmida a partir da semente de quinoa da variedade “Real”.

3.2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

3.2.3.1. Composição centesimal

Foram realizadas análises físico-químicas, em triplicata, das amostras dos derivados do grão de quinoa (FI, FU e AQ.), concentrado protéico e no resíduo da extração de FU e de AQ. Detalhes das metodologias empregadas são mostradas a seguir:

- **Matéria Seca:** Método 925.23 da AOAC (1995), utilizando estufa a 105°C;
- **Cinzas ou Material Mineral (MM):** Método 945.46 da AOAC (1995);
- **Proteína Bruta (PB):** pelo Método de Kjeldahl segundo a técnica 926.86 da AOAC multiplicando-se o resultado pelo fator 6,25 (AOAC, 1997);
- **Extrato Etéreo (EE):** Pelo método Ag 1-65 – AOCS (1998);
- **Fibra Bruta (FB):** Metodologia AOAC 962.09/978.10 (2002);
- **Fi.bra em detergente ácido (FDA):** Método AOAC 973.18 (2002);
- **Fibra em detergente neutro (FDN) :** Método AOAC 955.01 (2002);
- **Carboidratos totais:** Por diferença: [MS-(PB+EE+FB+MM)]; (GROSS et al. 1989; CHARLES et al. 2004);
- **pH:** Determinado por potenciometria (AOAC, 1995).
- **Análises de Minerais :** Método da AOAC 968.08 – 935.12–999.11 (2002).

3.2.3.2. Saponinas: Método semi-quantitativo da espuma (KOZIOL, 1990a; 1990b).

3.2.3.3. Determinação de Amilose: Método espectrofotométrico (MARTINEZ e CUEVAS, 1993).

3.2.3.4. Análises de Aminoácidos: Método HPLC (WHITE et al., 1986; HAGEN et al., 1989).

3.2.3.5. Perfil de Ácidos Graxos: Por cromatografia gasosa segundo a metodologia descrita por Ce 1-62 –AOCS (1998).

3.2.3.6. Diâmetro médio do grão: Foi determinado utilizando-se um micrômetro digital (resolução $\pm 0,001$ mm, *Mitutoyo-Japan*), com sensor de medida de 6,4 mm de diâmetro. O diâmetro final foi expresso como a média aritmética de 100 determinações.

3.2.3.7. Cor: A cor das matérias-primas foi medida através dos padrões CIE Lab ($L^* = 0$ PRETO, 100 BRANCO; a^* : - verde, + vermelho; e b^* : - azul, + amarelo) (GHORPADE et al., 1995; KUNTE et al., 1997; GENNADIOS et al., 1996), determinados com um colorímetro Miniscan XE (*Hunter Lab System*) trabalhando com D_{65} e luz do dia. A determinação dos padrões L^* , a^* e b^* foram obtidos da leitura sobre a superfície de uma placa branca. Estes valores foram medidos e transferidos em tempo real, para um microcomputador. A diferença de cor (ΔE^*) foi calculada com a Equação 3.2.1.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_s^*) + (a^* - a_s^*) + (b^* - b_s^a)} \quad [\text{Equação 3.2.1}]$$

Onde: L_s^* (valor de padrão), a_s^* (- valor negativo), b_s^a (valor positivo maior que 1) são os padrões CIELab de padrão branco.

3.2.3.8. Análise de Macroestrutura : Foi utilizado o microscópio estereoscópico CITOVAL-2 ZEISS, da *Carl Zeiss Jena*, para analisar a superfície externa, assim como cortes transversais do grão de quinoa. Para melhorar a visualização das amostras, estas foram cobertas por uma gota de óleo mineral ou Nujol. As fotografias foram processadas com o uso do programa Kodak–EasyShare V. 3.1.0.66, SKU 17, *Lead Technologies Inc* 1994-998, da *Dundas Software Ltd/Eastman Kodak Company* 2002-2003.

3.2.3.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com um equipamento MEV JEOL/JSM-5800LV/ SCANNING MICROSCOPE-UK.

A preparação das amostras foi realizada da seguinte maneira: sementes de quinoa inteiras, e cortadas ao meio (transversalmente), foram colocadas no fixador de glutaraldeído a 3,5% em Tampão Fosfato de Sódio 0,1M pH 7, por 9 horas. A amostra foi lavada em tampão fosfato 0,1M (3x15min), realizando-se a pós-fixação em Tetróxido de Ósmio 1% em Tampão Fosfato 0,1M por 6 horas, seguindo-se com lavagem em tampão fosfato 0,1M (3x15min), dando início à desidratação em série alcoólica: (1) Etanol 30%: 2x15 min–2. Etanol 50% : 2x15 min–3. Etanol 70% : 2x15 min e (2) Etanol 90% : 2x15 min/Etanol 95%: 2x15 min/Etanol 100%: 2x15 min. Esta preparação da amostra em etanol (P.A.) é o meio de transição para o procedimento do Ponto Crítico (CPD: *Critical Point Dehydration*). Finalmente as amostras foram apoiadas sobre a fita metálica, já aderida à superfície do “*stub*”, seguindo-se a metalização em 240s/40 mA com ouro (SPUTTER COATER BALZERS - SCD 050) a 25°C e pressão de 2×10^5 Torr por 180s e 240s) e visualizadas no microscópio eletrônico a 10kV e 5kV. As fotos foram tiradas em seqüência, varrendo-se toda a superfície da amostra.

3.2.3.10. Granulometria da FI de Quinoa: 500 g de FI obtida na primeira etapa (1ª moagem) foram peneiradas por 5 minutos a 3.600 RPM, em aparelho Produtest, com peneiras de 48 mesh/tyler (0,297mm), 100 mesh/tyler (0,150mm), 200 mesh/tyler (0,075mm) e fundo (< 200 mesh/tyler ou 0,075 mm). Em seguida, as quantidades retidas em cada peneira foram pesadas e os resultados expressos em porcentagem. Calculou-se o módulo de finura (MF), definida como a fração retida em cada peneira, indicando a uniformidade de partículas no produto (HENDERSON e PERRY, 1976). Também se calculou o diâmetro médio de partícula [d= 104,14 (2)MF] em μm .

3.2.3.11. Determinação do Padrão Cristalográfico por Difração de Raios X: Foi utilizado um difratômetro para policristais Philips (modelo PW 1710) com radiação de $\text{CuK}\alpha$, operado a 40kV e 30mA, monocromador de grafite para feixe de raios X difratado. As medidas foram obtidas com passos de 0,02 graus, tempo de contagem de 1 segundo, e com intervalos de medida em 2θ de 5 a 60 graus. A cristalinidade relativa (X_c) da MP foi determinada pela razão entre as áreas dos picos característicos desses cristais (ângulos 15,0; 18,0 e 23,0) e a área total do difratograma ($2\theta = 11-27^\circ$). Os cálculos de X_c foram realizados com o auxílio do programa *Mathematica* 5.2 (MEADOWS, 1998; HULLEMAN et al., 1999; VAN SOEST, 1996).

3.2.3.12. Análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e refletância interna atenuada (ATR-FTIR): Os espectros foram registrados entre as resoluções de 4.000 e 650 cm^{-1} com 4 cm^{-1} de resolução espectral na região do infravermelho médio, empregando-se um espectrofotômetro FT-IR (Perkin–Elmer, Spectrum One) provido de um acessório de Refletância Atenuada Universal (UATR) para análise de sólidos. Inclui base superior com janela em diamante e elemento de foco de seleneto de zinco (ZnSe), com faixa de varredura de 7.800-350 cm^{-1} . Os espectros de absorção foram coletados no mínimo 3 vezes, tendo sido feitas 60 varreduras em cada repetição.

3.2.3.13. Propriedades de pasta: Foi verificada a integridade do grânulo de amido, nas amostras de AQ através das análises de propriedades de pasta dos DGQ, utilizando o “Rapid Visco Analyser”, (RVA-3D+), Newport Scientific Pty. Ltd., Sidney, Austrália, com programa *Thermocline for Windows*, utilizando controle preciso de temperatura (aquecimento e resfriamento) e cisalhamento (agitação). Todas as suspensões preparadas (3,00 g, b.s. em 25 mL de água destilada, equivalente a 10,71% de amido e 89,28% de água) foram corrigidas para a base de 14% de umidade, e analisadas com programação tempo/temperatura: 50 °C por minuto, aquecimento de 50°C a 95°C a uma taxa de 6°C/min, manutenção da pasta a 95°C por 5 minutos e resfriamento de 95°C a 25 °C a uma taxa de 6°C/min. A viscosidade foi expressa em cP. Foram avaliados os seguintes parâmetros: temperatura de pasta (TP), viscosidade de pico (VP), queda da viscosidade inicial ou “breakdown” (diferença entre a viscosidade máxima e da pasta mantida a 95°C por 5 min) (BD), viscosidade final e “setback” ou incremento de viscosidade final (diferença entre as viscosidades final e viscosidade máxima da pasta) (SB).

3.2.3.14. Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV): As transições de fase foram determinadas por análise em CDV, utilizando-se um DSC TA 2010, controlado por um módulo TA5000, e provido de um acessório de refrigeração crioscópica (*Quench cooling accessory*). O equipamento inicialmente foi calibrado com amostra de *Indium* que apresenta temperatura

de fusão, $T_m = 156,6$ °C, e entalpia de fusão de $\Delta H_m = 28,71$ J/g. As amostras (FU, AQ, FI) foram misturadas com água destilada para atingir a proporção biopolímero:água de 50:50%, pesadas em cápsulas de alumínio ($\pm 0,01$ mg) em balança de precisão (*Ohaus, Analytical Plus*, 200g $\pm 0,00001$ g), sendo em seguida fechadas hermeticamente. As cápsulas seladas foram mantidas à temperatura ambiente por 2 horas para equilíbrio e aquecidas a 5°C/min de -5 °C a 120 °C. Para todas as análises de varredura calorimétrica, um cadinho vazio foi usado como referência. As análises foram feitas em triplicata, avaliando-se os seguintes parâmetros: temperatura de gelatinização (T_G), (inicial, de pico e final) e entalpia (ΔH) de gelatinização. Estes valores foram determinados utilizando-se o programa da *Universal Analysis V3.2B (TA Instruments)*.

3.2.3.15. Análise de nano-Calorimétrica Diferencial de Varredura (nano-CDV):

Determinação das propriedades térmicas das soluções diluídas de água+glicerol e AQ ou FU (granulometria $< 5\mu$), em diferentes concentrações, foram realizadas utilizando-se um equipamento Nano CDV Series III CSC 6300 (*Calorimetry Sciences Corp*) na faixa de temperatura de -10°C a 120°C, com taxa de aquecimento de 2°C/min. Foi utilizado o *software CPEXtract V.2.1*. Para este efeito foram pesadas 500 mg de AQ e FU, diluídas em 100 mL de diferentes proporções de água:glicerol listadas a seguir: A-0% Glicerol-100% Água; B-20% Glicerol-80% Água; C-40% Glicerol-60% Água; D-60% Glicerol-40% Água e E-80% Glicerol-20% Água. Após cada ciclo de aquecimento, para as amostras de AQ ou FU, o processo de limpeza da célula que contém a amostra consistiu em passar um fluxo contínuo de água destilada por mais de uma hora.

3.2.3.16. Solubilidade de Proteínas da FI:

Determinou-se a solubilidade das proteínas contidas na amostra de FI, segundo o método proposto por Monterrey-Quintero (1998). A amostra previamente pesada (5 g) foi dissolvida em 25 mL de água. O pH na faixa básica foi ajustado com diferentes bases (NaOH, KOH, trietilamina, trimetilamina). Já na faixa ácida foi utilizado uma solução de HCl (1N) até o pH=3. A solução foi controlada durante toda a extração com um pHâmetro de bancada. O volume total foi completado para 50mL com água destilada e centrifugado a 500g x 15 min (TERMO IEC, Centra 8R) durante 30 min. com temperatura controlada. A relação entre a proteína solubilizada e a proteína total (g proteína solubilizada/100 g proteína total) foi calculada pela relação entre a concentração de proteína no sobrenadante (g proteína/g de sobrenadante total) e teor de proteína inicial (massa da amostra da farinha x teor de proteína bruta na farinha). O teor de proteína da amostra original e do sobrenadante foi determinado, em triplicata, pelo método micro-Kjeldahl (Nx6,25).

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentados os resultados das análises de macro e microestrutura e as análises de caracterização parcial das matérias primas utilizadas nesta pesquisa para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis.

3.3.1. Macroestrutura

A Figura 3.3.1 ilustra macro - estruturalmente a semente de quinoa da variedade “Real”, que apresenta forma arredondada e aplanada como um disco, de espessura aproximada de 2mm.

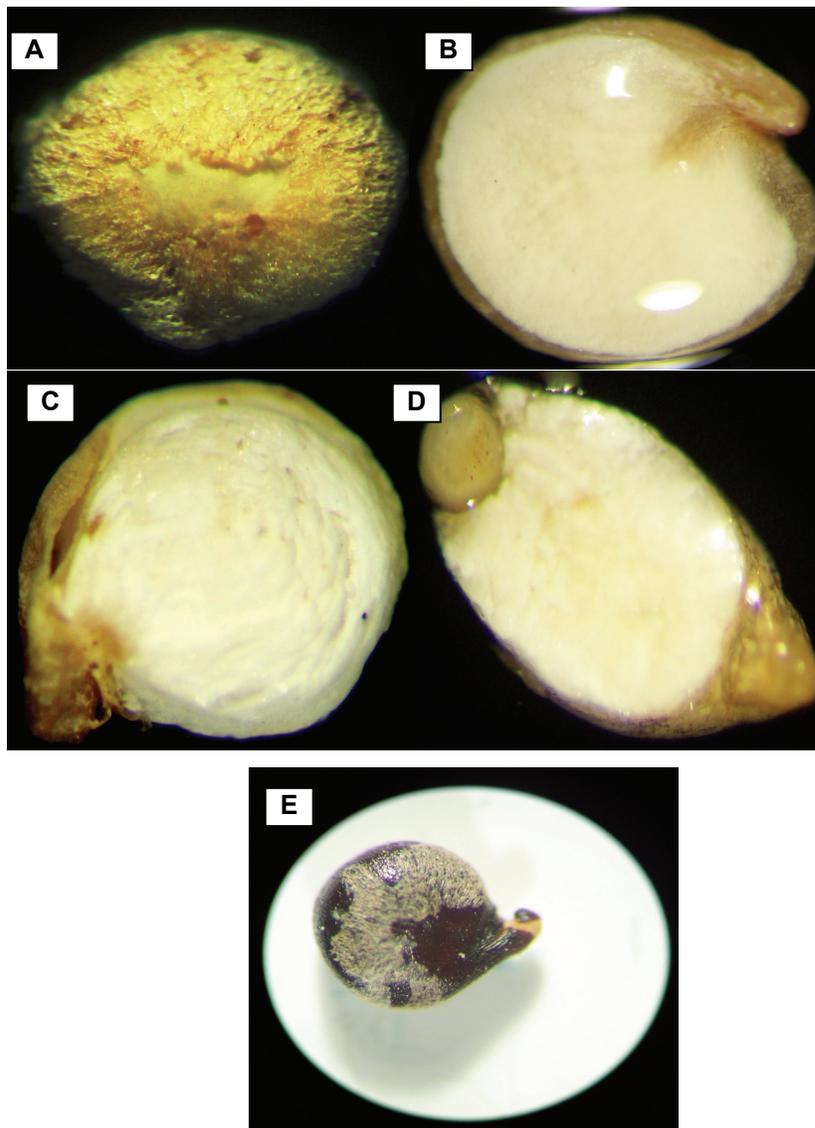


Figura 3.3.1. A. Saponina na superfície externa do grão de quinoa. B. Endosperma e embrião que circunda o grão, mostrados em corte simétrico C. Grão pré-lavado. D. Corte transversal - detalhe do embrião do grão de quinoa. E. Variação natural da cor do grão de quinoa.

Na Figura 3.3.1. A. observa-se uma espécie de cobertura resinosa na parte externa do grão, correspondente à saponina, formando uma camada não uniforme, depositada sobre a superfície externa do perisperma durante a formação do grão. Nas sementes da variedade “Real”, o valor encontrado desta substância, neste estudo, foi de 0,134 mg de saponinas/g de amostra fresca, valor equivalente a 0,1%. Este resultado situa-se na faixa de porcentagens de conteúdo de saponinas de 0,05% (variedades doces) até 3% (variedades amargas) (JACOBSEN et al., 1997, TEJADA-CAMPOS, 2004, RUALES e NAIR, 1993, WARD, 2000). Deve-se ressaltar que os lotes das sementes da variedade “Real”, adquiridas comercialmente, foram processadas e polidas e que as saponinas semi-quantificadas correspondem às concentrações das saponinas residuais. Posteriormente, na Figura 3.3.1. B, verifica-se uma notável diferença depois do processo de lavagem do grão com água, mostrando a completa remoção das saponinas, confirmando, de maneira visual, a extensa solubilidade das saponinas em água. A Figura 3.3.1. C mostra o corte do grão de quinoa, realizado através do eixo de simetria ou eixo do cotiledone, expondo totalmente o endosperma do grão composto por amido e o gérmen que circunda o grão como um anel. Outra vista da mesma área é mostrada pela Figura 3.3.1.D., em que o grão de quinoa aparece em corte transversal ao eixo de simetria ou dos dicotiledones do grão, mostrando, em conjunto, o endosperma, rico em amido (parte média de cor branca), e o gérmen, rico em proteínas e lípideos, apresentando uma característica cor amarela. Na Figura 3.3.1.E, observa-se um grão de quinoa preto que é uma variação natural da cor nesta semente, e uma cobertura cor creme, na parte externa, correspondente à saponina.

3.3.2. Microestrutura

Micrografias (MEV) que ilustram diferentes partes da estrutura interna do grão de quinoa da variedade “Real” são representadas pelas Figuras 3.3.2. até 3.3.4.

A Figura 3.3.2.a (800X, 10 KV) apresenta uma micrografia panorâmica da semente de quinoa (variedade “Real”) mostrando a primeira camada do episperma que é a membrana protetora externa do grão, comportando-se como uma película fina fragmentada e espalhada totalmente pela superfície aplanada. Já o gérmen do grão visualiza-se como um aro liso que circunda o grão. Figuras similares da estrutura externa da semente de quinoa foram apresentadas por Lorenz (1990). Na Figura 3.3.2. b (1500X, 10 KV), observa-se as quatro camadas do episperma. Na camada mais externa, observa-se uma película fina que na verdade é um envoltório completo do grão, chamado também de tegumento. Os três revestimentos seguintes ao tegumento apresentam maior espessura, e formam o endopleura,

que são as camadas internas do episperma. Esta parte da semente caracteriza-se por concentrar o maior conteúdo celulósico (rica em fibras) e protéico do grão.

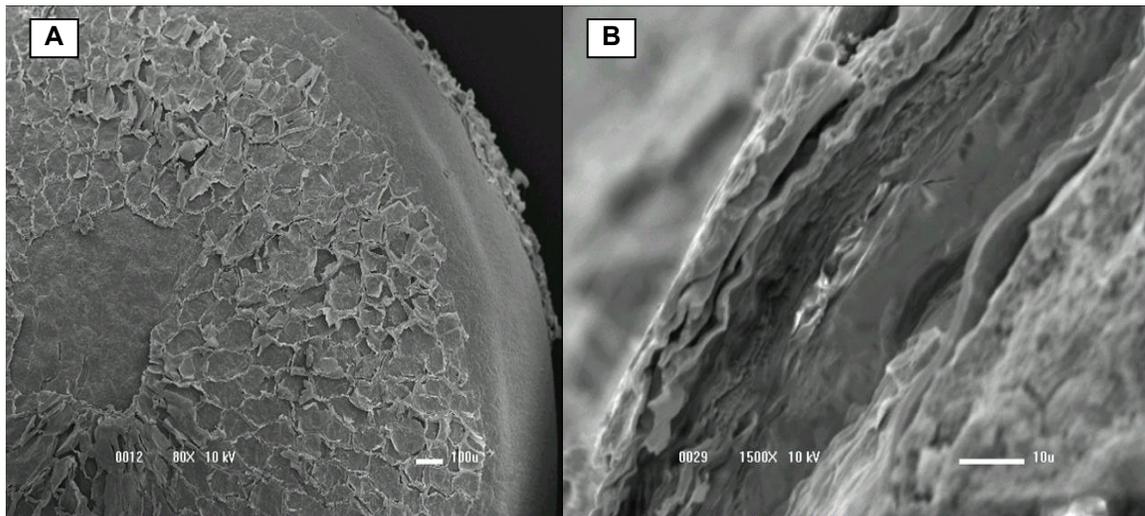


Figura 3.3.2. a. Micrografia da camada externa do grão de quinoa- 80X b. Corte transversal do episperma, mostrando sua composição multicamada – 1500X.

O mapeamento em detalhe da microestrutura do gérmen do grão de quinoa é apresentado nas duas micrografias: (1) A Figura 3.3.3.a revela a estrutura externa e (2) Figura 3.3.3.b, a distribuição da parte interna.

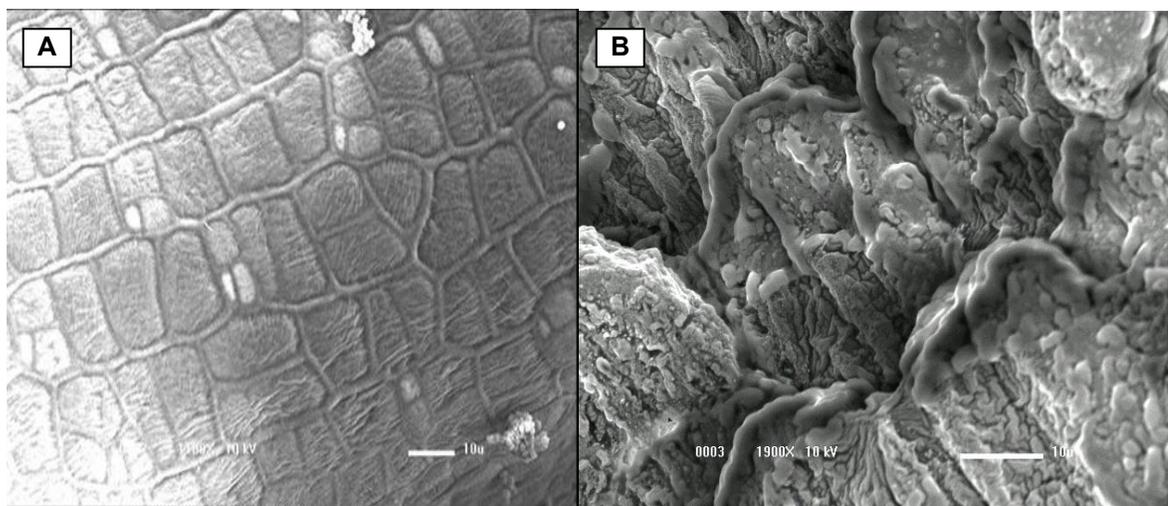


Figura 3.3.3.a. Micrografia da camada externa do embrião – 1000X b. Embrião-corte transversal do gérmen de quinoa- 1900X

Observa-se, na Figura 3.3.3.a (1000X, 10KV), o gérmen como uma estrutura polimérica compacta, ordenada, formada por blocos quadriláteros ou poligonais, unidos fortemente entre si formando uma parede impermeável. O gérmen desprende-se facilmente, depois de deixar o grão suficientemente embebido em água, devido ao enchimento do endosperma do grão.

O detalhe da parte interna do gérmen é observado em corte transversal através da Figura 3.3.3.b (1900X, 10kV). Constitui-se de pequenas células internas de composição celulósica e protéica, apresentando os lipídeos em sua forma natural, inseridos e sobresaindo destas células. Isto explicaria a razão desta fração apresentar o maior conteúdo de lipídeos e proteína. Neste estudo, os resultados das análises de conteúdo de lipídeos e proteína bruta no gérmen de quinoa da variedade “Real” foram de 46% e 35%, respectivamente. Estes valores foram maiores do que os resultados de análises de composição química do gérmen realizados por Jacobsen et al. (1997), os quais revelaram o alto teor protéico e de extrato etéreo do gérmen de quinoa, nos valores de 28,7% e 14,4 %, respectivamente. Estes mesmos autores reportaram conteúdo de proteína no gérmen de até 46%, mas sem especificar a variedade de estudo (JACOBSEN et al., 2003). Dados similares foram reportados por Chauhan et al. (1992), Becker e Hanners (1990), Gross et al. (1989) e Caperuto et al. (2000).

A Figura 3.3.4, apresenta detalhes do leite endospermico do grão de quinoa.

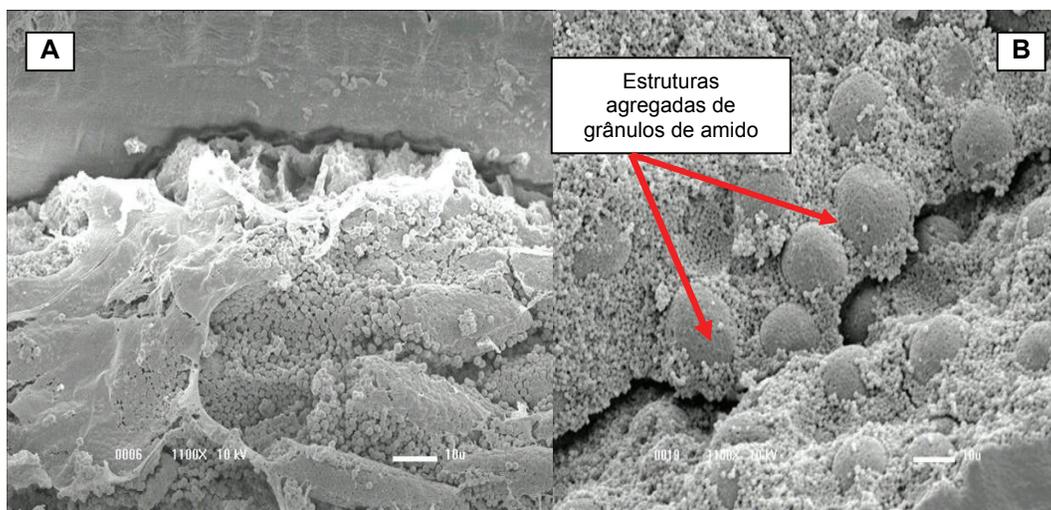


Figura 3.3.4. a.- Micrografia da parte interna do endosperma: cobertura protéica no endosperma;b.- corpúsculos esféricos formados por grânulos de amido

Na Figura 3.3.4.a (1100X, 10kV) observa-se no endosperma, os grânulos de amido de quinoa protegidos por uma cobertura ou película fina protéica. Dentro do leite endospermico, os grânulos de amido formam aglomerados elipsoidais ou esféricos, adotando convenientemente as formas mencionadas, permitindo um rearranjo estrutural interno com alto grau de compactação no endosperma (Figura 3.3.4.b (1100X, 10kV)). O tamanho médio das formas geométricas foram aproximadamente de 10 μ m de largura e 20 a 25 μ m de comprimento. Formas semelhantes destas aglomerações foram encontradas por Atwell et al.

(1983) que reportou uma estrutura agregada completa de forma elipsoidal. A Figura 3.3.5 (3500X, 10 kV) apresenta, em detalhe, o grânulo de amido de quinoa, com uma geometria de forma poliédrica quase regular, de tamanho pequeno, que variou entre 0,5 e 2 μm , resultando em um tamanho médio de 1,5 μm .

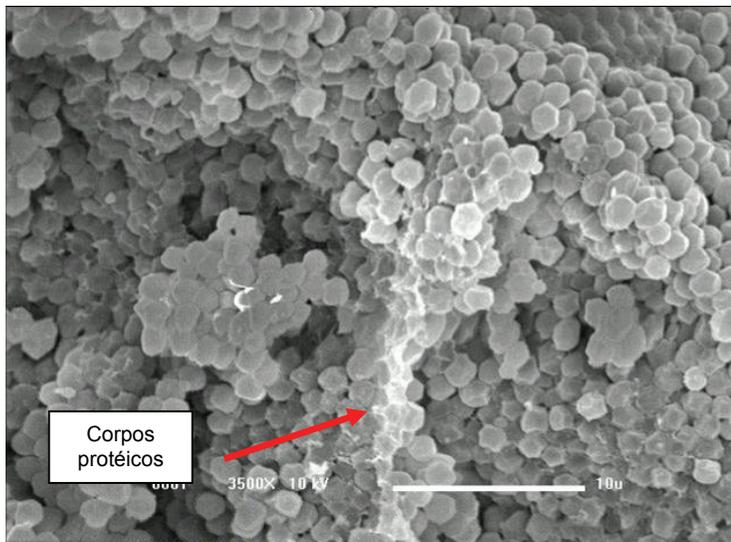


Figura 3.3.5. Detalhe da forma do grânulo de amido de quinoa.

Formas similares foram apresentadas pelas microfotografias reportadas por Atwell et al. (1983), Qian e Khun (1999) e Tang et al. (2002). Este grânulo é considerado como um dos menores existentes, dentro dos amidos reportados na literatura (ATWELL et al., 1983; LINDEBOOM et al., 2004; LINDEBOOM et al., 2005). Em virtude do pequeno tamanho do grânulo apresentado pelo amido de quinoa, há relato de sua utilização como carga biodegradável, de baixo custo, na fabricação de filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD), sendo um dos aspectos positivos a fácil dispersão e homogeneização na estrutura polimérica destes filmes compostos (AHAMED et al., 1996a). Diversos autores (ATWELL et al., 1983; LORENZ, 1990; QIAN e KUHN, 1999; JACOBSEN et al., 2003) recomendam seu uso potencial na indústria alimentícia e cosmética.

Por último, é relevante indicar que, com auxílio da técnica do MEV aplicado ao grão de quinoa, foi possível o desenvolvimento de metodologias apropriadas de extração dos derivados farináceos utilizados na elaboração dos filmes. As análises de microestrutura foram realizadas com a finalidade de observar a morfologia interna do grão e localização em detalhe de seus componentes principais (proteínas, lipídeos, amido, estrutura celulósica etc.). A descrição destes processos extrativos e fluxogramas dos processos foram mostrados nos itens 3.2.2.1 e 3.2.2.2 da metodologia correspondente a este capítulo.

3.3.3. Matérias-primas obtidas a partir de grão de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) variedade “Real”

Os derivados da semente de quinoa utilizadas neste estudo para a elaboração dos filmes foram: Farinha Integral (FI); Farinha por Extração Úmida (FU) e Amido de Quinoa (AQ). A Figura 3.3.6. ilustra as três matérias-primas extraídas de um mesmo lote de grãos de quinoa da variedade “Real”.



Figura 3.3.6. Matérias-primas obtidas da semente de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) variedade “Real”.

3.3.3.1. Farinha Integral

A FI, obtida do grão de quinoa da variedade “Real”, apresentou 12,81% de proteína bruta, 2,45% de fibra bruta, 6,32% de extrato etéreo e 2,44% de material mineral. O conteúdo protéico foi menor que os valores encontrados por Atwell et al. (1983), Gross et al. (1989), Chauhan et al. (1992), Mundingler (1993), Caperuto et al, (2000), Ogungbenle (2003), situados entre 13,3% e 15,5%. A FI da semente de quinoa apresenta um potencial industrial importante, sendo sua característica mais relevante, o balanço equilibrado de proteínas, lipídios, amido e componentes minerais (KOZIOL, 1992; CHAUHAN et al., 1992).

3.3.3.1.a. Granulometria e composição centesimal das diferentes frações da FI .

Adicionalmente à obtenção da FI, foi realizada uma peneiragem seletiva, que teve como finalidade a avaliação da composição centesimal (CC) de frações de FI obtidas através de determinação granulométrica. Os resultados das análises granulométricas da FI estão

apresentados na Tabela 3.3.1. Esta separação física fornece informação importante da variação da CC principalmente em relação aos teores de dois componentes de interesse na formulação de filmes biodegradáveis: (1) biopolímeros (proteínas e carboidratos) e (2) lipídeos presentes nestas frações. Estes componentes quando adicionados em diferentes porcentagens contribuem à formação da matriz polimérica na solução filmogênica (SF) em relação aos biopolímeros e no caso dos lipídeos ao incremento das propriedades de barreira nos filmes.

Tabela 3.3.1 Resultados das análises granulométricas das frações da FI de quinoa (variedade Real).

Mesh (Tyler)/abertura [mm]	Fração (g.kg ⁻¹ total)
48/0,297	331,89
100/0,150	251,68
200/0,075	364,32
Fundo < 0.075	52,11

Observa-se que as peneiras de 48, 100 e 200 mesh concentraram 33,1; 25,1 e 36,4% respectivamente, do peso total da FI. Portanto, o tamanho da partícula predominante para a farinha de quinoa está compreendido entre 0,297 e 0,075 mm, com diâmetro médio aproximado de 201,19 µm, e módulo de finura de 0,95.

Os resultados de composição centesimal correspondente a FI (padrão) e a cada fração obtida após separação granulométrica são expressos na Tabela 3.3.2.

Tabela 3.3.2. Composição centesimal de diferentes frações da FI de quinoa da variedade Real

Amostra	MS (%)	PB (%)	FB (%)	EE (%)	C (%)	FDA (%)	FDN (%)
Farinha Integral	87,3 ± 0,5 ^b	12,8±0,2 ^b	2,5 ± 0,1 ^c	6,3 ± 0,1 ^a	2,4 ± 0,1 ^b	2,6 ± 0,2 ^c	4,5 ± 0,2 ^b
Mesh 48	87,5 ± 0,5 ^{ab}	15,4±0,2 ^a	4,3 ± 0,1 ^a	6,4 ± 0,2 ^a	2,8 ± 0,4 ^a	4,8 ± 0,3 ^a	5,7 ± 0,1 ^a
Mesh 100	87,8 ± 0,4 ^{ab}	15,2±0,9 ^a	3,3 ± 0,1 ^b	6,7 ± 0,1 ^a	2,7 ± 0,1 ^a	3,5 ± 0,1 ^b	4,4 ± 0,3 ^b
Mesh 200	88,2 ± 0,1 ^a	11,6± 0,5 ^c	0,4 ± 0,1 ^d	5,7 ± 0,3 ^b	2,0 ± 0,1 ^c	1,5 ± 0,2 ^d	2,9 ± 0,1 ^c
Fundo < 200mesh	88,1 ± 0,2 ^{ab}	9,5± 0,4 ^d	0,2 ± 0,1 ^e	5,3 ± 0,3 ^c	1,6± 0,1 ^d	0,4 ± 0,1 ^e	1,7 ± 0,2 ^d

RESULTADOS DE ANÁLISES EXPRESSOS EM 100% DE MS

MS (matéria seca), PB (proteína bruta), FB (fibra bruta), EE (extrato etéreo), C (cinzas), FDN (Fibra em detergente neutro), FDA (fibra em detergente ácido)
Letras iguais indicam que os valores não diferem estatisticamente em uma mesma coluna (p ≤ 0,05).

De acordo com estes resultados encontrou-se uma relação entre procedência (parte, específica do grão de quinoa), tamanho de partícula e composição centesimal característica de cada fração. Assim sendo, verificou-se que as malhas de 48 e 100 mesh exibiram maior

concentração de partículas correspondentes ao gérmen e a casca da semente de quinoa, mostrando conseqüentemente maiores teores de PB (15,4 e 15,2%) e EE (6,4 e 6,7%) nestas frações. Estes dados são convergentes com as análises e imagens de microestrutura mostradas no item 3.3.2. Observa-se também uma tendência de redução dos componentes (lipídeos e proteínas) nas frações de FI, com a diminuição do diâmetro de abertura das peneiras, devido possivelmente ao aumento gradativo da concentração de amido e diminuição de retenção de partículas do gérmen e da casca. Este resultado é mais evidente nas frações de 200 mesh e o fundo (< 200 mesh). Este fato pode ser verificado, utilizando a CC da FI como padrão de referência e comparando-o com a CC da fração < 200 mesh observando-se uma diminuição de 25,9 % de PB e de 16,8 % para o EE.

Avaliando as Tabelas 3.3.1 e 3.3.2., torna-se evidente que a separação granulométrica modifica a composição centesimal, em função das partículas retidas em cada malha de forma qualitativa e quantitativa. As frações da FI apresentaram diferentes teores de proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), fibras (FB) e conteúdo de carboidratos totais em sua CC. Estas diferenças estão relacionadas ao tipo e intensidade da moagem realizada, uma vez que esta define o tamanho de partícula da farinha e em função deste tamanho sua concentração em uma malha definida. Já com relação ao tamanho de partícula obtido no processo de trituração, este dependerá da maciez ou dureza da matéria-prima de partida. Isto é, dependendo do tipo da moagem e a granulometria obtida após um processo simples de separação física, pode-se obter farinhas com conteúdos diferenciados e apropriados de proteína, lipídios, fibras, material mineral etc, com potencial de uso na elaboração de materiais biodegradáveis. Isto pode ser possível, em virtude da estrutura interna diferenciada no grão de quinoa e da localização de proteínas, lipídios no gérmen e dos grânulos de amido sem forte adesão a uma matriz protéica ou celulósica no endosperma.

3.3.3.1.b. Perfil de ácidos graxos (AG) da semente de quinoa da variedade “Real”

O perfil de ácidos graxos saturados (AGS) e insaturados (AGI) da semente de quinoa da variedade Real utilizada neste estudo e de diferentes cultivares encontrados na literatura estão apresentados na Tabela 3.3.3.

A porcentagem de AGS e AGI apresentados foram de 10,56% e 89,36%, respectivamente. No grupo dos AGS o de maior presença foi o ácido palmítico com 8,51%, e aqueles de menor presença foram: mirístico, araquídico esteárico, behênico e lignocérico. Já com relação ao grupo dos AGI o de maior presença foi o ácido linoléico com 52,52%.

Tabela 3.3.3. Composição de ácidos graxos (%) de diferentes variedades de quinoa encontradas na literatura e de grão de quinoa variedade “Real”, determinada neste estudo.

Autor		Ruales; Nair, 1993	Ruales; Nair, 1993	Wood et al., 1993	Wood et al., 1993	Wood et al., 1993	Este estudo
Variedade		40057	40057	D407	Apelawa	Pison	Real
Matéria Prima		Semente completa	Semente polida				Semente polida
Ácidos Graxos	Nº de carbonos	g/100 g gordura	g/100 g gordura	g/100 g gordura	g/100 g gordura	g/100 g gordura	g/100g gordura
Ácido Mirístico	C14:0	0,1	0,1	0,16	0,13	0,14	0,14
Ácido Palmítico	C16:0	9,7	9,9	8,85	8,25	8,33	8,4
Ácido Palmitoléico	C16:1	0,2	0,2				0,1
Ácido Esteárico	C18:0	0,6	0,6	0,68	0,64	0,66	0,69
Ácido Oléico	C18:1	24,8	24,5	20,84	23,15	24,92	25,1
Ácido Linoléico / ω -6	C18:2	52,3	52,3	54,29	51,88	50,67	52,52
Ácido Linolênico / ω -3	C18:3	3,9	3,8	8,21	8,35	7,66	8,4
Ácido Araquídico	C20:0	0,4	0,4	0,55	0,56	0,59	0,47
Ácido Gadoléico (Ecosenico)	C20:1	1,4	1,4	1,53	1,75	1,7	1,61
Ácido Eicosadienóico	C20:2	0,2	0,1	0,17	0,16	0,15	0,17
Ácido Behênico	C22:0	0,5	0,6	0,96	0,98	1,01	0,6
Ácido 9-Docosenico	C22:1	1,4	1,5	1,87	1,93	1,87	1,5
Ácido Lignocérico (Tetracosanóico)	C24:0	0,2	0,2	0,44	0,46	0,46	0,15
Ácido c-15- Tetracosenoico	C24:1	2,4	2,6	0,2	0,22	0,2	0,16
ω 3/ ω 6				0,15	0,16	0,15	0,16
Saturados				11,64	11,02	11,19	10,45
Monoinsaturados				24,64	27,05	28,69	28,37
Polinsaturados				62,58	60,42	58,51	60,99
Polinsaturados/Saturados				5,38	5,48	5,23	5,83

Pela avaliação do perfil de AG da semente de quinoa, destaca-se a presença de dois ácidos graxos importantes desde o ponto de vista nutricional: linoléico (ω -6) e linolênico (ω -3) chamados de essenciais devido a que estes não podem ser sintetizados pelo corpo humano ou pelo menos não existe uma via de produção conhecida, mais são matérias-primas de partida para a produção de outros ácidos graxos de cadeia mais longa e insaturada através do metabolismo humano. A taxa destes AG (ω -3/ ω -6) fornece uma informação da proporção balanceada do consumo destes ácidos graxos essenciais, sendo que o valor adequado oscila na faixa de 0,3 a 0,1. Nesta pesquisa a razão de conteúdo de AGI ω -3/ ω -6 foi de 0,16. Valores similares são apresentados pelas variedades Apelawa e Pison e inferior às variedades 40057, nas duas apresentações de semente completa e polida, e D407.

Sob o ponto de vista da aplicabilidade tecnológica na área de biomateriais, observa-se a presença de AG como palmítico, esteárico, linolênico e oléico muito utilizados na elaboração de biofilmes. No caso de filmes de zeína de milho, a inclusão destes AG na preparação de

soluções filmogênicas teve a função de agentes plastificantes (LAI et. al., 1997; SANTOSA e PÁDUA, 1999), e nos filmes e coberturas de amaranto de melhorar as propriedades de barreira ao vapor de água e ao oxigênio (COLLA et al., 2006). A presença natural e proporcionada destes ácidos graxos na FI de quinoa valoriza ainda mais esta matéria-prima, visando o seu uso na elaboração e obtenção de filmes biodegradáveis e/ou comestíveis, com adequadas propriedades funcionais. Em geral, a semente de quinoa apresenta-se como um grão comestível de alta qualidade por apresentar perfil de AG similares ao de outros óleos tais como o de soja. Em geral, o conteúdo de AGS é baixo no óleo de quinoa da variedade “Real”, e inferiores quando comparado com os valores mostrados no estudo de Wood et al. (1993) e Ruales e Nair (1993).

3.3.3.1.c. Perfil de aminoácidos

A composição de aminoácidos (CA) da FI de quinoa é apresentada na Tabela 3.3.4.

Tabela 3.3.4. Composição de aminoácidos essenciais da Farinha Integral do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) da variedade “Real”.

Autores	Becker e Hanners (1990)	Becker e Hanners (1990)	Becker e Hanners (1990)	QUINOA FAO	Este trabalho
Cultivares	Puno	Junin	Lopez		Real
Matéria-Prima					FI
Aminoácidos	g/16 g N	g/16 g N	g/16 g N		g/16 g N
Lisina	5,5	5,7	5,7	5,6	5,8
Histidina	2,5	2,7	2,7	2,4	2,8
Arginina	7,4	8	7,1	7	9,8
Ácido Aspártico	8,5	8,1	8,2	7,3	N.D.
Treonina	3,6	3,4	3,6	3,5	3,4
Serina	4,2	4,1	4,5	3,7	4,4
Ácido Glutâmico	12,2	12,8	13,2	11,9	N.D.
Prolina	3,4	3,3	3,5	3,1	3,6
Hidroxi prolina					N.D.
Glicina	5	5,1	5	5,2	5,2
Alanina	4,1	4	4,2	4,7	5,0
Cistina	1,7	1,7	1,5	--	0,9
Metionina + Cistina					
Valina	4,8	4,8	5	4,5	4,8
Metionina	2,1	2,1	2,1	2	1,3
Isoleucina	3,7	3,6	3,8	3,6	4,0
Leucina	5,9	5,8	6,1	6	6,5
Tirosina	2,7	2,9	3	2,8	3,3
Fenilalanina	3,8	3,6	3,7	4,1	4,1
Fenilalanina+Tirosina					
Aspargina					8,3
Glutamina					14,3
Triptofano					N.D.

N.D. não determinado

Pela análise da Tabela 3.3.4, verificou-se que os maiores teores na composição aminoácida da semente em ordem decrescente foi: Glutamina > Arginina > Aspargina > Leucina > Lisina. Os valores de composição de aminoácidos (CA) neste trabalho são similares aos resultados encontrados na literatura (RUIZ, 1979; ASCHERI et al., 1998). As diferenças observadas em relação à CA podem ser atribuídas aos diferentes cultivares, variabilidade de crescimento da planta e diferentes solos de cultivo (WAHLI, 1999; JACOBSEN et al., 2003; TEJADA-CAMPOS, 2004).

Em particular a determinação da composição de aminoácidos fornece informação das possíveis condições físico-químicas requeridas para a preparação de soluções formadoras (SF) de filmes. Sabe-se que a obtenção da SF de filmes a partir de proteínas ou misturas com diferentes teores de proteínas, como a FI de quinoa, é dependente do pH. Assim sendo, observa-se, na Tabela 3.3.5., que proteínas de quinoa apresentam um alto conteúdo de aminoácidos ionizáveis (arginina, aspargina, glutamina e lisina) e baixo conteúdo de aminoácidos sulfurados (metionina e cistina). Estas proteínas são mais solúveis em pHs básico do que em pHs ácidos (Figura 3.3.7). Dentre os grupos ionizáveis o mais reativo é o grupo ϵ -NH₂ pertencente à lisina. Isto é, devido ao fato de que o pH alcalino permite que a base (OH⁻) atue primeiro desprotonando, de forma parcial, os grupos amino da lisina, aumentando sensivelmente sua reatividade e disponibilidade.

3.3.3.1.d. Perfil de solubilidade protéica da FI.

A Figura 3.3.7. apresenta o perfil de solubilidade protéica da farinha integral do grão de quinoa da variedade “Real” em solventes inorgânicos como trimetilamina (TAM), trietilamina (TEAM) e solventes orgânicos como hidróxido de potássio (KOH) e Hidróxido de Sódio (NAOH).

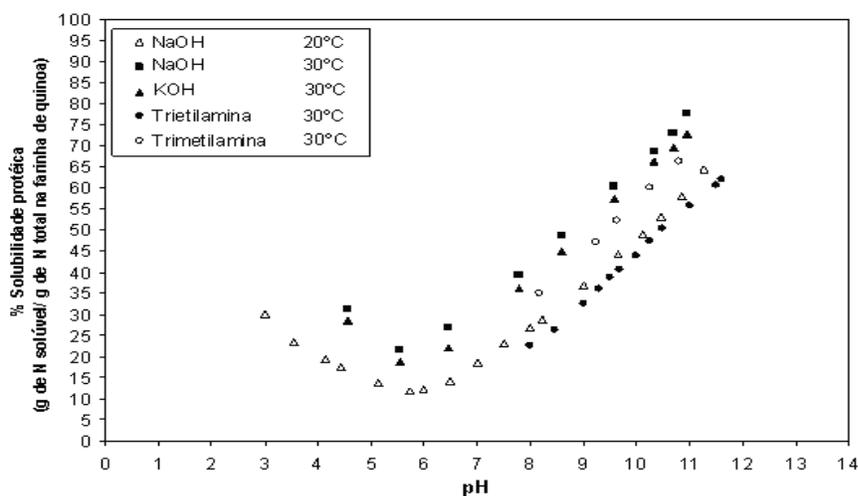


Figura 3.3.7. Solubilidade de proteína bruta de farinha integral de quinoa em diferentes solventes.

Todas as solubilidades (TAM; TEAM; KOH; $\text{NaOH}_{(30^\circ\text{C})}$) foram realizadas à temperatura de 30°C , com exceção do hidróxido de sódio ($\text{NaOH}_{(20^\circ\text{C})}$) que também foi testado a uma temperatura de 20°C .

A solubilidade de uma proteína é uma propriedade físico-química fundamental que depende do peso molecular e conformação das moléculas, densidade e distribuição das cargas elétricas influenciadas pelo pH, natureza e concentração de íons ou força iônica e temperatura. Um dos fatores mais relevantes está relacionado com o número e o arranjo de cargas na molécula que, por sua vez, depende da composição em aminoácidos. No caso do grão de quinoa a presença de um maior número de resíduos básicos (histidil, arginil e lisil) do que os ácidos (aspartil e glutamil) dão como resultado um maior valor de solubilidade na faixa básica do que na faixa ácida. Este fato ocorre devido à presença de excesso de cargas negativas produzindo repulsão das moléculas contribuindo para sua maior solubilidade na faixa básica. O pH de menor solubilidade é o ponto isoelétrico (pI) onde as cargas positivas e negativas compensam-se intrinsecamente, diminuindo a solubilidade protéica e tendendo a formar precipitados. O pI, apresentado pelas proteínas solubilizadas da FI, em soluções de bases fortes, $\text{NaOH}_{(30^\circ\text{C})}$ e KOH foram de 5,7 e 5,8 respectivamente. Já no $\text{NaOH}_{(20^\circ\text{C})}$ este valor ficou em torno de $\text{pH} = 6,0$. Nesta condição, a solubilidade mínima de proteínas ficou ao redor de 10%, sendo que um incremento de 10°C da solução, elevou a solubilidade para 22%, correspondente ao $\text{NaOH}_{(30^\circ\text{C})}$. Da mesma forma o KOH apresentou, na temperatura de 30°C , uma solubilidade em torno de 18%.

A solubilidade protéica nas soluções de NaOH, para as duas temperaturas, e de KOH foi realizada até $\text{pH} 11,5$. No preparo das soluções da faixa ácida foi utilizado o ácido HCl (1 N) para o ajuste até $\text{pH} = 3$. Na Figura 3.3.7, pode-se verificar que todas as amostras apresentaram a mesma tendência no perfil de solubilidade, ou seja, uma curva típica de solubilidade crescente, bastante significativa na região dos pHs básico na faixa de 65 a 80%. Este comportamento também é observado na faixa ácida onde a solubilidade alcança o valor de 30,3% de solubilidade para o nível de $\text{pH} = 3$.

Esta solubilidade também foi afetada pela presença de componentes não protéicos como lipídios, carboidratos, fibras, componentes presentes na FI. Isto pode ser observado como uma faixa de valores constantes na curva da solubilidade seja na faixa ácida ou básica. Nesta pesquisa observou-se este comportamento no perfil da curva de solubilidade a pHs alcalinos maiores que 12, uma vez que o sistema ganha calor da reação exotérmica água:álcali promovendo a gelatinização dos grânulos de amido e conseqüentemente interferindo na solubilização protéica.

Os resultados obtidos neste estudo são similares ao apresentado por Ogungbenle (2003), que reportou que a solubilidade da proteína do grão de quinoa (não indica variedade) é dependente do valor do pH, apresentando uma solubilidade mínima (15%) em torno do valor de pH = 6, correspondente ao ponto isoelétrico desta proteína, e a solubilidade máxima (50%) em torno de pH 10.

3.3.3.2. Amido e Farinha parcialmente desengordurada por extração úmida

Resultados das análises de composição centesimal do amido de quinoa (AQ) e farinha parcialmente desengordurada e desproteïnizada por extração úmida (FU) são mostrados na Tabela 3.3.5.

Tabela 3.3.5. Composição centesimal do AQ e da FU de quinoa da variedade “Real”.

Amostra	MS (105°C)	PB	FB	EE	MM	LIG	C (%)
Amido	97,3± 0,2 ^a	0,9 ± 0,1 ^a	0,23 ± 0,02 ^a	0,01± 0,01 ^a	0,21± 0,06 ^a	0,27 ± 0,07 ^a	94,4 ± 0,2 ^a
Resíduo de Extração		12,8 ± 0,3 ^d					
Proteína Liofilizada		45,5 ± 0,5 ^e					
Proteína Decantada		5,2 ± 0,1 ^b					
Farinha extração úmida	96,0± 0,1 ^b	5,0 ± 0,1 ^b	0,27 ± 0,01 ^b	2,55 ± 0,11 ^b	0,17± 0,01 ^a	0,45 ± 0,03 ^b	88,5 ± 0,9 ^b
Resíduo de Extração		28,6± 1,1 ^c					

Resultados de análises expressos em 100% de Ms / MS (matéria seca), PB (proteína bruta), FB (fibra bruta), EE (extrato etéreo), MM (matéria mineral), LIG (Lignina), C (carboidratos totais). Letras iguais indicam que os valores não diferem estatisticamente em uma mesma coluna ($p \leq 0,05$).

O AQ apresentou níveis baixos de conteúdo protéico de 0,9% e extrato etéreo de 0,01% podendo ser considerado quase puro, mostrando a eficiência da extração alcalina desenvolvida neste estudo. Estes valores são similares ao teor protéico encontrado por Lorenz (1990) de 0,99%. Wilhelm et al. (1998) reportaram valores de conteúdo protéico na faixa de 0,78%-1,3% nas diferentes fases de purificação de amido. Mudingler (1998) reportou o valor de extrato etéreo (0,02%) bastante próximo ao reportado neste trabalho, diferindo somente na porcentagem do teor protéico (0,24%). O conteúdo de amilose do AQ da variedade “Real” foi de 17%. Este valor foi maior do que aqueles encontrados por Atwell et al. (1983); Lorenz (1990) e Qian e Khun (1999) que reportaram valores de amilose de 11%, 9,28% e 12,2%, respectivamente. Tang et al. (2002) apresentaram valores de 25,4 % e 7,1%, para amilose aparente e real, respectivamente. Sabe-se, segundo estudos de Bradbury e Bello (1993), que a determinação de amilose por afinidade pelo iodo mede apenas o conteúdo de amilose aparente e não de amilose absoluta, uma vez que frações de amilopectina de cadeias longas também podem formar um complexo helicoidal com o iodo e a leitura fornecida pelo equipamento pode ser superestimada. No entanto, este fato foi desconsiderado neste

estudo, visto que, as frações de amilopectina de cadeias longas podem apresentar também um comportamento característico da fração de amilose perante as propriedades funcionais do amido. A FU elaborada quase exclusivamente com endosperma amiláceo mostrou baixa porcentagem de proteína bruta ($5,03\% \pm 0,02$) quando comparada com a FI ($12,81\% \pm 0,02$). (Tabela 3.3.2.). Os valores de composição centesimal do conteúdo amiláceo, da semente de quinoa das variedades Blanca de Junín, López e Puno, encontrados por Becker e Hanners (1990), foram bastante próximos com relação às proteínas (7,76%, 5,33%, 5,45%) e extrato etéreo (2,8%, 4,8%, 5,2%) quando comparados aos valores deste trabalho. Atwell et al. (1983) atribuem ao amido “cru” o valor protéico de 7,11%. Este amido “cru” na verdade corresponde ao conteúdo amiláceo total do endosperma, similar ao valor de FU determinado neste estudo. Isto mostra que a riqueza protéica do grão de quinoa encontra-se basicamente na casca e no gérmen (ASCHERI et al., 1998; RANHOTRA et al., 1993; JACOBSEN et al., 2003). Estes resultados convergem com os dados encontrados na literatura (RUIZ, 1979; ASCHERI et al., 1998). Com respeito aos subprodutos da extração de AQ e FU, a proteína liofilizada apresentou uma alta concentração de teor protéico (45%), maior do que a apresentada pela proteína decantada (5,2%), sendo que a composição principal deste resíduo são grânulos de amido de pequeno tamanho e uma pequena fração protéica. A proteína decantada é um resíduo mucilaginoso de cor levemente amarelada ou ocre, depositada na superfície do amido decantado durante a etapa de centrifugação na extração do AQ.

O conteúdo de umidade dos derivados do grão de quinoa (DGQ) apresentou-se, em ordem decrescente, na FI>FU>AQ. A FU e AQ apresentaram teores de cinzas de 0,17% e 0,21%, respectivamente, podendo ser considerados como produtos finais de boa qualidade. Esta afirmação é feita tendo como referência o conteúdo de cinzas (teores máximos na faixa de 0,05% e 0,7%, com base na matéria seca, para as farinhas especiais e comuns, respectivamente), considerado como parâmetro identificador de produtos farináceos de boa qualidade (LEITÃO, 1987; PIZZINATTO, 1999). No que diz respeito ao resíduo da extração de FU, nota-se que apresentou um alto conteúdo protéico (28,56%), como resultado da concentração do pericarpo e gérmen do grão. Sendo assim, é importante ressaltar a possibilidade de utilizar este subproduto em alimentos dietéticos ou alimentos matinais, pela alta qualidade nutricional das proteínas de quinoa (BERTI et al., 2004).

Com relação à integridade dos grânulos de AQ, presente nas MPs, esta característica foi verificada utilizando-se RVA através da avaliação das propriedades de pasta, relacionado ao parâmetro de viscosidade de pico (VP). Amidos com elevado conteúdo de grânulos danificados por processos extrativos agressivos não apresentam picos de viscosidade,

mostrando o gráfico como uma linha em toda a faixa de análise. Esta ausência de VP é explicada como a lixiviação antecipada da amilose devido à pré-gelatinização dos grânulos em condições alcalinas excessivas, acima de pH 11 (NEWPORT SCIENTIFIC; 1995). Os perfis de propriedades de pasta obtidos por RVA de FI, FU e AQ, são apresentados na Fig.3.3.8.

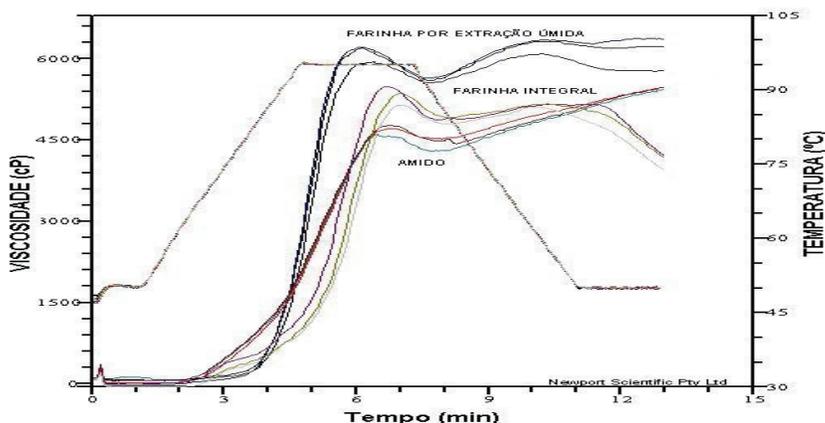


Figura 3.3.8. Perfis de viscosidade de AQ, FU e FI, com concentração constante de 11% de amido em todas as MP.

A viscosidade de pico apresentada pelo AQ, FU e FI foram 4500, 5600 e 6200 cP respectivamente. As diferenças entre estes valores podem ser atribuídas à contribuição das proteínas presentes em maiores quantidades nas FI e FU.

Whilhem et al. (1998) relataram que, para diferentes metodologias de extração, os grânulos de amido de quinoa sofreram danos irreversíveis como consequência da extração alcalina. Estes pesquisadores obtiveram valores de viscosidade de pico (VP) (3250 cP), viscosidade máxima (V_m) (2920cP), viscosidade final (VF) (3030cP), para o amido de quinoa purificado com teores de proteína bruta (PB) de 0,85%, utilizando solução alcalina de NaOH em pH 10. Quando comparados com os valores obtidos nesta pesquisa, de composição centesimal similar (Tabela 3.3.5) e condições de extração e purificação de AQ, observa-se que os valores desta pesquisa foram maiores, da ordem de 38%, indicando um menor dano aos grânulos obtidos pelo processo extrativo de AQ desenvolvido neste estudo.

3.3.4. Coloração da farinha integral (FI), farinha por extração úmida (FU) e amido de quinoa (AQ)

Na Tabela 3.3.6. estão apresentados os valores padrão, assim como os valores da média dos parâmetros de coloração “L”, “a”, e “b” para as farinhas e amido de quinoa obtidas nesta pesquisa.

Tabela 3.3.6. Parâmetros de coloração da farinha integral, farinha por extração úmida e amido de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow, variedade “Real”)

Amostras	Parâmetros de cor			
	L*	a*	b*	E*
Padrões	94,71	-0,76	1,55	
Farinha Integral	91,01 ± 0,01 ^c	-0,59 ± 0,01 ^a	10,64 ± 0,01 ^a	9,81 ± 0,02 ^a
Farinha por extração úmida	94,65 ± 0,01 ^b	-0,45 ± 0,01 ^b	4,5 ± 0,1 ^b	2,86 ± 0,01 ^b
Amido	96,75 ± 0,01 ^a	-0,07 ± 0,01 ^a	0,6 ± 0,1 ^c	2,31 ± 0,01 ^c

Letras iguais indicam que os valores não diferem estatisticamente em uma mesma coluna ($p \leq 0,05$).

Os parâmetros de cor entre FU, AQ, e FI apresentaram diferença estatística ($p < 0,05$). A FI apresentou cor amarela mais intensa do que FU. Entretanto, a cor branca apresentada pelo AQ está relacionada ao alto valor de luminosidade (L) apresentado pelo amido de quinoa. Do mesmo modo, o valor baixo de “L”, apresentado pela farinha integral, o caracteriza com uma farinha amarelada, podendo ser atribuído ao maior conteúdo de proteínas na composição desta matéria-prima. Segundo Barnes (1989), o nível de cor de uma farinha está fortemente associado com o conteúdo de proteína, e um alto conteúdo de proteína está frequentemente relacionado com o aumento do croma vermelho.

3.3.5. Difração de raios X – Cristalografia das matérias-primas

Os difratogramas de raios X, individuais e o comparativo de AQ, FU e FI são mostradas na Figura 3.3.9.

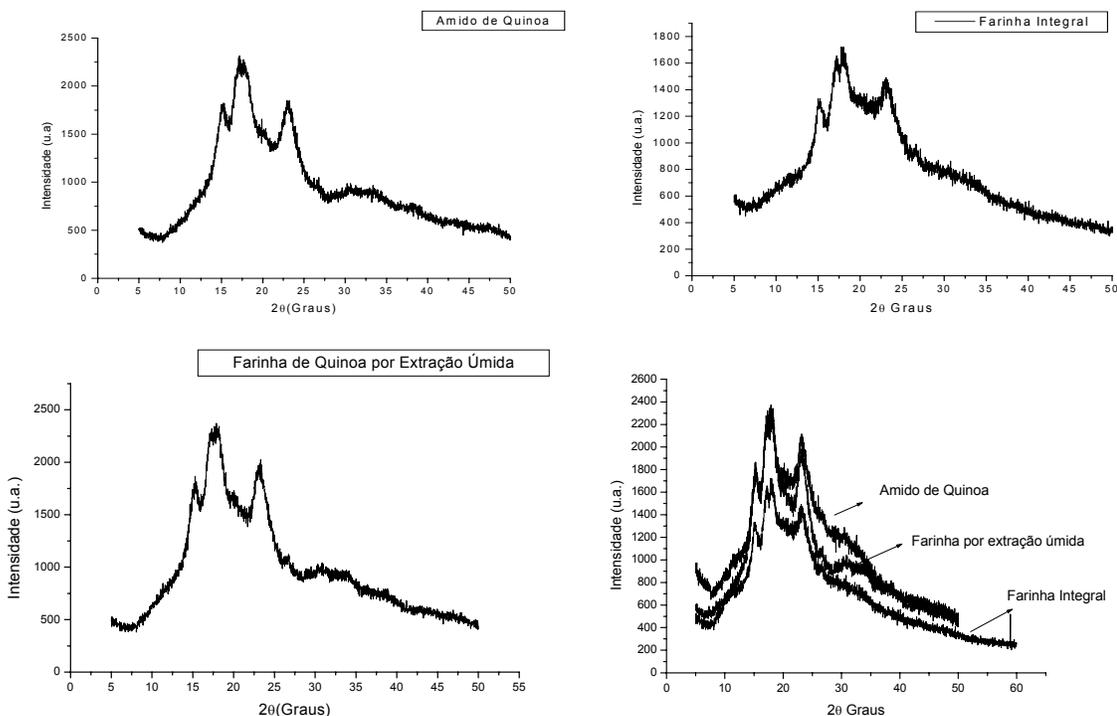


Figura 3.3.9.A. Difratogramas de amido de quinoa (AQ). **B.** Farinha Integral (FI). **C.** Farinha por extração úmida (FU). **D.** Difratograma comparativo das três matérias-primas, AQ, FU e FI.

A Tabela 3.3.7 apresenta os valores da posição no ângulo de Bragg (2θ), espaço interplanar ou “d-spacing” e a intensidade relativa aos picos apresentados pelos difratogramas.

Tabela 3.3.7. Valores de espaço interplanar ou “d-spacing” e intensidade relativas aos principais picos de AQ, FU e FI *Chenopodium quinoa* Willdenow (variedade “Real”)

AMIDO			FARINHA POR EXTRAÇÃO UMIDA			FARINHA INTEGRAL		
Pos. [$^{\circ}2\theta$]	d-spacing [Å]	Intensidade relativa [%]	Pos. [$^{\circ}2\theta$]	d-spacing [Å]	Intensidade relativa [%]	Pos. [$^{\circ}2\theta$]	d-spacing [Å]	Intensidade relativa [%]
15,16	5,85	64,17	10,19	8,68	11,18	10,15	8,72	5,49
16,68	5,32	81,28	11,47	7,71	19,11	11,40	7,76	9,61
17,17	5,16	100,00	15,28	5,80	72,27	15,21	5,83	64,32
18,23	4,87	87,77	17,26	5,14	98,76	17,19	5,16	93,78
20,20	4,40	29,90	18,10	4,90	100,00	17,98	4,93	100,00
23,09	3,85	49,60	20,00	4,44	65,33	20,02	4,43	64,29
26,68	3,34	3,57	23,21	3,83	80,01	23,12	3,85	71,71
30,41	2,94	3,46	26,55	3,36	33,90	26,53	3,36	16,26
35,70	2,52	1,91	30,59	2,92	29,06	29,03	3,08	3,19
38,19	2,36	3,31	32,87	2,72	26,52	30,66	2,92	2,39
43,30	2,09	1,67	33,78	2,65	25,95	33,89	2,65	1,11
47,34	1,92	3,11	36,49	2,46	18,45	38,15	2,36	0,93
47,96	1,90	4,81	38,69	2,33	15,81	40,32	2,24	0,03

Com relação à intensidade dos picos nos difratogramas, esta foi diminuindo em função do conteúdo de umidade presente nas amostras (FI<FU<AQ). Verificando-se, portanto, que todas as matérias primas apresentam uma conformação tipo A (Fig 3.3.8.a, b, c), típica de cereais. Segundo Buleón et al. (1997), o padrão tipo A pode ser reconhecido como um dubleto em 2θ igual a 18° , um único pico em torno de 2θ igual a 23° e um aumento na intensidade relativa da banda em 2θ igual a 15° . Na Tabela 3.3.7, as intensidades mais fortes foram detectadas nos ângulos descritos anteriormente.

Estudos têm sugerido que a formação do estado cristalino dos grânulos é determinada pelo comprimento da cadeia de amilopectina, indicando que a amilopectina, que forma estruturas do tipo A, possui uma maior proporção de cadeias curtas quando comparada aos amidos tipo B, que apresentam maior proporção de cadeias longas nas frações ramificadas e maior conteúdo de amilose na composição do grânulo (HIZUKURI, 1985; JANE et al., 1999). Os resultados obtidos neste estudo foram similares aos observados por Atwell et al. (1983) e Qian et al. (1999), mostrando que o amido de quinoa possui elevada quantidade de cadeias curtas na conformação estrutural da amilopectina. O mesmo resultado foi observado por Tang

et al. (2002) para o amido de quinoa, que obteve o maior grau de cristalinidade e o maior perfil de distribuição de cadeias curtas no *cluster* amilopéctico quando comparada aos amidos de cevada e adzuki. Hazukuri et al. (1983) analisaram a cristalinidade relativa, representada pela razão entre a fração cristalina e o total da área do difratograma. De acordo com os autores, há diferenças em relação à cristalinidade relativa dos amidos de quinoa (35%) e amaranto (46%), sendo o grânulo de amido de amaranto mais cristalino que o amido de quinoa, embora ambos apresentem, nos seus difratogramas, estruturas cristalinas do tipo A. Entretanto, este resultado sugere que dentro de um mesmo padrão cristalográfico podem existir graus ou níveis diferentes de cristalinidade, que expressam diferentes conformações estruturais da amilopectina no grânulo do amido e, conseqüentemente, diferentes propriedades físico-químicas correspondentes a estas variações. Neste estudo, os valores de cristalinidade relativa apresentada pelas matérias-primas, derivados do grão de quinoa da variedade “Real”, foram: AQ, 34%; FU, 33,9%; e FI 33,8%, não apresentando variação significativa entre estes valores ao nível de confiança de 95%. Estas variações nos valores de cristalinidade relativa poderiam atribuir-se ao conteúdo de umidade e proteína na amostra fazendo diminuir a resolução nos difratogramas dos farináceos.

3.3.6. Análise espectroscópica das matérias-primas em ATR-FTIR

A Figura 3.3.10 apresenta os espectros normalizados de FTIR, de amido de quinoa (AQ), farinha por extração úmida (FU) e farinha integral (FI).

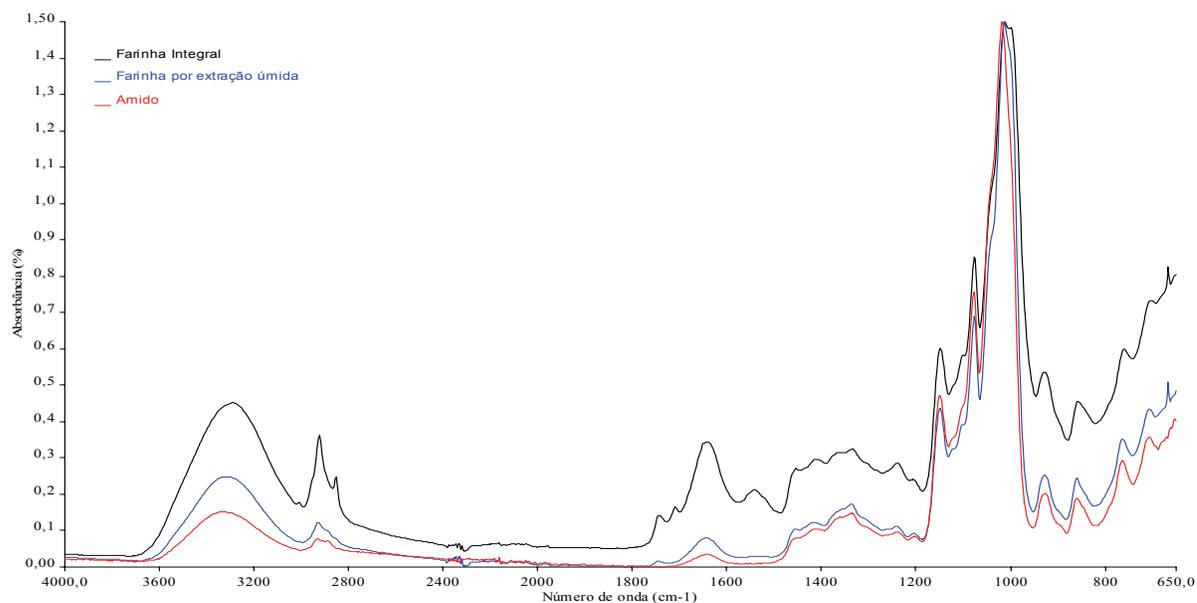


Figura 3.3.10. Espectros normalizados a absorbância de 0,15 em infravermelho (FTIR) AQ, FU e FI de quinoa, da variedade Real.

A Tabela 3.3.8. encontra-se o valor da posição dos principais picos de FTIR apresentados pelo AQ, FU e FI. As intensidades dos picos que se apresentam em um número de onda específico (cm^{-1}) nos espectros de FTIR estão relacionadas com a concentração de um componente particular da amostra analisada.

Tabela 3.3.8. Posição dos picos de FTIR das matérias-primas obtidas da semente de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) da variedade “Real”.

Matéria prima	Número de onda (cm^{-1})													
	3300-3500	3000-3299	2900-3000	2860-2800	1800-1700	1650-1640	1600-1500	1500-1400	1400-1300	1300-1200	1100-1160	1100-1000	1000-900	
FI	3289,4	3009,9	2925,1	2854,7	1745,2	1649	1573,9	1493,6	1366,6	1281,4	1151	1078,4	995,5	
			2957,3		1710,9	1635	1556,5	1460,6	1335	1261,3	1123,1	1044		
							1540,9	1435,1	1303,2	1240,3	1104,5	1016,6		
							1519,8	1415,7		1205,6				
								1401						
FU	3319		2929,9	-----	1745,7	1644,6	1546,6	1460,3	1376,9	1263,2	1151,3	1078,5	998,1	
								1417,7	1362,4	1241,8	1124,5	1045,6	960,9	
								1401,4	1336,5	1205,5	1105,4	1016,5		
									1309,9					
AQ	3345,7		2935	-----		1640,4		1460,5	1365,5	1240,1	1151,9	1079,4	959,9	
								1415,9	1336,5	1204,2	1124,2	1046,6	935,3	
											1105,7	1019,5	926,9	
												1000,3		

FI: Farinha Integral de quinoa; FU: Farinha parcialmente desengordurada por extração úmida; AQ: Amido de quinoa .

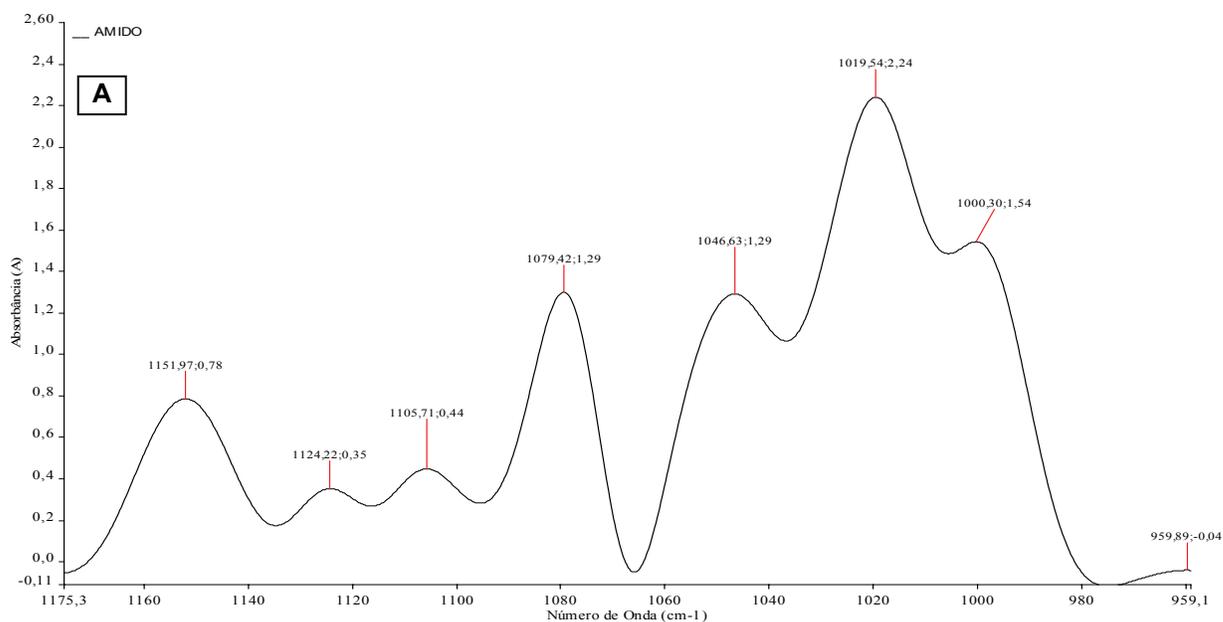
Estes espectros de infravermelho apresentam na faixa de $3000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, uma banda de forma similar para as três matérias-primas, mostrando diferença na intensidade de absorção. Estas bandas localizadas no número de onda de $3229,41\text{ cm}^{-1}$ para FI, 3319 cm^{-1} para FU e $3345,7\text{ cm}^{-1}$ para o AQ, são atribuídas às vibrações de deformação do grupo funcional hidroxila (OH). Esta banda apresenta a característica particular de uma base de grande extensão e de um pico arredondado, indicando que a molécula está associada por meio de ligações de hidrogênio e o grupo – OH não está livre. Este grupo está associado à presença da molécula de água livre existente nas matérias-primas. Esta vibração pode ser quebrada em três movimentos simples chamados de modos normais. Para o caso da molécula de água, estes modos são identificados como a deformação angular simétrica, deformação axial assimétrica e deformação axial simétrica. Sabendo-se que cada modo normal tem uma mudança no momento dipolar, assim como suas vibrações, cada um absorve uma determinada frequência de luz no infravermelho. Assim, a molécula de água apresenta três

picos no espectro de FTIR. Dois picos se apresentam na faixa de número de onda de 3400–3000 cm^{-1} , onde se sobrepõem as vibrações moleculares de deformação assimétrica axial e simétrica axial, e o terceiro mostra-se na faixa de 1800-1900 cm^{-1} quando é água pura ou de 1420-1330 cm^{-1} quando ligado a outros componentes que corresponde à vibração de deformação angular simétrica no plano. A intensidade da vibração do grupo funcional [- OH] procedente da molécula de água da matéria-prima diminui conforme o conteúdo de umidade que apresentam as matérias-primas utilizadas nesta pesquisa, como pode ser observado na Figura 3.3.10., onde o AQ apresenta o menor conteúdo de umidade e a menor intensidade de vibração para o grupo – OH quando comparado com as intensidades de pico apresentados pela FU e FI.

Na região de número de onda de 2800 cm^{-1} –1800 cm^{-1} , não se apresentaram bandas de intensidades detectáveis, possivelmente pela não existência de mudança de energias vibracionais fundamentais, que corresponde a uma série de mudanças de energia rotacional que não provocam alteração no momento dipolar da molécula.

Picos que aparecem na faixa de 1800-1700 cm^{-1} estão relacionados à composição de lipídios na amostra. A FI e a FU mostram um pico fraco na frequência de 1745,17 cm^{-1} e 1745,68 cm^{-1} , respectivamente, atribuído à banda de identificação do ácido linoléico (Spectral data base for organic components, 2001).

A região de impressão digital para todas as MPs é apresentada na Figura 3.3.11, na faixa de número de onda em torno de 1200 a 945 cm^{-1} .



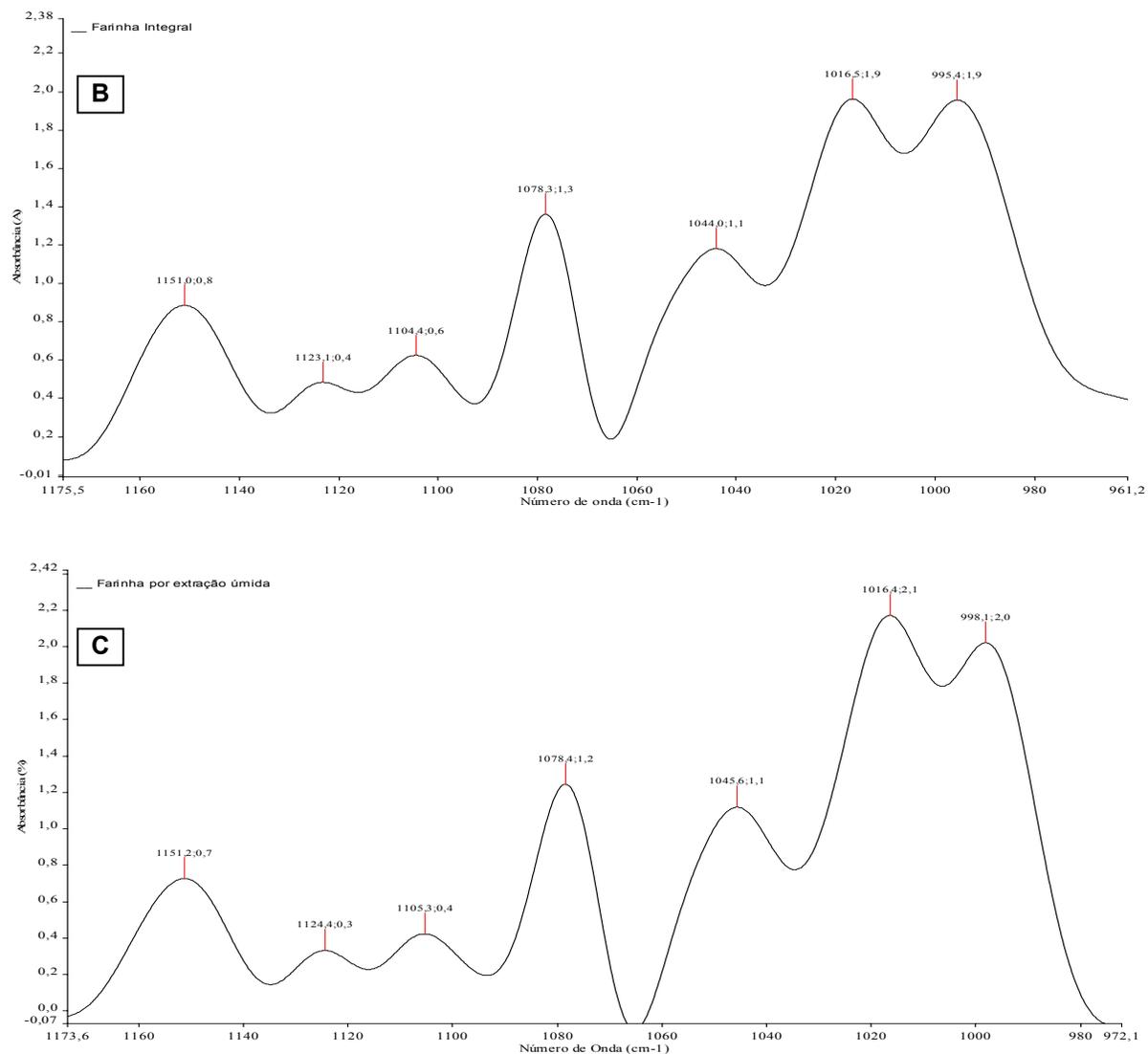


Figura 3.3.11. A. Deconvolução do espectro em infravermelho (FTIR) do amido de quinoa, **B.** Deconvolução do espectro em infravermelho (FTIR) da farinha integral, **C.** Deconvolução do espectro em infravermelho (FTIR) da farinha por extração úmida de quinoa, variedade Real.

O espectro do AQ mostrado na figura 3.3.10.a, apresenta uma banda de alta intensidade na banda situada na faixa de 980– 200 cm^{-1} . Esta banda é atribuída à deformação do grupo funcional C-O e compreende três picos característicos deste polissacarídeo. Observações similares foram encontradas nos estudos de Kapusniak et al. (2007). Os grupos relacionados com o número de onda de 1151,01(FI), 1151,29 (FU) e 1151,97 (AQ) e 1078,35 (FI), 1078,46 (FU), 1079,42 (AQ) correspondem às vibrações moleculares do grupo funcional C-O, pertencente às ligações do tipo C-O-H no amido, componente principal nas três amostras. A banda apresenta número de onda de 1016,58(FI), 1016,46 (FU), 1019,54(AQ) correspondente às vibrações moleculares do grupo funcional de C-O, das ligações C-O-H. Estes dados são

similares aos apresentados por Jiugão et al. (2005). Pode-se notar, no caso da FI, que aparecem novos picos conforme o conteúdo protéico da matéria-prima é aumentado, mostrando as interações que ocorrem devido a alguns grupos estruturais específicos, bem como suas respectivas posições (bandas características de FTIR, para determinadas estruturas protéicas). A Figura 3. 3.10.[B] mostra o aumento de pico situado próximo de 1600-1500 cm^{-1} , para FI, conforme aumenta a composição de proteína nas matérias-primas em ordem crescente de AQ<FU<FI. A banda onde este pico é localizado está associada com o conteúdo protéico bruto da amostra de farinha ou amido. Pode-se observar que a FU e o AQ não apresentam este pico nessa faixa de longitude de onda.

Todas as amidas mostram uma banda de absorção de carbonila, mais conhecida como banda de amida I. Sua posição depende do grau de ligação hidrogênio e do estado físico do composto. As amidas primárias mostram duas bandas de deformação axial resultantes das deformações simétrica e assimétrica de N-H. As amidas secundárias mostram apenas uma banda de deformação axial, como no caso da deformação axial do N-H que é reduzida pela presença de ligação hidrogênio, embora menos. A superposição das freqüências de deformação axial de N-H e O-H tornam a diferenciação inequívoca das estruturas destes compostos frequentemente impossível. As amidas primárias (AMIDA I) e secundárias (AMIDA II) presentes nas matérias-primas mostram uma ou mais de uma banda na região de 1660–1610 cm^{-1} . Esta faixa de número de onda apresenta as bandas que correspondem à vibração molecular de deformação angular assimétrica do NH^{+3} . A intensidade apresentada por esta banda é fraca e corresponde à vibração de deformação angular assimétrica de NH^{+3} e uma banda relativamente forte de deformação angular simétrica próxima a 1550 -1485 cm^{-1} .

A banda que apresenta a FI na freqüência de 3009,94 cm^{-1} encontra-se associada a grupos funcionais amino (NH). Estes grupos parecem estar associados aos grupos carbonilos que absorvem fortemente na faixa de 2950 cm^{-1} e 3010 cm^{-1} . O grupo carboxilato (—  —) absorve fortemente próximo a 1401,02 cm^{-1} e 1415,69 cm^{-1} , bandas mostradas pelo espectro da FI.

Perfis diferenciados dos picos compreendidos entre o número de onda de 1000-994 cm^{-1} são apresentados na Fig. 3.3.10. Observa-se, nestes espectros, um incremento na intensidade dos picos localizados nas bandas 995,49; 998,14; 1000,30 cm^{-1} correspondentes a FI, FU e AQ respectivamente, na forma de um pico estreito, diminuindo na intensidade de absorção conforme a amostra aumenta à concentração de umidade. Mostrando que esta faixa de banda é sensível à presença de água ao nível intermolecular ou intramolecular. Este mesmo efeito, mas em sentido inverso, pode ser observado na Figura 3.3.9.D que

corresponde ao difratograma comparativo das três matérias-primas, onde o pico cristalográfico aumenta de intensidade expressada em unidades arbitrárias conforme se incrementa a quantidade de amido e diminui o conteúdo de água presente nas amostras. O significado ou a interpretação é referente à mesma molécula de amilopectina, pois a intensidade cristalográfica (XRD) mostra o elevado nível cristalino no amido produzido pelo maior conteúdo de amilopectina e menor conteúdo de água.

3.3.7. Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)

Os termogramas obtidos na análise térmica das amostras de AQ, FU, e FI na concentração de (MP:água; 1:1), estão apresentados na Figura 3.3.12.

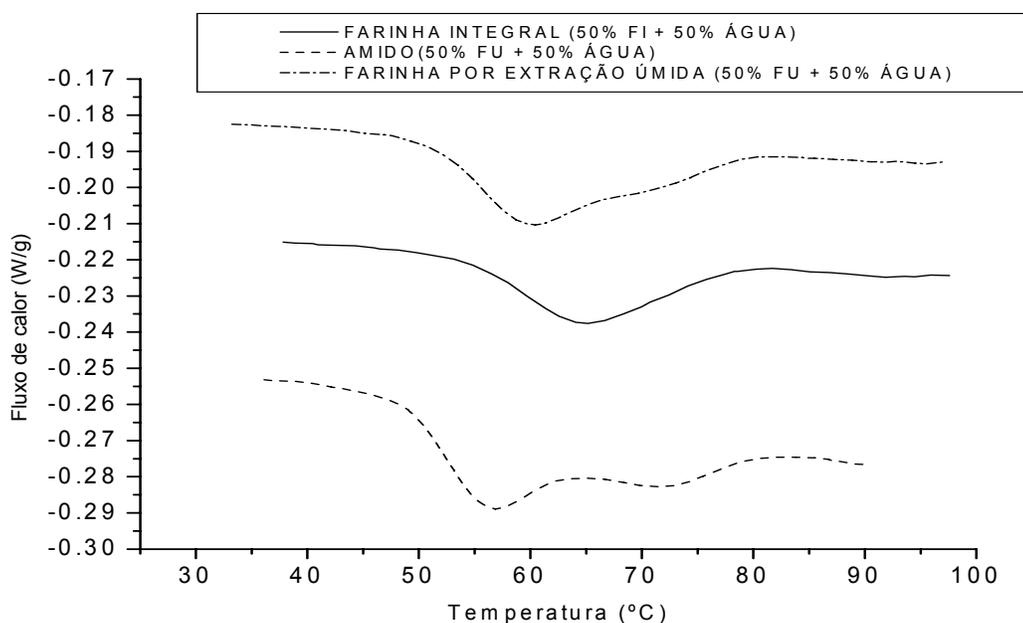


Figura 3.3.12. Termogramas (CDV) da primeira varredura da solução filmogênica de biopolímero:água (1:1), sendo o biopolímero: FI , FU e de AQ obtidos do grão de quinoa

Os valores dos parâmetros de gelatinização das matérias-primas AQ, FI e FU (MP:água; 1:1) e diferentes proporções de AQ:água estão apresentados na Tabela 3.3.9. e 3.3.10. respectivamente. Para todas as análises, foi escolhida uma taxa de aquecimento de 5°C/min, para garantir maior sensibilidade e melhor separação de picos, evitando superposição de transições (SCHENZ et al., 1991). Os termogramas do AQ e FU (Figura 3.3.12) apresentaram duas endotermas, sendo que este evento físico é bem mais nítido para o amido, e explicado posteriormente no item 3.3.6.1. O termograma da FI não apresentou este fenômeno com a mesma intensidade como nas outras matérias-primas, possivelmente devido ao seu menor conteúdo de amido em relação a FU e ao AQ.

Tabela 3.3.9. Parâmetros de gelatinização para farinha integral, farinha por extração úmida e amido de quinoa obtidos por CDV.

Matéria-Prima	T _{inicial}	To (°C)	Tp ^a (°C)	Tc ^a (°C)	Tp ^b (°C)	Tc ^b (°C)	T _c - To	ΔH _{gel} (J/g)	ΔH _{gel} (J/g) ^{*1}
Farinha Integral	49,53 ± 1,19	55,30 ± 0,80	64,65 ± 0,54	80,07 ± 1,46			24,7 ± 2,1	2,66 ± 0,29	5,43 ± 0,58
Farinha por extração úmida	46,40 ± 1,01	51,34 ± 0,46	60,03 ± 0,48	80,08 ± 0,38			28,7 ± 0,7	4,19 ± 0,29	6,28 ± 0,91
Amido de quinoa	45,05 ± 1,19	48,66 ± 1,56	55,82 ± 1,19	63,22 ± 1,97	72,16 ± 0,87	81,35±1,89	32,7 ± 0,8	5,10 ± 0,31	9,87±0,32

Tabela 3.3.10. Parâmetros de gelatinização para diferentes proporções de amido de quinoa e água obtidos por CDV.

AMIDO (%)	ÁGUA (%)	Primeira Endoterma					Segunda Endoterma				
		T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	T _c - To	ΔH _{gel} (J/g) ¹	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH _{gel} (J/g) ₂	ΔH _{gel} (J/g) _{*1+2}	ΔH _{gel} (J/g) _{*1+2 b.s.}
20	80	48,23±1,08 ^a	54,92±1,66 ^a	67,80±2,12 ^a	19,57±1,05 ^{ba}	2,51±0,23 ^b	87,82±6,55 ^a	98,57±5,77 ^a	1,76±1,58	4,26±1,78 ^a	20,85±8,70 ^a
30	70	48,52±1,15 ^a	54,57±1,42 ^a	68,58±1,38 ^{ba}	20,06±0,56 ^{ba}	3,27±0,30 ^b	88,92±5,40 ^a	99,17±2,96 ^a	1,31±1,37	4,57±1,66 ^a	15,10±5,48 ^b
40	60	49,03±1,44 ^a	55,16±1,58 ^a	75,39±0,73 ^a	26,36±1,17 ^a	4,89±0,81 ^a	94,68±5,54 ^a	102,77±6,42 ^a	0,82±0,62	5,71±1,19 ^a	13,69±2,85 ^b
50	50	48,66±1,56 ^a	55,82±1,19 ^a	63,22±1,97 ^b	14,55±1,60 ^b	3,05±0,31 ^b	72,16±0,87 ^a	81,35±1,89 ^a	2,05±0,39	5,10±0,17 ^a	9,87±0,32 ^c

Letras iguais indicam que os valores não diferem estatisticamente em uma mesma coluna (p ≤ 0,05), no teste de Duncan.

Para todas as matérias-primas (FI, FU, AQ) a faixa de temperatura de gelatinização está compreendida entre 48°C e 81,3 °C, o que pode ser atribuído à gelatinização do amido, componente, este, predominante em todas as matérias-primas analisadas. A FI, FU e o AQ apresentaram uma temperatura inicial (T_0) de 55,30°C, 51,34°C e 48,66°C, respectivamente.

Adicionalmente, a farinha integral apresentou também duas T_p , a primeira, bem definida, em uma temperatura de gelatinização (T_p) correspondente a 64,65°C, e a segunda, em torno de 90°C, menos nítida. Este evento físico ficou mais definido para as outras matérias primas, sendo possível identificar duas T_p , tanto para a FU, 60,03°C e 71,25 °C, quanto para o AQ, 55,82°C e 72,16°C. Os valores de entalpia relacionados à absorção de energia durante o processo de gelatinização foram os seguintes: 5,43 J/g (FI); 6,28 J/g (FU) e 9,87 J/g (AQ).

3.3.7.1. Influência da proporção de água nos parâmetros de gelatinização no CDV, T_0 , T_p , T_c , faixa de gelatinização ($T_c - T_0$) e ΔH_G – Perfil bimodal

Nos diferentes estudos de gelatinização de AQ, utilizaram-se diversas proporções de AQ:água (Tabela 3.3.10), com a finalidade de observar o comportamento da água como plastificante no processo de gelatinização dos grânulos e sobre o perfil das endotermas. As transições endotérmicas do amido de quinoa em função do conteúdo de água são apresentadas na Figura 3.3.13.

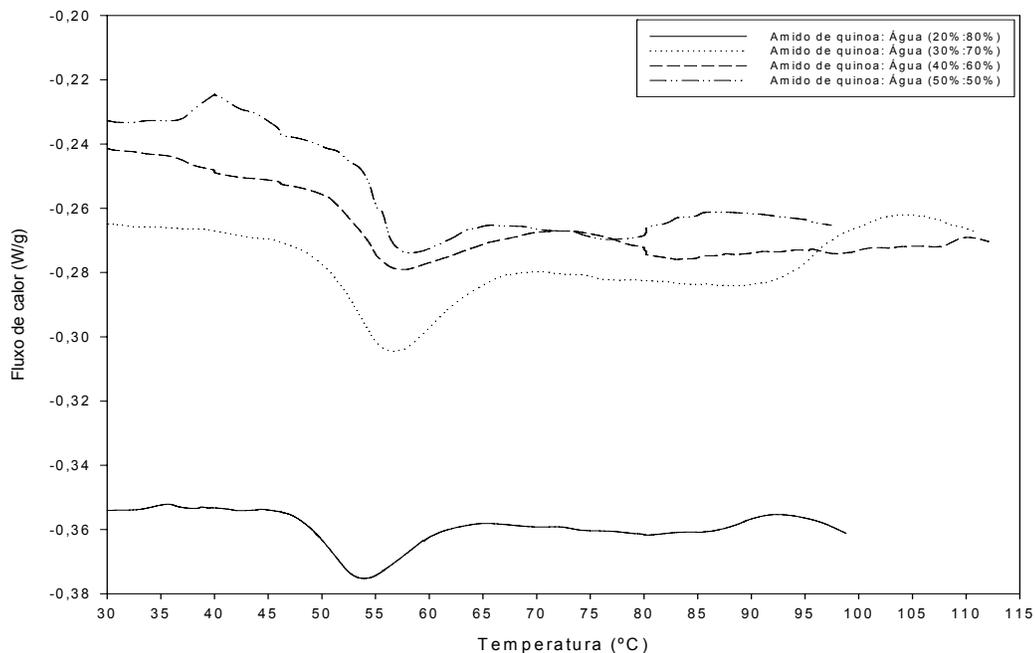


Figura 3.3.13. Termogramas (CDV) do amido de quinoa aquecido com diferentes proporções de amido:água: a) 20 : 80% b) 30:70% c) 40:60% d) 50:50%.

As diferentes proporções de AQ:água utilizadas nas análises de CDV são discriminadas a seguir: (20:80), (30:70), (40:60), (50:50), e os parâmetros de gelatinização encontrados neste estudo são apresentados na Tabela 3.3.10.

Existe um consenso entre diferentes autores (DONOVAN et al., 1983; BILIADERIS et al., 1986; LIU e ZHAO, 1990; JOVANOVIĆ et al., 1992; CALZETTA et al., 2000; WHISTLER; BEMILLER, 1997; SLADE; LEVINE, 1989; ORTEGA-OJEDA; ELIASSON, 2001; LÊ MESTE e CHIOTELLI, 2002) com relação à classificação deste tipo de dispersões, sendo listadas a seguir: a) amido em excesso de água (>60-70% de água); b) amido em quantidades intermédias de água (10-25% <água<60-70%) e c) amido em limitadas quantidades de água (< 10% de água)(CALZETTA-RESSIO et al., 2000).

Neste trabalho também foi observado o mesmo comportamento, sendo que as dispersões com conteúdo de água, em excesso de água, de 80% e 70%, apresentaram valores de temperatura inicial de 48,23°C e 48,52°C, respectivamente, e entre estes valores não houve diferença significativa. Por outro lado, nas dispersões intermediárias de conteúdo de água de 60% e 50%, a temperatura inicial apresentada foi de 49,03°C e 48,66°C, respectivamente, observando-se um suave incremento nos valores de T_0 com relação às dispersões mais diluídas (Tabela 3.3.10). Valores similares foram encontrados por Atwell et al. (1993) reportando uma temperatura inicial (T_0) de 50,6°C.

Comparando as Tabelas 3.3.9 e 3.3.10, tem-se que as temperaturas de gelatinização, encontradas neste trabalho, em diferentes proporções amido:água, na faixa de 54,5°C–55,8°C, são similares aos valores apresentados por Lindeboom et al. (2005) e aos valores reportados por Atwell et al. (1993) e Tang et al. (2002), de 50,5 °C até 64,5°C.

Com relação à temperatura de finalização (T_c), pode-se verificar um efeito bastante marcado neste parâmetro, sendo que T_c incrementa-se quando diminui a proporção de água nas dispersões. Assim, torna-se evidente que a redução do teor do solvente, neste caso, a água, limita sua disponibilidade a nível molecular. O processo de gelatinização tende a finalizar em temperaturas mais elevadas, isto é, o conteúdo de água não afeta a temperatura na qual inicia a perda de birrefringência, mas afeta a finalização do processo (BELEIA et al., 1996; DONOVAN et al., 1979; BILIADERIS et al., 1980; BILIADERIS et al., 1986; SLADE e LEVINE 1989; ROLEÉ e LÊ MESTE, 1999; WAIGH et al., 2000 ; CALZETTA et al., 2000).

Segundo Lorenz (1981) existe uma correlação negativa entre o conteúdo de amilose e a temperatura de finalização (T_c), ou seja, baixo conteúdo de amilose corresponde um maior valor de T_c . Entretanto, o AQ, com teor de amilose de 17%, apresentou baixas temperaturas de finalização (T_c) de gelatinização na primeira endoterma, de 63,22°C (AQ:água, 50:50), com

exceção do valor de 75,39°C, correspondente à proporção de AQ:água (40:60) (Tabela 3.3.10). Estes valores foram inferiores quando comparados ao amido de quinoa da variedade “Real”, com conteúdo de amilose de 7,1% e T_c de 71,3°C, relatado por Tang et al. (2002), e aos valores reportados por Qian e Khun (1999), ao caracterizarem amido de quinoa (não informam cultivar) com conteúdo de amilose de 12,2% e temperatura de conclusão de 71,3°C. Atwell et al. (1993) no estudo de amido de quinoa (não indicam cultivar) com conteúdo de amilose de 11%, apresentam uma temperatura de fusão completa de 87,8°C, sendo esta temperatura um pouco mais alta que a encontrada nesse estudo (81,35°C), mesmo para a segunda endoterma, correspondente à proporção AQ:água (50:50), diferença esta, atribuída aos diversos tipos ou cultivares de quinoa utilizados nas pesquisas.

Em relação à faixa térmica do processo de gelatinização, descrita como a diferença entre as temperaturas inicial e final, esta varia com o grau de heterogeneidade dos cristalitos contidos no grânulo de amido, devido a estes componentes possuírem forças cristalinas diferentes, que os mantêm unidos entre si, e também entre as forças conformacionais do cristal (ATWELL et al., 1988; VASANTHAN e BHATTY, 1998; GUNARATNE e HOOVER, 2002). Neste estudo observou-se que as dispersões de água e amido de quinoa com 80%, 70% e 60% de água mostraram que a faixa térmica de gelatinização aumenta com exceção da dispersão com 50% de água, que diminui durante a primeira endoterma. Entretanto, a determinação do valor de T_c pode estar sendo influenciada pelo adiantamento da segunda endoterma, quando decresce o conteúdo de água. Pode ser observado também que a faixa de temperatura de gelatinização foi de 81,35°C – 48,6°C = 48,7°C para o amido de quinoa na proporção amido:água de (50:50), valor similar ao reportado por Atwell et al. 1983 (57-87,8°C).

Com relação à entalpia de gelatinização, este é calculado como o valor da área compreendida entre T_o e T_c , expresso em J/g de amido seco, e correspondente ao excesso de água nas proporções água :amido. Representa o calor máximo, ou a quantidade de energia, requerida para a quebra de ligações de hidrogênio dentro do grânulos de amido durante o processo de gelatinização (enchimento do grânulo, fusão de cristalitos e subsequente hidratação das cadeias poliméricas que formam o grânulo de amido), e pode variar, também, em função de qualquer mudança física ou química que modifique o grau ou nível de ligação no grânulo de amido (HARI e GARG, 1989; CALZETTA-RESSIO, 2000). Em baixos, ou limitados conteúdos de água, o valor da entalpia representa a fusão dos cristalitos de amido (STEVENS e ELTON, 1971; DONOVAN, 1979; CALZETTA-RESSIO, 2000). Os valores de entalpia registrados neste trabalho estão resumidos na Tabela 3.3.10., onde os valores de

entalpia relacionados à absorção de energia durante o processo de gelatinização na primeira endoterma, para AQ:água, nas proporções de (20:80), (30:70), (40:60) e (50:50) foram de 12,27 J/g, 11,84 J/g, 11,0 J/g e 5,90 J/g, respectivamente. Este último valor de entalpia foi inferior (considerando a primeira endoterma) aos valores reportados por Lindeboom et al. (2005) para o estudo de 8 variedades diferentes de quinoa, nas mesmas condições experimentais (CDV amido:água; 2:1). Por outro lado, considerando as duas endotermas ou entalpia global, estes valores foram inferiores aos valores reportados por Lindeboom et al. (2005), e inferior ao valor encontrado por Atwell et al. (1983), apresentando um valor de 4 cal/g (16,73 J/g) (Tabela 3.3.10). Observou-se que o valor de entalpia aumenta com o incremento do conteúdo de água na mistura. Este comportamento é similar ao encontrado por Calzetta e Ressio et al. (2000) e Mano et al. (2003), concluindo que a entalpia da gelatinização de amido depende fortemente do conteúdo de água na amostra.

Outros fatores que contribuem para as diferenças nos valores da entalpia são a composição do grânulo de amido (relação amilose:amilopectina), porcentagem de grânulo danificado, tamanho de grânulo e nível de cristalinidade ou grau de ordenamento do grânulo de amido. O valor de entalpia está correlacionado positivamente ao conteúdo de amilose, isto é, o valor de ΔH será maior quanto maior for o conteúdo de amilose no grânulo (LORENZ, 1981; McCOMBER et al., 1988). Com relação à porcentagem de grânulo danificado, existe uma relação inversamente proporcional entre amido danificado, e o valor de entalpia devido à redução do número de ligações de hidrogênio, requeridas para serem quebradas, e que permitam o enchimento do grânulo (STEVENSON e ELTON, 1971; LORENZ, 1981; HARI; GARG, 1989). Neste trabalho não foi determinada a porcentagem de amido danificado, mas é possível inferir a existência de uma proporção resultante das operações de produção como umidificação do grão em excesso de água, moagem do grão, purificação alcalina e até secagem em liofilizador, dando lugar a grânulos em estado amorfo ou semi-amorfo (desorganização da estrutura interna). Ainda que a população destes grânulos injuriados possivelmente seja reduzida, poderiam ter uma contribuição nas diferenças encontradas entre os valores de entalpia obtidos neste trabalho e nas referências bibliográficas (WILHEM et al., 1998; LINDEBOOM et al., 2004).

Com relação ao perfil bimodal apresentadas pelos termogramas deste trabalho, observa-se a presença de duas endotermas, que indicam a existência de tipos de forças as quais requerem diferentes níveis de energia. As proporções de 20%, 30% e 40% de AQ, apresentaram uma primeira endoterma (T_{P1}) definida e uma segunda endoterma (T_{P2}) de base alargada, menos evidente, e à medida que a quantidade de água disponível diminui no

sistema AQ:água (50:50), o perfil da curva torna-se claramente bimodal. Este evento físico apresentado durante o aquecimento de dispersões de AQ:água foi observado por diferentes autores (DONOVAN, 1979; DONOVAN e MAPES, 1980; EVANS e HAISMAN, 1982; BILIADERIS et al., 1986; SAHAI e JACKSON, 1999; ROLÉE e LÊ MESTE 1999; ROLEÉ et al., 2002). Diversas e contraditórias explicações têm sido apresentadas com relação ao comportamento bimodal da endoterma.

Inicialmente, Donovan (1979) propôs que em dispersões aquosas de amido em excesso de água superiores a 1,5:1 (66% de água e 33% de amido) têm-se a solvatação e enchimento das zonas amorfas, isto é, uma hidratação maior das moléculas do amido, provocando em aquecimento contínuo, a gelatinização em uma única etapa, e resultando uma endoterma bem definida. Já a aparição de uma segunda endoterma é o resultado de um limitado conteúdo de água. A explicação deste fato deve-se a que cristalitos menos estáveis fundem-se primeiro utilizando a maior quantidade de água disponível (depois de uma re-distribuição de água residual) seguidos dos mais estáveis.

Um outro evento físico poderia explicar a presença desse segundo T_{p2} , que acontece após a transição vítrea, durante ou após o processo de gelatinização, resultado da fusão e/ou formação dos complexos de amilose-lipídeo (CAL). Estes complexos formados inicialmente por nucleação e propagação dos cristais, durante o processo de gelatinização dos grânulos de amido, podem ser identificados pela temperatura de fusão destes compostos, apresentando uma segunda endoterma localizada em temperaturas superiores as de gelatinização. Os CAL podem adotar duas formas diferentes, do tipo I ou amorfo, formadas por uma nucleação rápida e descritos morfologicamente por serem uma distribuição randômica de hélice e que possuem registro cristalográfico pouco intenso ou amorfo. Acredita-se que é próprio de cereais apresentando temperatura de dissociação (T_m) na faixa de 94-100°C durante aquecimento de pasta amiláceas. Os CAL do tipo II subdivididas em dois grupos IIa e IIb que possuem uma parte amorfa e uma estrutura discreta mas bem definida e cristalina, também chamadas de estruturas supramoleculares com $T_m = 100-125^\circ\text{C}$, apresentam o característico padrão cristalográfico tipo V. As principais diferenças entre os formatos IIa e IIb são estabelecidos pelo nível de cristalinidade/perfeição dos domínios estruturados ou ordenados do complexo. As localizações destas estruturas nos valores dos ângulos de Bragg (2θ) apresentados por estas estruturas foram de 7,36; 13,1 e 20,1; e a intensidade foi mais pronunciada em ordem crescente: $I_{IIa} < I_{IIb}$ (BILIADERIS e SENEVIRATNE, 1990; SENEVIRATNE e BILIADERIS, 1991; LE MESTE e CHIOTELLI, 2001; ROLEÉ e LÊ MESTE, 1999; LINDEBOOM et al., 2004).

Outros autores (JOVANOVIĆ et al., 1992; BOLTZ e THOMPSON, 1999; TUFVESSON e ELIASSON, 2000; SHOGREN et al., 2006; ELIASSON 1994, TANG e COPELAND 2007; SANTACRUZ et al., 2002), utilizando amidos de diferentes fontes botânicas e com diferentes tratamentos das amostras, mostram em consenso que a faixa de temperatura de fusão ou dissociação (T_m), varia entre 75°C e 140°C.

Biliaderis et al. (1986), em análises de CDV de amido de arroz, explicaram a presença bimodal da endoterma devido aos seguintes fatores: (1) hidratações intermediárias e tratamento térmico abaixo da temperatura de gelatinização, “*annealing*” durante o aquecimento em CDV, (2) a formação dos complexos de amilose-lípido (CAL) durante a gelatinização e recristalização de amilose e amilopectina associando a primeira transição ou endoterma com a gelatinização do sistema (transição vítrea e fusão parcial dos cristalitos) e a segunda endoterma com a cristalização dos polímeros do amido e formação dos CAL.

A presença e influência dos CAL no perfil viscográfico foram relatados pelos pesquisadores Zhang e Hamaker (2005) no seu estudo das interações de ácidos graxos livres e proteínas, nas propriedades de pasta de farinha de sorgo. No presente trabalho também foram verificadas a influência dos CAL sobre as propriedades de pasta de suspensões das farinhas de quinoa. A análise de RVA da FU (Figura 3.3.8) indica claramente a presença de uma segunda elevação ou pico de viscosidade no perfil viscográfico da farinha integral. Esta segunda elevação revela as interações existentes entre lipídeos e o amido das matérias-primas.

Segundo Seneviratne e Biliaderis (1991), as mudanças de entalpia na dissociação dos CAL representam principalmente a energia requerida para fragmentar individualmente as hélices da amilose, incluindo as pequenas contribuições dos efeitos intermoleculares. Por outro lado a entalpia de dissociação (ΔH_m) dos CAL de grânulos pequenos de amido é maior do que dos grânulos de maior tamanho (CHIOTELLI e LE MESTE, 2002; LINDEBOOM et al., 2004). Esses comportamentos foram explicados por Soulaka e Morrison (1985) baseados na observação do alto conteúdo lipídico em grânulos de tipo B de amido de trigo. Uma vez que a endoterma de gelatinização representa essencialmente a diferença entre energia endotérmica (associada com fusão dos cristalitos, inchamento do grânulo e desnaturação) e a energia exotérmica (associada com hidratação do amido e formação de complexos de amilose-lípido), o elevado conteúdo de lipídeos endógenos nos grânulos do tipo B podem gerar uma baixa energia endotérmica ou entalpia subestimada.

Eliasson (1994) observou através CDV, a formação e existência de complexos de amilopectina-lipídios (CAmL) durante a gelatinização, sendo que o CAmL ocorre,

provavelmente, em extensas faixas térmicas sem causar picos distintos nos termogramas de CDV, observando-se T_m ao redor de 110°C e 120°C. Em um trabalho posterior, Villwock et al. (1999), em amido de milho normal e amidos cerosos, mostraram evidência da existência do CAmL. Iturriaga et al. (2004), no estudo de farinhas e amidos de 7 variedades de arroz argentino, também encontraram evidências do CAmL formadas por longas cadeias ramificadas de amilopectina e complexação de lipídeos extra-granulares no arroz.

Em analogia ao observado pelos autores anteriormente descritos, pode-se sugerir que a formação de duas endotermas, nas análises térmicas de diferentes proporções de AQ:água, incluem diferentes eventos físicos que ocorrem durante a gelatinização, em que a primeira endoterma está relacionada ao processo de gelatinização da maior parte da população dos grânulos, principalmente os menos estáveis, e de formação dos CAL (Figura 3.3.14), e a segunda endoterma, ao término da gelatinização dos grânulos de AQ mais compactos e de menor tamanho, ou seja, de estrutura cristalina mais estável, e a fusão dos CAL.

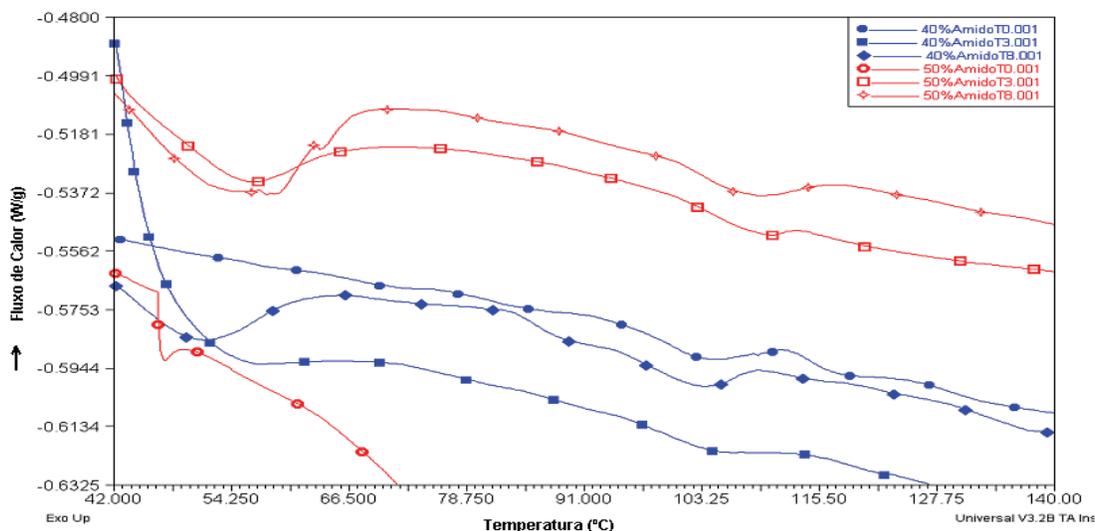


Figura 3.3.14. Termogramas (CDV) da primeira varredura de suspensões pre-gelatinizadas de AQ:água T01= 1 dia; T03= 3 dias; T08= 8 dias.

Em relação às análises térmicas, e ao valor de entalpia ΔH_1 e ΔH_2 correspondente a cada uma das T_p , pode-se deduzir que o alto valor de ΔH_1 reflete o grau de cristalinidade do grânulo de AQ e o valor de ΔH_2 correspondente à segunda endoterma, pode estar relacionada com a fusão do CAL e diretamente proporcional ao grau de ordenamento destes compostos.

Pode-se observar, ainda, pela Figura 3.3.14., a evidência da formação de CAL e possivelmente CAmL em suspensões pré-aquecidas (105°C mantida em estufa por 30

minutos) de AQ:água, em proporções de (40:60) e (50:50) (ilustradas na figura) e outras de (30:70) e (20:80), não mostradas nesta figura.

Nos termogramas da primeira varredura de CDV destas amostras visualiza-se a presença dos complexos de amilose através dos picos endotérmicos em torno de 80 a 125°C. Na Tabela 3.3.11. mostram-se os valores de temperatura de fusão identificados para cada uma das proporções de AQ:água avaliadas.

Tabela 3.3.11. Temperaturas de fusão do CAL presentes no AQ pré-gelatinizado analisados por CDV.

AQ: água	T _m (°C) Dia 1	T _m (°C) Dia 3	T _m (°C) Dia 8
50 :50	104,6	102,35	104,6 102,35
40 : 60	99,53	88,64	95,88 99,53
30 : 70	91,49	92,55	84,39 90,37
20 : 80	92,81	80,40	89,92

O AQ utilizado neste trabalho apresenta um conteúdo baixo de amilose (17%) e muito mais ainda de lipídeos, no entanto, a possível existência dos lipídeos endógenos ao grânulo de AQ permitiram interações entre esses compostos dando lugar à formação dos CAL e, possivelmente, também dos CA_mL, no processo de gelatinização. Dos resultados obtidos nos termogramas, foram observados picos endotérmicos na faixa de 95-97°C e de 102-106°C, o que confirma que houve formação destes compostos durante a gelatinização. Com relação aos CAL e às T_m que estes compostos apresentaram durante as análises de CDV das amostras pré-aquecidas, pode-se inferir que os mesmos apresentam estrutura conformacional do tipo I, Ia e II. CAL intermediários do tipo Ia podem surgir devido à presença de ácidos graxos cis-insaturados como oléico, linoléico e linolênico, principais componentes do perfil de ácidos graxos no grão de quinoa, que são formados durante a gelatinização de AQ (GOSHIMA et al, 1985; ELIASSON, 1994; KARKALAS et al., 1995; LEBAIL et al., 2000; LEBAIL, et al., 2000, TANG e COPELAND, 2007).

3.3.8. Influência das misturas de glicerol e água sobre a gelatinização de amido de quinoa - Análises de nano- CDV

Os perfis das endotermas das transições térmicas de AQ e FU são apresentados nas Figuras 3.3.15 e 3.3.16. Com a finalidade de determinar a influência do conteúdo do glicerol (0% até 80%) sobre as propriedades térmicas de soluções diluídas (5 mg de AQ ou FU/ mL de solução) de amido e farinha por extração úmida. Não foi possível a realização de testes com a

farinha integral de quinoa devido à granulometria das partículas, o que poderia causar entupimento no capilar do nano-CDV.

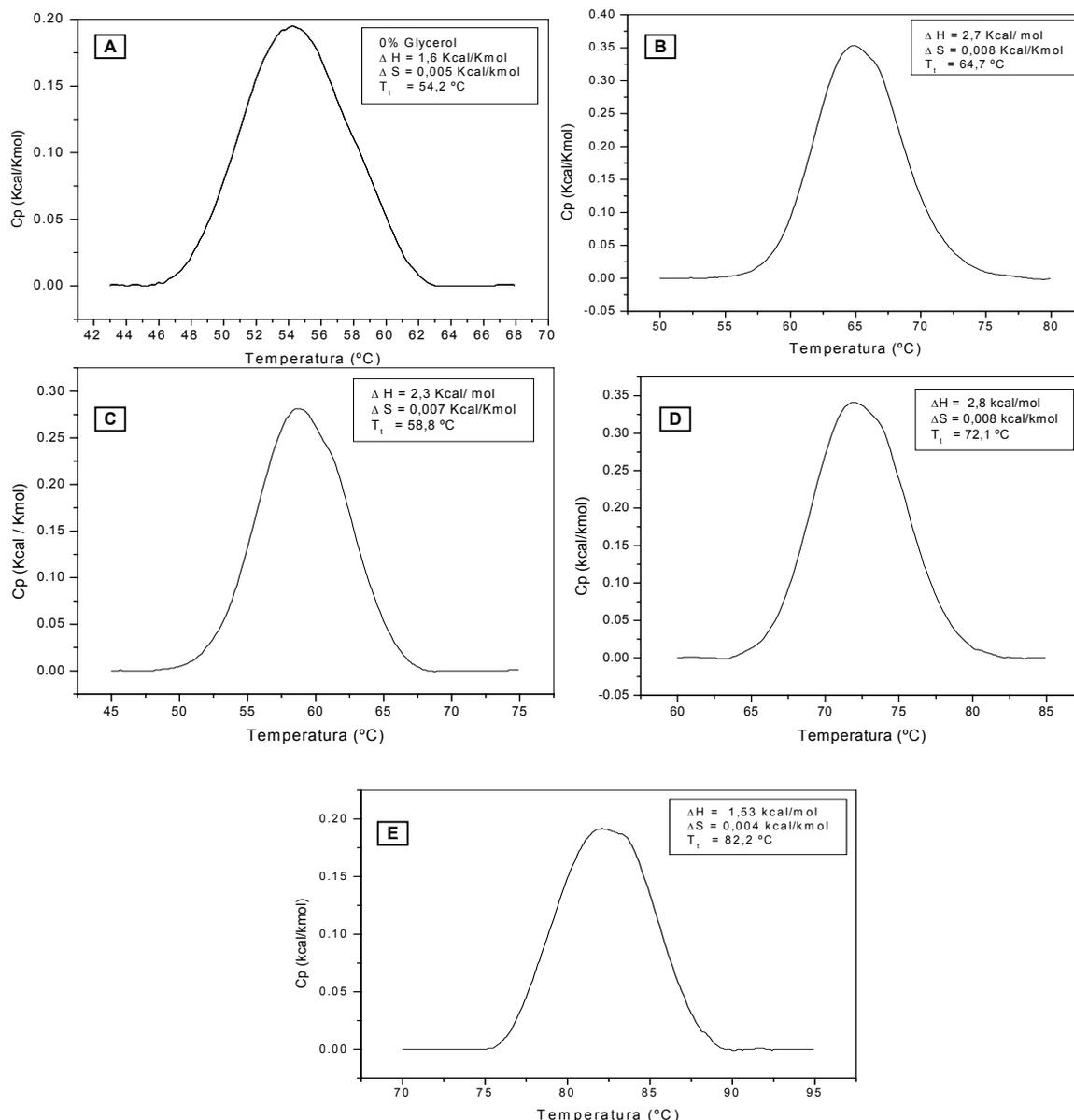


Figura 3.3.15. nano-CDV – Varredura de temperatura de solução aquosa diluída de amido de quinoa 5mg/mL: A-0% Glicerol – 100% Água / B- 20% Glicerol – 80% Água / C- 40% Glicerol – 60% Água / D- 60% Glicerol – 40% Água/ E-80% Glicerol – 20% Água.

Todas as dispersões aquosas de amido:água com diferentes concentrações de glicerol mostraram um pico endotérmico correspondente à gelatinização do amido. As temperaturas de pico de gelatinização apresentadas pelas dispersões aquosas de amido e diferentes proporções de glicerol de 20%, 40%, 60% e 80% foram 54,3°C; 58,8°C; 64,7°C; 72,1°C e

82,2°C, respectivamente. Conforme aumentou o conteúdo de glicerol na dispersão aquosa, a temperatura de gelatinização também aumentou. Com relação à farinha por extração úmida, estes valores foram similares aos obtidos para a dispersão aquosa de amido na concentração de 0% de glicerol, registrando-se uma temperatura de gelatinização de 54,4°C. As temperaturas de pico de gelatinização das dispersões de farinha:água aumentaram consideravelmente nas proporções de 40%, 60% e 80% de glicerol, onde foram registradas temperaturas de gelatinização de 60,1; 66,01; 73,6 e 84,3°C, respectivamente.

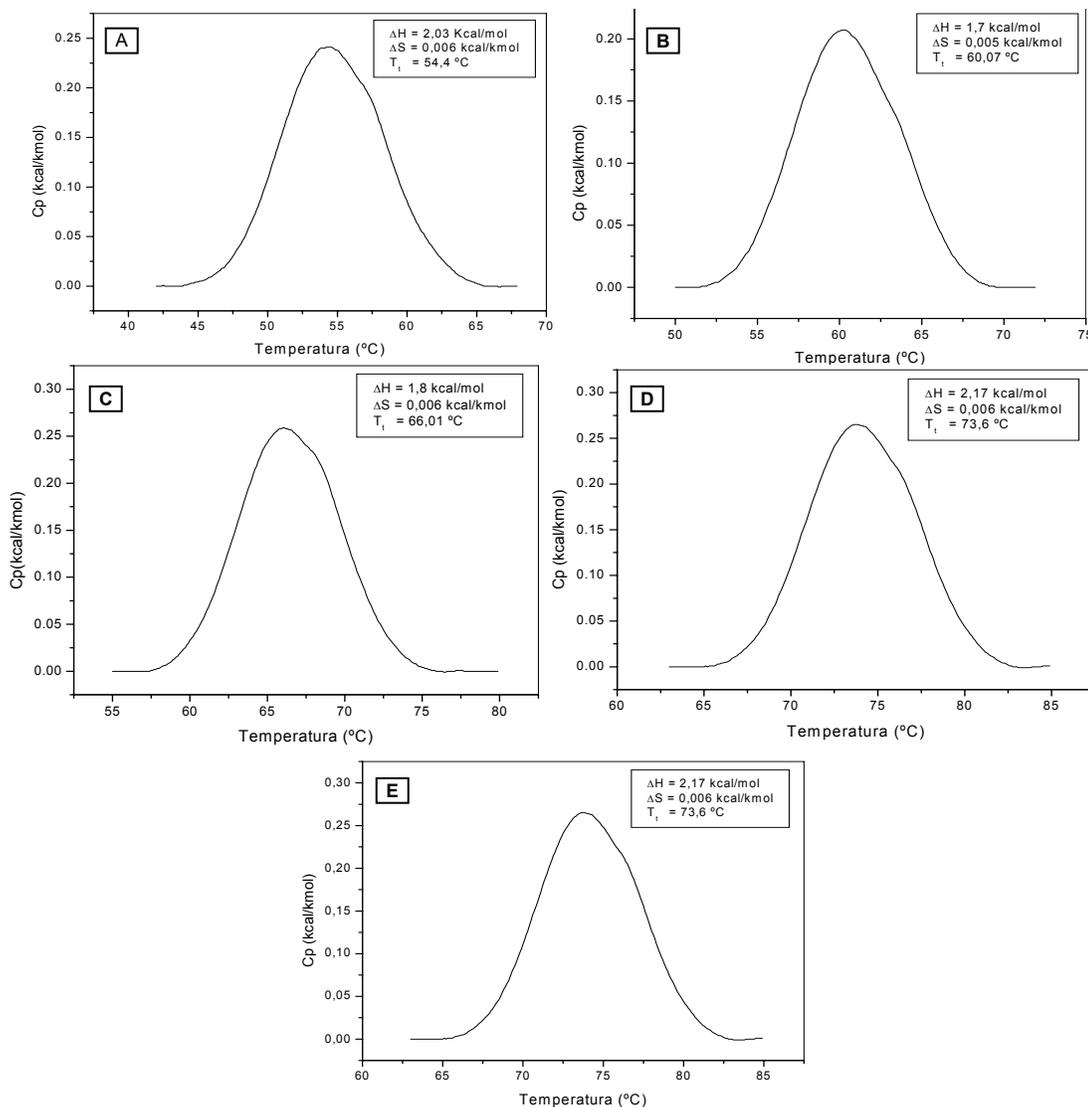


Figura 3.3.16. nano-CDV – Varredura de temperatura de solução aquosa diluída de farinha por extração úmida 5mg/ml: A-0% Glicerol – 100% Água / B-20% Glicerol – 80% Água / C-40% Glicerol – 60% Água / D-60% Glicerol – 40% Água/ E-80% Glicerol – 20% Água.

Os valores correspondentes à entalpia de transição (ΔH), entropia (ΔS) e temperatura de gelatinização (T_p) são mostrados na tabela 3.3.12.

Tabela 3.3.12. Transição térmica de soluções aquosas de amido de quinoa e farinha por extração úmida (5mg/mL) em misturas de glicerol e água.

AMOSTRA		MATÉRIAS-PRIMAS - μ DSC					
Mistura		Amido de Quinoa (AQ em solução aquosa) 5mg/mL			Farinha por extração úmida (FU em solução aquosa) 5 mg/mL		
Glicerol (%)	Água (%)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (kcal/kmol)	T_p (°C)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (kcal/kmol)	T_p (°C)
0	100	1,7 ± 0,10 ^{CA}	0,005	54,3 ± 0,06 ^{EA}	2,03 ± 0,21 ^{b,AA}	0,006	54,4 ± 0,11 ^{EA}
20	80	2,3 ± 0,06 ^{BA}	0,007	58,8 ± 0,10 ^{DB}	1,7 ± 0,06 ^{BB}	0,005	60,1 ± 0,3 ^{DA}
40	60	2,7 ± 0,21 ^{AA}	0,008	64,7 ± 0,15 ^{CB}	1,8 ± 0,32 ^{bAB}	0,006	66,01 ± 0,11 ^{CA}
60	40	2,8 ± 0,25 ^{AA}	0,008	72,1 ± 0,10 ^{BB}	2,17 ± 0,06 ^{AB}	0,006	73,6 ± 0,11 ^{BA}
80	20	1,5 ± 0,12 ^{CA}	0,004	82,2 ± 0,12 ^{AB}	1,7 ± 0,25 ^{BA}	0,005	84,3 ± 0,17 ^{AA}

Resultados com as mesmas letras minúsculas iguais na mesma coluna indicam que não possuem diferenças significativas. Letras maiúsculas iguais indicam que os valores não diferem estatisticamente em uma mesma linha ($p \leq 0,05$) no teste de Duncan.

Estas diferenças no parâmetro de temperatura de pico de gelatinização poderiam ser atribuídas às diferenças na composição química destas matérias-primas. No entanto, apesar da composição centesimal da FU, em relação ao conteúdo de proteínas e lipídeos, ser maior do que do AQ, não foram observadas diferenças significativas entre os valores de T_p . Como já foi observado por outros autores (NASHED et al., 2003), sabe-se que o incremento da concentração de glicerol gera deslocamento destas temperaturas de gelatinização devido à competição pela água das moléculas de glicerol, que são altamente hidrofílicas com relação aos grânulos de amido e, conseqüentemente, aumentando a temperatura de gelatinização.

Em relação à FU, o mesmo comportamento observado para o AQ, foi demonstrado pelas temperaturas de transição do sistema (farinha úmida-água-glicerol). Os valores de entalpia para as proporções de glicerol de 20% e 40% foram o mesmo do AQ, mas se observa uma diferença relativa à primeira proporção de glicerol (20%) e o valor de entalpia mostrado pelo sistema amido-água (sem glicerol), mostrando que a necessidade de calor absorvido será o mesmo até essa faixa de glicerol (20%) e proporção de amido e água. No que diz respeito à alta concentração de glicerol (80%) na dispersão aquosa, testada para as duas matérias-primas (AQ e FU), observa-se que, no sistema amido-água (sem glicerol), o valor do calor requerido para a gelatinização do amido é o mesmo se comparado com o valor entálpico do sistema de alta concentração de glicerol e água. No entanto, neste caso, o calor requerido para a gelatinização dos grânulos de amido é parcial, uma vez que, para que o processo de

gelatinização seja completado, o valor de calor absorvido, expressado pela entalpia, deve ser maior.

3.4. CONCLUSÃO

As características físico-químicas e funcionais de AQ, FU, e FI foram preservadas pelo uso da metodologia extrativa não agressiva, no caso de FU e FI. Já no caso do AQ, o método alcalino proposto neste estudo garante a separação de proteínas e lipídeos, preservando a estrutura do grânulo de amido. A purificação do amido de quinoa resultou em presença mínima de resíduos de proteínas (0,9%) e lipídeos (0,01%), obtendo-se um produto liofilizado com alto teor de pureza. No processo de produção da farinha por extração úmida, houve uma preservação total do grânulo de amido e de componentes de menor proporção como lipídios e proteínas, ou seja, uma matéria-prima com quase 100% de sua capacidade funcional. Já a farinha integral, que não inclui no seu processo de obtenção nenhum tipo de reagente químico, por ser obtida a partir de processos físicos, pode ser considerada uma matéria-prima 100 % natural.

Os derivados do grão de quinoa podem ser utilizados como matérias-primas (MP) para a elaboração de filmes. Por outro lado é importante ressaltar que a composição centesimal apresentado pelo amido, farinha por extração úmida e farinha integral apresentam valores mínimos, intermediários e máximos de teores de macromoléculas formadoras de filmes como proteínas e amido, o que permitiu observar a influência destas macromoléculas nas propriedades dos filmes.

CAPÍTULO 4

***REOLOGIA ESTACIONÁRIA E DINÂMICA
DE MISTURAS DE
AMIDO DE QUINOA + GLICEROL + ÁGUA***

4.1. INTRODUÇÃO

No Brasil, diversas pesquisas (MONTERREY-QUINTERO, 1998, MALI et al., 2002, VICENTINI et al., 2003, COLLA et al., 2006, SAKANAKA, 2002) relatam o desenvolvimento de metodologias de preparo de soluções filmogênicas (SF) constituídas de suspensões aquosas de polímeros agrícolas (polissacarídeos, proteínas) adicionados de plastificantes (glicerol, sorbitol, família dos PEG, etc) na obtenção de filmes e coberturas.

Dentre os polímeros agrícolas empregados nas últimas décadas na indústria de biomateriais, o amido destaca-se devido a sua abundância, baixo custo e, principalmente, pela sua característica biodegradável (AVEROUS, 2001a).

No processo de elaboração de filmes e coberturas a partir do amido, inicialmente são preparadas dispersões de amido e água adicionada de plastificante, geralmente glicerol (ARVANITOYANNIS e BILIADERIS, 1999; LOURDIN et al., 1997; Van SOEST 1996; van SOEST et al., 1996), que, quando aquecidas com fluxo contínuo de calor, formam a SF. Esta SF consiste em uma matriz ou rede formada pelo amido desestruturado. As características apresentadas pelas SF dependem da estrutura granular do amido utilizado, pois este é o responsável pela formação da matriz coesa e contínua e também dos parâmetros físicos do processo (temperatura, pressão, diluição, tipo de solvente, técnica de evaporação do solvente e aplicação, tipo de plastificante, etc).

O amido não é um verdadeiro termoplástico, mas na presença de um plastificante (água, glicerol), altas temperaturas (70-180°C) e cisalhamento, ele funde e flui, tornando-se dessa forma em um material conhecido como amido termoplástico (ATP) (AVEROUS 2001a; AVEROUS, 2001b). A fluidez é uma característica desejável na elaboração de filmes pelo método de “casting” e também de revestimentos ou coberturas, pois permite uma distribuição homogênea da SF, seja sobre a área do suporte sobre o qual é formado o filme, seja sobre a superfície do alimento sobre o qual é aplicado (PERESSINI et al., 2003). O grau de fluidez está relacionado à viscosidade do sistema e esta, por sua vez, com a concentração do biopolímero na SF. O emprego de elevadas concentrações de biopolímeros resultam em SF com altas viscosidades, facilitando a ocorrência de problemas na estrutura final do filme. Monterrey-Quintero (1998), no seu trabalho sobre elaboração de filmes pelo método de “casting” a base de proteínas miofibrilares de tilápia do Nilo, reportou que altas concentrações de proteínas produziram SF com altas viscosidades. A alta viscosidade facilitou a incorporação de bolhas de ar na SF, durante as etapas de agitação e aquecimento das SF. Este fato provocou a conseqüente diminuição da resistência mecânica do filme seco devido à falta de homogeneidade na estrutura do filme. Igualmente pode-se inferir que SF muito

viscosa poderia causar o mesmo problema em coberturas de grau alimentício. A presença, ou ausência, de imperfeições na cobertura aplicada depende parcialmente das propriedades reológicas da SF. Estas imperfeições influenciam a aparência externa da cobertura apresentando pontos de deterioração, diminuindo também as propriedades de barreira intrínsecas a toda cobertura. A cobertura da superfície obtida é influenciada geralmente pela reologia do material, pelos métodos e mecanismos de aplicação, e por mudanças nas propriedades associadas com a transição do estado líquido ao estado sólido (PERESSINI et al., 2003). A SF mais conveniente para a elaboração de filmes ou coberturas requer o conhecimento do comportamento reológico em estado estacionário dos sistemas compostos de amido+glicerol+água.

Quando gel de amido ou uma suspensão filmogênica (SF), como a utilizada neste estudo, é submetida a um campo de deformação em cisalhamento simples, este apresentará uma resistência ao fluxo. A grandeza que indica tal resistência é conhecida como viscosidade em regime permanente de cisalhamento ou simplesmente viscosidade $\eta(\dot{\gamma})$. A viscosidade é a propriedade reológica mais importante no processamento de polímeros fundidos, pois descreve as propriedades de escoamento de um fluido, ou seja, o atrito das camadas internas dentro do fluido que impõe resistência ao escoamento. A determinação dos dados de viscosidade [$\eta(\dot{\gamma})$], obtidos a partir da curva de escoamento, são de grande importância na determinação de condições de processo no desenvolvimento de biomateriais (KHESHGI, 1997, NUÑEZ et al., 2001, BARNES et al., 1989, STEFFE, 1996). Com relação à reologia das SF, estes sistemas em geral apresentam comportamento não newtoniano, ou seja, pseudoplástico, viscoelástico ou tixotrópico (RAO et al., 1997, ROSALINA e BHATTACHARYA, 2001). Porém o comportamento será fortemente dependente do processo de aplicação da cobertura, o qual pode envolver forças de cisalhamento de diferentes magnitudes. Segundo Barbosa-Canovas et al. (1993), o comportamento pseudoplástico é característico de grande parte dos fluidos alimentícios. Peressini et al. (2003), trabalhando com diversas SF compostas por diferentes proporções de amido e metilcelulose, mostraram a importância do conhecimento das propriedades reológicas como fluidez e comportamento viscoelástico da SF, na definição dos parâmetros de elaboração de filmes ou coberturas.

A avaliação reológica dos sistemas multicomponentes também inclui o estado de deformação e recuperação de um material, que exhibe características de sólido elástico e de líquido viscoso, ou seja, viscoelástico. As dispersões de polímeros do tipo amido:água, sistema multifásico do tipo amido:água:glicerol ou géis de amido com e/ou sem plastificante, apresentam comportamento viscoelástico devido à existência de uma rede de moléculas

tridimensional formada por seus biopolímeros: amilose e amilopectina, deformando-se elasticamente, ou não, dependendo do tipo de estrutura apresentada (ALLONCLE e DOUBLIER, 1991).

Os dados de viscoelasticidade aportam informações sobre as interações das macromoléculas formadoras de estrutura e a funcionalidade dos plastificantes como agentes modificadores da estrutura na SF. A medida de viscoelasticidade pode ser feita através de ensaios oscilatórios dinâmicos. A resposta dinâmica de materiais viscoelásticos pode ser usada para obter informação sobre o aspecto estrutural de um sistema em nível molecular ou prever o comportamento em escala macroscópica, desde que o ensaio seja feito dentro do intervalo de viscoelasticidade linear (RVL) (STEFFE, 1996).

Quando a deformação é pequena, ou é aplicada de forma muito lenta, os arranjos moleculares estão próximos do equilíbrio. Nesse caso, a resposta mecânica é apenas um reflexo dos processos dinâmicos em nível molecular que mudam constantemente, mesmo quando o sistema está em equilíbrio. Este é o domínio RVL.

Os testes mais comuns de determinação da viscoelasticidade são: (1) de deformação ou tensão e (2) de frequência. Os métodos para determinar as funções viscoelásticas lineares de géis de amido caracterizam-se por ser de baixa tensão ou deformação. As magnitudes de tensão aplicada e de deformação resultante estão linearmente relacionadas, e o comportamento de qualquer líquido é completamente descrito como uma simples função do tempo (LEWIS, 1993, KOKINI et al., 1995, NAVARRO et al., 1997). Nos testes de dinâmica oscilatória, as amostras são submetidas ao movimento que varia harmonicamente com o tempo (movimento oscilatório), utilizando geometrias específicas (placas paralelas, cone e placa, cilindros concêntricos, etc). No caso de partículas pequenas, como os de amido de quinoa ($0,5 - 2 \mu\text{m}$), a geometria de cone e placa é a mais adequada (STEFFE, 1992, MENDEZ-MONTEALVO, 2001). Uma vez determinados o intervalo de varredura de RVL (na varredura de deformação), realiza-se o teste de varredura de frequência, onde podem ser observadas as mudanças do comportamento elástico e viscoso da amostra, durante a aplicação de tensão.

A partir dos resultados dos experimentos dinâmicos, são calculados o módulo dinâmico elástico (G') e o módulo dinâmico viscoso (G''), também chamados de módulos de armazenamento e de perda, respectivamente, e $\tan \delta$ (FERRY, 1980). O módulo de armazenamento (G') é uma medida da energia armazenada no material em uma deformação sinusoidal e recuperada por ciclo. No caso de sistemas poliméricos, o G' é dependente dos rearranjos moleculares que acontecem em um período de oscilação (BILIADERIS, 1992),

sendo um indicador do caráter sólido, ou elástico, do material. O módulo de perda (G'') é uma medida da energia dissipada ou perdida na forma de calor por ciclo de deformação. Outro parâmetro importante na caracterização do estado físico de um material viscoelástico é a tangente de perda ou $\tan \delta$, chamado também de ângulo de fase. Este parâmetro adimensional é a relação entre a energia perdida e a energia armazenada em cada ciclo de deformação ($\tan(\delta) = G''/G'$). O $\tan(\delta)$ é um parâmetro mais sensível que G' e G'' , mostrando as mudanças no caráter viscoelástico da rede de polímero (BILIADERIS, 1992, BORWANKAR e SHOEMAKER, 1992).

Dentro deste contexto, este capítulo foi dividido em duas partes, sendo que a primeira consistiu na determinação das equações constitutivas por reologia estacionária, enquanto que na segunda etapa foi avaliado o comportamento viscoelástico das soluções filmogênicas compostas por amido de quinoa, água e glicerol. Desta forma, os objetivos deste trabalho foram:

(1) produzir e caracterizar, por reologia estacionária, as soluções filmogênicas preparadas a base de amido de quinoa+água+glicerol, em diferentes proporções, utilizando um planejamento fatorial completo e análises através da técnica de superfície de reposta. Determinar o comportamento do fluido e as propriedades das SF, com o intuito de obter informações relevantes para o desenvolvimento da técnica de elaboração de SF na aplicação de coberturas ou filmes.

(2) Avaliar o comportamento viscoelástico das SF de amido de quinoa, água e glicerol utilizando programas de aquecimento/resfriamento. Foram feitos dois tipos de testes reológicos dinâmicos com as soluções formadoras de filme (SFF) compostas por amido de quinoa (Q) e glicerol (G) em cinco concentrações (0, 3, 4, 6, 8 e 9% w/w). Foi determinado o intervalo de RVL em 90°C e 25°C e, posteriormente, realizadas as varreduras de frequência para a obtenção dos espectros mecânicos isotérmicos a 90°C e a 25°C.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1. REOLOGIA ESTACIONÁRIA - PARTE I

4.2.1.1 Material

O amido de quinoa utilizado na preparação da amostra foi preparado em escala laboratorial segundo a metodologia desenvolvida no Cap.3, item 3.2.2.2. A composição aproximada deste amido foi de 0,23 % de proteína bruta, 0,01% de extrato etéreo, 17% de amilose e 83% de amilopectina. O glicerol de grau analítico foi adquirido da Merck (Merck, Inc., SP- Brasil).

4.2.1.2 Métodos

a. Preparação das amostras

Inicialmente pesou-se o amido de quinoa (g em base seca) e o glicerol (g de glicerol em base seca/100 g de amido de quinoa em base seca) em cápsulas plásticas previamente secas, taradas e numeradas. Posteriormente, o peso final da dispersão foi completado com adição de água deionizada até 5 gramas, utilizando-se balança analítica (Metler Toledo, modelo MT 110). As proporções estabelecidas no preparo das amostras são mostradas na Tabela 4.2.1.

As amostras foram mantidas em temperatura ambiente depois da pesagem e misturadas. Em seguida, foram deixadas em repouso por mais 15 minutos para finalmente receber uma última agitação durante 10 minutos. Posteriormente, com o auxílio de uma micropipeta foi pipetada aproximadamente 2,15 mL da dispersão sobre a base do reômetro, ou prato Peltier, para a realização dos testes reológicos estacionários.

b. Análises reológicas

Os ensaios reológicos estacionários foram realizados em um Reômetro AR 1000 (TA Instruments Inc., New Castle, DE, USA) dentro do intervalo de taxas de deformação entre 0,06 até 100s⁻¹ em cinco rampas com ciclo crescente, decrescente e crescente, para a eliminação da tixotropia. Para a determinação das curvas de escoamento das suspensões de amido+glicerol+água foi utilizada a geometria cone-placa em aço inoxidável (60 mm de diâmetro e 2° de ângulo) e um dispositivo de cobertura externa para evitar a perda de água por evaporação da amostra. A quantidade de amostra utilizada foi de 2,15 mL. A temperatura de aquecimento e resfriamento da amostra foi controlada por sistema Peltier instalado na placa inferior. Todas as medidas para obtenção das curvas de fluxo foram realizadas à temperatura de 25°C ± 0,2°C.

As amostras foram previamente aquecidas desde a temperatura inicial da amostra (25°C), até 90°C, a uma velocidade de aquecimento de 3°C/min, com uma taxa de cisalhamento de 0,06s⁻¹. Uma vez atingida a temperatura de 90°C, a amostra foi logo resfriada à temperatura de 25°C. As determinações das curvas de escoamento foram realizadas entre 0 e 100s⁻¹, utilizando módulo de deformação controlada, para quantificar o intervalo de tensão a ser aplicado. Posteriormente, cinco rampas de escoamento em estado estacionário foram efetuadas dentro do intervalo de tensão de cisalhamento determinado. A primeira delas, com tensão de cisalhamento crescente, a segunda decrescente, a terceira crescente, a quarta decrescente e a quinta novamente crescente. Os ensaios foram feitos em quadruplicata, utilizando uma nova amostra para cada repetição. Os dados coletados foram analisados utilizando o *software* da *TA Instruments* versão 3.0.24.

c. Determinação dos Parâmetros de Comportamento de Escoamento

Os dados das análises reológicas estacionárias foram ajustados ao modelo de escoamento de Herschel-Bulkley (HB) (Equação 4.2.1.), sendo utilizado como parâmetro de controle de ajuste o coeficiente de determinação (R²).

$$\sigma = \sigma_0 + k\dot{\gamma}^n \quad \text{[Equação 4.2.1]}$$

Onde: σ (Pa) é tensão de cisalhamento, σ_0 é limite de escoamento real, tensão residual ou linear de fluência, k (Pa.s⁻ⁿ) é o índice de consistência, $\dot{\gamma}$ (s⁻¹) taxa de deformação e n é o índice de fluidez ou índice de comportamento de escoamento (grandeza adimensional).

A determinação dos parâmetros do modelo de HB foi realizada por análise de regressão não linear. O ajuste do modelo foi feito para cada ensaio da quadruplicata e posteriormente, os valores médios e o desvio padrão dos parâmetros reológicos do HB foram calculados.

d. Análises estatísticas

Os dados obtidos destes testes foram analisados por regressão múltipla utilizando o programa computacional *Statistica* v.6.0 (*StatSoft* Inc, Tulsa, USA) resultando em um modelo matemático de segunda ordem. Este modelo contém termos lineares, quadráticos e termos das interações entre as variáveis dependentes que foram: conteúdo de amido e glicerol.

As superfícies de resposta foram geradas a partir da Equação 4.2.2.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad \text{[Equação 4.2.2]}$$

Onde: Y representa a variável dependente ou resposta, os termos X₁ e X₂, as variáveis independentes, b_n são os parâmetros do modelo.

A Tabela 4.2.1 mostra os valores axiais superiores e inferiores ($+\alpha$, $-\alpha$) e limites superior (+1) e inferior (-1) das variáveis independentes, amido (X_1) e glicerol (X_2).

Tabela 4.2.1. Planejamento experimental fatorial completo: valores reais e codificados.

Variáveis Independentes	Níveis das Variáveis				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Amido de quinoa (%)	3	4	6	8	9
Glicerol (%)	13	15	20	25	27

Todos os testes de reologia estacionária foram realizados segundo o planejamento experimental descrito pela Tabela 4.2.2., com a finalidade de determinar as influências das variáveis independentes (amido e glicerol) sobre os diferentes parâmetros reológicos do modelo empírico de Herschel-Bulkley e a viscosidade aparente do sistema. Este modelo foi o que melhor se ajustou aos dados obtidos das curvas de fluxo das dispersões de amido de quinoa + glicerol + água.

Tabela 4.2.2. Planejamento experimental e parâmetros estimados do modelo de Herschel–Bulkley.

Experimento	Variáveis Independentes				Parâmetros Reológicos			
	Valores Codificados		Valores Reais		Γ_0	n	k	η
	X1	X2	Amido de Quinoa (%)	Glicerol (%)	(Pa)	(Pa.s-n)	(Pa.s)	
1	-1	-1	4	15				
2	+1	-1	8	15				
3	-1	+1	4	25				
4	+1	+1	8	25				
5	0	$-\alpha$	6	13				
6	0	$+\alpha$	6	27				
7	$-\alpha$	0	3	20				
8	$+\alpha$	0	9	20				
9	0	0	6	20				
10	0	0	6	20				
11	0	0	6	20				

Onde : σ_0 (Pa) : Limite de escoamento real, n : índice de comportamento ou de fluxo (grandeza adimensional), k (Pa.s-n): índice de consistência, η (Pa.s): Viscosidade Intrínseca.

4.2.2. REOLOGIA DINÂMICA - PARTE II

4.2.2.1 Material

Idem ao item 4.2.1.1.

4.2.2.2 Métodos

a. Preparação de amostras

Idem ao procedimento descrito no item 4.2.1.2 a.

b. Análises reológicas

Foram realizados 5 ensaios oscilatórios dinâmicos para cada ponto apresentado do planejamento experimental (Tabela 4.2.2), apresentando o resultado, ou resposta, como a média dos 5 testes realizados. Previamente aos ensaios realizados, as amostras foram submetidas ao seguinte ciclo: aquecimento de 25°C a 90°C, e uma vez atingida esta temperatura, foi realizada uma varredura de tempo em regime isotérmico (5 min a 90°C) para determinar a influência do tempo de aquecimento. Logo depois, as amostras foram resfriadas desde 90°C até 25°C e foram mantidas isotermicamente nesta última temperatura para completar o ciclo. Tanto os ciclos de aquecimento quanto o de resfriamento foram realizados a uma taxa de 3°C/min.

As medidas reológicas oscilatórias (varredura de tempo) foram realizadas tanto após o aquecimento (25 até 90°C) como no resfriamento (90 até 25°C), a uma frequência de (1Hz) e deformação constante de (0,2%) (GONZALEZ e ERIKA, 2003).

Com a finalidade de determinar a região linear (RVL), foram realizadas varreduras de deformação durante os períodos isotérmicos de 90°C e 25°C, na faixa de 0,15 até 10%, na frequência estabelecida de 1 Hz. Os espectros mecânicos das amostras foram determinados pela varredura de frequência. Estas varreduras de frequência foram executadas durante os períodos isotérmicos acima mencionados na faixa de 0,1 a 10 Hz. Suspensões de amido de quinoa+água sem adição de glicerol (FFDNG) e nas concentrações estabelecidas pela Tabela 4.2.3 foram utilizadas como controle.

Para obter os dados experimentais correspondentes aos parâmetros reológicos, como módulo de armazenagem (G') e módulo de perda de energia (G''), foi utilizado o equipamento mencionado no item 4.2.1.2b.

c. Análises estatísticas

Baseado na metodologia de superfície de resposta, foi dimensionado um planejamento experimental central e composto de dois fatores e cinco níveis. Esta metodologia estatística foi aplicada para estudar o efeito das diferentes concentrações de amido de quinoa (3, 4, 6, 8

e 9 g de amido de quinoa em base seca /100 g de amostra total) e glicerol (13, 15, 20, 25 e 27 g glicerol/100 g de amido de quinoa em base seca) sobre a temperatura de gelatinização (GT) que foi considerado como $G' = G''$ nas curvas de $G'G''$ versus temperatura (°C) (GENOVESE e RAO, 2003). Este planejamento foi formado por um total de 11 tratamentos incluindo as triplicatas no ponto central (Tabela 4.2.3).

As análises dos efeitos foram realizadas com uma significância de 90% dos valores independentes (amido e glicerol) sobre a resposta ou variável dependente (temperatura de gelatinização). Os dados experimentais obtidos foram analisados utilizando uma regressão múltipla para determinar os coeficientes de um modelo polinomial. Este modelo contém termos lineares, quadráticos e termos das interações entre as variáveis independentes que foram conteúdo de amido e glicerol.

As superfícies de resposta foram geradas pela Equação 4.2.3.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$$

[Equação 4.2.3]

Onde Y representa a variável dependente ou resposta (GT) e os termos X_1 e X_2 , representam as variáveis independentes, amido e glicerol, respectivamente. Com relação aos coeficientes, b_0 é o coeficiente independente, b_1 e b_2 são os coeficientes lineares e b_{11} e b_{22} b_{33} são os coeficientes correspondentes aos termos quadráticos e os coeficientes b_{12} e b_{23} b_{23} , as interações entre as variáveis independentes.

Tabela 4.2.3. Planejamento experimental de reologia dinâmica oscilatória de misturas de amido de quinoa+ glicerol+água.

Experimento	Variáveis Independentes				Variável Resposta
	Valores Codificados		Valores Reais		Y_1
	X_1	X_2	Amido Quinoa ^{*1} (%)	Glicerol ^{*2} (%)	Temperatura Gelatinização (°C)
1	-1	-1	4	15	
2	+1	-1	8	15	
3	-1	+1	4	25	
4	+1	+1	8	25	
5	0	$-\alpha$	6	13	
6	0	$+\alpha$	6	27	
7	$-\alpha$	0	3	20	
8	$+\alpha$	0	9	20	
9	0	0	6	20	
10	0	0	6	20	
11	0	0	6	20	

*1. Conteúdo de amido de quinoa (g de biopolímero b.s./g de massa total de solução filmogênica).

*2. Glicerol (g de plastificante /100 g de amido de quinoa em base seca).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Parte I. Ensaios Estacionários. Curvas de escoamento das suspensões amido de quinoa + glicerol + água

As Figuras 4.3.1. e 4.3.2. representam o comportamento das curvas de escoamento das soluções filmogênicas (SF) formadas por diferentes proporções de amido de quinoa +água+glicerol (AQGA).

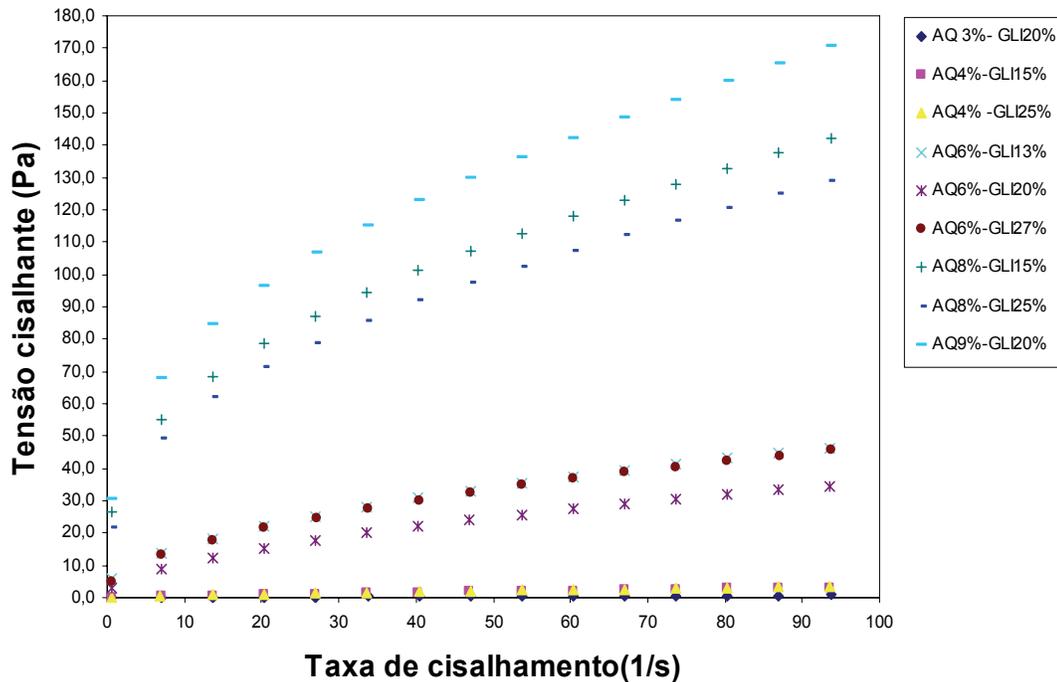


Figura 4.3.1 Comportamento das curvas de tensão de cisalhamento (Pa) *versus* taxa de cisalhamento (1/s) das SF com diferentes proporções de AQ+glicerol+água.

Observa-se, pela Figura 4.3.1, o comportamento não Newtoniano das SF, dado pela não linearidade das curvas. Observa-se, ainda, que as tangentes às curvas diminuiriam à medida que a concentração de AQ diminui, resultando numa mudança de comportamento não Newtoniano, e se aproximando a um comportamento Newtoniano. Dessa forma, foram classificados, inicialmente, três grupos distintos que apresentam diferentes viscosidades: (1) grupo de baixa viscosidade formado pelas proporções de amido de quinoa (AQ) de 3 e 4%, (2) viscosidade intermediária nas proporções de AQ de 6% e (3) grupo de alta viscosidade de proporção de AQ de 8 e 9%. Em todos estes grupos, pelas observações realizadas na Fig 4.3.1, pode-se inferir que o conteúdo de amido exerce maior influência em relação ao glicerol sobre o comportamento da SF. No entanto, na Figura 4.3.2., distingue-se com nitidez diferenças entre o grupo de baixa viscosidade, formulação 7 (3% AQ:20%GLI), que apresenta

a mais baixa viscosidade aparente e forte tendência ao comportamento newtoniano, quando comparada às formulações 1 (4%AQ:15% GLI) e 3 (4%AQ:25% GLI). As formulações 1 e 3 não apresentaram diferenças significativas relacionadas com os valores de viscosidade aparente, para cada ponto de taxa de cisalhamento.

Quando uma suspensão como a SF utilizada neste estudo é submetida a um campo de deformação em cisalhamento simples, esta apresenta uma resistência ao fluxo. A grandeza que indica tal resistência é conhecida como viscosidade em regime permanente de cisalhamento ou, simplesmente, viscosidade $\eta(\dot{\gamma})$. A viscosidade é a propriedade reológica mais importante no processamento de polímeros fundidos, pois as vazões, quedas de pressão e aumentos de temperatura, que são parâmetros importantes nas operações de processamento, dependem diretamente dessa propriedade (BARBOSA CÁNOVAS et al., 1993; PERESSINI et al., 2003).

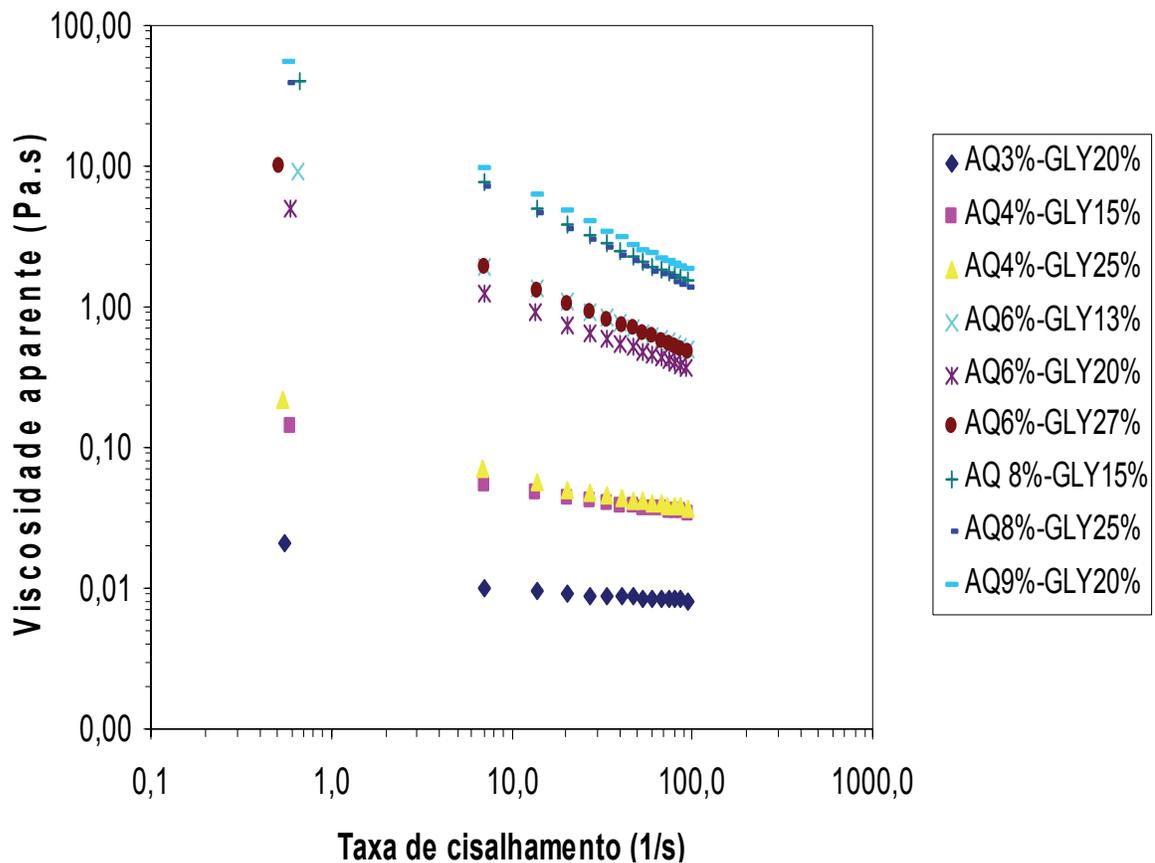


Figura 4.3.2 Comportamento das curvas de viscosidade (Pa.s) versus taxa de cisalhamento (1/s) das SF com diferentes proporções de amido de quinoa+glicerol+água.

Como pode ser observado na Figura 4.3.2, as viscosidades aparentes das diferentes SF do sistema multicomponente AQAG decrescem com o aumento da taxa de cisalhamento e

caracterizam-se como uma função desta. Assim, caracterizam-se como um fluido não Newtoniano com características de fluido pseudoplástico em todas as amostras testadas. Além disso, verifica-se que o início do comportamento de pseudoplasticidade é mais pronunciado, e maior, em baixas taxas de cisalhamento com o incremento da concentração de AQ nas SF. Desse modo, o decréscimo da viscosidade aparente é maior nas formulações de SF com altas concentrações de AQ e a altas taxas de deformação. Comportamento similar foi observado por Rosalina e Bahattacharya (2001), no estudo e avaliação de perfis de escoamento de géis de amido de milho.

Diferentes autores (EVANS e HAISMAN, 1979; SAJJAN e RAO, 1987; RAO et al, 1997) têm mostrado que dispersões de amido apresentam comportamento pseudoplástico, exibido, inclusive, em seus perfis de tensão residual sob baixas taxas de cisalhamento. Por outro lado, em altas taxas de cisalhamento ($>$ de $200s^{-1}$), dispersões gelatinizadas de amido apresentaram comportamento dilatante, dependendo da temperatura e duração do aquecimento aplicado na dispersão (RAO et al., 1997).

4.3.1.1. Efeito do Glicerol e do Amido de Quinoa nos parâmetros do modelo empírico de Herschel-Buckley

De acordo com o comportamento apresentado pelas SF, um modelo do tipo lei da potência generalizada, ou Herschel-Buckley, foi ajustado às curvas de escoamento.

A equação do modelo empírico de Herschel-Bulkley (HB) (Eq. 4.2.1), aplicado aos sistemas que apresentam comportamento pseudoplástico, ajustou-se satisfatoriamente aos dados obtidos neste trabalho ($R^2 > 0,99$), para cada um dos ensaios do planejamento fatorial completo.

A Tabela 4.3.1. apresenta os valores dos parâmetros para cada um dos ensaios realizados. As diferenças entre os valores calculados e experimentais dos parâmetros da equação de HB (de σ_0 , K e n) não foram superiores a 3%, para todos os pontos testados. Uma diferença máxima de 6% entre os valores calculados e preditos pelo *software*, foi obtida com as formulações próximas das condições do ponto axial inferior (3% de AQ e 20% de G). Isto indica que os modelos propostos foram preditivos para os parâmetros reológicos avaliados, dentro dos intervalos estudados.

Tabela 4.3.1. Planejamento experimental e parâmetros do modelo de Herschel–Bulkley.

Ensaio	Formulação	Variáveis Independentes				Parâmetros Reológicos			Viscosidade Aparente (Pa.s.)		
		Valores Codificados		Valores Reais		σ_0	n	k	η (Pa.s)		
		X_1	X_2	Amido de Quinoa (%)	Glicerol (%)	(Pa)		(Pa.s ⁻ⁿ)	$\eta_{0,053}$	$\eta_{13,75}$	$\eta_{93,78}$
1	A	-1	-1	4	15	0,03	0,95	0,04	0,142	0,047	0,03
2	B	+1	-1	8	15	31,06	0,49	16,22	40,84	5,01	1,52
3	C	-1	+1	4	25	0,14	0,83	0,08	0,22	0,06	0,04
4	D	+1	+1	8	25	24,19	0,51	11,74	38,33	4,52	1,38
5	E	0	$-\alpha$	6	13	5,33	0,59	3,02	9,15	1,34	0,49
6	F	0	$+\alpha$	6	27	5,07	0,65	2,98	9,86	1,30	0,49
7	G	$-\alpha$	0	3	20	0,01	0,98	0,01	0,02	0,009	0,008
8	H	$+\alpha$	0	9	20	30,14	0,47	18,67	54,60	6,13	1,82
9	I	0	0	6	20	2,45	0,62	1,99	5,03	0,902	0,371
10	J	0	0	6	20	2,85	0,62	1,98	5,02	0,903	0,370
11	K	0	0	6	20	2,68	0,61	2,16	5,04	0,904	0,372

Onde: σ_0 (Pa): Limite de escoamento real; n : índice de comportamento ou de fluxo (uma grandeza adimensional)
 k (Pa.s⁻ⁿ): índice de consistência ; η (Pa.s): Viscosidade aparente

Os valores calculados dos parâmetros σ_0 , k e n do HB variaram na faixa de 0,03 e 31,1 Pa; 0,01 até 18,7 Pa.s⁻ⁿ; e 0,47 até 0,98, respectivamente (Tabela 4.3.1). As análises estatísticas mostraram que o amido de quinoa foi a variável independente que exerceu maior efeito significativo sobre o comportamento de escoamento, para todas as dispersões e, conseqüentemente, sobre os parâmetros do HB. Assim sendo, as formulações que apresentaram maiores valores de k , e maior pseudoplasticidade (menor valor de n), foram a B e a H, enquanto que a formulação G mostrou comportamento similar ao newtoniano ($n=0,98$) e menor índice de consistência ($k=0,01\text{Pa.s}^{-n}$), quando comparado com as outras formulações testadas.

Comparando as formulações A (4%AQ:15% GLI) e C (4%AQ:25% GLI), que possuem a mesma concentração de amido (4%), estas não apresentaram diferenças significativas com relação ao valor de viscosidade aparente (0,04 Pa.s). Conseqüentemente, a variação do teor de glicerol, nessa faixa de concentração, não exibe influência sobre esta propriedade. Comportamento similar foi observado para as formulações B, D, E e F.

Tabela 4.3.2. Equações preditivas codificadas correspondentes às superfícies de resposta dos parâmetros reológicos do modelo empírico de Herschel–Bulkley ($p < 0,05$).

Variáveis Dependentes	Equação (Q (%)= amido de quinoa; G(%)= glicerol.)	R ²	F _{modelo} / F _{tabelado}
σ_0 (Pa)	$2,66 + 24,4 Q + 14,27 Q^2 - 1,77 G + 4,39 G^2 - 3,49 QG$	0,94	28,7 /5,05
n	$0,613 - 0,189 Q + 0,065 Q^2 - 0,0136 G + 0,0346 QG$	0,97	124,2/4,53
K (Pa.s ⁻ⁿ)	$2,103 + 13,55 Q + 7,66 Q^2 - 1,12 G + 1,32 G^2 - 2,2601 QG$	0,99	111,3/5,05

Tabela 4.3.3. Equações preditivas codificadas correspondentes às superfícies de resposta da viscosidade aparente, para $\eta_{\gamma = 0,53}$ (Pa.s); $\eta_{\gamma = 13,75}$ (Pa.s); $\eta_{\gamma = 93,68}$ (Pa.s) ($p < 0,05$).

Variáveis Dependentes	Equação (Q (%)= amido de quinoa; G(%)= glicerol.)	R ²	F _{modelo} / F _{tabelado}
$\eta_{\gamma = 0,53}$ (Pa.s)	$5,02 + 19,5Q - 0,177G + 11,51Q^2 + 2,61G^2 - 0,64 QG$	0,99	619,3 /5,05
$\eta_{\gamma = 13,75}$ (Pa.s)	$0,90 + 2,26Q - 0,07G + 1,14Q^2 + 0,26G^2 - 0,12 QG$	0,99	261,2/5,05
$\eta_{\gamma = 93,68}$ (Pa.s)	$0,37 + 0,67Q - 0,018G + 0,28Q^2 + 0,070G^2 - 0,036 QG$	0,99	308,4 /5,05

As equações dos modelos ajustados aos parâmetros do HB e da viscosidade aparente ($\eta_{\gamma = 0,53}$ (Pa.s); $\eta_{\gamma = 13,75}$ (Pa.s); $\eta_{\gamma = 93,68}$ (Pa.s)) foram submetidas à análise de variância (ANOVA). Estes modelos apresentaram um bom ajuste, mostrando um elevado R², e valor de F_{modelo} muito maior que o valor do F_{tabelado} (Tabela 4.3.2 e 4.3.3).

As superfícies de resposta (Figuras 4.3.3, 4.3.4., 4.3.5 e 4.3.6) foram graficadas utilizando as equações matemáticas obtidas a partir das análises estatísticas do planejamento fatorial completo.

Avaliando as Tabelas 4.3.2 e 4.3.3, observa-se que a concentração de AQ exerceu um efeito linear positivo e estatisticamente significativo ($p < 0,05$) sobre o perfil de viscosidade aparente (η), os parâmetros de índice de consistência (k), índice de escoamento (n) e sobre a tensão residual ou limite de escoamento real (σ_0).

Com relação ao índice de fluência (n), o conteúdo de AQ na formulação teve uma influência negativa sobre este parâmetro, ou seja, quanto maior a quantidade de AQ na formulação, maior a pseudoplasticidade apresentada pelo sistema de AQGA. Já com relação ao glicerol, este componente exibiu uma influência linear negativa sobre todos os parâmetros do HB avaliados nas formulações deste estudo.

As propriedades de escoamento de uma SF são muito importantes porque afetam fortemente a qualidade dos filmes ou coberturas em estado sólido.

Como mostrado na Figura 4.3.3, a variável dependente, tensão residual ou limite de escoamento real (σ_0), apresenta valor mínimo com concentrações de AQ na faixa de 3-4% e

incrementa-se como uma função do amido de quinoa, independente da proporção de glicerol, quando esta for superior a 5%.

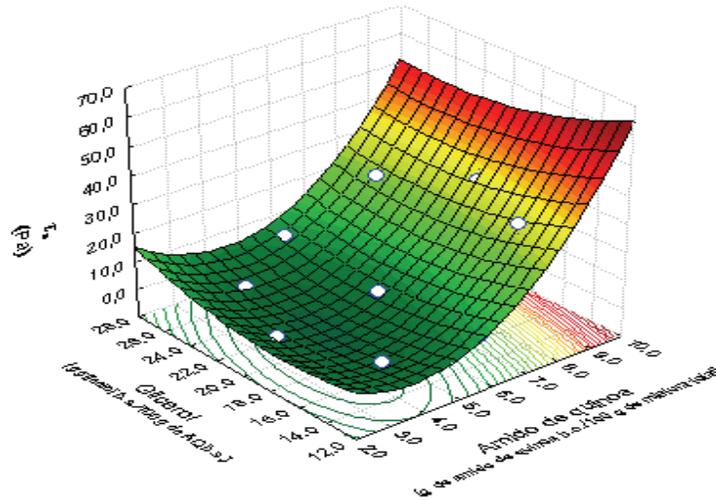


Figura 4.3.3. Superfície de resposta do limite de escoamento real (σ_0) como função do conteúdo de amido de quinoa e glicerol.

Uma característica positiva das SF das coberturas é a presença deste parâmetro (tensão residual) suficientemente alto, de modo que se evita a influência da gravidade no gotejamento e escorregamento, mas suficientemente pequeno, para permitir a formação de uma espessura fina de película ou revestimento. A aparência de uma cobertura é fortemente afetada pela suavidade da superfície, a qual é principalmente governada pela viscosidade a baixas taxas de cisalhamento. O nível, ou espessura, da cobertura superficial apresenta-se depois de aplicada a SF, e durante a secagem, como resultado da evaporação do solvente, constituindo uma parte essencial do processo de revestimento. A uniformidade final do revestimento sobre o produto aplicado é um aspecto crítico de qualidade da cobertura. O efeito de suavidade superficial poderia ser também um fator importante para conseguir a uniformidade da espessura da cobertura. As irregularidades da espessura do revestimento dependem das propriedades reológicas da SF, tensão superficial, efeitos da gravidade e, finalmente, das características da superfície a ser recoberta.

A tensão residual (τ_0) pode ser relacionada à força externa aplicada sobre um sistema, pois, segundo a magnitude desta força, observam-se dois comportamentos: o primeiro acontece quando a força externa aplicada é menor que a força equivalente formadora da rede

(neste caso quem forma a rede é o amido de quinoa), resultando em apenas uma deformação elástica do sistema, e o segundo, quando a força externa for maior do que força da rede, fazendo com que esta se rompa, provocando uma mudança de posição irreversível num elemento de volume. A tensão que ultrapassa este ponto é denominada de “limite de escoamento real”.

Uma explicação da importância deste parâmetro foi apresentada por Peressini et al. (2003). O papel da tensão residual no controle do comportamento da aplicação de pinturas e recobrimentos está relacionado à resistência aos defeitos de escorregamento, observado como gotas nas paredes verticais, com excessivas camadas de pintura. Dependendo da densidade da tinta, a máxima espessura da camada ou filme úmido de pintura foi em torno de 100 μ m, para uma tensão residual de aproximadamente 2Pa.

Com relação à variável índice de comportamento de fluxo (Figura 4.3.4), este parâmetro apresenta seus maiores valores, tendência a 1 (comportamento newtoniano), para as concentrações de amido de quinoa na faixa de 3%.

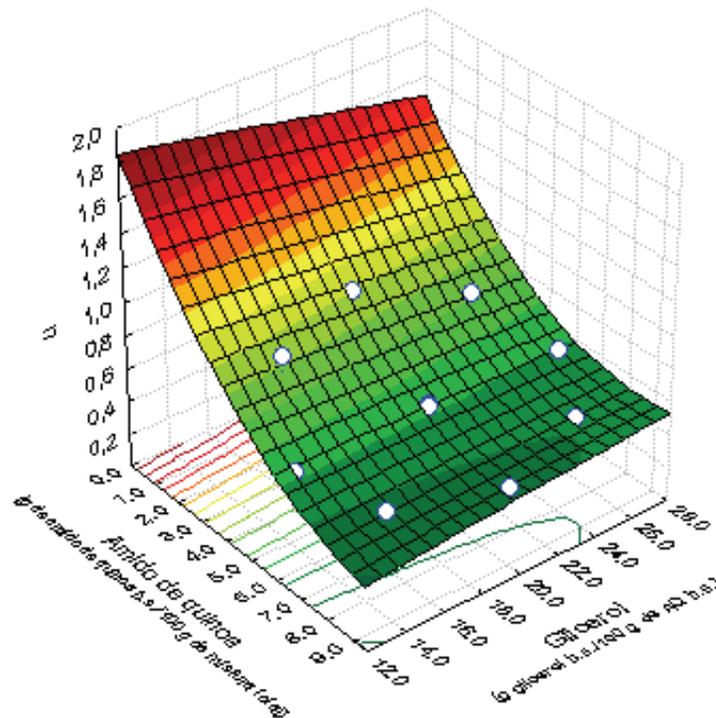


Figura 4.3.4. Superfície de resposta do índice de comportamento ou de fluxo (n), como função do conteúdo de amido de quinoa e glicerol.

No entanto, para a concentração de AQ de 4%, este parâmetro é independente da concentração do glicerol (15-25%), e o índice de fluidez (n) não apresenta diferenças significativas. Pode-se observar que n tende a se aproximar do valor de 1, indicação de maior

fluidez, ou seja, um comportamento Newtoniano, com o aumento da concentração de glicerol e redução no teor de AQ, para a faixa de estudo analisada. Por outro lado, menores valores de n (até $\approx 0,49$) foram encontrados na faixa de altas concentrações de amido de quinoa (8-9%) e concentrações de glicerol entre 12 e 28%. Ou seja, para altas concentrações de AQ a SF mantêm um comportamento pseudoplástico, independentemente do teor de glicerol utilizado na faixa de estudo.

Na Figura 4.3.5 apresenta a superfície de resposta da variável k , ou índice de consistência, como função da concentração de amido de quinoa e glicerol. Observa-se que esta é fortemente dependente da concentração do amido de quinoa, incrementando-se com o aumento do teor de amido no sistema multicomponente AQAG (Tabela 4.3.1). Assim sendo, k apresenta valores máximos (11,74 até 18,67 $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n}$) em concentrações de amido de quinoa entre 8 e 9%, para diferentes concentrações de glicerol, e valores intermediários, nas concentrações de amido de quinoa a 6% (1,98-3,02 $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n}$). Com relação ao valor mais baixo de concentração de amido de quinoa, 3% de AQ e 20% de glicerol, o valor deste índice foi mínimo (0,01 $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n}$). O índice de consistência é um importante parâmetro relacionado ao tipo de estrutura formada pelas concentrações de amido de quinoa e plastificante.

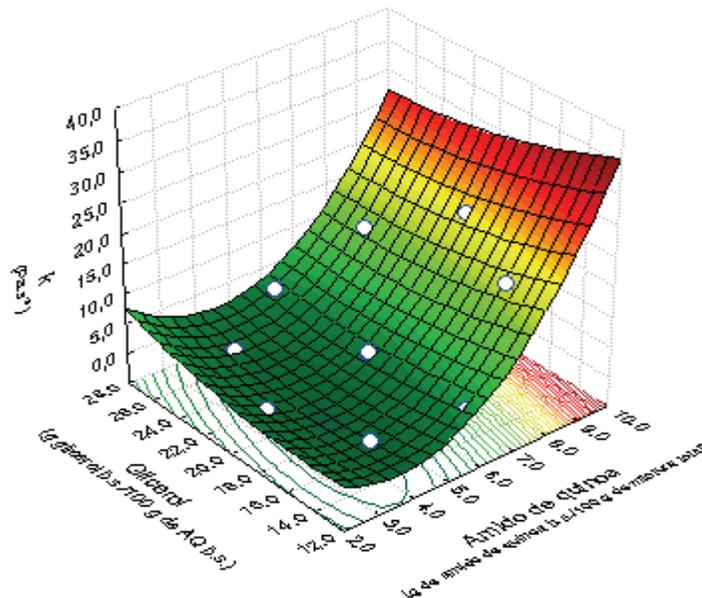


Figura 4.3.5. Superfície de resposta do índice de consistência k ($\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n}$) como função do conteúdo de amido de quinoa e glicerol.

Com relação à viscosidade aparente, altos valores são correspondentes a valores baixos de índice de fluidez e elevados valores de índice de consistência. Esses parâmetros (n , k) fornecem informações importantes relacionados às características de soluções filmogênicas

que possam escoar e distribuir-se uniformemente, permitindo a formação de uma película sobre um suporte, quando utilizada a técnica de “casting”. A facilidade de escoamento da SF, por sua vez, está relacionada também à viscosidade, permitindo a liberação com facilidade das bolhas de ar incorporadas à SF durante a agitação, seja este realizado por meio estacionário (deixando em repouso a SF na placa) ou pelo uso de ultrassom. Sabe-se que a presença de bolhas de ar da SF é a responsável pela descontinuidade apresentada pelos filmes secos, afetando, conseqüentemente, as propriedades mecânicas destes, como resistência à tração e alongação (MONTERREY QUINTERO, 1998; MALI, 2002; VICENTINI, 2003; SAKANAKA, 2002).

Neste trabalho, as concentrações de AQ mais favoráveis para a fabricação de SF encontram-se na faixa entre 3 e 5%, por apresentarem fácil escoamento ou espalhamento sobre a superfície do suporte, assim como eliminação de bolhas de ar, segundo resultados de testes prévios realizados em laboratório, com concentrações de 3, 4, 5 e 6%. Para esta última (6%), o escoamento sobre o suporte e a eliminação das bolhas de ar foi difícil, sendo estes resultados concordantes com os obtidos pelas superfícies de resposta.

Mali (2002), no seu trabalho de filmes a base de amido de cará, e utilizando concentrações de 3,30, 3,65 e 4%, com concentrações de glicerol entre 1,30 e 2 % (p/p com relação à solução filmogênica), relatou que os melhores filmes foram obtidos com as formulações de amido de cará de 3% (concentrações de glicerol de 1,30 e 2%(p/p)) e de 3,65% (1,65% glicerol). Vicentini (2003), no seu estudo com filmes de amido de mandioca, obteve os melhores filmes com concentrações de amido de 2g de fécula/ 100 g de água destilada e diferentes teores de glicerol de 10, 15, 20 e 25 g de plastificante/ 100g de amido. Nota-se que a proporção do amido na SF depende do tipo de amido, fonte botânica, e principalmente da razão amilose:amilopectina apresentado pelo grânulo de amido.

Por outro lado, em se tratando de coberturas, estas precisam da preparação de uma SF que, além de fluir sobre a superfície na qual são depositadas, tenha uma consistência que lhe permita se auto-sustentar. Nesse aspecto, as concentrações ideais de AQ para este tipo de aplicação encontram-se na faixa de 5 a 7% (Figuras 4.3.4, 4.3.5 e 4.3.6a). Estes teores de AQ proporcionaram uma viscosidade aparente em baixo cisalhamento que foi suficientemente elevada (testes prévios) para vencer o efeito da gravidade, mas suficientemente pequena para permitir o espalhamento ao longo da superfície a ser recoberta. Nestas condições, as propriedades da SF se apresentam independentes do teor de glicerol utilizado, na faixa de conteúdo de plastificante estudado (13-27%).

No caso de filmes preparados a base de amido de quinoa, a formulação ótima para a preparação da SF foi de 4 g de AQ/ 100 g total da mistura e teores de glicerol na faixa de 0-30% (g de plastificante/100g de AQ em b.s.). Estas formulações mostraram adequada fluidez para produção de filmes pelo método de “casting” em escala laboratorial. Cuq et al. (1995), têm sugerido a utilização de SF com viscosidades abaixo do valor de 700 mPa (0,7 Pa). As viscosidades apresentadas pelas SF testadas na preparação de filmes de amido de quinoa plastificada ou não, se mostraram abaixo deste valor limite.

A Figura 4.3.6. mostra as superfícies das viscosidades aparentes para valores de taxa de cisalhamento de 0,53, 13,75 e 93,68s⁻¹. Em todas as figuras, observa-se que o aumento da viscosidade aparente está relacionado diretamente ao conteúdo de AQ na mistura.

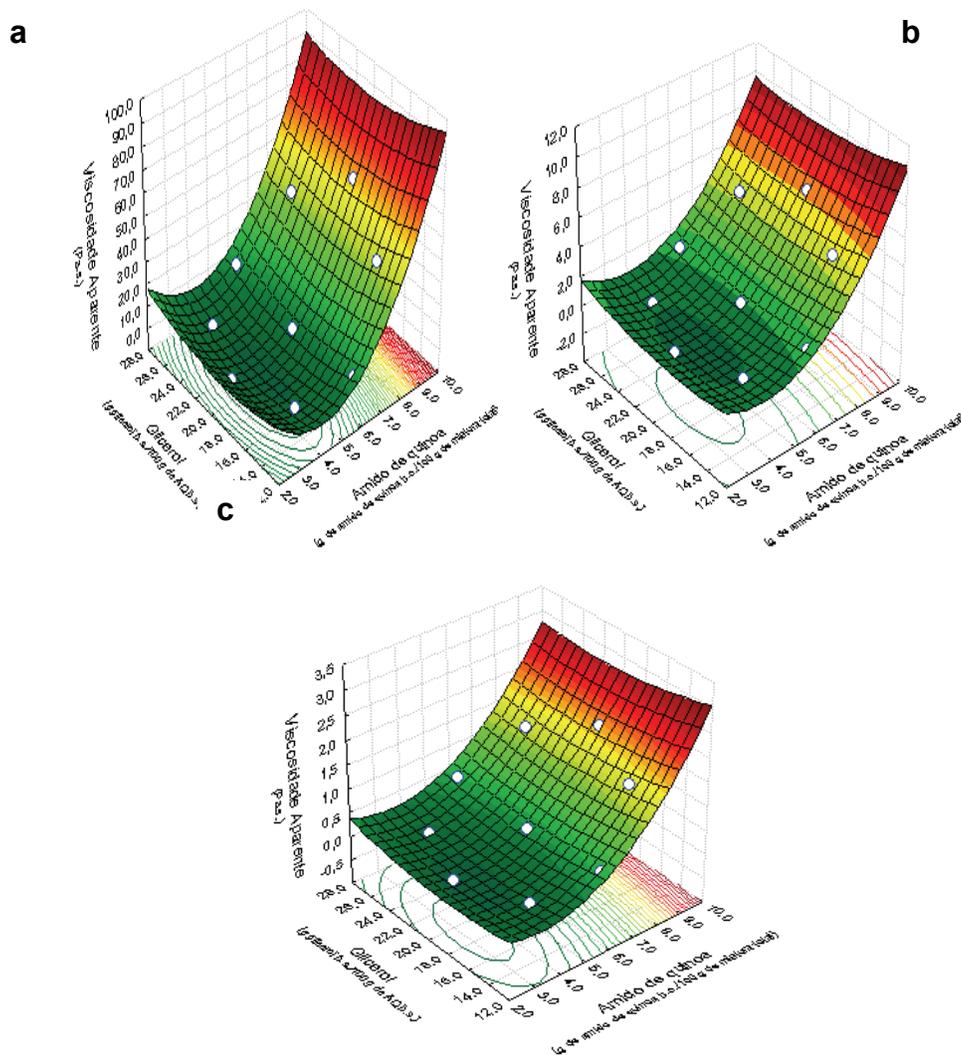


Figura 4.3.6. Superfície de resposta da viscosidade aparente, como função do conteúdo de amido de quinoa e glicerol. a. ($\gamma = 0,53$) b. ($\gamma = 13,75$), c. ($\gamma = 93,68$)

Sabe-se que a viscosidade torna-se maior com o aumento da concentração de sólidos solúveis. Quando grânulos de amido são aquecidos em meio aquoso, na temperatura de gelatinização, ou acima desta, absorvem grandes quantidades de água e formam uma pasta viscosa que, quando resfriados, formam géis. O termo gel é definido como um sistema de duas fases formado por uma fase sólida, finamente dispersa ou dissolvida na fase líquida, e o solvente é contínuo em todo sistema, sendo cada fase interconectada entre si. No caso do sistema multicomponente formado por AQAG, estes também apresentam uma fase dispersa e uma fase líquida intersticial, dependendo da temperatura e do tempo de aquecimento (Figura 4.3.7).

As características das SF em relação à presença de sólidos é uma função das condições térmicas de elaboração das SF. A preparação das SF a partir de misturas de amido de quinoa e glicerol em meio aquoso para os testes estacionários foram realizados inicialmente com um aquecimento contínuo até a temperatura de 90°C, que, segundo os dados de CDV das diferentes misturas, é uma temperatura acima de sua temperatura de gelatinização (Tabela 3.3.9 e Tabela 3.3.10). Durante o processo, ocorreu o inchamento dos grânulos e a lixiviação da amilose para o espaço intergranular. A SF nestas condições, como observada na Figura 4.3.6, está formada por uma fase líquida, composta por amilose entremeada pelos “fantasmas” dos grânulos, que na verdade são cadeias de amilopectina remanescentes na fase líquida, e por grânulos de amido. Estes grânulos caracterizam-se por apresentarem gelatinização incompleta e por não sofrerem desestruturação granular, mesmo em excesso de água, e em temperaturas de aquecimento elevadas (90°C). Já o volume hidrodinâmico, e a quantidade destes remanescentes presentes na SF, é uma função da compactação e do grau de cristalinidade da amilopectina. Estas características também podem ser observadas através da Figura 3.3.8, onde o perfil de viscosidade do AQ não apresenta um “breakdown” ou queda de viscosidade inicial acentuando, ou seja, apresentou elevada resistência ao cisalhamento. A influência do glicerol no processo de aquecimento da SF, como observado nos gráficos de gelatinização de soluções muito diluídas de amido de quinoa e água em nano-CDV, é de aumentar a temperatura de gelatinização dos grânulos. Não é de se surpreender que, em soluções moderadamente diluídas como as apresentadas neste trabalho, o glicerol tenha influenciado o sistema, evitando a desestruturação completa dos grânulos de amido de quinoa.

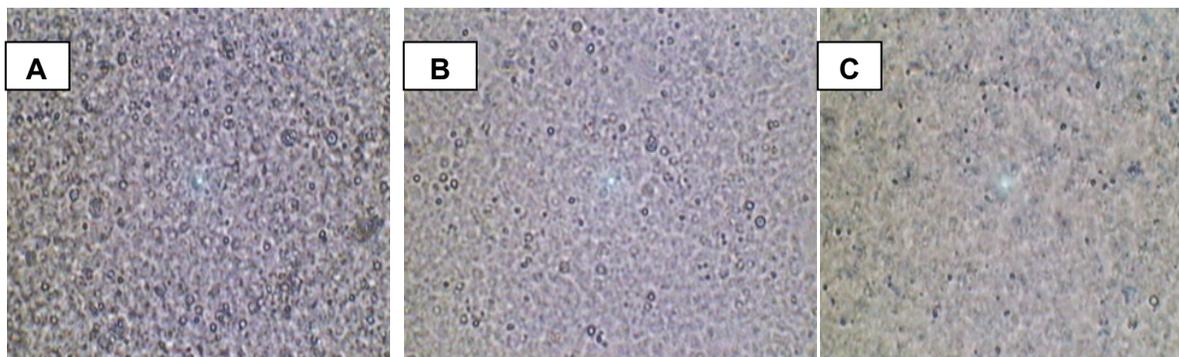


Figura 4.3.7. Foto com aumento de 100X x 1,25 do amido de quinoa gelatinizado e imerso em óleo mineral (Lugol) realizado em microscópio de luz polarizada. A- 75° C x 5 min; B- 80°C x 25 min; C- 90°C x 25 min.

A variedade de tamanho de partículas apresentada pelos grânulos de amido de quinoa nas SF poderia explicar, em parte, o comportamento pseudoplástico destas. Em altas concentrações de AQ, incrementa-se o número de partículas na SF, como de grânulos embebidos de água e que, durante o processo térmico, incham, contribuindo, assim, para o incremento da pseudoplasticidade do sistema, como observado pelos valores apresentados pelo índice de fluidez na Tabela 4.3.1. Assim sendo, o incremento da pseudoplasticidade mostrada pelas SF de AQAG pode ser atribuída a uma série de fatores que incluem a polidispersidade no tamanho do grânulo, fração do volume do grânulo e deformabilidade dos grânulos dispersos. Estas observações são convergentes com as apresentadas por outros autores, em avaliações de dispersões de amido (EVANS e HAISMAN, 1979; COLAS, 1986; RAO et al, 1997; JACQUIER et al., 2006)

É importante resaltar que, nas dispersões de amido, um incremento no volume hidrodinâmico do grânulo é sempre acompanhado pelo concomitante aumento no diâmetro do grânulo (Rao et al., 1997).

Em termos de estrutura granular, a formação dos filmes, e o comportamento reológico das SF, são afetados pelas cadeias laterais ramificadas durante a conformação da amilopectina, evitando a associação intermolecular. Especificamente, o volume hidrodinâmico e raio de giro deste polímero ramificado é menor quando comparado com o outro componente de caráter linear, a amilose (HWAN e KOKINI, 1991). As diferenças nas propriedades funcionais dos filmes de polissacarídeos lineares, ou ramificados, são claramente influenciadas pela cadeia linear da amilose, sendo que esta forma filmes flexíveis, enquanto que filmes a partir de amilopectina apresentam-se frágeis e quebradiços (ZOBEL, 1988).

O efeito do glicerol sobre a viscosidade apresentada pelas SF das AQAG pode ser unicamente observado, e avaliado, em associação com o conteúdo de AQ. Quando o glicerol, ou outro poliol hidrofílico, é incorporado em uma rede formada por polissacarídeos, este sistema (polissacarídeo, água, poliol) exibe uma forte competição pelas ligações de hidrogênio entre as cadeias de polissacarídeo – polissacarídeo, polissacarídeo – plastificante, sendo as interações diretas entre as cadeias dos polissacarídeos do amido (amilose, amilopectina) com o meio, parcialmente reduzidas, resultando em uma dispersão de baixa viscosidade (TURHAN, SAHBAZ e GUNER, 2001).

Na Figura 4.3.6 nota-se uma diminuição da viscosidade aparente (VA) com o aumento gradativo das taxas de cisalhamento, mas todas elas ainda exibem uma forte dependência da VA com o conteúdo do amido na SF. Estas soluções filmogênicas, como descrito anteriormente, são sistemas formados por grânulos de amido inchados durante o processo de aquecimento, grânulos de amido total, ou parcialmente, desestruturados, a amilose lixiviada e as cadeias de amilopectina remanescentes. A presença destes componentes, e as diferentes interações entre si e a fase líquida, exercem uma influência notável sobre o perfil da viscosidade aparente (Figura 4.3.7.a) em baixas taxas de cisalhamento.

Segundo Schliephake et al., 1963, este fato estaria ligado a dois aspectos interdependentes. O primeiro diz respeito à redução de fluido para a “lubrificação” intermolecular, de tal forma que o atrito aumenta. O segundo aspecto relaciona-se com a formação de hidratos pelos íons e moléculas, em altas ou moderadas concentrações, uma vez que o solvente não é mais suficiente para saturar todas as moléculas, e essas começam a formar agregados. Esses dois aspectos se somam, introduzindo um rápido aumento da viscosidade, como observado nas misturas de amido de quinoa+água+glicerol.

Ao tentar estabelecer uma relação entre a estrutura e o comportamento reológico de um sistema disperso, verificou-se que a primeira está diretamente relacionada com a composição e natureza química das fases que o integram. As principais características de ambas as fases que mais influenciam, teoricamente, a configuração estrutural e portanto, seu comportamento reológico, são estas apresentadas a seguir.

Na fase dispersa as mais importantes são composição química, concentração em volume e tamanho e forma de distribuição das partículas. A concentração em volume da fase dispersa influi diretamente no grau de interação hidrodinâmica entre as partículas e, portanto, na possível formação de flóculos e agregados, pois estes determinam, em parte, o número de partículas por unidade de volume. Portanto, quanto maior for o tamanho de partículas, e o tipo de distribuição que os sistemas apresentam, maior será a viscosidade. A composição química

das partículas depende, em grande parte, da intensidade das forças interparticulares e intermoleculares.

Avaliando-se o conjunto da Figura 4.3.6.(a, b, c), verifica-se uma diminuição da viscosidade aparente com o incremento das taxas de cisalhamento. Isto poderia ser atribuído à possível deformação rápida das partículas presentes na SF de AQAG em curtas escalas de tempo. A frágil estrutura apresentada pelos géis de baixo conteúdo de AQ (3 e 4%) contribuiu para valores de VA mais baixos, tanto em baixas como em altas taxas de cisalhamento. Por outro lado, moderadas concentrações de AQ (8, 9%) apresentaram máximos valores de VA, mesmo em altas quanto em baixas taxas de cisalhamento. No entanto, verifica-se uma diminuição da viscosidade aparente com o incremento das altas taxas de cisalhamento para todas as amostras analisadas. O decréscimo na viscosidade aparente poderia ser explicado como uma diminuição da agregação ou liquidificação dos agregados granulares e/ ou orientação dos grânulos anisotrópicos em direção ao fluxo, em altas taxas de deformação. A maior orientação em direção ao fluxo apresentado por estes grânulos ocorreu no tempo de relaxação do sistema correspondente à deformação de grânulos inchados e sob baixo cisalhamento, onde os grânulos de amido se fragilizam ainda mais, mesmo em moderadas taxas de cisalhamento.

4.3.1.2. Conclusão

Todas as soluções filmogênicas formadas por amido de quinoa+glicerol+água apresentaram comportamento pseudoplástico, sendo satisfatoriamente ajustadas ao HB. Os parâmetros deste modelo foram correlacionados e influenciados com os conteúdos de amido e glicerol.

Dentre os parâmetros reológicos, a viscosidade aparente forneceu informações importantes que poderiam ajudar a estabelecer as concentrações de amido de quinoa+glicerol+água ótimas, de modo a se evitar problemas, como a incorporação de bolhas de ar na SF. Neste estudo foi mostrado que as viscosidades compreendidas na faixa de concentrações de amido de 3 e 5%, e suas respectivas proporções de glicerol, foram satisfatórias para elaboração de filmes em escala laboratorial pela metodologia de “casting”, proporcionando um escoamento uniforme sobre a placa ou suporte que contém o filme. A proporção de 4% de amido de quinoa e 25% de glicerol como plastificante apresentaram, em baixas taxas de deformação, uma viscosidade baixa com relação às outras formulações utilizadas neste estudo. Esta formulação mostrou-se adequada para a preparação de filmes pelo método de “casting”, baseado no critério de fácil espalhabilidade ou distribuição da SF

em toda a placa, e conseqüentemente, a fácil remoção ou liberação de bolhas de ar absorvidas pelo material, durante a agitação moderada (150 rpm) em um fluxo de aquecimento contínuo.

Baseado no resultado obtido neste trabalho foi estabelecido a proporção de amido de 4% com diferentes proporções de plastificante (glicerol) para a elaboração dos filmes nesta pesquisa. Os filmes obtidos na faixa de 4% de amido e diferentes proporções de glicerol apresentaram características excelentes no que diz respeito à homogeneidade do filme e manuseabilidade (ver capítulo 5).

4.3.2. Parte II. Ensaios Dinâmicos

4.3.2.1 Determinação da região linear viscoelástica

Na Figura 4.3.8. são ilustradas as varreduras de amplitude de deformação (VD) de uma SF de amido de quinoa+água+glicerol com uma formulação de 4% do amido de quinoa e 25% de glicerol, nas temperaturas de 90°C e 25°C, para determinação da região viscoelástica linear (RVL).

Avaliando-se as curvas das varreduras, estas apresentaram um comportamento essencialmente linear na faixa de 0,015 até 1% de deformação, o que implica que os valores de G' e G'' são independentes da deformação aplicada. Uma vez determinada a RVL, foram realizadas as varreduras de frequência, para determinação dos espectros mecânicos em temperatura constante de 90°C e 25°C. Neste trabalho, para todas as varreduras de frequência das SF utilizadas nos testes dinâmicos, foi fixado o valor da deformação em 0,6%.

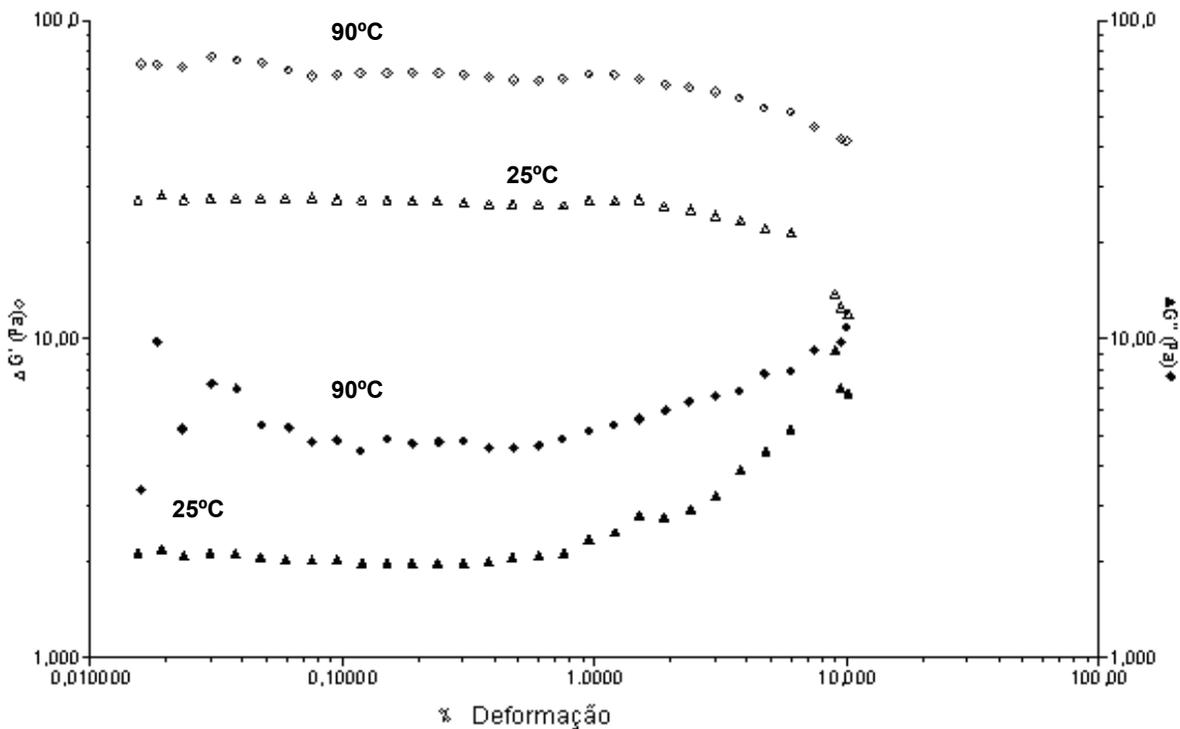


Figura 4.3.8. Varredura de deformação (módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'')) com 4% de conteúdo de amido nativo de quinoa e 25% de glicerol a 90°C e 25°C.

Resultados similares foram apresentados por Aguilera e Rojas (1997), onde as medidas reológicas de varredura de deformação aplicadas sobre géis de amido de mandioca mostraram uma região linear abaixo de 2% de deformação.

4.3.2.2. Temperatura de início de ruptura granular do amido de quinoa

A temperatura de início de ruptura granular (TRG) pode ser obtida diretamente no reômetro, do gráfico de varredura da temperatura versus G' e G'' , desde uma T_0 = temperatura ambiente até uma T_f = temperatura superior à temperatura final de gelatinização. Esta temperatura de gelatinização de referência é aquela determinada nas análises de CDV do item 3.3.7.

A Figura 4.3.9 apresenta a curva característica G' , G'' versus temperatura, de uma SF com 8% de AQ e 25% de glicerol.

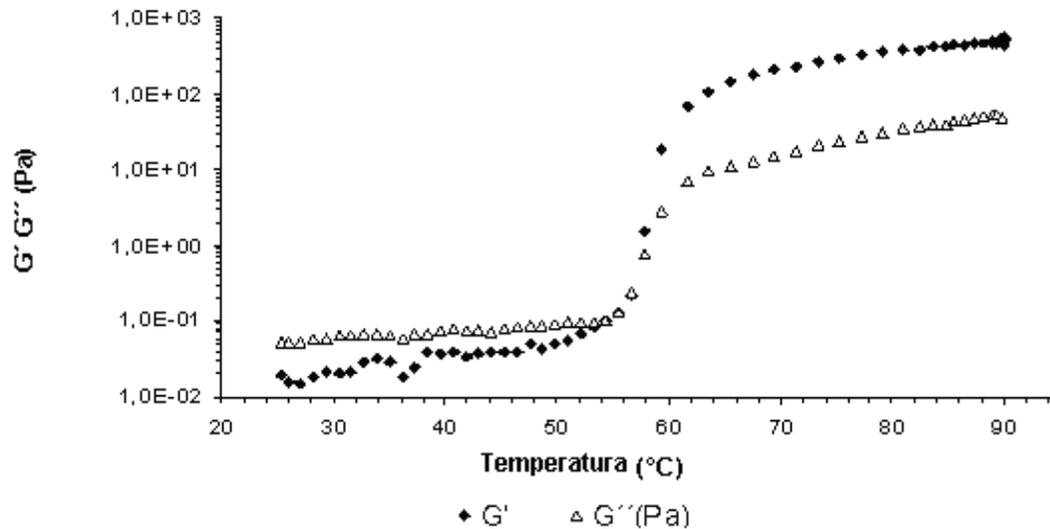


Figura 4.3.9. G' e G'' em função da temperatura a uma razão de aquecimento de $3^{\circ}C/min^{-1}$, para suspensões de conteúdo de quinoa de 8% e conteúdo de glicerol 25%, à uma frequência de 1 Hz e uma deformação de 0,6%.

A Fig. 4.3.9 representa o processo completo de aquecimento (25-90 $^{\circ}C$), mostrando uma mudança importante no comportamento reológico definida por uma modificação na estrutura dos sistemas de amido de quinoa+água+glicerol. Inicialmente, os sistemas apresentaram o módulo de perda (G'') predominando sobre o módulo de armazenamento (G'), na faixa de temperatura compreendida entre 25 e 60 $^{\circ}C$. Durante o aquecimento contínuo da amostra, as mudanças estruturais poderiam ser explicadas em função da presença de um sistema predominantemente viscoso (até 60 $^{\circ}C$), onde os grânulos encontram-se na fase dispersa, ou seja, ainda íntegros, no sistema aquoso formado por glicerol e água, e onde predomina o processo de absorção de água pelo grânulo de amido. Esta absorção de água tem como papel fundamental a hidratação do grânulo e solvatação das zonas amorfas, dando como

resultado o aumento contínuo de diâmetro do grânulo, e preparando a transição do sistema para uma segunda fase, o chamado processo de gelatinização.

Acima da temperatura de 60°C, como observado na Figura 4.3.9, o domínio muda de comportamento, de uma dispersão viscosa, a um predomínio de caráter elástico (G') sobre o módulo de perda (G''). Uma vez que a temperatura de teste se encontrava bem acima da temperatura de fusão das duplas hélices de amilopectina (gelatinização), verificou-se um acréscimo nos valores dos módulos ao longo de todo o processo de aquecimento.

Acima desta temperatura, o grânulo exhibe um processo contínuo de hidratação, incrementando o seu diâmetro, ou tamanho de partícula, ou seja, apresenta um forte aumento da sua fração volumétrica, contribuindo, dessa forma, ao aumento da viscosidade e, conseqüente acréscimo no valor do módulo elástico (G') (Figura 4.3.9), em aproximadamente 1 ordem da escala logarítmica com relação ao módulo viscoso (G''). Além disso, no período de aquecimento na faixa de 60 até 90°C, uma maior quantidade de grânulos está inchando, enquanto que outros estão lixiviando as frações das moléculas de amilose no meio aquoso de glicerol e água e, conseqüentemente, liberando também os complexos de amilose-lipídeos insolúveis (neste trabalho $T_m > 90^\circ\text{C}$, Tabela 3.3.12, Cap 3), junto às frações da cadeia de amilopectina, formando um emaranhado físico, ou rede, constituído de um sistema mais rígido, e provocando uma resposta elástica maior (aumento de G') (KASAPIS et al., 2000).

Apesar do estudo de RAO(1999) indicar como ponto de gelatinização o ponto de cruzamento ou “cross-over” das curvas dos módulos ($G'=G''$), neste estudo este ponto será designado como ponto de início de ruptura granular. Na Figura 4.3.7 não se observa uma gelatinização completa do grânulo de amido de quinoa, mas um processo de inchamento constante ao longo da temperatura do teste, ou seja, ruptura contínua de alguns grânulos que se incrementa na faixa de temperatura de 60 até 90°C (Figura 4.3.7.c). A TDG determinada no domínio de cruzamento das curvas dos módulos visco-elásticos apresentou-se em uma faixa de 58,4°C até 64,7°C. Estes valores mostraram forte dependência com o conteúdo de amido e glicerol das dispersões filmogênicas, e nas dispersões controle foram dependentes, exclusivamente, do conteúdo de amido de quinoa. Comparando com os resultados de outros estudos sobre dispersões de amido, Eliasson (1986) e Rolee e Lê Meste (1997) relataram uma alta correlação entre o inchamento dos grânulos de amido durante o aquecimento (gelatinização) e o aumento da componente (G') maior do que a apresentada pela componente viscosa (G''). De acordo com Wang et al. (2003), a gelatinização do amido é fortemente afetada pelo conteúdo e tamanho molecular da amilose, e do tamanho das cadeias (curtas ou compridas) apresentadas pela amilopectina. Estas componentes têm um

importante papel na determinação da funcionalidade do amido e do processo de gelatinização. Diversos autores (JULIANO et al., 1964, CHOI et al., 2004, LINDEBOOM et al., 2004, Mc GRANE et al., 2004) relataram a influência das características intrínsecas granulares e de agentes externos como emulsificantes e plastificantes sobre o poder de inchamento do grânulo de amido, processo de gelatinização e estrutura de gel. Dentre o grupo das características intrínsecas granulares pode-se mencionar: força da rede tridimensional formada pela amilose e pelas cadeias de amilopectina remanescentes no meio aquoso, grau de ligações a nível intra ou intermolecular, ordenamento na parte externa das moléculas de amilopectina, distância da cadeia de amilose e amilopectina, tipo de cristalinidade, tamanho dos grânulos de amido usados e formação de complexos de amilose-lipídeos. A influência dos agentes externos, como adição de emulsificantes e plastificantes é função do estágio onde eles foram adicionados, ou seja, se forem adicionados na forma dispersa antes do processo de gelatinização, ou se forem agregados depois do processo de gelatinização (CONDE-PETIT e ESCHER, 1995).

4.3.2.2.1. Efeito do glicerol na temperatura de início de ruptura granular (TRG)

Os dados experimentais correspondentes aos valores de TRG determinados como $G' = G''$ são apresentados na Tabela 4.3.4.

Tabela 4.3.4 Planejamento Experimental e Resposta (TRG) de reologia dinâmica oscilatória de misturas de amido de quinoa+glicerol+água.

Experimento	Variáveis Independentes				Respostas
	Valores Codificados		Valores Reais		Y ₁
	X ₁	X ₂	Amido de Quinoa* ¹ (%)	Glicerol* ² (%)	TDG (° C)
1	-1	-1	4	15	64,1
2	+1	-1	8	15	58,1
3	-1	+1	4	25	64,2
4	+1	+1	8	25	58,6
5	0	-α	6	13	61,1
6	0	+α	6	27	62,2
7	-α	0	3	20	64,7
8	+α	0	9	20	59,3
9	0	0	6	20	61,7
10	0	0	6	20	62,1
11	0	0	6	20	61,9

*1. Conteúdo de amido de quinoa (g de amido de quinoa b.s./100 g de massa total de solução filmogênica).

*2. Glicerol (g de plastificante / 100 g de amido de quinoa em base seca)

Como observado na Figura 4.3.10, a TRG é função tanto da concentração de glicerol quanto da concentração do amido de quinoa.

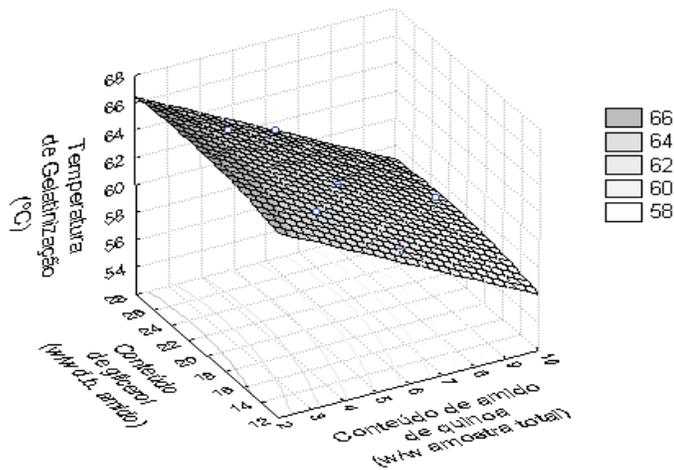


Figura 4.3.10. Efeito das proporções de amido, quinoa e glicerol na temperatura de gelatinização.

A equação do modelo de superfície de resposta para a temperatura de início de ruptura granular, para um nível de significância de p -nível $< 0,10$ e coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,98 foi determinada como:

$$\text{TRG} = 67,30 - 1,13 \text{ AQ} + 1,07 \text{ AQ}^2 + 0,056\text{G}$$

Na Figura 4.3.10 observa-se que nas concentrações baixas de amido de quinoa (3 e 4%), o aumento de conteúdo de glicerol provocou um ligeiro aumento na TRG (64,7°C). Entretanto, a TRG diminuiu, como observado na Tabela 4.3.4, com o aumento da concentração de amido de quinoa. Para altas concentrações de amido de quinoa (9%) e 20% de glicerol, uma diminuição de temperatura bem pronunciada foi observada (59,27°C). Este fato pode ser devido à maior sensibilidade das medidas reológicas para detectar o aumento de G' na medida que aumenta a concentração de amido.

Nashed et al. (2003) demonstraram, através dos estudos de sorção e usando o modelo da equação de Peleg, que, em misturas de amido de trigo+glicerol+água, ocorre redução da quantidade de água efetiva disponível para a gelatinização do amido devido à natureza hidrofílica do glicerol, e sua tendência em ligar-se à água mais rapidamente. Os autores observaram, utilizando técnicas de CDV, que a adição de glicerol afetou o comportamento de gelatinização da mistura de amido e água. No entanto, as misturas de amido, água e glicerol usadas no trabalho de Nashed et al. (2003), reportam um baixo conteúdo de água, entre 12 a 40%, e concentração de glicerol até 75%, comparadas às misturas de amido-glicerol-água

investigadas neste trabalho, que apresentaram um alto conteúdo de água, variando de 89,2% a 96,4% (p/p).

Com relação aos valores de temperatura de início de ruptura granular, comparando-os com os valores de temperatura de início de gelatinização (T_0) determinados por CDV, sem glicerol, verifica-se que a faixa de valores aqui determinados é maior. Esta diferença poderia ser explicada como a influência exercida pelo glicerol sobre o deslocamento da temperatura de gelatinização, como mostrado nas análises de nano-CDV (item 3.3.8, Cap 3). O deslocamento de temperatura produzido pelo plastificante poderia ser explicado, pela competitividade entre amido e glicerol pelas moléculas de água, ou pela inibição de uma completa solvatação do grânulo de amido em suspensões de amido+água+glicerol, resultando em atraso da gelatinização e, conseqüentemente, deslocamento para valores maiores de temperatura.

4.3.2.2.2. Efeito do conteúdo de glicerol e amido de quinoa no resfriamento

Com relação ao perfil apresentado pelas curvas de resfriamento das diferentes misturas de AQ+glicerol, foi observada uma queda de G' e G'' durante o resfriamento, como mostrado na Figura 4.3.11, relacionada às concentrações de 3 e 4% de conteúdo de amido de quinoa. O perfil apresentado nestas concentrações corresponde às características de um gel muito fraco, que se desestrutura com o resfriamento. Nas concentrações de AQ de 6%, observou-se um perfil essencialmente plano em relação à temperatura, o que indicou uma melhor estrutura de rede no gel.

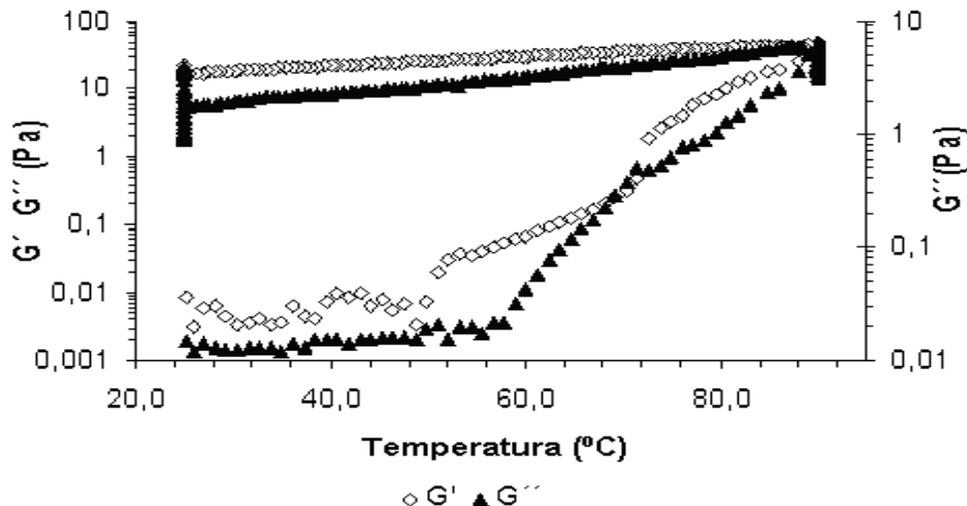


Figura 4.3.11. Comportamento do módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') das SF com 4% de amido de quinoa e 15% de glicerol *versus* temperatura no período de aquecimento de 25 até 90°C e no resfriamento desde 90°C até 25°C.

Nas concentrações de 8 e 9% de AQ (Figuras 4.3.12 e 4.3.13), foi observada uma pequena elevação do G' na etapa de resfriamento, comportamento que condiz com o perfil apresentado pela maioria de amidos comerciais (AGUILERA e ROJAS, 1997; LINDEBOOM, 2004).

Este comportamento foi verificado nos sistemas formados por AQ, seja em amostras controle (SFNGs) ou em misturas com diferentes proporções de glicerol (SFGs).

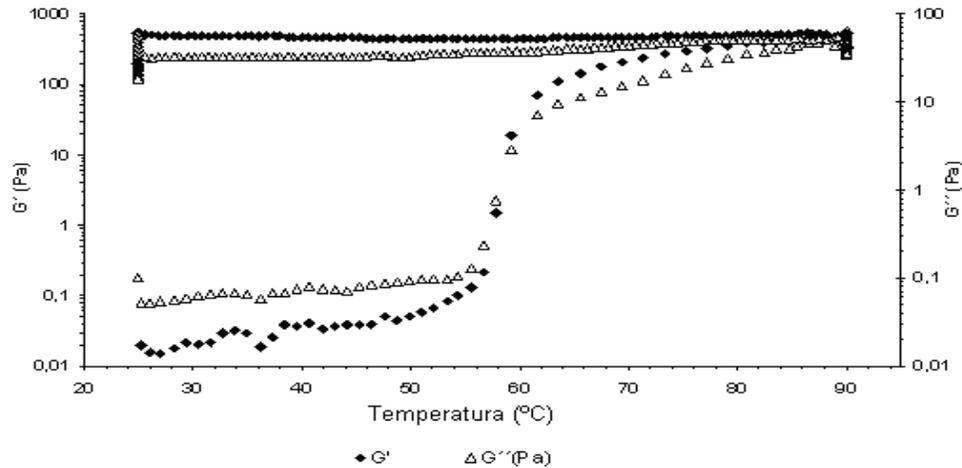


Figura 4.3.12. Comportamento do módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') das SF com 8% de amido de quinoa e 15% de glicerol *versus* temperatura no período de aquecimento de 25 até 90°C e no resfriamento desde 90°C até 25°C.

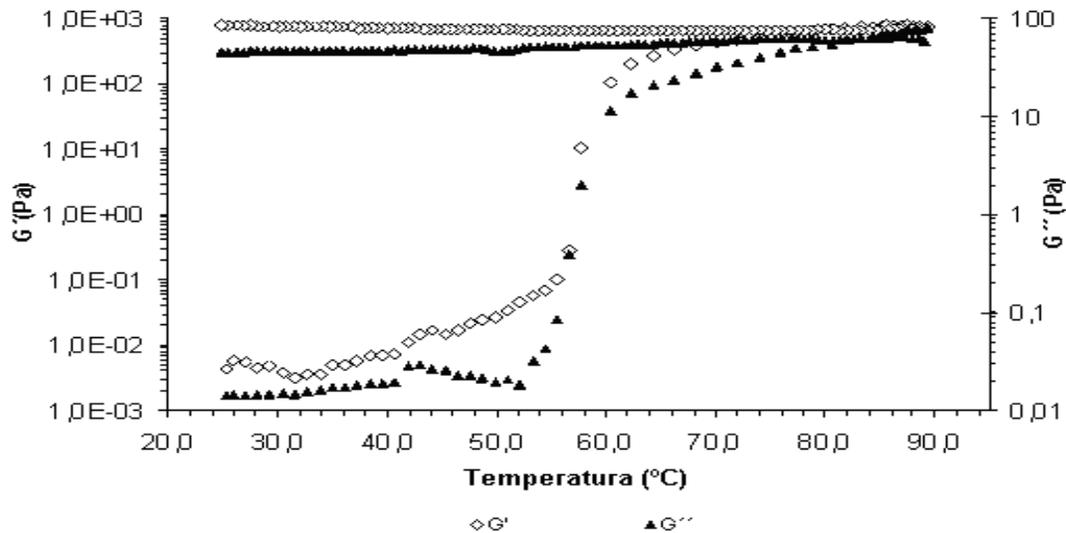


Figura 4.3.13. Comportamento do módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') das SF com 9% de amido de quinoa e glicerol de 20% *versus* temperatura no período de aquecimento de 25 até 90°C e no resfriamento desde 90°C até 25°C.

4.3.2.3. Estrutura das dispersões formadoras de filmes (SF)

4.3.2.3.a. Variação dos valores da tangente de perda ($\tan \delta$) durante o processo de aquecimento e resfriamento

Na Figura 4.3.14 apresentam-se os valores de G' , G'' e $\tan \delta$, em função do tempo de medida para um ciclo completo de aquecimento, etapa isotérmica (90°C) e resfriamento.

Um parâmetro reológico adimensional que é muito utilizado para avaliar comportamento estrutural de um sistema durante os testes oscilatórios, é a tangente de perda ($\tan \delta$), que representa a razão entre a energia perdida sobre a energia armazenada em uma deformação cíclica definida por $\tan \delta = G''/G'$. Podem ser observados os diferentes níveis de $\tan \delta$, no gráfico de $G'G''$ versus tempo (Figura 4.3.14).

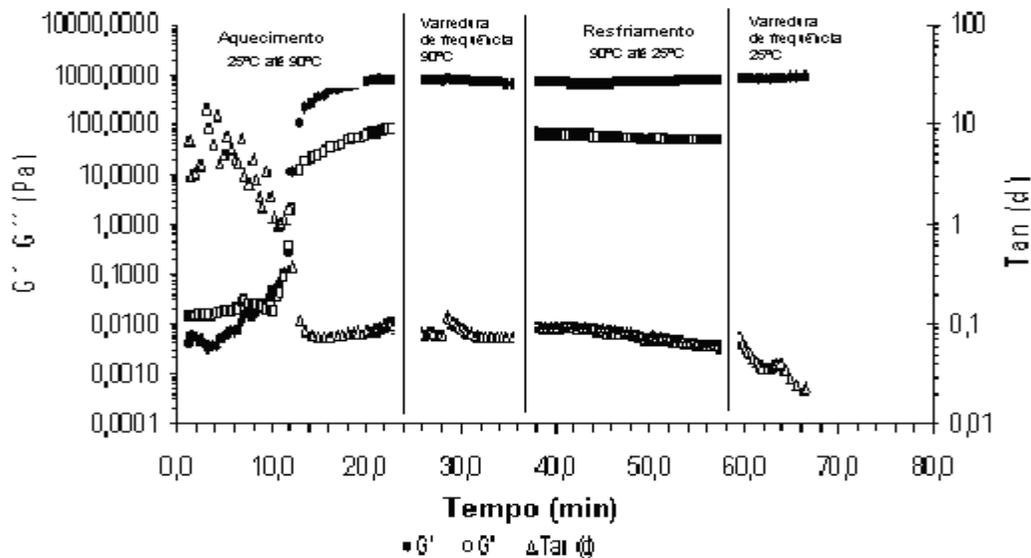


Figura 4.3.14. G' , G'' e $\tan \delta$ como uma função do tempo na taxa de aquecimento e resfriamento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ para suspensões de amido de 9% e glicerol de 20%.

Durante o período de aquecimento de 25 a 60 °C, para todas as SF com glicerol, os valores da $\tan \delta$ oscilaram de 2,3 à 10,3, correspondente aos valores mais baixos (3% e 4%) e aos valores mais altos (8% e 9%) de conteúdo de amido de quinoa, respectivamente. Isto é um comportamento típico de uma solução diluída e, o valor da tangente de delta foi muito alto devido aos dois componentes (água e grânulos de amido) contribuírem aos valores de G'' . Todas as amostras de SFG se comportaram, principalmente, como soluções viscosas até a temperatura de processo de 60°C. Acima deste valor, o aquecimento provocou um decréscimo no valor da $\tan \delta$, o que indica que as SFG atingiram uma estrutura elástica em altas temperaturas. Neste estudo, as soluções sem glicerol (SFNG) apresentaram características mais elásticas ($G' > G''$) do que aqueles com glicerol (SFG). Isto pode ser

devido à adição de glicerol nas soluções de FFDG, resultando em um decréscimo da força do gel, devido ao efeito plastificante do mesmo.

Durante o processo isotérmico a 90°C, os valores da $\tan \delta$ oscilaram na faixa de valores de 0,09 a 0,11 e durante o período isotérmico a 25°C na faixa de 0,03 a 0,52. De acordo com estes valores de $\tan \delta$, as SFG apresentaram um comportamento de solução diluída ou altamente viscosa durante o início do processo de aquecimento até 60°C, evoluindo durante o aquecimento, e ficando estabelecido, durante o período isotérmico, como uma estrutura de predomínio elástico, coincidente com o processo de gelatinização do sistema amido de quinoa+água+glicerol. Isto sugere a transição de uma suspensão de grânulos (grânulos de amido+água+glicerol) para um sistema de gel fraco. Logo, durante o resfriamento, o ordenamento da estrutura na conformação de gel pode ser visualizado pelo decréscimo adicional da $\tan \delta$, provocado por um aumento do valor de G' , que é bem superior ao valor de G'' . No entanto, este comportamento típico do aumento de G' e decréscimo da $\tan \delta$ foi observado somente nas estruturas de SFG de alto conteúdo de amido de quinoa (8 e 9%). Os valores apresentados durante o período isotérmico no resfriamento a 25°C oscilaram entre 0,02–0,4, correspondente a um polímero levemente estruturado (FERRY, 1980).

4.3.2.4. ESPECTROS MECÂNICOS

4.3.2.4.1. Efeito do glicerol e do amido na varredura de frequência isotérmica a 90°C

O espectro mecânico obtido a partir da varredura de frequência em temperatura constante a 90°C, para SFF de 4 e 8% de amido de quinoa, e com mesmo conteúdo de glicerol (15%), é apresentado na Figura 4.3.15.

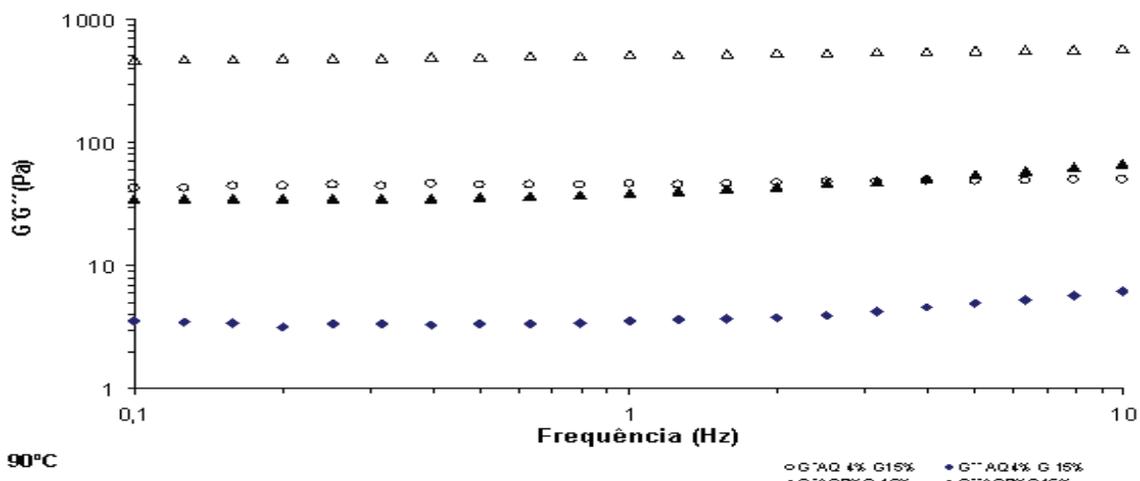


Figura 4.3.15. Espectro mecânico: Comportamento típico do módulo elástico (G') e do módulo viscoso (G'') de SFF com 4% e 8% de amido de quinoa e 15% de conteúdo de glicerol no período isotérmico de 90°C.

À temperatura de 90°C todas as amostras apresentaram um incremento notável de ambos os módulos, de armazenagem (G') e de perda (G''), em função do aumento do conteúdo de amido de quinoa. Este comportamento das SFG, e das amostras controle (SFNG), foi melhor observado nas concentrações de 4 e 8%, onde se verificou aumento do caráter visco-elástico com o aumento da concentração do amido de quinoa no sistema, para uma mesma concentração de glicerol (15%)(Figura 4.3.15).

Com o intuito de observar e avaliar a influência da concentração do amido nas SF, são mostrados os espectros mecânicos de SFNG e SFG, com conteúdo de 4 e 8% de amido de quinoa, e concentrações de glicerol de 0, 15 e 25%, nas varreduras de frequência a temperatura constante de 90°C, nas Figuras 4.3.16 e Figura 4.3.17, respectivamente. Nestes gráficos também pode ser verificado que os valores do módulo G' foram maiores do que aqueles apresentados por G'' , e praticamente independentes da frequência. Durante este período isotérmico, as dispersões dos materiais com conteúdo baixo de glicerol (em torno de 15%) em SFG apresentaram uma rede mais estruturada do que aqueles SFG com conteúdo de glicerol acima deste valor (20, 25 e 27%).

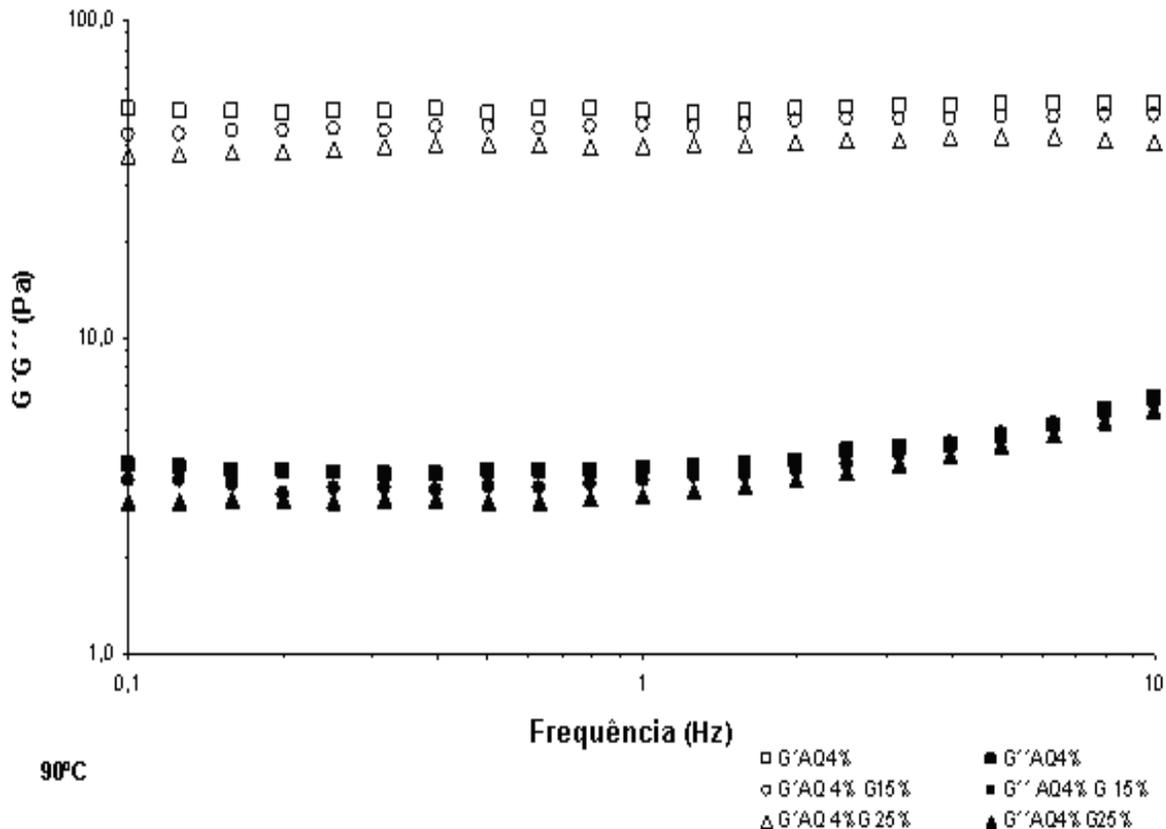


Figura 4.3.16. Espectro mecânico: Comportamento típico do módulo elástico (G') e do módulo viscoso (G'') de (SF) de amido de quinoa na concentração de 4% e diferentes concentrações de glicerol (0%, 15% e 25%) no período isotérmico de 90°C.

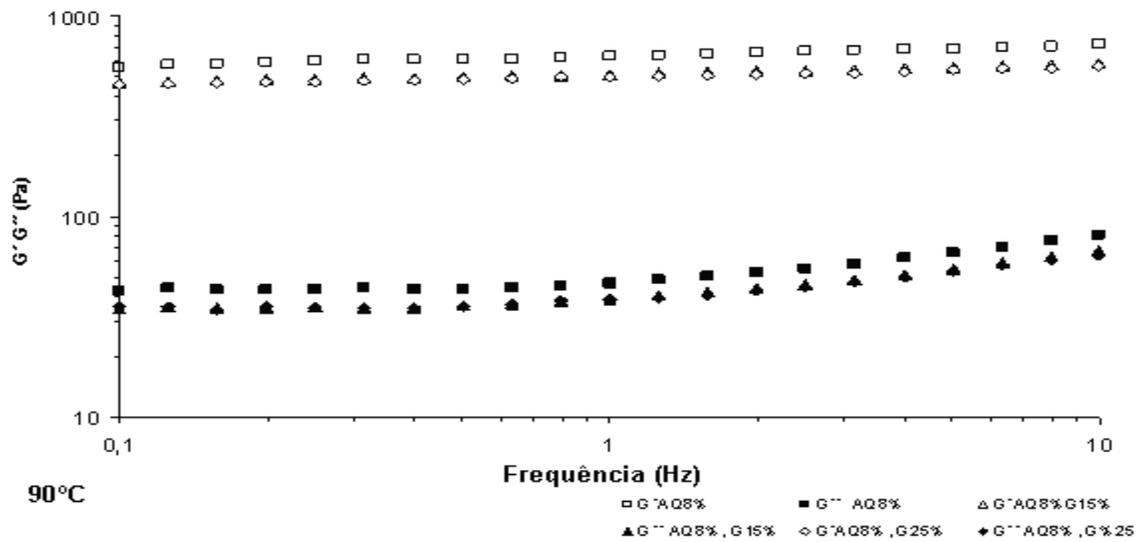


Figura 4.3.17. Curva característica do módulo de armazenamento (G') de dispersões formadoras de filme (SF) de amido de quinoa na concentração de 8% e diferentes concentrações de glicerol (0%, 15% e 25%) no período isotérmico de 90°C.

4.3.2.4.2. Efeito do conteúdo do glicerol e amido na varredura de frequência isotérmica a 25°C

Na Figura 4.3.18, apresenta-se a influência da concentração de amido sobre os espectros mecânicos das SF com 4 e 8% de amido de quinoa e teor de glicerol de 15% na temperatura de 25°C. Observa-se, neste caso, uma forte redução de G' com o decréscimo da concentração a 4%.

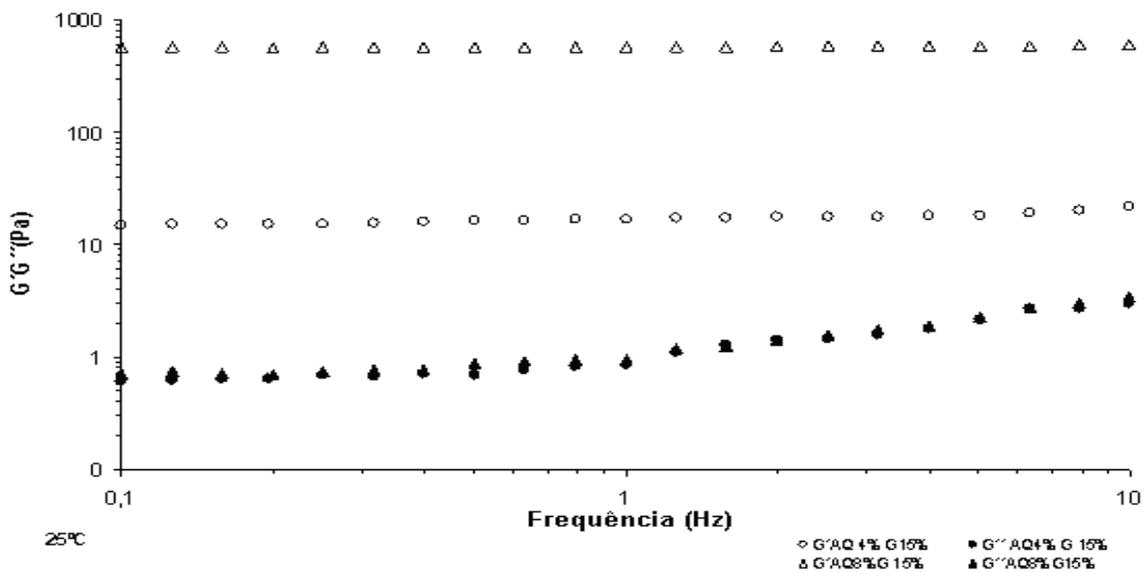


Figura 4.3.18. Comportamento típico do módulo de armazenamento (G') das SF com 4% e 8% de amido de quinoa e conteúdo de 15% de glicerol no período isotérmico de 25°C.

Três grupos distintos de comportamento foram observados no espectro mecânico obtido no período isotérmico de 25°C. O primeiro grupo, definido por conter baixo conteúdo de amido de quinoa em SFG (3 e 4%), mostrou maior decréscimo com relação ao valor de G' do que nas outras amostras testadas. No entanto, para as dispersões diluídas, uma efetiva redução da formação de duplas hélices durante o resfriamento, desestabilizando as ligações de hidrogênio ou outras possíveis interações, seria o motivo do decréscimo deste módulo no resfriamento (TSAI et al., 1997, SINGH et al., 2006). Esta tendência não é normalmente verificada na estruturação do gel de amido com o resfriamento. Este efeito poderia estar associado à presença de glicerol e ao tempo de resfriamento, que é muito baixo, resultando em maior queda do valor do módulo de G' para concentrações baixas de amido. O segundo grupo, composto pelo grupo de conteúdo médio de amido de quinoa, representado pelas SFG e SFNG com 6% de amido de quinoa, mostraram pequenas variações nos valores de G'' , independentemente do conteúdo de glicerol. O grupo dos géis mais fortes, formados pelas SFGs com conteúdo de amido de quinoa de 8 e 9%, mostraram o comportamento oposto, indicando ligeiros aumentos dos valores de G' e G'' no período de resfriamento de 25°C. Isto demonstraria que, em altas concentrações de amido, o glicerol não impediria totalmente a formação de duplas hélices.

Com relação às amostras de baixo conteúdo de AQ (3 e 4%) na etapa de resfriamento, onde os valores de ambos os módulos (G'' e G') foram menores do que no estado inicial (90°C), sugere-se a existência de um processo de relaxação que ocorre ainda em pequenas escalas de tempo. A pequena diferença nos valores dos módulos, mostrados nesta fase de resfriamento, é um indicativo que uma baixa porcentagem da energia armazenada é recuperada (LOPEZ DA SILVA e RAO, 1998). Ainda assim, os valores de G' prevalecem sobre os valores de G'' em todas as amostras, tanto nas de controle como nas que contêm glicerol em sua composição, prevalecendo o caráter elástico durante o resfriamento das dispersões. Resultados similares foram reportados por Chang et al. (2004). Estes pesquisadores estudaram o efeito do açúcar sobre a gelatinização e retrogradação de soluções de amido e encontraram a mesma tendência descrita acima.

Os valores dos módulos G' e G'' apresentados pelas SF com glicerol foram da mesma ordem de grandeza do que aqueles apresentados pelas soluções formadoras de filme de amido sem glicerol, ou chamadas de dispersões controle, na concentração de 4% AQ. Observou-se que, quando ocorre o aumento do conteúdo de glicerol na SF (15% a 25%), o

valor de G' permanece praticamente constante. No entanto, nessas concentrações, de teor de glicerol de 15%-25%, o valor de ambos os módulos decresce. Este comportamento pode ser observado em detalhe na Figura 4.3.19.

Nas suspensões a 4% de amido não se verifica uma reestruturação adicional no resfriamento. Conseqüentemente, os espectros mecânicos a 25°C não aparecem afetados pelo glicerol (15, 20 e 25%), que rompeu a estrutura durante o resfriamento. Um comportamento diverso pode ser conferido a 8% do amido de quinoa (Figura 4.3.20), onde os valores de G' são maiores para as amostras controles (0% AQ), do que para as amostras com glicerol. Esta observação sugere que uma elevação no conteúdo de glicerol provocou uma quebra na estrutura do gel, ou enfraquecimento das estruturas existentes.

Todos os géis de baixa concentração de AQ tiveram um decréscimo em ambos os valores dos módulos quando comparados aos valores dos mesmos módulos no primeiro estágio. No entanto, algumas diferenças podem ser observadas na força dos géis formados durante o processo de resfriamento. De um modo geral, a rigidez das amostras diminui em função do período de resfriamento. Isto pode ser explicado devido às moléculas de amilose (AQ≈17% de amilose), durante a etapa de aquecimento, terem sido lixiviadas para o meio aquoso (glicerol+água) formando uma rede fraca, mas tendo, possivelmente, uma forte interferência do glicerol. Tal fenômeno provoca a formação de um gel fraco no resfriamento, que não consegue alcançar um reordenamento completo ou recristalização completa durante esta etapa. Este gel apresenta uma estrutura menos rígida do que aquelas em altas concentrações de AQ, apresentando um valor baixo de G' . Esta rede tem origem possível na associação térmica reversível dos segmentos terminais da cadeia de amilose formando junções temporárias. Alguns autores sugerem que essas mudanças são, provavelmente, o resultado de uma estrutura de grânulos de amido sofrendo mudanças que envolvem a amilose e amilopectina, durante o progresso desses estágios (DOUBLIER e CHOPLIN,1989).

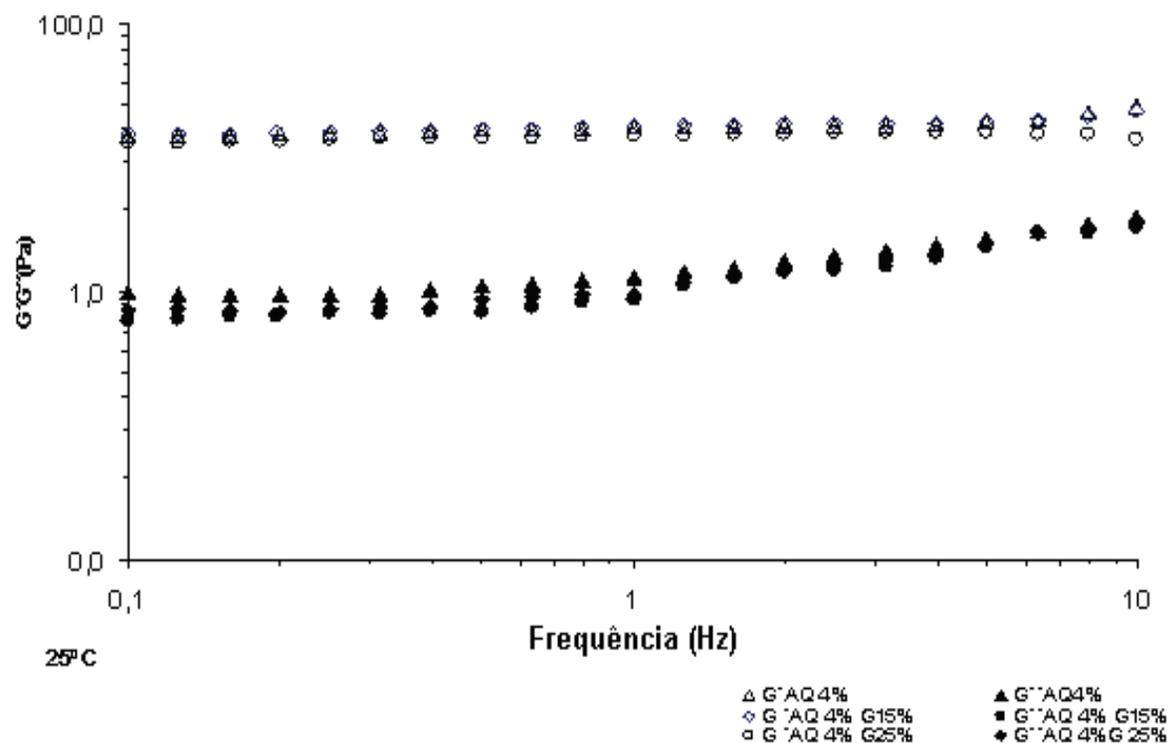


Figura 4.3.19. Curva característica do módulo de armazenamento e de perda (G' e G'') de dispersões formadoras de filme (SFG) de amido de quinoa na concentração de 4% e diferentes concentrações de glicerol (0%, 15% e 25%) no período isotérmico de 25°C.

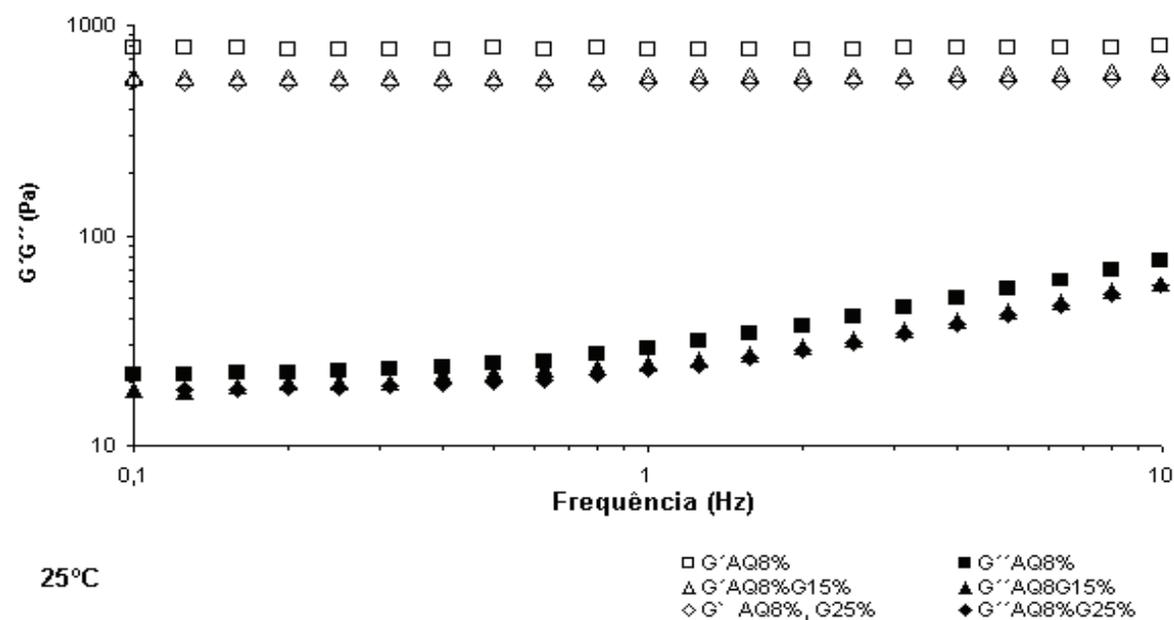


Figura 4.3.20. Curva característica do módulo de armazenamento (G') de dispersões formadoras de filme (SFG) de amido de quinoa na concentração de 8% e diferentes concentrações de glicerol (0%, 15% e 25%) no período isotérmico de 25°C.

4.3.2.5. Conclusão

Todos os géis de amido de quinoa contendo várias concentrações de amido e glicerol mostraram, durante o período de aquecimento inicial (até 60°C), o comportamento de dispersões com características principalmente viscosas ($G'' > G'$), que mudaram quando submetidos a temperaturas acima de 60°C para géis viscoelásticos ($G' > G''$). Este comportamento foi mantido durante o restante do período de aquecimento-resfriamento, sob todo intervalo de deformação e frequência testados. De um modo geral, a força dos géis de SF diminuiu no estágio de resfriamento com variações significativas entre os valores do módulo. Amostras de amido de quinoa nativo apresentaram valores de módulo maiores que outras variedades com a adição de glicerol.

Mudanças nos valores da $\tan \delta$ sugerem mudanças estruturais nos sistemas das soluções filmogênicas, apresentando uma transição de um estado a outro. Neste estudo, foi demonstrado que o plastificante glicerol interfere na rede estruturada, inicialmente pelas hélices do amido de quinoa desenvolvida durante o processo de aquecimento, enfraquecendo as ligações de hidrogênio.

CAPÍTULO 5

***PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
ELABORADOS A PARTIR DE DERIVADOS DE
QUINOA
(Chenopodium quinoa Willdenow)
DA VARIEDADE “REAL”.***

5.1. INTRODUÇÃO

Amplio interesse tem sido demonstrado na área de desenvolvimento de filmes, tendo como matéria prima polissacarídeos provenientes de diferentes fontes naturais. Entre estes podem-se citar os farináceos que se apresentam como combinações naturais principalmente compostas de amido, proteínas e lipídeos, constituindo as farinhas propriamente ditas, e o amido (com baixo teor de proteína e lipídeo), este último de amplo uso e expectativa na fabricação de filmes. O amido destaca-se dentre os diversos polissacarídeos conhecidos e mais utilizados na tecnologia de biomateriais, pela capacidade de formar uma matriz filmogênica homogênea e coesa, e por conferir alta biodegradabilidade a estes materiais. Abundante na natureza, é obtido de diferentes espécies como cereais (milho, trigo, cevada, arroz etc.), tuberosas (mandioca, mandiocinha, batata doce, batata) e rizomas (gingibre).

Dentre as fontes naturais e nativas da América Andina, encontra-se a Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) cujo crescente interesse na indústria de alimentos, e de biomateriais, é devido ao seu alto conteúdo e excelente distribuição de proteínas, qualidade de seus lipídeos e pela morfologia de seu amido. Assim, dentre os pseudocereais conhecidos, representa uma grande perspectiva de uso industrial e aplicações diversas. Este grão revelou-se como uma fonte potencial de produtos farináceos, amido de fácil extração e excelente rendimento, que serviram como matéria prima neste trabalho para elaboração de filmes.

Sabe-se, por estudos prévios que filmes constituídos por proteínas e polissacarídeos apresentam resistência mecânica média e permeabilidade seletiva aos gases, mas tem forte caráter hidrofílico. Misturas de lipídeos em polissacarídeos, na elaboração de filmes, mostraram aumento das propriedades mecânicas como alongação e tensão na ruptura, mas não apresentaram redução perceptível na permeabilidade ao vapor de água (PVA), sendo incapazes de formar uma matriz coesa e contínua, provavelmente devido à alta hidroflicidade da matriz (BATISTA et al, 2005). Por outro lado, a adição de ácidos graxos saturados de cadeia longa, ceras e álcoois graxos apresentaram efetiva diminuição da PVA de filmes a base de gelana (YANG e PAULSON, 2000). A diminuição da PVA e da tensão de ruptura de filmes de glúten adicionados dos ácidos esteáricos, palmítico e da cera de abelha também foi observada, quando comparados aos mesmos filmes sem adição de lipídeos (TANADA-PALMU e GROSSO, 2002). Nos estudos morfológicos de Wong et al. (1992), os filmes de quitosana adicionados de ácido láurico apresentaram microestrutura uniforme, sendo que nos filmes desse polissacarídeo contendo ácido palmítico, foi observada uma matriz heterogênea.

Presume-se que as características de um filme adicionado de compostos como lipídeos, polissacarídeos e proteínas, dependem da ligação de cada componente na matriz polimérica

(CALLEGARIM et al., 1997; MORILLON et al, 2002; BATISTA et al., 2005). Estes são fatores pouco conhecidos e, conseqüentemente, não controlados, resultando em diferentes respostas de funcionalidade dos filmes. Dessa forma, a combinação natural presente nas farinhas (lipídeos, proteínas, amidos) e nos amidos, com baixos teores de proteína e lipídeo, apresenta uma possibilidade de matéria prima a ser utilizada, e explorada na obtenção de biomateriais com melhores propriedades, o que permite estender seu uso.

As aplicações, ou expectativa de uso, dos filmes em geral são variadas: no setor alimentício, como coberturas ou embalagens, na agricultura, na área farmacêutica, etc. Utilizam-se como barreira para controlar a transferência de água ou de gases (CO_2 , O_2) do meio ambiente para o sistema alimentício e vice-versa. Também podem conter antioxidantes, antimicrobianos ou aditivos, os quais visam retardar a taxa de deterioração do produto que envolve ou protege.

Nesse aspecto, os objetivos deste trabalho foram: desenvolver e caracterizar filmes a base de amido de quinoa, farinha integral e farinha por extração úmida, em função da concentração de glicerol, pH e condições de secagem. A influência destas variáveis foi avaliada utilizando um planejamento experimental pré-estabelecido (2^3). Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas e solubilidade em água à temperatura de 25°C.

5.2. MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1. ELABORAÇÃO DOS FILMES DE AMIDO (FFAQ), FARINHA EXTRAÇÃO ÚMIDA (FFU) E FARINHA INTEGRAL DE QUINOA (FFI).

A Figura 5.2.1 apresenta o diagrama de blocos que resume a técnica utilizada para a preparação dos filmes de amido de quinoa (AQ) e farinha por extração úmida (FU).

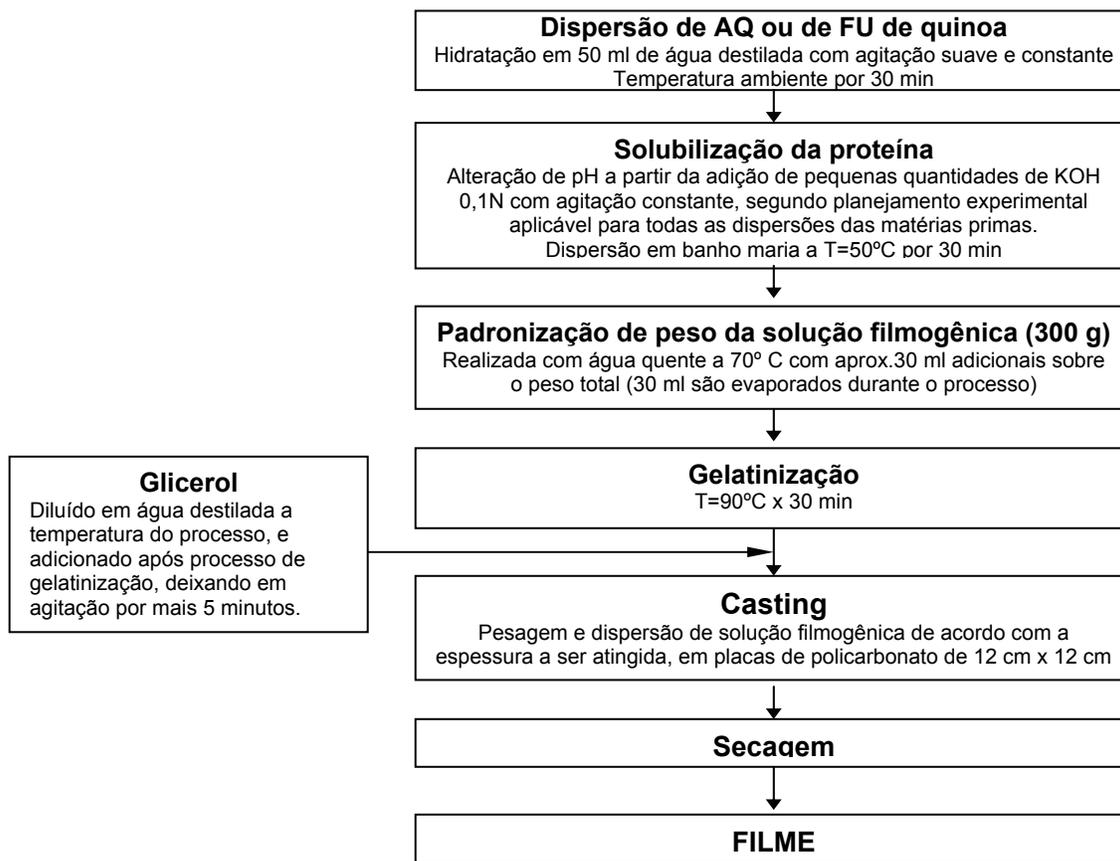


Figura 5.2.1 Fluxograma de obtenção de filme de AQ e FU.

As soluções filmogênicas de amido (SFAQ), farinha por extração úmida (SFFU) e integral (SFFI) foram preparadas nas condições estabelecidas nos testes prévios e confirmadas com as análises apresentadas no Capítulo 3, utilizando-se: 4g de matéria prima/ 100 g de solução filmogênica. Os níveis de plastificante, C_g , em g glicerol/100 g de matéria prima em base seca, pH e condições de secagem (CS) foram fixados seguindo o planejamento estabelecido na Tabela 5.2.1. As pesagens ($\pm 0,001g$) das matérias-primas e plastificante foram realizadas em balança analítica (Scientech, AS 210).

A técnica empregada neste estudo consistiu inicialmente no preparo de uma dispersão da matéria prima em água deionizada em um béquer de 50 ml. Esta dispersão aquosa foi

mantida com agitação suave e constante por 30 minutos a 25°C (temperatura ambiente), para hidratação do amido. Posteriormente à hidratação, ajustou-se o pH da dispersão com adição de KOH 1N (Merck), no valor estabelecido no planejamento, mantendo-se agitação constante na temperatura ambiente por mais 30 min. Em seguida, a temperatura da dispersão foi elevada a 50° C em um banho–maria. Nesta etapa, considerada de solubilização das proteínas na matéria-prima, realizou-se um minucioso controle de temperatura e pH da dispersão a cada 10 min. Todos os níveis de pH foram mantidos constantes nos níveis estabelecidos para cada ensaio, controle, este, realizado com um pHâmetro de bancada (Tecnal, TEC-2). Posteriormente, a dispersão foi transferida a outro béquer de 600 ml, ajustando o peso final da solução com 10% (aprox. 330 g) de água deionizada a 50°C, controlando-se o pH pré-estabelecido. Em seguida, foi aplicado um tratamento térmico em banho termostático (Tecnal, TE 184) na temperatura de gelatinização. Neste caso, a temperatura ótima para o grânulo de amido de quinoa, segundo testes prévios, foi de 90°C, sendo que o tratamento térmico foi mantido por 30 min, para garantir a completa gelatinização do amido. Após a completa gelatinização do amido contido em todas as matérias primas utilizadas, adicionou-se o glicerol previamente solubilizado em água deionizada (béquer de 40 ml) na temperatura da solução filmogênica (90°C), sob agitação moderada. A suspensão formadora do filme (SFF) foi previamente resfriada à temperatura de ~60°C e, de 28-32g foi adicionada sobre placas de policarbonato (~12,0 x 12,0 cm) . O controle de peso ($\pm 0,01g$) das SF aplicadas nos suportes foi feito em uma balança semi-analítica (Marte, AS 2000).

As soluções filmogênicas foram submetidas à desidratação em estufa com circulação e renovação de ar (MARCONI, MA 037), com controle PID ($\pm 0,5^\circ C$) de temperatura nas condições de secagem (Temperatura-°C/ Tempo de secagem– horas) segundo planejamento experimental descrito na Tabela 5.2.3. A umidade relativa (UR) da sala climatizada durante a etapa da secagem foi mantida constante na faixa de 50%.

Os filmes obtidos foram condicionados a 22-23°C e 58% de umidade relativa, em dessecadores contendo solução saturada relativa de NaBr, por 7 dias, sendo que no sexto dia foram cortadas e preparadas as amostras para a caracterização respectiva. A espessura das amostras foi medida com um micrômetro digital ($\pm 0,001$ mm) marca Mitutoyo antes de serem cortadas, considerando-se a espessura do filme como a média entre 25 leituras. A espessura média dos filmes foi fixada em 80 μ m. Todas as caracterizações foram feitas em condições ambientes de 23°C e UR= ~ 55°C – 60°C. Cada placa deu origem a 5 corpos de provas para os testes de tração e duas amostras para os testes de perfuração. Foram

preparadas três bateladas diferentes de SFF para cada matéria prima, amido de quinoa (AQ) e farinha por extração úmida parcialmente desengordurada e desproteïnizada (FU), e para os filmes fabricados a partir de farinha integral (FI), foram realizadas 6 bateladas para cada ponto do planejamento experimental.

Para os filmes de farinha integral foi utilizado o fluxograma ilustrado na Figura 5.2.2, que possui pequenas variações com respeito do fluxograma mostrado pela Figura 5.2.1.

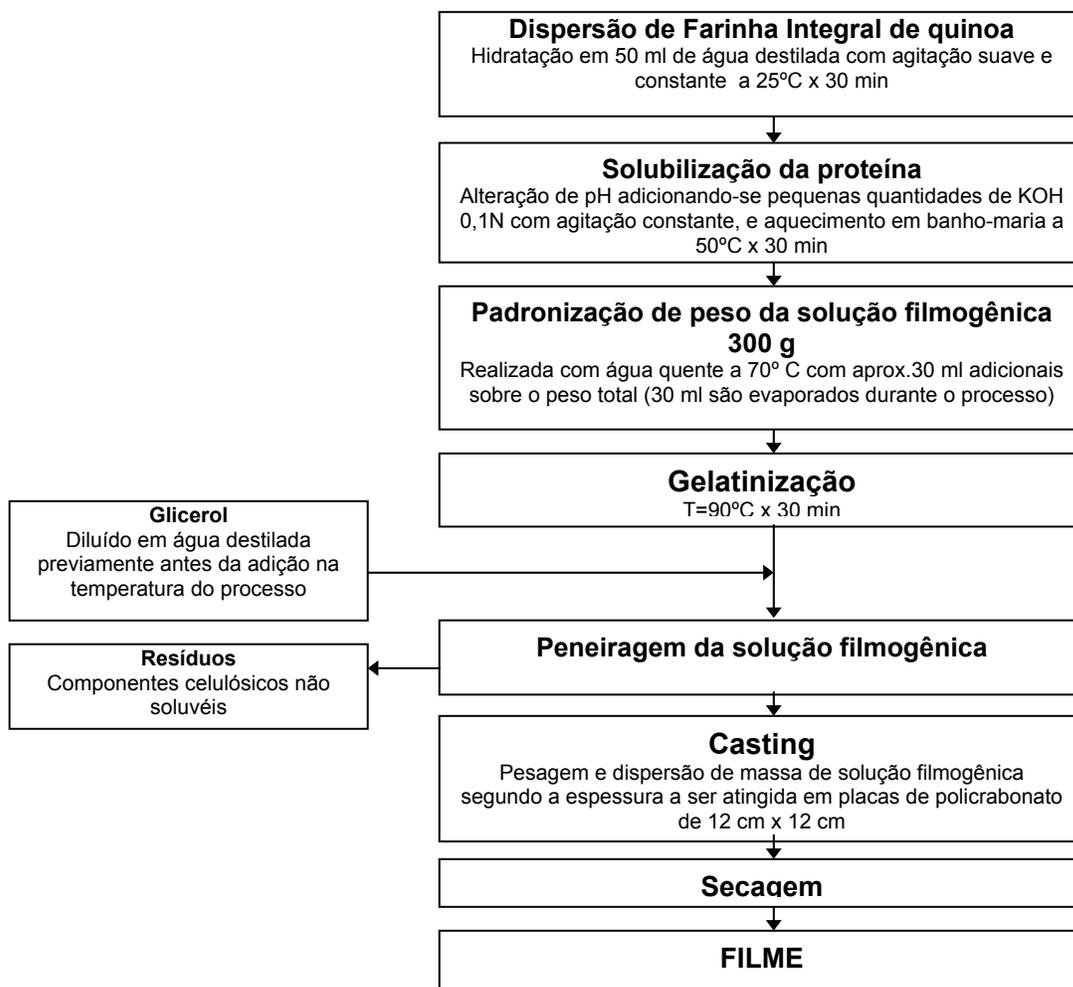


Figura 5.2.2 Diagrama de blocos de obtenção de filme de farinha integral de quinoa.

5.2.1.1. Microscopia de Luz Polarizada – Gelatinização. Com o objetivo de avaliar o processo de gelatinização dos grânulos de amido contidos nas diferentes matérias-primas (AQ, FU, FI) durante a elaboração dos filmes, foi utilizado um microscópio de Luz Polarizada. Esta avaliação foi realizada em diferentes temperaturas, 75, 80 e 85°C, para um tempo de 25 minutos.

5.2.2. CARACTERIZAÇÃO DE BIOFILMES

5.2.2.1. Avaliação Subjetiva: Para a avaliação subjetiva dos filmes, foram empregados parâmetros estabelecidos por GONTARD (1991), verificando-se as seguintes características dos filmes: continuidade (ausência de ruptura ou fratura após a secagem), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis ou bolhas visíveis ao olho nu, ou zonas de opacidade ou de cores diferenciadas) e manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura). Os filmes que não apresentaram tais características foram descartados.

5.2.2.2. Espessura: A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro digital (resolução $\pm 0,001$ mm, Mitutoyo- Japan), com sensor de medida de 6,4 mm de diâmetro. A espessura final foi expressa como a média aritmética de cerca de 10 medidas aleatórias sobre a superfície da amostra de biofilme. Esta medida foi obtida após o período de condicionamento dos filmes (7 dias a 58% UR).

5.2.2.3. Testes Mecânicos: Os testes mecânicos foram realizados em sala climatizada a $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa ambiente (55%), utilizando um texturômetro, TA.XT2i (SMS), empregando-se o programa “Texture Expert” Versão 1.22 (*Stable Micro Systems*). As determinações foram realizadas em quintuplicata. As propriedades mecânicas determinadas são discriminadas a seguir:

5.2.2.3.1 Tensão e alongação na ruptura em teste de tração: Os corpos de prova das amostras foram cortadas segundo ASTM D882-95a (ASTM, 1995) e submetidos à tração com velocidade de 0,9mm/s. Nesses testes, os filmes foram cortados em tiras com 16 mm de largura e 100 mm de comprimento. A separação inicial das garras foi de 80 mm (Figura 5.3.2.).



Figura 5.2.3. Filme de quinoa em teste de tração no Texturômetro TA.XT2i.

A tensão e a deformação na ruptura foram obtidos diretamente da curva de tensão em função da deformação, conhecidas as dimensões iniciais dos corpos de prova. As propriedades mecânicas determinadas como respostas no teste de tração foram: tensão na

ruptura (MPa), deformação na ruptura (%) e módulo de elasticidade (MPa/%) (PASCHOALICK et al., 2003).

5.2.2.3.2. Força e deformação na ruptura em teste de perfuração: A força e a deformação na perfuração foram determinadas em testes de perfuração, segundo metodologia divulgada na literatura (CUQ et al, 1996a, GONTARD, 1991, SOBRAI et al. 2001, MONTERREY-QUINTERO, 1998).

Observa-se, na Figura 5.2.4., a célula ou dispositivo onde foram fixados os filmes para as análises de perfuração, desenhado e fabricado artesanalmente pela autora deste trabalho com o intuito de evitar deslizamentos dos filmes, e diminuir o erro na determinação dos valores de força na perfuração e deformação na perfuração.



Figura 5.2.4. Dispositivo para análise de perfuração desenhado e fabricado pela autora desta pesquisa para o LAT/USP/Pirassununga.

Este dispositivo possui 40 cm de diâmetro de abertura e o filme é perfurado por uma sonda de 3 mm de diâmetro, que se desloca perpendicularmente a 1 mm/s de velocidade, como mostra a Figura 5.2.5.

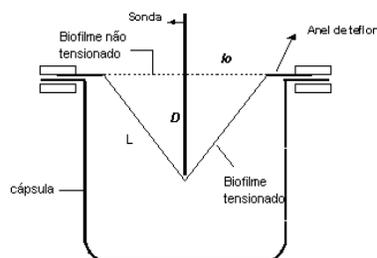


Figura 5.2.5. Esquema do sistema de determinação da deformação em teste de ruptura.

Na Figura 5.2.5, l_0 é o raio da superfície exposta do filme não tensionado, D é a

distância penetrada pela sonda na ruptura e L é o novo raio da superfície do biofilme no ponto de ruptura (filme tensionado). No ponto de ruptura o raio da superfície (l_0) tem um aumento Δl . Substituindo L por $(l_0 + \Delta l)$, obtém-se a Equação 5.2.1 (GONTARD, 1991) utilizada para o cálculo da deformação na ruptura. A força (F), expressada em Newtons (N), na ruptura e o deslocamento da sonda (D) na ruptura foram determinados diretamente das curvas de força em função da deformação, permitindo o cálculo da deformação na ruptura ($\Delta l/l_0$):

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{\sqrt{D^2 + l_0^2} - l_0}{l_0} \quad [\text{Equação 5.2.1}]$$

5.2.2.4. Solubilidade em água: A matéria solúvel foi determinada seguindo-se o método usado por Gontard et al. (1994). Discos de material (aprox. 2 cm de diâmetro) foram imersos em água destilada e mantidos a $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 horas sob agitação lenta e constante (aprox 60 RPM) em uma mesa agitadora (Marconi, modelo MA141), após o qual, foi determinado o conteúdo de matéria seca não solubilizada dos filmes, por secagem em estufa (Fanem, modelo 315 SE), durante 24 horas a 105°C . A solubilidade foi determinada em triplicata, e calculada conforme a Equação 5.2.2. expressa em termos de massa dissolvida ou solubilizada:

$$MS = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \cdot 100 \quad [\text{Equação 5.2.2}]$$

onde: MS - material solubilizado (%); m_i – matéria seca inicial, m_f – matéria seca final.

5.2.3 DESENHO EXPERIMENTAL

5.2.3.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FRACIONÁRIO ou MAPEAMENTO DE PROCESSO

Para realizar o processo de seleção foram empregados testes preliminares e uma estratégia seqüencial de planejamento fracionário, descartando aquelas variáveis que não tiveram influência significativa no processo. Testes preliminares exploratórios, baseados na literatura consultada, foram necessários para determinar inicialmente os fatores do processo que influenciam na homogeneidade da solução filmogênica (SFF) e conseqüentemente na qualidade dos filmes obtidos. Escolheu-se 6 variáveis a serem estudadas, dimensionando-se um planejamento experimental fracionado 2^{6-2} . As variáveis selecionadas para esse planejamento foram: concentração de matéria-prima (C_{MP}) concentração de glicerol (C_G), pH da solução filmogênica (pH), temperatura de gelatinização (TG), tempo de gelatinização (t) e

condições de secagem (CS). As variáveis respostas foram: tensão, alongação e módulo de Young nos testes de tração e força e deformação na ruptura nos testes de perfuração.

Na Tabela 5.2.1., se apresenta os níveis dos seis fatores estudados (variáveis independentes) no planejamento fatorial com os respectivos valores reais e codificados. O procedimento estatístico foi analisado num nível de confiança de 90% ($p < 0,1$).

Tabela 5.2.1. Planilha de planejamento fatorial fracionário 2^{6-2} .

Código	Fatores Independentes						Testes Mecânicos				
	C _{MP} (X ₁ %)	C _g (X ₂ %)	TG (X ₃ °C)	t (X ₄ min)	pH (X ₅)	C.S. (X ₆ °C / h)	TRAÇÃO			PERFURAÇÃO	
							T (MPa)	E (%)	MY (MPa/%)	Fp (N)	D (%)
A	(6)1	(35)1	(95)1	(25)1	(11)1	(50:5)1					
B	(6)1	(35)1	(95)1	(5)-1	(11)1	(30:24)-1					
C	(6)1	(35)1	(75)-1	(25)1	(10)-1	(30:24)-1					
D	(6)1	(35)1	(75)-1	(5)-1	(10)-1	(50:5)1					
E	(6)1	(15)-1	(95)1	(25)1	(10)-1	(30:24)-1					
F	(6)1	(15)-1	(95)1	(5)-1	(10)-1	(50:5)1					
G	(6)1	(15)-1	(75)-1	(25)1	(11)1	(50:5)1					
H	(6)1	(15)-1	(75)-1	(5)-1	(11)1	(30:24)-1					
I	(4)-1	(35)1	(95)1	(25)1	(10)-1	(50:5)1					
J	(4)-1	(35)1	(95)1	(5)-1	(10)-1	(30:24)-1					
K	(4)-1	(35)1	(75)-1	(25)1	(11)1	(30:24)-1					
L	(4)-1	(35)1	(75)-1	(5)-1	(11)1	(50:5)1					
M	(4)-1	(15)-1	(95)1	(25)1	(11)1	(30:24)-1					
N	(4)-1	(15)-1	(95)1	(5)-1	(11)1	(50:5)1					
O	(4)-1	(15)-1	(75)-1	(25)1	(10)-1	(50:5)1					
P	(4)-1	(15)-1	(75)-1	(5)-1	(10)-1	(30:24)-1					
Q	(5)0	(25)0	(85)0	(15)0	(10,5)0	(40:8)0					
R	(5)0	(25)0	(85)0	(15)0	(10,5)0	(40:8)0					
S	(5)0	(25)0	(85)0	(15)0	(10,5)0	(40:8)0					

Onde: Variáveis Independentes : C_{MP}:Concentração da matéria-prima (%); C_g: Plastificante (g de plastificante/g de FB; FPD;A); TG: Temperatura de gelatinização (°C) , t: tempo de processo (min), pH: pH da solução filmogênica;CS: Temperatura de secagem (T° C) / Tempo de secagem (Tempo h). **Variáveis Dependentes (D):** T: Tensão na ruptura (MPa); E: Deformação na ruptura (%); MY : Módulo de Elasticidade (MPa / %); F: Força na perfuração (N); D:Deformação na perfuração (%).

Tendo em vista o interesse nos efeitos das seis variáveis, realizou-se este planejamento fatorial fracionário 2^{6-2} , com 16 ensaios. O ponto central foi incluído no planejamento, com repetição em triplicata, o que resultou em um total de 19 ensaios.

5.2.3.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COMPLETO

Após análise dos resultados do planejamento fracionário, e considerando os fatores que influenciaram significativamente no processo de obtenção de filmes das três matérias primas, optou-se por montar um planejamento experimental completo utilizando a metodologia de superfície de resposta. Usou-se um planejamento fatorial 2^n completo, com 3 repetições no ponto central em $2n$ pontos axiais, onde “n” é o número de variáveis independentes. O valor desses pontos axiais pode ser calculado pela Equação 5.2.3. F refere-se ao número de tratamentos na porção fatorial que, deve ser fixado através da fórmula $F = 2^n$.

$$\alpha = (F)^{\frac{1}{4}} = (2^n)^{\frac{1}{4}} \quad \text{[Equação 5.2.3]}$$

A adição dos pontos axiais tem como objetivo possibilitar o ajuste de um modelo quadrático multivariável (Equação 5.2.4) aos pontos experimentais. As variáveis independentes são os fatores escolhidos através do planejamento experimental fracionado e a variável dependente é a resposta estudada.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad \text{[Equação 5.2.4]}$$

O planejamento experimental foi estabelecido conforme o procedimento descrito por Bruns *et al.* (1995) para o processo de preparação de biofilmes de farinha integral de quinoa (FI), farinha por extração úmida (FU) e amido (AQ). Foi empregado um planejamento fatorial completo (2^3), isto é, um planejamento com três variáveis independentes (pH, concentração de glicerol e condições de secagem) e dois níveis para cada variável estudada. Em testes preliminares e com os resultados obtidos no planejamento fracionário foram determinados os intervalos das variáveis a serem estudadas nas condições ótimas para a elaboração de filmes pelo processo de “casting” e, assim, estabeleceram-se as faixas operacionais para pH entre 11,3 e 9,7 (pontos axiais), concentração de plastificante (glicerol) 33,4 e 16,6 (b.s. de matéria-prima), sob condições de secagem (temperatura / tempo) de 30°C/ 20 h e 50 °C / 5h. A Tabela 5.2.2 mostra as variáveis independentes e os níveis de variação das variáveis independentes, para os valores axiais ($-\alpha$, $+\alpha$); valores máximos (+1), mínimos (-1) e valores centrais (0).

Tabela 5.2.2. Variáveis independentes e níveis usados no estudo.

Variáveis	Níveis das variáveis				
	- α	-1	0	1	+ α
pH	9,7	10	10,5	11	11,3
C _g (Teor de glicerol (%))	16,6	20	25	30	33,4
CS Condições de Secagem (T(°C)/ tempo(h))	30/20	34/17	40/10	46/9	50/5

Desse modo, foram realizados 17 ensaios para o estudo dos efeitos incluindo os 3 ensaios no ponto central (Tabela 5.2.3).

Tabela 5.2.3. Planejamento fatorial 2³ para os níveis de teor de glicerol, pH, condições de secagem.

Ensaio	Código	VARIÁVEIS			RESPOSTAS					
		C _g	pH	CS	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆
1	A	(20) -1	(10) -1	(34:17) -1						
2	B	(30) +1	(10) -1	(34:17) -1						
3	C	(20) -1	(11) +1	(34:17) -1						
4	D	(30) +1	(11) +1	(34:17) -1						
5	E	(20) -1	(10) -1	(46:9) +1						
6	F	(30) +1	(10) -1	(46:9) +1						
7	G	(20) -1	(11) +1	(46:9) +1						
8	H	(30) +1	(11) +1	(46:9) +1						
9	I	(16,6) -1,681	(10,5) 0	(40:10) 0						
10	J	(33,4) +1,681	(10,5) 0	(40:10) 0						
11	K	(25) 0	(9,7) -1,681	(40:10) 0						
12	L	(25) 0	(11,3) +1,681	(40:10) 0						
13	M	(25) 0	(10,5) 0	(30:20) -1,681						
14	N	(25) 0	(10,5) 0	(50:5) +1,681						
15	O	(25) 0	(10,5) 0	(40:10) 0						
16	P	(25) 0	(10,5) 0	(40:10) 0						
17	Q	(25) 0	(10,5) 0	(40:10) 0						

Onde: Variáveis Independentes: C_g: Plastificante (g de plastificante/g de FB; FPD; A); pH: pH da solução filmogênica; CS: Temperatura de secagem (T° C) / Tempo de secagem (Tempo h). **Variáveis Dependentes (Respostas):** X₁: Tensão na ruptura (MPa); X₂: Deformação na ruptura (%); X₃: Módulo de Elasticidade (MPa / %); X₄: Força na perfuração (N); X₅: Deformação na perfuração (%); X₆: Solubilidade(%).

5.2.4 Análise Estatística dos Resultados

A análise estatística dos dados foi realizada utilizando o *Software Statistica 6.0*. Através deste programa, foi possível analisar os efeitos das variáveis independentes (concentração de plastificante, pH, condições de secagem) sobre as variáveis dependentes: propriedades mecânicas como força na ruptura, alongação, módulo de elasticidade, força na perfuração, deformação na perfuração e solubilidade. Empregaram-se, para análise dos dados obtidos, o método de superfície de resposta, análise multivariada (ANOVA) e o

conceito de p -valor, com nível de significância de 95% para os filmes de amido e de farinha de extração úmida e nível de significância de 90% para os filmes de farinha integral.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. “Screening” ou mapeamento na determinação de variáveis significativas no processo de elaboração de filmes

“Screening”, ou mapeamento, é um processo prévio para a seleção das condições ótimas num processo. Esta seleção pode ser o resultado de um planejamento fatorial completo ou de um planejamento fatorial fracionário. Quando o número de variáveis envolvidas num estudo é elevado (>4), o número de ensaios aumenta consideravelmente. No entanto, as possibilidades de que algumas dessas variáveis não afetem as respostas também aumenta.

Os planejamentos fracionários, quando bem utilizados, são uma ferramenta estatística que permite determinar os fatores relevantes que afetam as respostas pré-estabelecidas, e também diminuem o número de ensaios exploratórios a serem realizados num estudo determinado. Neste estudo, os ensaios a serem realizados diminuíram de 64 (2^6) para 19 (2^{6-2}), incluindo os três ensaios no ponto central.

O mapeamento, ou “screening”, na determinação das variáveis significativas no processo de elaboração de filmes foi realizado através do uso do planejamento fatorial fracionário (PFF). Na etapa inicial, o uso principal deste PFF foi para detectar e selecionar as variáveis independentes mais importantes, ou seja, aquelas que apresentaram os maiores efeitos (CALADO e MONTGOMERY, 2003). Posteriormente, estas variáveis formaram parte de um novo planejamento, que foi realizado, considerando-se apenas estas variáveis com a finalidade de determinar as regiões de valores máximos ou mínimos dos parâmetros do processo, por meio da avaliação das superfícies de resposta, geradas pelos modelos matemáticos obtidos da estatística.

Neste estudo, objetivou-se, determinar as variáveis mais relevantes dentre seis variáveis independentes consideradas no processo de produção de filmes: (1) pH, (2) temperatura ($^{\circ}\text{C}$), (3) tempo de gelatinização (min), (4) condições de secagem (C.S.- temperatura/tempo), (5) concentração de matéria-prima (C_{MP}) e do (6) glicerol (C_g), como agente plastificante. A Tabela 5.3.1 mostra as variáveis consideradas no planejamento fatorial fracionário, os níveis de avaliação e os respectivos valores reais e codificados.

Tabela 5.3.1. Níveis das variáveis estudadas no planejamento fatorial fracionário.

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	-1	0	+1
Matéria Prima (%)	4	5	6
Glicerol (%)	15	25	35
Temperatura de gelatinização ($^{\circ}\text{C}$)	75	85	95
Tempo (min)	5	15	25
pH	10	10,5	11
Temperatura de Secagem ($^{\circ}\text{C}$)	30	45	60

Nestes experimentos, foi utilizada a farinha de quinoa extraída pelo método úmido. Esta matéria-prima foi escolhida por apresentar características de composição centesimal intermediárias entre o amido e a farinha integral de quinoa. Uma vez determinadas as variáveis que influenciam a elaboração dos filmes, aplicou-se um planejamento experimental completo (Tabela 5.3.2) para o estudo das três matérias primas obtidas neste trabalho: amido de quinoa (AQ), farinha por extração úmida (FU) e farinha integral (FI).

A Tabela 5.3.2. mostra a planilha do PFF, 2^{6-2} , com os respectivos resultados para as análises mecânicas de tração e perfuração.

Com o auxílio do programa computacional *Statistica* 6.0, foi feita a análise dos efeitos das variáveis estudadas nas respostas. A análise de efeitos foi realizada de duas maneiras, uma pelo erro puro, e outra pela soma quadrática residual (*SS residual*). Cabe lembrar que nesta etapa do PFF não se deve tirar modelos e análise de variância, bem como efeitos de interação.

Tabela 5.3.2. Planilha de planejamento fracionário 2^{6-2} , e resultados obtidos nos testes mecânicos.

Código	Fatores Independentes						Testes Mecânicos				
	C_{MP} (%)	C_g (%)	TG (°C)	t (min)	pH	CS (°C/h)	Teste de tração			Teste de Perfuração	
							TR (MPa)	E (%)	ME (MPa/%)	FR (N)	DR (%)
A	(6)1	(35)1	(95)1	(25)1	(11)1	(50:5)1	4,13	119,57	0,47	5,18	17,47
B	(6)1	(35)1	(95)1	(5)-1	(11)1	(30:24)-1	2,15	76,77	0,34	4,78	11,03
C	(6)1	(35)1	(75)-1	(25)1	(10)-1	(30:24)-1	4,56	113,20	0,64	5,65	16,34
D	(6)1	(35)1	(75)-1	(5)-1	(10)-1	(50:5)1	4,50	104,58	0,66	5,39	9,88
E	(6)1	(15)-1	(95)1	(25)1	(10)-1	(30:24)-1	20,06	1,32	15,95	6,57	4,51
F	(6)1	(15)-1	(95)1	(5)-1	(10)-1	(50:5)1	15,56	1,24	12,33	5,55	1,24
G	(6)1	(15)-1	(75)-1	(25)1	(11)1	(50:5)1	30,07	2,23	16,55	5,27	1,19
H	(6)1	(15)-1	(75)-1	(5)-1	(11)1	(30:24)-1	17,98	1,62	12,73	4,41	1,22
I	(4)-1	(35)1	(95)1	(25)1	(10)-1	(50:5)1	4,85	74,37	1,02	5,66	9,64
J	(4)-1	(35)1	(95)1	(5)-1	(10)-1	(30:24)-1	4,53	67,77	0,86	3,34	10,51
K	(4)-1	(35)1	(75)-1	(25)1	(11)1	(30:24)-1	2,93	110,56	0,34	3,98	11,25
L	(4)-1	(35)1	(75)-1	(5)-1	(11)1	(50:5)1	4,18	105,06	0,50	3,19	12,68
M	(4)-1	(15)-1	(95)1	(25)1	(11)1	(30:24)-1	21,97	1,36	16,47	4,63	1,40
N	(4)-1	(15)-1	(95)1	(5)-1	(11)1	(50:5)1	23,24	2,33	13,17	4,07	2,89
O	(4)-1	(15)-1	(75)-1	(25)1	(10)-1	(50:5)1	28,37	2,35	14,81	4,51	1,57
P	(4)-1	(15)-1	(75)-1	(5)-1	(10)-1	(30:24)-1	24,40	2,45	13,95	4,05	1,57
Q	(5)0	(25)0	(85)0	(15)0	(10,5)0	(40:8)0	8,24	39,64	4,05	6,45	7,35
R	(5)0	(25)0	(85)0	(15)0	(10,5)0	(40:8)0	8,75	40,46	4,46	6,69	7,19
S	(5)0	(25)0	(85)0	(15)0	(10,5)0	(40:8)0	8,20	39,50	3,99	6,18	7,29

Onde: C_{MP} : Concentração de biopolímero; C_g : Glicerol; TG: temperatura de gelatinização; t: tempo de permanência na temperatura de gelatinização; pH: nível de pH básico; CS: condições de secagem; TR: tensão na ruptura; E: alongação; ME: módulo de elasticidade ou módulo de Young; FR: força na ruptura; DR: deformação na ruptura.

Nas Tabelas 5.3.3 e 5.3.4 são mostrados os resultados obtidos das análises dos efeitos das variáveis estudadas pelo erro puro e pelo *SS-residual*, respectivamente. Nas tabelas também estão indicados o erro padrão, o valor de *p* (probabilidade), também chamado de nível de significância, e o valor de *t* (efeito/desvio padrão). No caso da Tabela 5.3.3 (análise através do erro puro), o desvio foi calculado com *t* (2), sendo 2 = (n° de pontos centrais – 1). No caso da Tabela 5.3.4 (análise através do *SS-residual*), o desvio foi calculado com *t* (12), sendo 13 = (n – p), com "n" igual ao número de ensaios e "p", parâmetros do modelo (número de variáveis + média).

Tabela 5.3.3. Efeitos estatisticamente significativos a 90% de confiança ($p < 0,10$). Análise através do erro puro para a Tensão na ruptura (MPa).

	Efeitos	Erro padrão	<i>t</i> (12)	<i>p</i>	-90%	+90%	Coef.	Erro padrão	-90%	+90%
Significância/ Interações	12,181	0,073	167,262	0,00004	11,968	12,394	12,181	0,073	11,968	12,394
(1) C_{MP}	0,348	0,146	2,382	0,140	-0,078	0,774	0,174	0,073	-0,039	0,387
(2) C_g	-16,442	0,146	-112,693	0,00008	-16,868	-16,016	-8,221	0,073	-8,434	-8,008
(3) TG	-0,282	0,146	-1,936	0,193	-0,708	0,144	-0,141	0,073	-0,354	0,072
(4) <i>t</i>	4,838	0,146	33,156	0,00091	4,412	5,264	2,419	0,073	2,206	2,632
(5) pH	2,258	0,146	15,473	0,004	1,832	2,684	1,129	0,073	0,916	1,342
(6) CS	4,323	0,146	29,626	0,001	3,897	4,749	2,161	0,073	1,948	2,374

Onde: C_{MP} : Concentração de biopolímero (%); C_g : Glicerol (%); TG: temperatura de gelatinização(°C); *t*: tempo de permanência na temperatura de gelatinização (min); pH: nível de pH básico; CS: condições de secagem (°C/h).

Tabela 5.3.4. Efeitos estatisticamente significativos a 90% de confiança ($p < 0,10$). Análise através do *SS residual* para a Tensão na ruptura (MPa).

	Efeitos	Erro Padrão	<i>t</i> (12)	<i>p</i>	-90%	+90%	Coef.	Erro Padrão	-90%	+90%
Significância/ Interações	12,181	1,303	9,346	0,00000	9,858	14,504	12,181	1,303	9,858	14,504
(1) C_{MP}	0,348	2,611	0,133	0,89631	-4,306	5,002	0,174	1,306	-2,153	2,501
(2) C_g	-16,442	2,611	-6,297	0,00004	-21,096	-11,788	-8,221	1,306	-10,548	-5,894
(3) TG	-0,282	2,611	-0,108	0,91566	-4,936	4,372	-0,141	1,306	-2,468	2,186
(4) <i>t</i>	4,838	2,611	1,853	0,08868	0,184	9,492	2,419	1,306	0,092	4,746
(5) pH	2,258	2,611	0,865	0,40423	-2,396	6,912	1,129	1,306	-1,198	3,456
(6) CS	4,323	2,611	1,655	0,12374	-0,331	8,977	2,161	1,306	-0,166	4,488

Onde: C_{MP} : Concentração de biopolímero (%); C_g : Glicerol (%); TG: temperatura de gelatinização(°C); *t*: tempo de permanência na temperatura de gelatinização (min); pH: nível de pH básico; CS: condições de secagem (°C/h).

A Figura 5.3.1.a. mostra o diagrama de Pareto do PFF quando os desvios foram calculados pela análise do erro puro e a Figura 5.3.1.b., o diagrama de Pareto quando os desvios foram calculados através da soma quadrática residual, para a resposta tensão na ruptura.

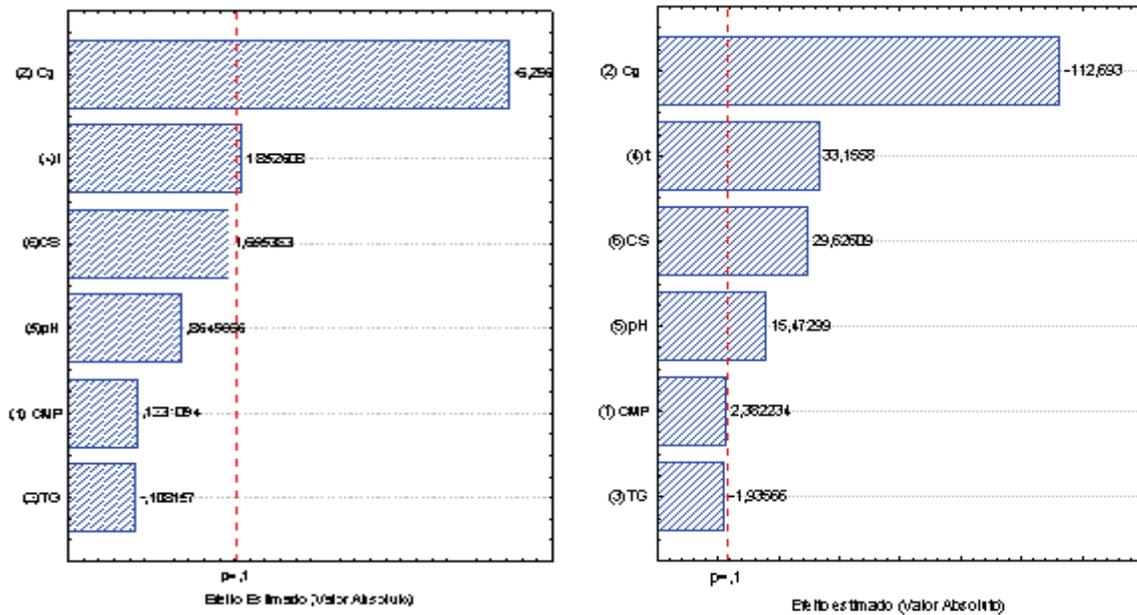


Figura 5.3.1. a. Diagrama de Pareto para os parâmetros do PFF, para a análise através do erro puro – Tensão na ruptura b. Diagrama de Pareto para os parâmetros do PFF, para a análise através do *SS residual*-Tensão na ruptura.

Em relação ao conteúdo do glicerol, pode-se observar, através das Tabelas 5.3.3 e 5.3.4, que esta variável apresentou efeito significativo e negativo, demonstrando que, com o aumento do plastificante, há um decréscimo na tensão na ruptura.

Observando-se a Tabela 5.3.3, verifica-se que, pela análise estatística considerando-se o erro puro, quase todos os fatores são significativos, ao nível de 10%, o que também pode ser confirmado através dos diagramas de Pareto, apresentados na Figura 5.3.1. Os fatores não significativos foram a concentração de matéria prima e a temperatura de gelatinização. O desvio padrão pelo erro puro é baixo, visto que os três experimentos correspondentes aos três pontos centrais foram realizados nas mesmas condições e as respostas devem ser semelhantes, o que é confirmado na Tabela 5.3.2.

Na Tabela 5.3.5. mostra-se a análise estatística pelas análises do erro puro da resposta Elongação na tração (%), verificando-se o efeito positivo da concentração do plastificante glicerol, isto é, o valor de alongação será tanto maior, quanto maior o conteúdo de plastificante na formulação.

Tabela 5.3.5. Efeitos estatisticamente significativos a 90% de confiança ($p < 0,10$). Análise através do erro puro para a Elongação na ruptura no teste de tração.

	Efeitos	Desv. Padrão	t(12)	p	-90%	+90%	Coef.	Desv. Padrão	-90%	+90%
Significância/ Interações	52,794	0,124	425,158	0,0000	52,431	53,156	52,794	0,124	52,431	53,156
(1) C_{MP}	-0,306	0,249	-1,229	0,3442	-1,032	0,421	-0,153	0,124	-0,516	0,210
(2) C_G	87,532	0,249	351,841	0,0000	86,805	88,258	43,766	0,124	43,403	44,129
(3)TG	-19,251	0,249	-77,379	0,0002	-19,977	-18,524	-9,625	0,124	-9,989	-9,262
(4)t	0,804	0,249	3,233	0,0838	0,078	1,531	0,402	0,124	0,039	0,765
(5)pH	-0,563	0,249	-2,264	0,1519	-1,290	0,163	-0,282	0,124	-0,645	0,082
(6)CS	-2,508	0,249	-10,082	0,0097	-3,235	-1,782	-1,254	0,124	-1,617	-0,891

Onde: C_{MP} : Concentração de biopolímero (%); C_G : Glicerol (%); TG: temperatura de gelatinização(°C); t: tempo de permanência na temperatura de gelatinização (min); pH: nível de pH básico; CS: condições de secagem (°C/h).

Adicionalmente, verifica-se também o efeito negativo da temperatura de gelatinização e das condições de secagem (CS). Em relação às C.S., quanto mais brandas estas forem, maior a quantidade de água preservada na estrutura do filme, o que significa valores maiores de alongação na tração, devido ao efeito plastificante da água, adicionando ao efeito do conteúdo de glicerol. Se as C.S. forem altas, menor será a quantidade de água preservada na estrutura, e menor serão os valores para alongação de ruptura no teste de tração.

Na Tabela 5.3.6, mostra-se a análise estatística pelo *MS-residual*, da resposta alongação na tração. Observa-se que os parâmetros de influência significativa sobre o processo de elaboração de filmes são: C_G e TG.

Tabela 5.3.6. Efeitos estatisticamente significativos a 90% de confiança ($p < 0,10$). Análise através do *SS residual* para a Elongação na ruptura no teste de tração.

	Efeitos	Erro padrão	t(12)	p	-90%	+90%	Coef.	Erro padrão	-90%	+90%
Significância/ Interações	52,794	4,428	11,922	0,000	44,901	60,686	52,794	4,428	44,901	60,686
(1) C_{MP}	-0,306	8,872	-0,034	0,973	-16,119	15,507	-0,153	4,436	-8,059	7,754
(2) C_G	87,532	8,872	9,866	0,000	71,719	103,345	43,766	4,436	35,859	51,672
(3)TG	-19,251	8,872	-2,170	0,051	-35,064	-3,438	-9,625	4,436	-17,532	-1,719
(4)t	0,804	8,872	0,091	0,929	-15,009	16,617	0,402	4,436	-7,504	8,309
(5)pH	-0,563	8,872	-0,063	0,950	-16,376	15,250	-0,282	4,436	-8,188	7,625
(6)CS	-2,508	8,872	-0,283	0,782	-18,321	13,305	-1,254	4,436	-9,161	6,652

Onde: C_{MP} : Concentração de biopolímero (%); C_G : Glicerol (%); TG: temperatura de gelatinização(°C); t: tempo de permanência na temperatura de gelatinização (min); pH: nível de pH básico; CS: condições de secagem (°C/h).

A C_G exerce influência positiva sobre a resposta alongação na tração, quanto maior o conteúdo de glicerol maior será o valor desta resposta. Entretanto, o efeito contrario é mostrado pela resposta TG, onde a temperatura de gelatinização exerce influência negativa, ou seja, quanto maior seja a TG, menor será o valor da resposta alongação na tração.

Comparando-se os resultados das Tabelas 5.3.5 e 5.3.6., verifica-se que a influência do conteúdo de glicerol e temperatura de gelatinização é convergente nas duas análises estatísticas, tanto pelo erro puro quanto pela soma quadrática residual (*SS-residual*).

A Figura 5.3.2.[a,b] apresenta os parâmetros de processo de elaboração de filmes de maior influência significativa, tanto pelo erro puro como pelo *SS-residual*, sobre a resposta alongação na tração. Em ambas as figuras, observa-se que os fatores de maior influência sobre o processo de elaboração de filmes são o conteúdo de glicerol e a temperatura de gelatinização.

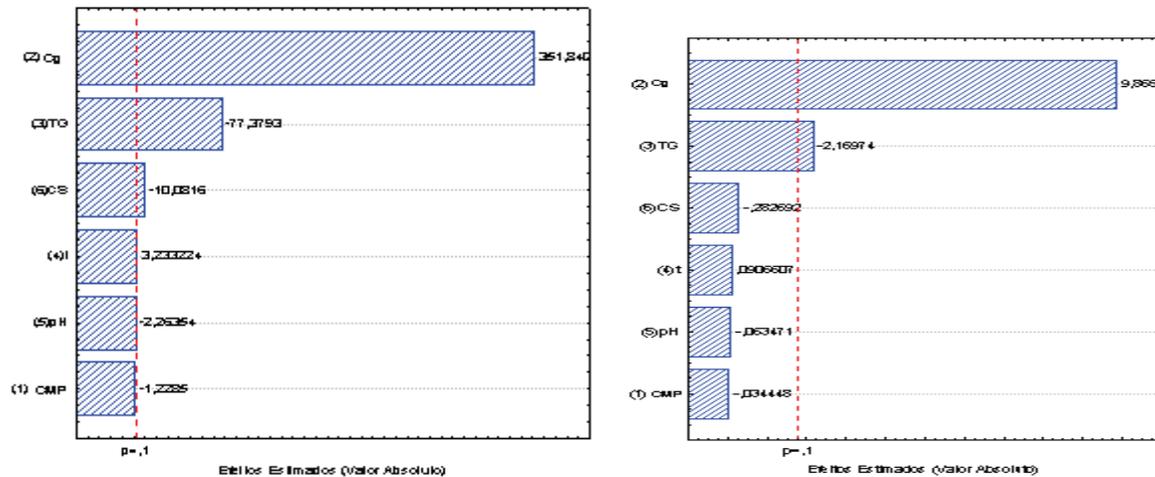


Figura 5.3.2 a. Diagrama de Pareto dos parâmetros do PFF, para a análise através do erro puro - Elongação na ruptura no teste de tração **b.** Diagrama de Pareto dos parâmetros do PFF, para a análise através do *MS residual* – Elongação na ruptura no teste de tração.

Finalmente, com relação ao Módulo de Young, na Tabela 5.3.7 é observado que todos os fatores são significativos, pela análise do erro puro, sendo que o mais importante foi a C_g . A C.S. foi o fator de nível de significância mais baixo. Isto pode ser observado no diagrama de Pareto (Figura 5.3.3).

Tabela 5.3.7. Efeitos e nível de significância a 90% de confiança ($p < 0,10$) para a análise através do Erro puro para o Módulo de Young (%).

	Efeitos	Erro padrão	t(12)	p	-90%	+90%	Coef.	Erro padrão	-90%	+90%
Significância/ Interações	6,762	0,061	111,360	0,00008	6,584	6,939	6,762	0,061	6,584	6,939
(1) C_{MP}	1,376	0,122	11,309	0,00773	1,020	1,731	0,688	0,061	0,510	0,865
(2) C_g	-12,332	0,122	-101,373	0,00010	-12,687	-11,977	-6,166	0,061	-6,344	-5,988
(3) TG	1,616	0,122	13,282	0,00562	1,260	1,971	0,808	0,061	0,630	0,985
(4) t	3,023	0,122	24,852	0,00162	2,668	3,378	1,512	0,061	1,334	1,689
(5) pH	1,603	0,122	13,179	0,00571	1,248	1,958	0,802	0,061	0,624	0,979
(6) CS	1,341	0,122	11,021	0,00813	0,985	1,696	0,670	0,061	0,493	0,848

Onde: C_{MP} : Concentração de biopolímero (%); C_g : Glicerol (%); TG: temperatura de gelatinização(°C); t: tempo de permanência na temperatura de gelatinização (min); pH: nível de pH básico; CS: condições de secagem (°C/h).

Das análises estatísticas do Módulo de Young (MY) pelo *MS residual* (Tabela 5.3.8), os únicos fatores significativos foram a concentração de glicerol e tempo de permanência da SF na temperatura de gelatinização. C_g apresenta influência negativa, ou seja, quanto maior a C_g , menor será o valor da resposta MY. Já com relação ao parâmetro t , este apresenta influência positiva sobre MY.

Tabela 5.3.8. Efeitos e nível de significância a 90% de confiança ($p < 0,10$) para a análise através do *MS residual* para o Módulo de Young (%).

	Efeitos	Erro padrão	t(12)	p	-90%	+90%	Coef.	Erro padrão	-90%	+90%
Signifiância/ Interações	6,762	0,802	8,434	0,00000	5,333	8,190	6,762	0,802	5,333	8,190
(1) C_{MP}	1,376	1,606	0,856	0,40851	-1,487	4,238	0,688	0,803	-0,744	2,119
(2) C_g	-12,332	1,606	-7,677	0,00001	-15,195	-9,469	-6,166	0,803	-7,597	-4,735
(3) TG	1,616	1,606	1,006	0,33432	-1,247	4,478	0,808	0,803	-0,624	2,239
(4) t	3,023	1,606	1,882	0,08428	0,160	5,886	1,512	0,803	0,080	2,943
(5) pH	1,603	1,606	0,998	0,33793	-1,260	4,466	0,802	0,803	-0,630	2,233
(6) CS	1,341	1,606	0,835	0,42020	-1,522	4,203	0,670	0,803	-0,761	2,102

Onde: C_{MP} : Concentração de biopolímero (%); C_g : Glicerol (%); TG: temperatura de gelatinização(°C); t: tempo de permanência na temperatura de gelatinização (min); pH: nível de pH básico; CS: condições de secagem (°C/h).

A Figura 5.3.3 apresenta os diagramas de pareto dos parâmetros de processo de elaboração de filmes de maior influência significativa, tanto pelo erro puro, como pelo *SS-residual*. Na Figura 5.3.3.a, observa-se que todos os seis parâmetros exerceram influência significativa sobre o processo de elaboração de filmes, destacando-se a influência negativa do C_g . Na Figura 5.3.3.b., mostra-se a influência de C_g e t pela avaliação do *SS-residual*. Os outros fatores não mostraram influência significativa.

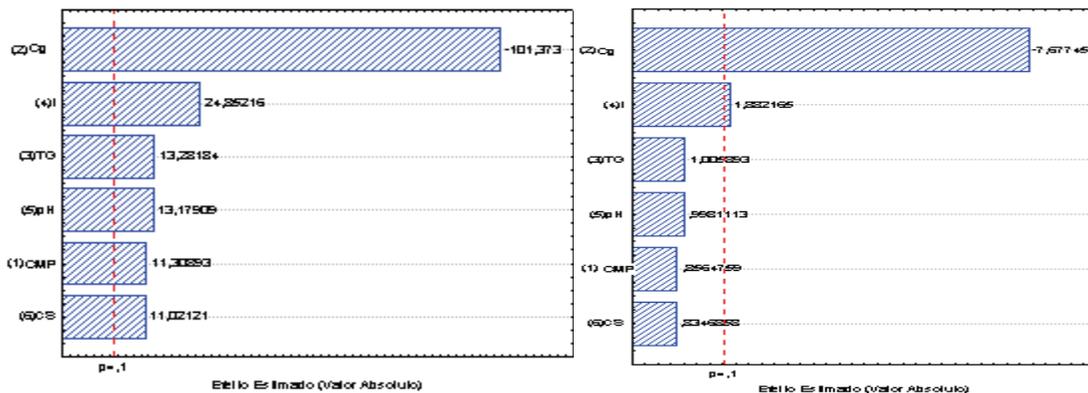


Figura 5.3.3. a. Diagrama de Pareto dos do PFF, para a análise através do Erro Puro – Módulo de Young **b.** Diagrama de Pareto dos PFF, para a análise através do *MS residual* – Módulo de Young.

Nos testes de perfuração foram avaliadas duas respostas: força na ruptura (N) e deformação na ruptura(%). As análises estatísticas da força e deformação na ruptura são mostradas nas Tabelas 5.3.9 e 5.3.10, e nas Tabelas 5.3.11 e 5.3.12, respectivamente.

Tabela 5.3.9. Efeitos e nível de significância a 90% de confiança ($p < 0,10$) para a análise através do Erro puro para a Força na ruptura(N).

	Efeitos	Erro padrão	t(12)	p	-90%	+90%	Coef.	Erro padrão	-90%	+90%
Signifiância/ Interações	4,976	0,061	81,446	0,000	4,797	5,154	4,976	0,061	4,797	5,154
(1) C_{MP}	0,764	0,122	6,241	0,025	0,406	1,121	0,382	0,061	0,203	0,561
(2) C_G	-0,639	0,122	-5,217	0,035	-0,996	-0,281	-0,319	0,061	-0,498	-0,141
(3)TG	0,011	0,122	0,093	0,934	-0,346	0,369	0,006	0,061	-0,173	0,184
(4)t	0,426	0,122	3,484	0,073	0,069	0,784	0,213	0,061	0,034	0,392
(5)pH	-1,061	0,122	-8,669	0,013	-1,419	-0,704	-0,531	0,061	-0,709	-0,352
(6)CS	-0,229	0,122	-1,868	0,203	-0,586	0,129	-0,114	0,061	-0,293	0,064

Onde: C_{MP} : Concentração de biopolímero (%); C_G : Glicerol (%); TG: temperatura de gelatinização(°C); t: tempo de permanência na temperatura de gelatinização (min); pH: nível de pH básico; CS: condições de secagem (°C/h).

Avaliando-se a Tabela 5.3.9., observa-se que os parâmetros significativos pelo erro puro são C_{MP} , C_G , t e pH. Dentre todos estes parâmetros, o mais significativo e de influência negativa foi o nível de pH. Verifica-se a influência positiva da C_{MP} e de t, e mais uma vez, a influência negativa de C_G sobre o parâmetro força na ruptura.

Tabela 5.3.10. Efeitos e nível de significância a 90% de confiança ($p < 0,10$) para a análise através do MS residual para a Força na ruptura (N).

	Efeitos	Erro padrão	t(12)	p	-90%	+90%	Coef.	Erro padrão	-90%	+90%
Signifiância/ Interações	4,976	0,220	22,664	0,000	4,585	5,367	4,976	0,220	4,585	5,367
(1) C_{MP}	0,764	0,440	1,737	0,108	-0,020	1,548	0,382	0,220	-0,010	0,774
(2) C_G	-0,639	0,440	-1,452	0,172	-1,423	0,145	-0,319	0,220	-0,711	0,073
(3)TG	0,011	0,440	0,026	0,980	-0,773	0,795	0,006	0,220	-0,386	0,398
(4)t	0,426	0,440	0,969	0,351	-0,358	1,210	0,213	0,220	-0,179	0,605
(5)pH	-1,061	0,440	-2,412	0,033	-1,845	-0,277	-0,531	0,220	-0,923	-0,139
(6)CS	-0,229	0,440	-0,520	0,613	-1,013	0,555	-0,114	0,220	-0,506	0,278

Onde: C_{MP} : Concentração de biopolímero (%); C_G : Glicerol (%); TG: temperatura de gelatinização(°C); t: tempo de permanência na temperatura de gelatinização (min); pH: nível de pH básico; CS: condições de secagem (°C/h).

A influência do fator pH sobre a força na perfuração é confirmada pela convergência mostrada pelas análises estatísticas pelo erro puro e *SS-residual* (Tabelas 5.3.9 e 5.3.10, respectivamente). O pH apresentou um efeito significativo e negativo, demonstrando que, com o aumento do pH há um decréscimo na força na ruptura(Tabela 5.3.9. e 5.3.10).

A Figura 5.3.4. ilustra graficamente as análises estatísticas através do erro puro e de *SS-residual*, mostrando a significância de cada um dos parâmetros avaliados sobre a resposta força na ruptura.

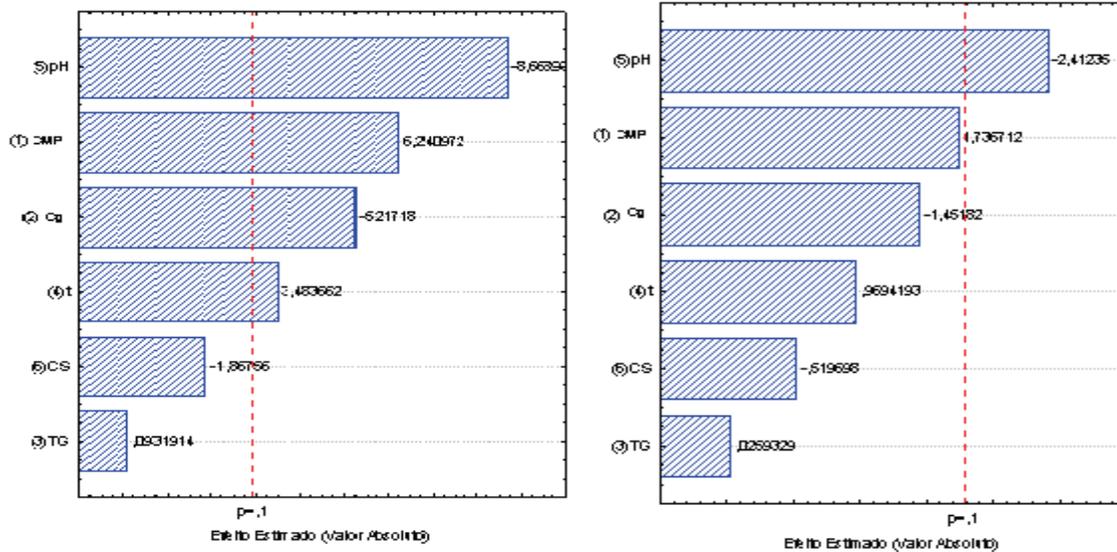


Fig.5.3.4. a. Diagrama de Pareto dos parâmetros do PFF, para a análise através do Erro puro – Força na ruptura. **b.** Diagrama de Pareto dos PFF, para a análise através do *MS residual* – Força na ruptura.

Já com relação à análise estatística da deformação na ruptura, pode-se observar, nas Tabelas 5.3.11 e 5.3.12, que o fator independente glicerol exerce uma influência significativa e positiva, o que significa que, quanto maior o conteúdo de glicerol, maior será o valor da resposta de deformação, no teste de perfuração. Na Tabela 5.3.11, são mostradas as análises estatísticas considerando o erro puro, onde todos os parâmetros do processo apresentaram influência significativa, sendo que os parâmetros de maior significância foram: C_g e C.S.

Tabela 5.3.11. Efeitos e nível de significância a 90% de confiança (p< 0,10) para a análise através do Erro puro para a Deformação na ruptura (%).

	Efeitos	Erro padrão	t(12)	p	-90%	+90%	Coef.	Erro padrão	-90%	+90%
Significância/ Interações	7,735	0,025	307,551	0,00001	7,662	7,809	7,735	0,025	7,662	7,809
(1) C _{MP}	0,280	0,050	5,549	0,03098	0,132	0,427	0,140	0,025	0,066	0,213
(2) C _g	9,257	0,050	183,706	0,00003	9,110	9,404	4,629	0,025	4,555	4,702
(3)TG	-0,768	0,050	-15,239	0,00428	-0,915	-0,621	-0,384	0,025	-0,458	-0,310
(4)t	0,410	0,050	8,128	0,01480	0,262	0,557	0,205	0,025	0,131	0,278
(5)pH	-0,660	0,050	-13,106	0,00577	-0,808	-0,513	-0,330	0,025	-0,404	-0,257
(6)CS	-1,295	0,050	-25,707	0,00151	-1,443	-1,148	-0,648	0,025	-0,721	-0,574

Onde: C_{MP}: Concentração de biopolímero (%); C_g: Glicerol (%); TG: temperatura de gelatinização(°C); t: tempo de permanência na temperatura de gelatinização (min); pH: nível de pH básico; CS: condições de secagem (°C/h).

Na Tabela 5.3.12 é mostrada a análise estatística da resposta deformação na ruptura através do *SS-residual*, onde o único parâmetro de influência positiva e significativa foi C_g .

Tabela 5.3.12. Efeitos e nível de significância a 90% de confiança ($p < 0,10$) para a análise através do *MS residual* para a Deformação na ruptura (%).

	Efeitos	Erro padrão	t(12)	p	-90%	+90%	Coef.	Erro padrão	-90%	+90%
Significância/ Interações	7,735	0,751	10,306	0,00000	6,398	9,073	7,735	0,751	6,398	9,073
(1) C_{MP}	0,280	1,504	0,186	0,856	-2,400	2,960	0,140	0,752	-1,200	1,480
(2) C_g	9,257	1,504	6,156	0,00005	6,577	11,937	4,629	0,752	3,289	5,969
(3) TG	-0,768	1,504	-0,511	0,619	-3,448	1,912	-0,384	0,752	-1,724	0,956
(4) t	0,410	1,504	0,272	0,790	-2,270	3,090	0,205	0,752	-1,135	1,545
(5) pH	-0,660	1,504	-0,439	0,668	-3,340	2,020	-0,330	0,752	-1,670	1,010
(6) CS	-1,295	1,504	-0,861	0,406	-3,975	1,385	-0,648	0,752	-1,988	0,692

Onde: C_{MP} : Concentração de biopolímero (%); C_g : Glicerol (%); TG: temperatura de gelatinização(°C); t: tempo de permanência na temperatura de gelatinização (min); pH: nível de pH básico; CS: condições de secagem (°C/h).

Outro fator independente que também exerce influência, como pode ser observado nos diagramas de Pareto ilustrados na Figura 5.3.5., porém não significativo, é a condição de secagem (CS).

As Figuras 5.3.5.a e 5.3.5.b ilustram a influência dos parâmetros do processo avaliados através do erro puro e *SS-residual*, respectivamente. Observa-se, em ambas figuras, que o parâmetro de menor influência significativa foi a C_{MP} .

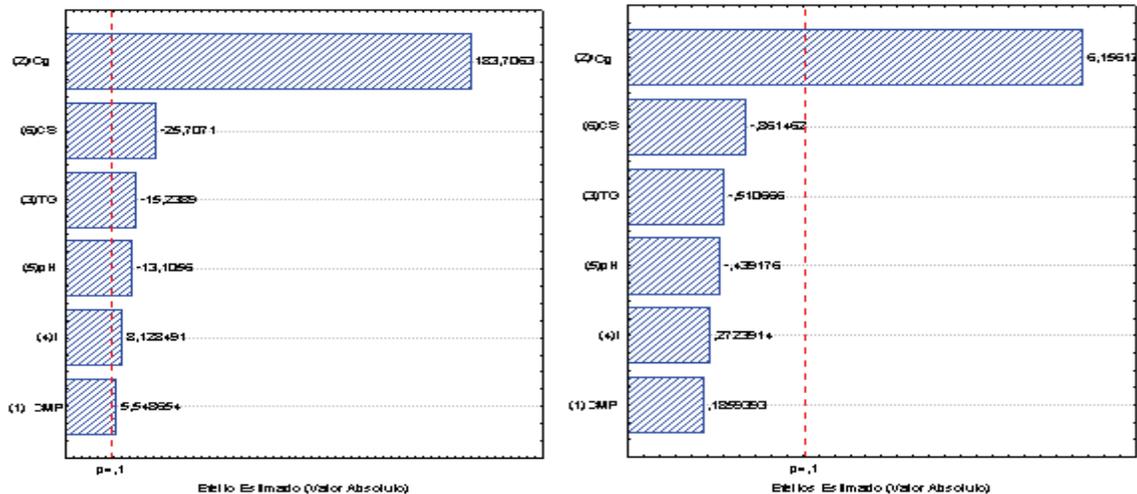


Figura 5.3.5. a. Diagrama de Pareto para os parâmetros do Planejamento fatorial fracionário, para a análise através do Erro puro – Deformação na ruptura. **b.** Diagrama de Pareto para os parâmetros do Planejamento Fatorial Fracionário, para a análise através do *MS residual* – Deformação na ruptura.

Analisando-se todas as tabelas anteriores, verifica-se que, pela análise estatística considerando a *soma quadrática residual*, os efeitos são os mesmos, mas, neste caso,

apenas o fator concentração de glicerol foi significativo ao nível de significância de 10%, no que diz respeito à força nos testes mecânicos de tração e perfuração. Esta influência é facilmente observada pelos diagramas de Pareto, mostrados anteriormente. O desvio padrão pela análise de *SS-residual* é alto e, por consequência, os valores de "t" são pequenos quando se comparam os resultados das tabelas das análises estatísticas para o erro puro, e para o *MS residual*.

5.3.1.1. Considerações finais sobre o PFF

A Tabela 5.3.13 condensa e apresenta os valores de significância de cada um dos parâmetros considerados no processo de elaboração de filmes, analisados através do erro puro e do *SS-residual*.

Tabela 5.3.13. Resumo da análise dos parâmetros estatísticos significativos no processo de elaboração de filmes a partir do planejamento fracionário 2^{6-2} .

	Teste de tração						Teste de perfuração			
	Tensão na ruptura (MPa)		Elongação de ruptura no teste de tração (%)		Módulo de Young (MPa)		Força na ruptura (N)		Deformação na ruptura (%)	
	Erro Puro	<i>MS residual</i>	Erro Puro	<i>MS residual</i>	Erro Puro	<i>MS residual</i>	Erro Puro	<i>MS residual</i>	Erro Puro	<i>MS residual</i>
Nível de significância $p < 0,10$										
C_{MP}	0,140	0,896	0,3442	0,973	0,008	0,108	0,025	0,108	0,03098	0,856
C_G	0,00008	0,00004	0,0000	0,000	0,000	0,172	0,035	0,172	0,00003	0,00005
T_G	0,193	0,915	0,0002	0,051	0,006	0,980	0,934	0,980	0,00428	0,619
t	0,00091	0,089	0,0838	0,929	0,002	0,351	0,073	0,351	0,01480	0,790
pH	0,004	0,404	0,1519	0,950	0,006	0,033	0,013	0,033	0,00577	0,668
C.S.	0,001	0,124	0,0097	0,782	0,008	0,613	0,203	0,613	0,00151	0,406

C_{MP} = concentração de matéria-prima (%); **C_G** = concentração de glicerol (%); **T_G** = temperatura de gelatinização da matéria-prima (°C); **t_(min)** = tempo de permanência da matéria-prima na temperatura de gelatinização (min); **pH** = variação de pH; **C.S.** = Condições de Secagem (°C/h).

Para decidir quais são os fatores importantes para o estudo, devem-se considerar também as observações laboratoriais durante a preparação da SF e as características dos filmes uma vez secos, conjuntamente com os resultados das duas análises estatísticas de erro puro e *SS-residual*. A análise feita unicamente pelo *SS-residual* pode levar ao erro de se desprezar variáveis importantes no processo de elaboração de biofilmes. Além das análises destas tabelas estatísticas, é importante considerar as características indesejáveis apresentadas durante o processo de elaboração dos filmes, sendo possível sua manipulação,

ou o estabelecimento, de um valor fixo para algum fator independente de parâmetro, quando este pode ser controlado. Nesse sentido, três foram os parâmetros a serem fixados no processo de elaboração de filmes: (1) Concentração de matéria-prima; (2) Temperatura de gelatinização e (3) tempo de permanência da SF na temperatura de gelatinização.

Avaliando-se a Tabela 5.3.13., verifica-se que o fator menos predominante foi a concentração de matéria-prima (C_{MP}). Com relação à C_{MP} , e em função dos testes de laboratório durante esta primeira etapa, esta variável poderia oscilar entre os valores de 4 até 5% em base seca para todas as matérias primas. Esta faixa de valores foi analisada e determinada no Capítulo 4, onde o valor mínimo de concentração para elaboração das soluções filmogênicas foi de 4%, em base seca. Valores acima de 5% da matéria-prima contribuíram para retenção de bolhas pelas soluções filmogênicas, em função da alta viscosidade destas. Esta tendência também foi observada por Monterrey e Sobral (1999), no trabalho de filmes a base de proteína miofibrilar de tilápia. Outros fatores, como T_G e t (min), são fatores independentes no PFF e podem ser fixados no processo de elaboração de filmes. Os fatores relacionados diretamente com a elaboração de SF de filmes foram estabelecidos como aqueles correspondentes à completa gelatinização dos grânulos do amido contidos na farinha de quinoa extraído por método úmido.

Com relação ao conteúdo de plastificante, verifica-se, na Tabela 5.3.13, que o fator predominante e significativo é a C_g . A influência deste fator é observada nos testes relacionados às propriedades mecânicas e manipulação dos filmes.

A manuseabilidade dos filmes com concentração de glicerol em 35% não foi boa, devido à dificuldade de serem destacados dos suportes sem rasgos, porém, após serem retirados e condicionados, puderam ser manipulados e testados. Os filmes com menor concentração de glicerol (15%) apresentaram maiores forças de tração e pouca elasticidade (Módulo de Young). Inversamente, com maiores concentrações de glicerol (35%) registraram um decréscimo acentuado na força máxima de tração e um acréscimo na elasticidade. A faixa de valores de conteúdo de glicerol consideradas neste estudo foi estabelecida entre 15%, como valor mínimo, e 35%, como valor máximo.

Os outros fatores independentes, como pH e C.S., que apresentaram menor influência significativa nas análises das respostas em geral, também foram considerados no

planejamento fatorial completo. Estes valores podem determinar uma faixa de variabilidade em função de características desejáveis no processo de elaboração de filmes. Por outro lado, pela análise considerando o erro puro, a variável pH apresentou um efeito significativo, porém baixo, se comparado com a média dos efeitos. Pode-se dizer que esta significância ocorre devido ao baixo desvio padrão que aparece nesta análise, sendo esta variável incluída no planejamento fatorial completo. Desse modo, as variáveis, concentração de plastificante, nível de pH e condições de secagem, foram consideradas no planejamento fatorial completo.

5.3.2. Planejamento fatorial completo (PFC)

Uma vez definidas as variáveis mais relevantes para o processo de produção de filmes, realizou-se um Planejamento Fatorial Completo 2^3 , com seis pontos axiais e três pontos centrais, resultando em 17 experimentos, como mostrado na Tabela 5.2.3. Os valores dos parâmetros (concentração de glicerol, pH, e condições de secagem) foram modificados devido à inclusão dos pontos axiais. As respostas consideradas foram os resultados da determinação das propriedades mecânicas nos testes de tração (tensão máxima na ruptura, alongação no ponto de ruptura e Módulo de Young) e de perfuração (força e deformação na ruptura). Adicionalmente, a solubilidade dos filmes também foi considerada como uma variável resposta.

5.3.2.1. Espessura

Para todos os planejamentos experimentais, independente da matéria prima utilizada e a concentração de plastificante, as espessuras dos filmes das diferentes matérias primas foram mantidas constantes, com uma média de $0,080 \pm 0,002$ mm. O controle da espessura foi feito por controle do peso, ou massa da solução filmogênica, aplicado sobre a área do suporte da placa de policarbonato de, aproximadamente, $154,32 \text{ cm}^2$.

5.3.2.2. Avaliação Subjetiva dos filmes de FI, FU e AQ

Algumas características dos filmes de amido de quinoa (FAQ), de farinha por extração úmida (FFU) e de farinha integral (FFI) foram analisadas visualmente, fundamentadas nos parâmetros de avaliação subjetiva estabelecidos por Gontard (1991), como mostrado na Tabela 5.3.14.

Tabela 5.3.14. Resultados da avaliação subjetiva dos filmes de farinha integral (FFI), farinha por extração úmida (FFU) e filmes de amido de quinoa (FAQ).

Formulação dos filmes						Característica ^a					
Ensaio	Código	Espessura (µm)	C _g ^b (%)	pH	C.S. (°C/h)	FFI		FFU		FAQ	
						HG	MS	HG	MS	HG	MS
1	A	0,08± 0,002	20	10	34/17	xx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
2	B	0,08± 0,002	30	10	34/17	xx	xx	xxx	xxx	xxx	xxx
3	C	0,08± 0,002	20	11	34/17	xx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
4	D	0,08± 0,002	30	11	34/17	xx	xx	xxx	xxx	xxx	xxx
5	E	0,08± 0,002	20	10	46/9	xx	xx	xxx	xxx	xxx	xxx
6	F	0,08± 0,002	30	10	46/9	xx	xx	xxx	xxx	xxx	xxx
7	G	0,08± 0,002	20	11	46/9	xx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
8	H	0,08± 0,002	30	11	46/9	xx	xx	xxx	xxx	xxx	xxx
9	I	0,08± 0,002	16,6	10,5	40/10	xx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
10	J	0,08± 0,002	33,4	10,5	40/10	xx	xx	xxx	xxx	xxx	xxx
11	K	0,08± 0,002	25	9,7	40/10	xx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
12	L	0,08± 0,002	25	11,3	40/10	xx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
13	M	0,08± 0,002	25	10,5	30/20	xx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
14	N	0,08± 0,002	25	10,5	50/5	xx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
15	O	0,08± 0,002	25	10,5	40/10	xx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
16	P	0,08± 0,002	25	10,5	40/10	xx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
17	Q	0,08± 0,002	25	10,5	40/10	xx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx

Onde: **HG**: Homogeneidade; **MS**: Manuseabilidade / ^a: xxx excelente; xx boa; x deficiente / ^b: na solução filmogênica

Os FAQ mostraram-se contínuos, sem fraturas ou rupturas após a secagem. Características similares foram apresentadas pelos FFU e FFI. Em relação à característica de manuseabilidade, esta propriedade foi excelente nos FAQ. Já para os FFU e FFI, a manuseabilidade dos filmes foi excelente, ou boa, para a maioria das formulações, com a exceção dos filmes correspondentes à formulação J, especialmente para os filmes de farinha integral e de farinha por extração úmida, classificados como deficientes. Estes filmes continham o maior conteúdo de glicerol (33,4%) e apresentaram dificuldade em serem destacados dos suportes sem rasgos, porém, após serem retirados das placas, todos os filmes puderam ser manipulados sem risco de ruptura. No que diz respeito à facilidade de serem destacados dos suportes, esta depende do material do suporte. Por exemplo, comparados com material acrílico, observou-se que houve mais facilidade de retirada dos filmes, de forma íntegra, das placas de policarbonato que daquelas. Quanto à homogeneidade, nenhum filme apresentou partículas insolúveis visíveis ao olho nu.

O aspecto visual dos FAQ não foi afetado pelos diferentes teores de glicerol e pH. De uma maneira geral, todos estes filmes apresentaram-se transparentes, incolores e de bom aspecto. No entanto, os FFU apresentaram uma coloração levemente amarelada devido, provavelmente, à reação de polifenóis e proteínas com a base forte KOH durante o processo de alcalinização. Quanto maior o nível de pH, mais intensa a cor se apresentava. Adicionalmente, a coloração foi mais acentuada nos FFI para os quais, além de polifenóis, têm-se a presença de saponinas na solução filmogênica.

5.3.2.3. Planejamento experimental fatorial (2^3) completo aplicado na elaboração de filmes de AQ, FI, e FU.

Os ensaios de preparação de filmes em diferentes formulações foram realizados segundo um planejamento fatorial 2^3 completo, com 8 pontos fatoriais (níveis ± 1), 3 pontos centrais (nível 0) e 6 pontos axiais (níveis $\pm\alpha$), totalizando 17 ensaios identificados pelos códigos A-Q. As variáveis analisadas foram: concentração de glicerol (g de plastificante/100g de matéria prima em base seca), no intervalo de 16,6, a 33,4%, pH (9,7 a 11,3) e condições de secagem: de 30°C/20h – 50°C/5h. Os níveis estão apresentados na Tabela 5.2.2, e os ensaios com os resultados nas Tabelas 5.3.15., 5.3.17. e 5.3.19, para FAQ, FFU e FFI, respectivamente. As respostas avaliadas foram as propriedades mecânicas dos testes de tração e de perfuração, e a solubilidade do material em toda a faixa do planejamento. Este desenho experimental teve como objetivo obter as melhores condições para a elaboração do filme nas condições estabelecidas, ou seja, maior tensão na ruptura, maior elasticidade, maior rigidez e menor solubilidade apresentado pelo material em estudo.

Pelas análises estatísticas, foram calculados os coeficientes de regressão dos fatores lineares, quadráticos e das interações sobre as respostas estudadas. Estes fatores, conteúdo de glicerol (C_g), nível de pH (pH) e condições de secagem (C.S.) geraram um modelo matemático em função dos dados experimentais estabelecidos pelo planejamento. Os coeficientes de regressão indicam o quanto cada fator influencia a resposta estudada, ou seja, quanto maior é o seu valor, maior é a sua influência, seja positiva ou negativa.

Sabe-se, como reportado por vários autores (MONTERREY-QUINTERO, 2001, SOBRAL et al., 2000, MALI, 2002), que a obtenção de filmes pela metodologia de “casting” gera filmes não homogêneos e, dependendo da massa aplicada sobre o suporte, de diferentes espessuras (SOBRAL, 2000). Diferenças na espessura e a heterogeneidade apresentada por estes biomateriais dão lugar a respostas diferentes com relação aos testes mecânicos. Mali (2002) demonstrou que esta variabilidade (nos testes mecânicos) podem ser controladas pela obtenção de uma espessura constante, afirmando que é possível trabalhar, e avaliar as propriedades mecânicas (testes de tração e de perfuração) utilizando-se superfícies de resposta.

O mesmo cuidado foi aplicado, neste trabalho, no processo de elaboração dos filmes a partir de farináceos derivados do grão de quinoa. De todos os ensaios de elaboração dos filmes, os FFAQ e FFU foram os mais fáceis de destacar da placa suporte. Mesmo assim, o

planejamento foi levado a cabo duas vezes, sendo analisados um total de 50 amostras para cada ponto. Em relação aos filmes de FFI, devido à variabilidade das respostas, o planejamento foi repetido três vezes, totalizando uma amostragem de 75 testes (25 por cada batelada de ensaio estabelecido pelo planejamento). Um controle rigoroso da espessura foi imprescindível para a caracterização destes filmes.

A análise estatística dos resultados foi feita utilizando-se o programa computacional *Statistica 6.0*. Em algumas respostas foi utilizado um intervalo de confiança de 95% e, em outras, de 90%. A finalidade de abrir uma faixa maior de intervalo de confiança foi feita com o intuito de não desconsiderar os fatores significativos no processo de elaboração dos filmes, tais como o pH e as condições de secagem. Desse modo, optou-se por utilizar o intervalo de confiança de 90% onde os valores de $p \leq 0,10$ foram considerados estatisticamente significativos. Após a eliminação dos fatores não significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% e 90% de confiança ($p \leq 0,05$; $p \leq 0,1$), pelo Teste F, na análise de variância (ANOVA). Se o valor de $F_{\text{calculado}}$ foi superior ao valor de F_{tabelado} , a regressão pode ser considerada significativa, e o modelo matemático representativo com relação às respostas obtidas nos testes de avaliação dos filmes. Um modelo pode ser considerado significativo e válido quando apresenta um valor de $F_{\text{calculado}}$ superior a 3 vezes o valor de F_{tabelado} (BRUNS et al., 2003). Da mesma forma, um modelo matemático pode ser considerado preditivo, caso o valor de $F_{\text{calculado}}$ para falta de ajuste seja menor que o valor de F_{tabelado} . Para valores de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} próximos para a falta de ajuste pelo erro puro, pode-se, segundo cada caso apresentado, dizer que o modelo é também preditivo. Com relação ao erro, tanto para as 25 amostras de FAQ e FFU, quanto para as 75 amostras de FFI, esta não foi superior a 10%.

5.3.2.4. Filmes de Amido de Quinoa (FAQ)

Na Tabela 5.3.15. são apresentados os resultados dos testes de tração e perfuração de filmes de amido de quinoa (FAQ), assim como valores de solubilidade dos filmes nas diferentes formulações estabelecidas pelo planejamento experimental.

Tabela 5.3.15. Valores dos resultados dos testes mecânicos e a solubilidade correspondente aos filmes de amido de quinoa (FAQ), nas diferentes formulações seguindo o planejamento experimental completo 2³.

Ensaio	Cód.	Variáveis Independentes			Variáveis Dependentes					Úmidade (% b.u)	
		Condições de Processo			Teste Mecânico de Tração			Teste Mecânico de Perfuração			Solubilidade (% b.s)
		Glicerol (%)	pH	Condições de Secagem [°C/h]	Tensão na ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de Elasticidade [MPa/%]	Força na ruptura (N)	Deformação na ruptura (%)		
X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6			
1	A	(20) -1	(10) -1	(34:17) -1	17,88	3,39	10,87	6,88	0,90	15,9	9,81
2	B	(30) +1	(10) -1	(34:17) -1	3,18	101,01	0,45	4,29	8,34	18,3	10,99
3	C	(20) -1	(11) +1	(34:17) -1	15,87	4,54	8,68	6,30	0,81	15,5	10,16
4	D	(30) +1	(11) +1	(34:17) -1	3,39	96,65	0,60	4,81	6,72	20,2	11,22
5	E	(20) -1	(10) -1	(46:9) +1	17,48	2,45	9,52	7,22	0,86	17,6	9,87
6	F	(30) +1	(10) -1	(46:9) +1	3,14	92,79	0,42	4,20	8,92	21,1	10,83
7	G	(20) -1	(11) +1	(46:9) +1	13,29	3,30	8,49	6,68	1,13	17,7	10,01
8	H	(30) +1	(11) +1	(46:9) +1	3,82	90,19	0,64	4,63	10,84	22,3	11,49
9	I	(16,6) -1,681	(10,5) 0	(40:10) 0	23,90	2,10	13,74	7,99	0,59	14,4	9,84
10	J	(33,4) +1,681	(10,5) 0	(40:10) 0	2,63	118,10	0,28	3,50	10,93	23,3	11,62
11	K	(25) 0	(9,7) -1,681	(40:10) 0	5,30	69,79	2,89	5,59	3,91	19,9	11,26
12	L	(25) 0	(11,3) +1,681	(40:10) 0	6,07	63,02	3,59	6,49	4,11	18,6	11,48
13	M	(25) 0	(10,5) 0	(30:20) -1,681	6,00	78,75	2,84	6,25	4,01	18,4	11,25
14	N	(25) 0	(10,5) 0	(50:5) +1,681	6,92	35,79	4,52	7,30	3,30	19,2	10,91
15	O	(25) 0	(10,5) 0	(40:10) 0	4,64	82,10	1,73	6,10	5,45	17,0	11,61
16	P	(25) 0	(10,5) 0	(40:10) 0	5,14	88,25	1,91	6,20	5,95	16,1	11,56
17	Q	(25) 0	(10,5) 0	(40:10) 0	4,91	85,12	1,82	6,40	5,72	16,9	11,82

Na Tabela 5.3.16 são apresentados os resultados das análises estatísticas e a determinação dos coeficientes de regressão da equação que descreve a superfície que correspondente a cada resposta definida pelas propriedades mecânicas (tração e perfuração) e pela solubilidade, respectivamente.

Tabela 5.3.16. Coeficientes de regressão e Análise de Variância (ANOVA) dos modelos matemáticos das superfícies de resposta simplificados obtidos para as propriedades mecânicas dos filmes a base de amido de quinoa.

				TR (MPa)	E (%)	ME (MPa/%)	FD (MPa)	DP (%)	S (%)
Independente		Coeficientes		Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆
		β_0		4,85	85,85	1,81	6,54	5,28	16,70
Linear	Glicerol	X ₁	β_1	-6,36	41,18	-4,25	-1,22	3,55	2,20
	pH	X ₂	β_2	-0,29	--	-0,12	--	--	--
	CS	X ₃	β_3	--	-6,53	0,09	0,16	0,28	0,74
Quadrático	Glicerol	X ₁ ²	β_1^2	3,20	-11,21	1,87	0,32	--	0,66
	pH	X ₂ ²	β_2^2	0,52	-8,98	0,53	-0,21	-0,54	0,79
	CS	X ₃ ²	β_3^2	0,79	-12,22	0,69	--	-0,67	0,63
Interações	Gli x pH	X ₁₂	β_{12}	0,89	--	0,45	--	--	--
	Gli x CS	X ₁₃	β_{13}	0,42	--	0,19	--	0,55	--
	pH x CS	X ₂₃	β_{23}	--	--	0,16	--	0,49	--
% Variação explicada				99%	96%	99%	92%	97%	90%
% Variação máxima				99,98%	99,93%	99,99%	99,81%	99,93%	99,471
<i>p</i> - valor				0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F calculado				98,56	47,13	64,67	25,59	46,67	18,8
F tabelado				3,29	3,68	3,68	2,45	2,46	3,22
A				0,05	0,05	0,10	0,10	0,10	0,05

TR : Tensão na ruptura; E: Elongação; ME: Módulo Elástico; FD: Força na Deformação; DP: Deformação na perfuração; S: Solubilidade

5.3.2.4.1. Teste de Tração

No teste de tração foram medidos: a tensão máxima na ruptura (Y_1), alongamento ou alongamento no ponto da ruptura (Y_2) e o módulo de Young (Y_3). O modelo matemático obtido para força na ruptura e alongamento na ruptura foi significativo ao nível de 5% ($p \leq 0,05$), e para o modelo matemático do módulo de Young, foi significativo ao nível de 10% ($p \leq 0,1$) (Tabela 5.3.16). Em todos os casos, o coeficiente de determinação foi satisfatório ($\geq 0,92$) e a falta de ajuste não foi significativa.

A.Tensão na ruptura

Na Figura 5.3.6 [a,b,c] é apresentada as superfícies de resposta correspondentes à variável dependente, tensão na ruptura, relacionada às variáveis independentes: conteúdo de glicerol (C_g), pH e condições de secagem (C.S.).

Como pode ser observada na Figura 5.3.6. [a], a tensão na ruptura dos filmes de amido de quinoa foi sensivelmente influenciada linearmente e negativamente pelo teor de glicerol, o que significa que, quanto maior o conteúdo de glicerol (C_g), menor será a tensão na ruptura (Tabela 5.3.15). Este fator apresentou um maior efeito sobre tensão na tração do que o pH e condições de secagem (C.S.). Observa-se, na Tabela 5.3.15, que para o menor valor, código I ($-\alpha$), os filmes apresentaram maior tensão na ruptura (23,90 MPa) e para o maior valor de conteúdo de glicerol, código J ($+\alpha$), apresentou o menor valor de tensão na ruptura (2,63 MPa). Já o fator pH apresenta uma influência muito pequena e negativa, isto é, quanto maior seu valor, menor o valor de tensão na ruptura na tração.

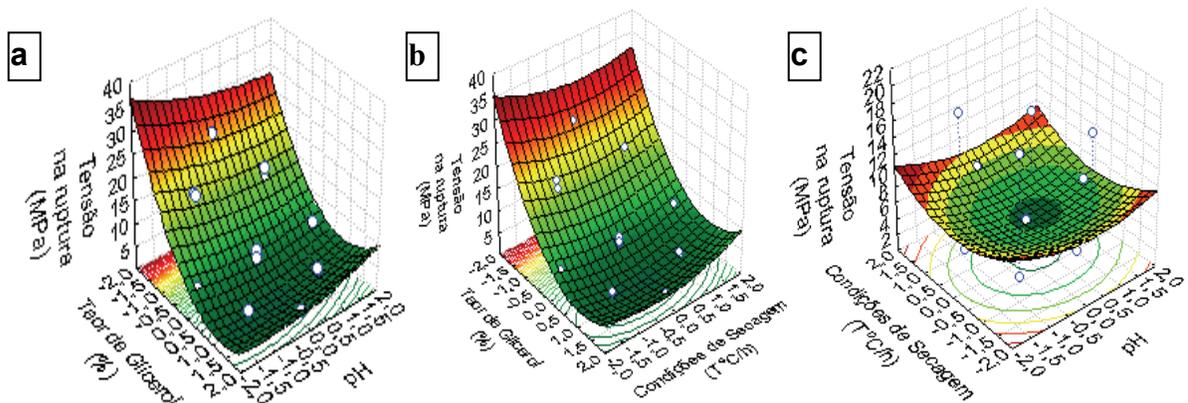


Figura 5.3.6. Tensão na ruptura (MPa) dos filmes a base amido de (AQ) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob 25 ± 2 °C e 55 % UR.

Com relação aos fatores quadráticos, estes são considerados em um delineamento de planejamento experimental com a finalidade de incrementar a curvatura de uma superfície, de modo a localizar os pontos de máximo e mínimo. No caso de tensão na tração, todos os fatores são significativos e positivos, indicando a existência de uma região de valores mínimos na superfície de resposta (Figura 5.3.6.a,b,c). Nesta região um decréscimo acentuado na tensão na ruptura pôde ser notado quando as formulações dos filmes que contêm maiores teores de glicerol e valores intermediários de nível de pH e condições de secagem. Com relação às interações, verifica-se que o efeito da concentração de glicerol e do pH apresentou maior significância do que a interação do conteúdo de glicerol e condições de secagem.

Os coeficientes de regressão do modelo de segunda ordem que relaciona a tensão na ruptura com os fatores lineares, quadráticos e as interações, foram todos estatisticamente significativos, ao nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$). Este modelo apresentou 99% de variação explicada com relação à porcentagem máxima de variação do modelo (99,98%). Os resultados das análises de variância (ANOVA), ou avaliação do modelo matemático, é feita em função dos valores do F. Comparando os valores de $F_{\text{calculado}}$ com o F_{tabelado} , verifica-se que o primeiro é 29,9 vezes maior que o segundo, sendo, portanto, este modelo estatisticamente significativo e válido. Avaliando os valores de F pela falta de ajuste do modelo, o valor de $F_{\text{calculado}}$ foi menor do que F_{tabelado} , mostrando, portanto, que o modelo é preditivo. A partir desta avaliação estatística e mostrando que este modelo matemático é significativo, válido e preditivo, denomina-se que o modelo é satisfatório. O modelo foi obtido através da codificação e normalização dos níveis estabelecidos (nos valores -1, +1, $-\alpha$, $+\alpha$), que relaciona a variável resposta, tensão na ruptura, aos fatores, conteúdo de glicerol, pH e condições de secagem. O modelo codificado é apresentado pela Equação 5.3.1:

$$Y_1 = \text{Tensão na ruptura} = 4,85 - 6,36 X_1 - 0,29 X_2 + 3,20 X_1^2 + 0,52 X_2^2 + 0,79 X_3^2 + 0,89 X_1 X_2 + 0,42 X_1^2 X_3 \quad [\text{Equação 5.3.1}]$$

De acordo com diversos autores, um dos fatores mais importantes que afeta sensivelmente as propriedades de tração é o teor de plastificante, especialmente aqueles que mostrarem comportamento hidrofílico, como o glicerol. Sabe-se que os plastificantes provocam alterações nas propriedades mecânicas, fazendo com que tenham maior flexibilidade e menor resistência à tração (BANKER, 1966).

Follaint et al. (2005), ao elaborarem filmes de amido de trigo com concentrações de glicerol de 15, 17, 22 e 30%, mostraram um comportamento típico de decréscimo no valor da

tensão na ruptura com o aumento de concentração de glicerol. De acordo com Parris et al. (1995), o conteúdo de plastificante (glicerol > sorbitol > polietilenoglicol) é um dos fatores que mais afeta as propriedades de tração dos filmes hidrofílicos.

B. Elongação máxima no ponto de ruptura

A elongação na ruptura foi afetada pelos efeitos lineares do teor de glicerol (X_1) e condições de secagem (X_3) e por nenhuma interação binária (Figura 5.3.7 [a,b,c]), sendo maior quando foram empregados os maiores teores de glicerol.

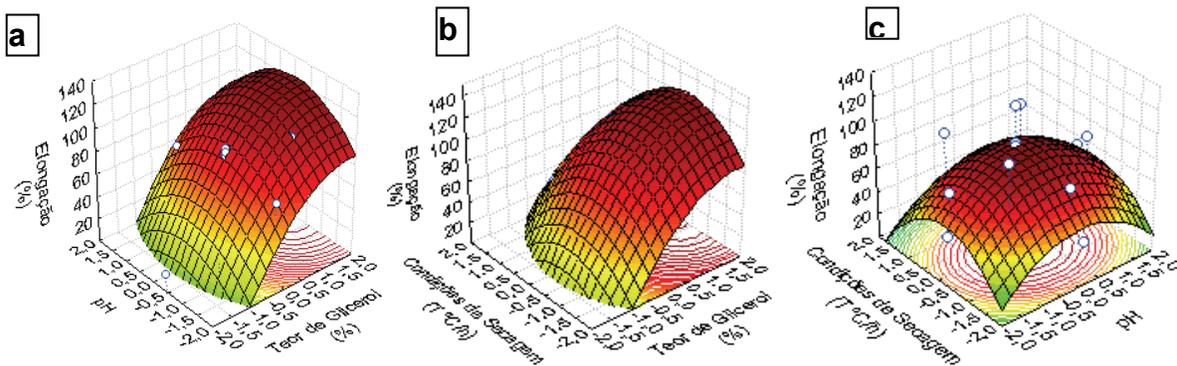


Figura 5.3.7. Elongação máxima na ruptura (%) dos filmes a base amido de quinoa (AQ): a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55 % UR.

Observa-se uma tendência de valores máximos da elongação (%) para conteúdos de glicerol próximos de 33,4%, e condições ótimas de secagem e pH, justamente no ponto central. Com relação ao efeito das condições de secagem, estes foram estatisticamente significativos e negativos, o que significa que, em condições de secagem mais brandas, maiores foram os valores da resposta elongação. Isto se deve à presença de maior conteúdo de água na matriz amilácea dos filmes.

Comparando-se os efeitos do conteúdo de glicerol e das condições de secagem, o primeiro apresentou um efeito mais significativo do que este último. De acordo como Parris et al. (1995) e Mali (2002), um dos fatores que mais afeta as propriedades mecânicas e/ou físicas dos filmes hidrofílicos é o teor de plastificante. Dentre a família de poliois, o glicerol exerce maior influência quando comparado a família dos PEG ou sorbitol. Isto significa que quanto maior o conteúdo de glicerol na formulação os filmes apresentaram maior flexibilidade e menor resistência à tração.

Todos os fatores quadráticos foram significativos e negativos. A curvatura do modelo apresentado pelos fatores quadráticos (valores negativos) indica a existência de uma região de valores máximos na superfície de resposta definida pelo modelo matemático, e observado na Figura 5.3.7 [a, b,c]. Esta região de valores máximos apresenta-se quando foram empregados os maiores teores de glicerol e condições intermediárias de pH e condições de secagem.

O modelo matemático obtido pelo planejamento experimental apresenta um coeficiente de correlação de 96%. Com relação ao valor de $F_{\text{calculado}}$, este é 12,8 vezes superior que o F_{tabelado} , indicando que o módulo é estatisticamente significativo. As superfícies de resposta geradas a partir deste modelo matemático estão apresentadas na Figura 5.3.7.

O modelo matemático codificado para a resposta alongação é definida pela equação 5.3.2:

$$Y_2 = \text{Alongação máxima na ruptura} = 85,85 + 41,18X_1 - 6,53X_3 - 11,21 X_1^2 - 8,98X_2^2 - 12,22X_3^2$$

[Equação 5.3.2]

C. Módulo de Young

O módulo elástico, ou módulo de Young, é uma medida que expressa a condição física da rigidez do filme, e quanto maior a rigidez, mais quebradiço ele é.

Observa-se que os efeitos dos fatores lineares da concentração de glicerol, nível de pH e condições de secagem, sobre a resposta módulo de Young (MPa/%) são estatisticamente significativos no intervalo de confiança ($p < 0,05$).

Como indicado na Tabela 5.3.16 (ANOVA), este parâmetro foi afetado linearmente e negativamente pelo teor de glicerol e pH e, em menor grau, pelas condições de secagem. Os filmes foram afetados por todas as interações binárias X_1 , X_2 e X_3 . De acordo com as análises de tração, os filmes de baixo conteúdo de glicerol (16,6%) do planejamento experimental apresentaram alta resistência (23 MPa) e maior rigidez (13,74 MPa/%).

Os filmes de amido de quinoa apresentaram boas qualidades de tração e resistência. Com relação aos fatores quadráticos, estes foram todos significativos e positivos, indicando a presença de uma região de valores mínimos como apresentado pela Figura 5.3.8 [a,b,c].

Todas as interações binárias ($C_g \times \text{pH}$), ($C_g \times \text{C.S.}$) e ($\text{pH} \times \text{C.S.}$) devem ser avaliadas em conjunto. Ainda que pequenas, estas foram estatisticamente significativas e positivas, indicando que a combinação dos níveis destes fatores provocou um aumento no valor do módulo elástico. Este aumento estaria relacionado ao efeito conjunto das condições de secagem e pH mais severas, quando comparadas ao efeito individual exercido pelo glicerol.

Elevados níveis de pH permitem uma ruptura granular maior, provocando a lixiviação da amilose e amilopectina e, conseqüentemente, uma maior compactação entre os biopolímeros, facilitada pelas altas condições de secagem, que diminuem o conteúdo de água na matriz, aumentando a rigidez do sistema.

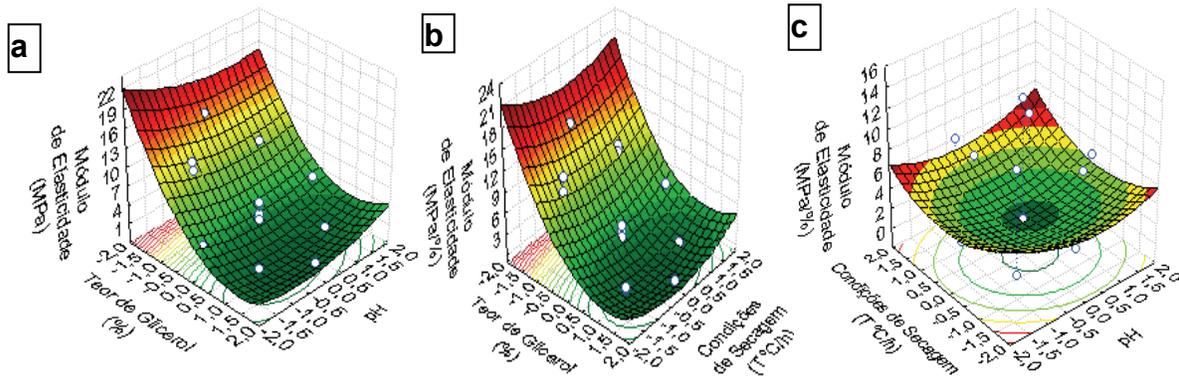


Figura 5.3.8. Módulo de Elasticidade (MPa/%) dos filmes a base amido de quinoa (AQ): a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55 % UR.

Os coeficientes de regressão obtidos utilizando o programa computacional *Statistica 6.0* estão apresentados na Tabela 5.3.16. Todos os coeficientes são significativos a 90% de confiança ($p < 0,10$). O modelo codificado e normalizado para esta resposta é dada pela Equação 5.3.3:

$$Y_3 = \text{Módulo elástico} = 1,81 - 4,25X_1 - 0,12 X_2 + 0,09X_3 + 1,87 X_1^2 + 0,53X_2^2 + 0,69X_3^2 + 0,45 X_1X_2 + 0,19 X_1X_3 + 0,16 X_2X_3 \quad [\text{Equação 5.3.3}]$$

Pela análise de variância obtida pelo ajuste dos dados do modelo da Equação 5.3.3, verifica-se um coeficiente de correlação de 99% e o $F_{\text{calculado}}$ foi 17,5 vezes maior do que F_{tabelado} , indicando que este modelo é significativo e válido, mas não preditivo nas condições de processo estabelecido, e de acordo com o delineamento experimental.

O módulo de Young não mostra uma correlação com os dados de tensão na ruptura. Isto se deve ao fato de que o módulo elástico não é considerado uma imagem direta da coesão dos sistemas (altas deformações), mas, evidentemente, está mais relacionado à estrutura do material a baixas deformações (FOLLAIN et al., 2005).

5.3.2.4.2. Teste de perfuração

As propriedades mecânicas de perfuração analisadas neste teste foram força na ruptura (Y_4) e deformação na ruptura (Y_5), e os resultados das análises são apresentados na Tabela 5.3.15. Observa-se que os modelos obtidos para a força e deformação na ruptura foram significativos ao nível de 0,10 de significância. Nenhum deles apresentou falta de ajuste significativo. A propriedade mecânica de força e deformação mínima na ruptura foi influenciada pelo conteúdo de glicerol. No entanto, este efeito foi linear e negativo para a força na ruptura, o que significa que quanto maior o teor de plastificante, menor será a força aplicada na deformação. Por outro lado, foi linear e positivo para a deformação, ou seja, quanto maior o teor de glicerol, maior será a deformação na aplicação da força. A força na ruptura não apresenta influência das interações binárias. Pode-se observar, em todas as superfícies de resposta, uma tendência da força na ruptura ser máxima quanto menor for o conteúdo de glicerol, e da deformação na ruptura ser máxima para maiores teores de glicerol. De modo distinto, o ponto de máximo para as condições de secagem e pH, foi próximo da condição do ponto central. No que diz respeito à deformação na ruptura, pelo menos em relação ao que foi mostrado pelas superfícies de resposta e ANOVA, este parâmetro foi quase que, exclusivamente, afetado pelo teor de glicerol, e alcança sua maior performance com condições de secagem brandas.

O decréscimo da força na ruptura e o aumento da deformação com o aumento do teor de plastificante (glicerol) são comportamentos típicos dos biofilmes (DONHOWE e FENNEMA, 1993, MONTERREY e SOBRAL, 1999, MCHUGH e KROTCHA, 2001).

Os modelos matemáticos obtidos, para a força e deformação na ruptura, apresentaram-se significativos, válidos e preditivos.

A. Força na ruptura

Os coeficientes de regressão do modelo matemático correspondente à variável força na ruptura foram obtidos utilizando o programa computacional *Statistica 6.0*. Os valores são apresentados na Tabela 5.3.16. Todos os coeficientes são significativos a 90% de confiança ($p < 0,10$). O modelo codificado e normalizado para esta resposta é dada pela Equação 5.3.4:

$$Y_4 = \text{Força na perfuração} = 6,54 - 1,22X_1 + 0,16 X_3 + 0,32 X_1^2 - 0,21X_2^2 \quad [\text{Equação 5.3.4}]$$

O modelo (Equação 5.3.4) explica 92% da variação, sendo a máxima explicada de 99.81%. Com relação aos valores de F, este modelo apresenta um valor de $F_{\text{calculado}}$ 10,4

vezes maior do que o F_{tabelado} , mostrando-se significativo e válido. Pela análise de falta de ajuste do teste F, este modelo apresentou-se preditivo, nas condições de processo estipulado.

O modelo matemático expresso na Equação 5.3.4 gera as superfícies mostradas na Figura 5.3.9 [a,b,c]. Estas superfícies de resposta representam a dependência da variável força na ruptura dos filmes de amido de quinoa em função das variáveis independentes: concentração de glicerol, nível de pH e condições de secagem.

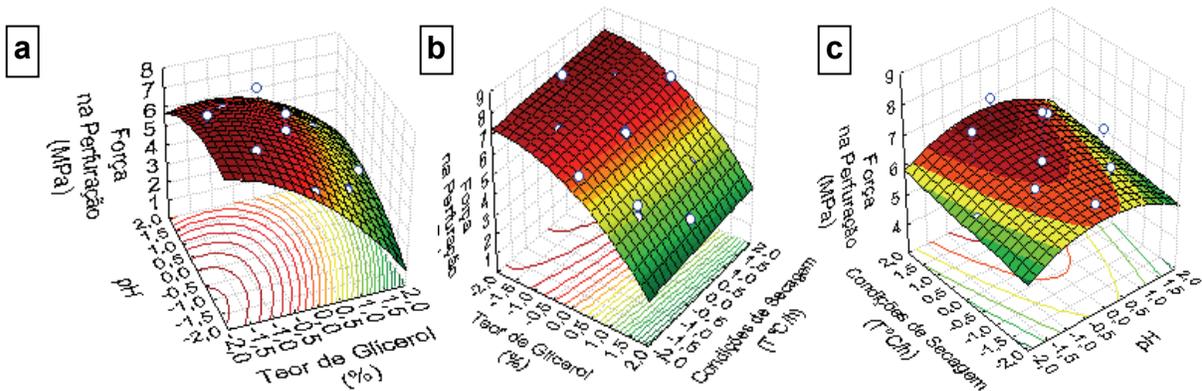


Figura 5.3.9. Força na deformação (N) dos filmes a base amido de quinoa (AQ): a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55 % UR.

Na Figura 5.3.9a, observam-se valores máximos da resposta força na ruptura na região definida pelos menores teores de concentração de glicerol e menores níveis de pH.

A Figura 5.3.9b coincide em indicar que esta resposta é maior com menores teores de glicerol e acrescenta a informação com condições de secagem nos níveis máximos. Por outro lado, na Figura 5.3.9c, a força na ruptura apresenta um máximo na região de nível de pH neutro e condições de secagem nos maiores níveis positivos.

B. Deformação na ruptura

O modelo matemático da resposta deformação na ruptura e a determinação dos coeficientes de regressão obtidos utilizando o programa *Statistica 6.0*. estão apresentados na Tabela 5.3.16. Todos os coeficientes são significativos a 90% de confiança ($p < 0,10$). O modelo codificado e normalizado para esta resposta é dada pela Equação 5.3.5:

$$Y_5 = \text{Deformação na perfuração} = 5,28 + 3,55X_1 + 0,28X_3 - 0,54X_2^2 - 0,67X_3^2 + 0,55 X_1X_3 + 0,49 X_2X_3 \quad [\text{Equação 5.3.5}]$$

Pelas análises de variância obtida pelo ajuste dos dados do modelo da Equação 5.3.5, verifica-se um coeficiente de correlação de 97% e o $F_{\text{calculado}}$ foi 18,97 vezes maior do que F_{tabelado} , mostrando-se este modelo significativo e válido. Pelas análises utilizando o teste F, na análise de falta de ajuste dos dados ao modelo matemático, este apresentou-se preditivo nas condições de processo estipulado.

Após avaliação estatística do modelo matemático da resposta deformação na ruptura e uma vez conferida a validade do modelo proposto, foram geradas as superfícies de resposta desta variável em função das variáveis independentes: concentração de glicerol, nível de pH e condições de secagem.

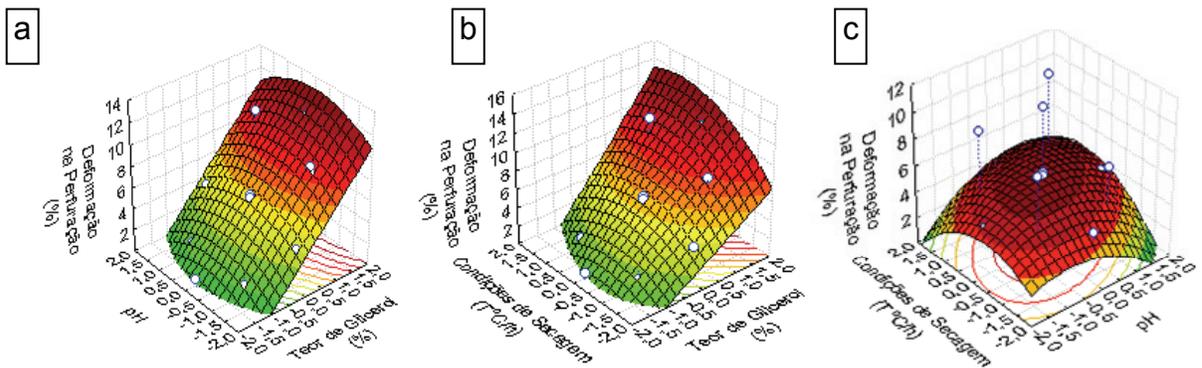


Figura 5.3.10. Deformação na ruptura (%) dos filmes a base amido de quinoa (AQ): a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes de AQ condicionados sob temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55% UR.

5.3.2.4.3. Solubilidade

O modelo matemático da superfície relacionada à resposta solubilidade em água a 25°C (Y_6) foi significativa ($p \leq 0,05$), com coeficiente de correlação de 92%. A solubilidade dos filmes foi influenciada pelo efeito linear do teor de glicerol e das condições de secagem, e pelos efeitos de interação entre o glicerol e o pH (Figura 5.3.11).

Com relação aos fatores quadráticos, estes se mostraram significativos e positivos, indicando a presença de uma região de valores mínimos.

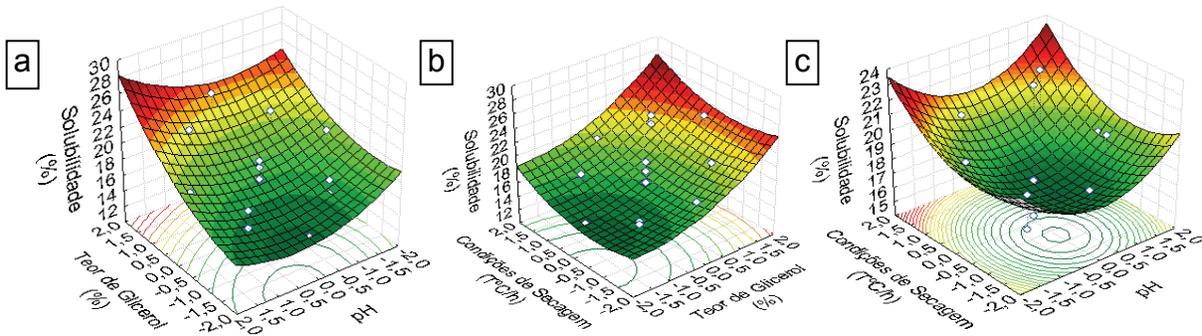


Figura 5.3.11. Solubilidade (%) dos filmes a base amido de quinoa (AQ): a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes de AQ condicionados sob temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55% UR.

Como mostrado pelas superfícies de resposta (Figura 5.3.11a), a solubilidade será tanto maior quanto maior for o valor do nível do glicerol utilizado na solução filmogênica. O efeito do teor de glicerol pode ser explicado devido ao caráter hidrofílico do plastificante. Já com relação às interações de teor de glicerol e pH, a solubilidade atinge seu valor mínimo na região que apresenta os menores níveis de glicerol e valores de pH ao redor de 10,8. É importante mencionar que os filmes de amido de quinoa apresentaram o maior valor de solubilidade (23%) (Tabela 5.3.15) para a formulação J, que corresponde ao maior nível de teor de glicerol (33,4%), nível central de pH (10,5) e nível central de condições de secagem ($40^\circ\text{C}/10\text{ h}$). O menor valor de solubilidade (14,4%) foi apresentado pela formulação I, que corresponde ao menor nível de teor de glicerol (16,6%) e níveis centrais de pH (10,5) e condições de secagem ($40^\circ\text{C}/10\text{h}$). Os filmes de FAQ apresentaram, em geral, baixa solubilidade, provavelmente devido à boa compactação da estrutura.

Segundo Mali (2002), no trabalho de filmes de amido de cará e glicerol como plastificante, estes apresentaram uma solubilidade média de 25%. Neste trabalho, os valores de solubilidade média dos FAQ apresentaram uma média de 18% (com desvio padrão de 2,3%), valores estes mais baixos que os apresentados na literatura. Este resultado é possivelmente atribuído a completa gelatinização do grânulo de amido e a excelente formação e compactação da estrutura da rede formada pela amilose, amilopectina e glicerol. Com relação à integridade do filme durante o teste, os corpos de prova de todas as formulações do planejamento experimental (A-Q) se mantiveram íntegros. As características particulares dos FAQ torna sua aplicação possível como embalagens alimentícias com alto teor de umidade.

O modelo codificado e normalizado para esta resposta é definida pela Equação 5.3.6:

$$Y_6 = \text{Solubilidade} = 16,70 + 2,20 X_1 + 0,66X_1^2 + 0,79 X_2^2 + 0,74X_3 + 0,63X_3^2 \quad [\text{Eq. 5.3.6}]$$

Pela análise de variância obtida pelo ajuste dos dados do modelo da Equação 5.3.6, verifica-se um coeficiente de correlação de 92% e o $F_{\text{calculado}}$ foi 5,89 vezes maior do que F_{tabelado} , o que torna este modelo significativo e válido. Pelas análises utilizando o teste F, na análise de falta de ajuste dos dados ao modelo matemático, este apresentou-se preditivo nas condições de processo estipulado.

5.3.2.5. Filmes de Farinha por extração úmida (FFU)

5.3.2.5.1. Teste de Tração

Na Tabela 5.3.17 são apresentados os resultados das avaliações dos filmes de farinha úmida parcialmente desengordurada (FU) relacionados aos testes mecânicos de tração e perfuração, assim como valores de solubilidade dos filmes nas diferentes formulações estabelecidas pelo planejamento experimental. Nas Tabelas 5.3.18 são apresentados os resultados das análises estatísticas, como determinação dos coeficientes da equação do modelo matemático (superfície de resposta) correspondente a cada propriedade mecânica e à solubilidade.

Tabela 5.3.17. Resultados dos testes mecânicos e solubilidade dos FFU.

Ensaio	Cód.	Variáveis Independentes			Variáveis Dependentes						umidade (% b.u)
		Condições de Processo			Teste Mecânico de Tração			Teste Mecânico de Perfuração		Solubilidade (% b.s)	
		Glicerol (%)	pH	Condições de Secagem (°C/h)	Tensão na ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de Elasticidade (MPa%)	Força na ruptura (N)	Deformação na ruptura (%)		
1	A	(20) -1	(10) -1	(34;17) -1	5,50	23,70	2,35	5,7	3,3	10,77	10,77
2	B	(30) +1	(10) -1	(34;17) -1	1,71	98,67	0,31	2,3	10,1	13,87	13,87
3	C	(20) -1	(11) +1	(34;17) -1	6,87	26,88	3,48	5,1	3,9	11,23	11,23
4	D	(30) +1	(11) +1	(34;17) -1	2,96	99,78	0,57	2,4	10,5	13,31	13,31
5	E	(20) -1	(10) -1	(46;9) +1	15,41	10,74	5,80	5,9	2,8	11,03	11,03
6	F	(30) +1	(10) -1	(46;9) +1	2,63	97,41	0,54	2,6	8,6	12,01	12,01
7	G	(20) -1	(11) +1	(46;9) +1	14,87	10,13	5,84	5,8	3,0	11,54	11,54
8	H	(30) +1	(11) +1	(46;9) +1	2,71	90,87	0,53	2,6	10,0	12,88	12,88
9	I	(16,6) -1,681	(10,5) 0	(40;10) 0	16,78	3,01	9,57	6,2	2,1	9,75	9,75
10	J	(33,4) +1,681	(10,5) 0	(40;10) 0	2,10	110,80	0,30	2,1	10,8	12,74	12,74
11	K	(25) 0	(9,7) -1,681	(40;10) 0	2,98	97,30	0,70	4,3	7,3	11,55	11,55
12	L	(25) 0	(11,3) +1,681	(40;10) 0	3,90	96,23	0,90	3,6	8,9	11,47	11,47
13	M	(25) 0	(10,5) 0	(30;20) -1,681	3,26	94,09	0,86	3,8	8,5	11,36	11,36
14	N	(25) 0	(10,5) 0	(50;5) +1,681	4,70	41,83	2,07	4,7	5,2	12,26	12,26
15	O	(25) 0	(10,5) 0	(40;10) 0	3,84	96,70	0,95	4,0	8,3	10,96	12,01
16	P	(25) 0	(10,5) 0	(40;10) 0	3,56	101,12	0,68	4,1	8,8	10,99	11,87
17	Q	(25) 0	(10,5) 0	(40;10) 0	3,10	99,36	0,78	4,2	8,9	10,86	11,98

O modelo matemático obtido para tensão e alongação na ruptura foi significativo ao nível de 5% ($p \leq 0,05$) e para o módulo de Young, ao nível de 10% ($p \leq 0,1$) (Tabela 5.3.18). Em todos os casos, o coeficiente de determinação foi de $R^2 = 0,96$ para tensão na ruptura, 0,95

para alongação e 0,97 para o módulo elástico. A falta de ajuste no modelo matemático não foi significativa.

Tabela 5.3.18 Coeficientes de regressão e Análise de Variância (ANOVA) dos modelos matemáticos das superfícies de resposta simplificados obtidos para as propriedades mecânicas e solubilidade dos filmes a base de farinha por extração úmida (FFU).

				TR (MPa)	E (%)	ME (MPa/%)	FP (MPa)	DP (%)	S (%)
Independente	Coeficiente			Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆
			β_0	3,96	103,35	0,79	4,09	8,67	18,71
Linear	Glicerol	X ₁	β_1	-4,19	36,37	-2,28	-1,43	2,99	2,23
	pH	X ₂	β_2	---	--	-0,13	-0,14	0,38	0,26
	CS	X ₃	β_3	1,54	-9,36	0,59	0,21	-0,64	-0,23
Quadrático	Glicerol	X ₁ ²	β_1^2	2,16	-19,40	1,45	---	-0,89	0,28
	pH	X ₂ ²	β_2^2	---	-5,30	---	---	-0,32	0,71
	CS	X ₃ ²	β_3^2	---	-15,48	0,22	--	-0,75	-0,56
Interações	Gli x pH	X ₁₂	β_{12}	--	--	--	--	--	--
	Gli x CS	X ₁₃	β_{13}	-2,16	--	-0,70	--	--	-1,1
	pH x CS	X ₂₃	β_{23}	---	--	-0,17	--	--	-0,31
R²				0,96	0,95	0,97	0,97	0,97	0,91
% de Variação explicada				95	95	95	97,17	97,07	90,50
% de Variação máxima				99,9	99,88	99,96	99,90	99,83	99,93
p – valor				0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F calculado				60,46	30,29	30,41	148	55,29	9,52
F tabelado				3,26	3,29	3,22	2,56	2,46	3,44
A				0,05	0,05	0,10	0,10	0,10	0,10

TR: Tensão na ruptura; E: Elongação; ME: Módulo Elástico; FD: Força na ruptura; DP: Deformação na ruptura; S: Solubilidade.

Através da ANOVA (Tabela 5.3.18) verificou-se que todos os modelos matemáticos relacionados às respostas avaliadas apresentaram regressão significativa ($F_{\text{calculado}}$ superior a F_{tabelado}), e os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores a 0,78. Os modelos propostos apresentam-se preditivos dentro da faixa estudada, tanto para as análises de Teste F, como na avaliação de falta de ajuste ($F_{\text{calculado}}$ inferior ao valor de F_{tabelado}).

A. Tensão na ruptura

Na Figura 5.3.12 [a,b,c] são apresentadas as superfícies de resposta correspondente à variável dependente tensão na ruptura relacionada às variáveis independentes: teor de glicerol, pH e condições de secagem.

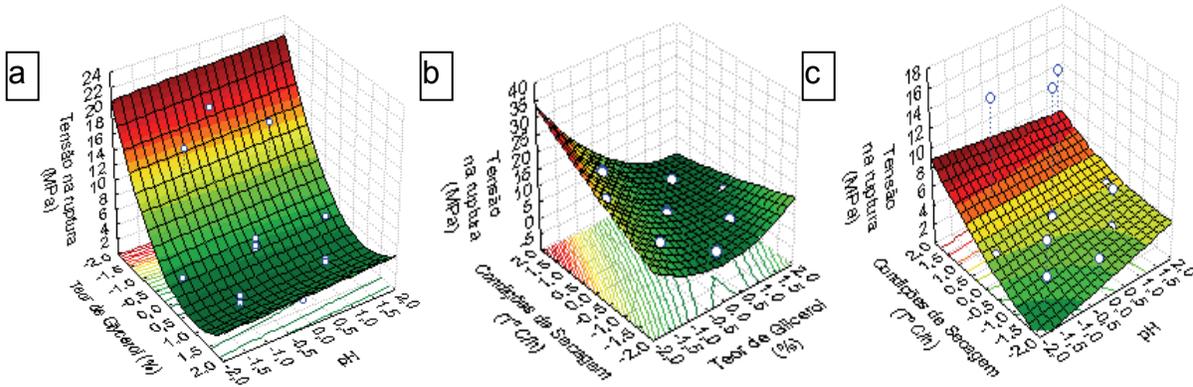


Figura 5.3.12. Tensão na ruptura (MPa) dos filmes a base de farinha por extração úmida (FU) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55 % UR.

Como pode ser observada na superfície de resposta (Figura 5.3.12a) a tensão na ruptura nos FFU foi influenciada sensivelmente e negativamente pelo conteúdo de glicerol. Isto significa que, quanto maior o conteúdo de glicerol, menor será a tensão na ruptura (Tabela 5.3.17). Em altas concentrações de glicerol (~30 g de glicerol/100g de matéria-prima seca) se apresentaram as tensões nas rupturas mais baixas. Os valores extremos destes ensaios foram encontrados para o código I, de menor valor de conteúdo de glicerol 16,6 g de plastificante/100g de biopolímero, que apresentou uma tensão na ruptura de 16,78 MPa, e para a condição de conteúdo de glicerol mais alto (33,4 g/g biopolímero seco), que mostrou o mais baixo valor (2,10 MPa) de tensão na ruptura do planejamento. No entanto, os valores obtidos foram menores do que aqueles apresentados pelos FAQ. O pH apresenta um pequeno efeito positivo. Quanto maior for o nível do pH na solução, maior será a tensão na ruptura. As condições de secagem apresentaram um efeito positivo sobre a propriedade. Entre os valores lineares apresentados para o modelo de tensão na ruptura, o pH apresentou a menor influência sobre os parâmetros.

Os coeficientes lineares dos fatores C_g , pH e condições de secagem foram significativos para a tensão na ruptura para todas as formulações realizadas. Estes apresentaram um efeito positivo nas respostas analisadas. No caso, as condições de secagem mais severas favoreceram a remoção da água das amostras, favorecendo o aumento da tensão na ruptura. O coeficiente de pH linear apresentou um efeito positivo e estatisticamente significativo na tensão na ruptura, mas em menor grau, sendo o fator de concentração de glicerol, o de maior relevância. Com relação aos fatores quadráticos, o pH não teve presença significativa, ao

contrário do apresentado pela concentração de glicerol e condições de secagem, sendo o primeiro o que maior valor apresentou.

O modelo codificado e normalizado para esta resposta é definida pela Equação 5.3.7:

$$Y_1 = \text{Tensão na ruptura} = 3,95 - 4,19X_1 + 1,54 X_3 + 2,16 X_1^2 - 2,17X_1X_3 \quad [\text{Equação 5.3.7}]$$

Pela análise de variância obtida pelo ajuste dos dados ao modelo da Equação 5.3.7, verifica-se um coeficiente de correlação de 97% e o $F_{\text{calculado}}$ é 18,97 vezes maior do que F_{tabelado} , mostrando que este modelo é significativo e válido. Pelas análises utilizando o Teste F, na análise de falta de ajuste dos dados ao modelo matemático, este apresentou-se preditivo nas condições estabelecidas pelo desenho experimental.

B. Elongação máxima no ponto de ruptura

Os fatores lineares, concentração de glicerol e condições de secagem, foram significativos para a elongação na ruptura. O fator glicerol apresentou um efeito positivo nas respostas analisadas, ou seja, um acréscimo no conteúdo de glicerol adicionado à solução filmogênica induz ao incremento da elongação dos filmes nos testes de tração. Já as condições de secagem apresentaram um efeito negativo nas respostas analisadas para todos os ensaios, ou seja, um decréscimo nas condições de secagem resultaram em menor remoção de água do sistema, favorecendo a elongação. Todos os fatores quadráticos de concentração de glicerol, pH e condições de secagem apresentaram efeito negativo. Esse efeito negativo indica a existência de uma região de valores máximos (Figura 5.3.13 [a,b,c]), onde os maiores valores apresentados pelos coeficientes dos fatores quadráticos foi relacionado à concentração de glicerol, e os menores ao pH.

O modelo codificado e normalizado para o modelo matemático que descreve a resposta elongação máxima até o ponto de ruptura é a Equação 5.3.8:

$$Y_2 = \text{Elongação máxima até o ponto de ruptura} = 103,36 + 36,37X_1 - 19,40 X_1^2 - 5,295X_2^2 - 9,36 X_3 - 15,48 X_3^2 \quad [\text{Equação 5.3.8}]$$

Pela análise de variância obtida pelo ajuste dos dados ao modelo da Equação 5.3.8, verifica-se um coeficiente de correlação de 95% e o $F_{\text{calculado}}$ é 10 vezes maior do que F_{tabelado} , mostrando que o modelo é significativo e válido. Pelas análises utilizando o teste F, na análise de falta de ajuste dos dados ao modelo matemático, este apresentou-se preditivo nas condições de processo estipulado.

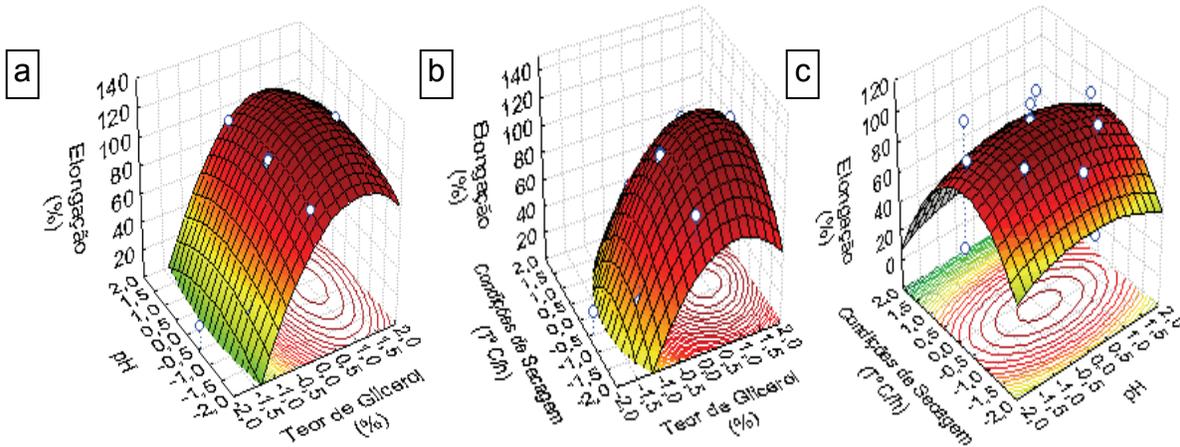


Figura 5.3.13. Elongação Máxima (%) na ruptura dos filmes a base de farinha por extração úmida (FU) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ e 55%UR.

C. Módulo de Young

O módulo de Young (MY) obtido em toda a faixa do delineamento experimental é apresentado na Tabela 5.3.17. A resposta definida pelo valor do Módulo de Young, nos testes de tração, é um indicador da rigidez do filme e, quanto maior a rigidez, mais quebradiços os filmes se tornam. Esta diferença pode ser observada na Tabela 5.3.17. Quando comparados aos valores de MY dos filmes de FAQ, estes últimos apresentaram-se mais rígidos. A faixa de variabilidade dos MY no planejamento foi de 16,6 a 33,4 MPa%, para conteúdos de glicerol de 9,57 e 0,30 %, respectivamente.

Os fatores lineares C_g e nível de pH apresentaram uma influência significativa e negativa sobre a resposta MY. Já o fator C.S. apresentou-se significativo e positivo. Com relação aos fatores quadráticos, estes apresentaram uma influência significativa e positiva de C_g e C.S.

No que diz respeito às interações binárias, $C_g \times C.S.$ e $\text{pH} \times C.S.$, estas apresentaram-se significativas e negativas.

Os coeficientes dos fatores e o resultado da análise de variância (ANOVA) aplicada aos ensaios experimentais para o módulo de elasticidade estão apresentados na Tabela 5.3.18. Verificou-se, pela ANOVA, que o modelo matemático para esta resposta apresentou regressão significativa ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) e o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,97, indicando um bom ajuste do modelo proposto para estes ensaios. Este modelo apresentou $F_{\text{calculado}}$ 17,7 vezes superior ao F_{tabelado} , mostrando que é significativo e válido.

Os fatores lineares foram todos significativos. Apresentando o fator concentração de glicerol e pH efeito negativo e condições de secagem efeito positivo. O aumento de concentração do glicerol implica uma determinação da rigidez.

O fator quadrático de concentração de glicerol e condições de secagem foram estatisticamente significativo e positivo em todos os ensaios de elaboração de filmes. Em altas concentrações de glicerol e baixas condições de secagem, o valor do módulo de elasticidade é minimizado, gerando um fator quadrático estatisticamente significativo.

O modelo matemático que descreve o perfil da resposta módulo elástico é dada pela Equação 5.3.9.

$$Y_3 = \text{Módulo elástico} = 0,79 - 2,28X_1 - 0,13X_2 + 0,59X_3 + 1,45X_1^2 + 0,22X_3^2 - 0,70X_1X_3 - 0,17X_2X_3$$

[Equação 5.3.9]

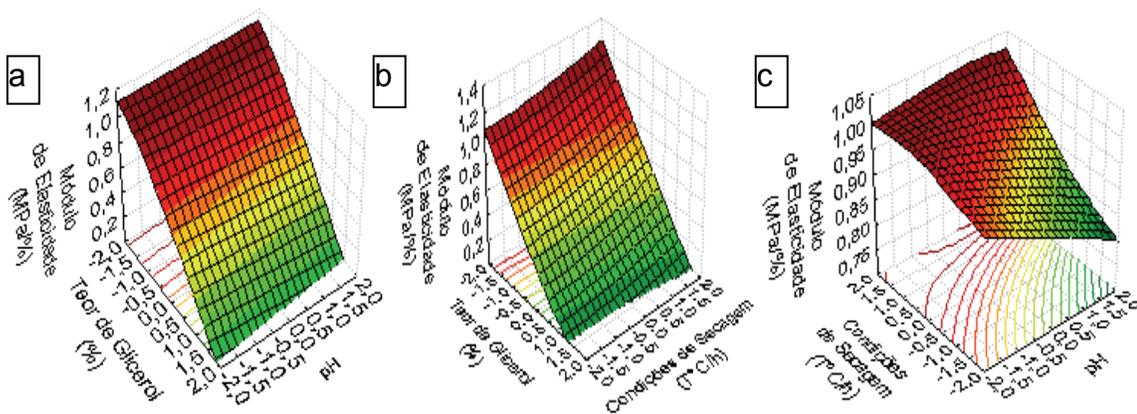


Figura 5.3.14. Módulo de Young (MPa/%) na ruptura dos filmes a base de farinha por extração úmida (FU) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55 % UR.

5.3.2.5.2. Teste de Perfuração

A. Força e Deformação na ruptura

Os resultados da análise estatística aplicados aos dados experimentais de força e deformação na ruptura para os fatores dependentes de concentração de glicerol, condições de secagem e pH, considerando-se um intervalo de confiança de 90% ($p \leq 0,10$) é apresentado na Tabela 5.3.18.

Verificou-se, pela análise de variância (Tabela 5.3.18) que os modelos para força e deformação na ruptura apresentaram uma regressão significativa ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) e coeficientes de determinação (R^2) de 0,97, para ambas as respostas, indicando um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo proposto.

Os modelos propostos apresentaram $F_{\text{calculado}}$ pelo menos 54,6 vezes e 22,47 vezes maior, para força e deformação na ruptura, respectivamente.

A análise estatística mostrou que a força na ruptura foi afetada negativamente e linearmente pela concentração de glicerol, e positivamente e linearmente, pelas condições de secagem. Este modelo não apresentou influência de fatores quadráticos (X_1^2 , X_2^2 , X_3^2) nem dos fatores interações (X_1X_2 ; X_1X_3 ; X_2X_3).

O modelo matemático que descreve o perfil da resposta, força na ruptura, em função dos fatores independentes codificados e normalizados, é dada pela equação 5.3.10.

$$Y_4 = \text{Força na ruptura} = 4,09 - 1,43X_1 - 0,14X_2 + 0,21X_3 \quad [\text{Equação 5.3.10}]$$

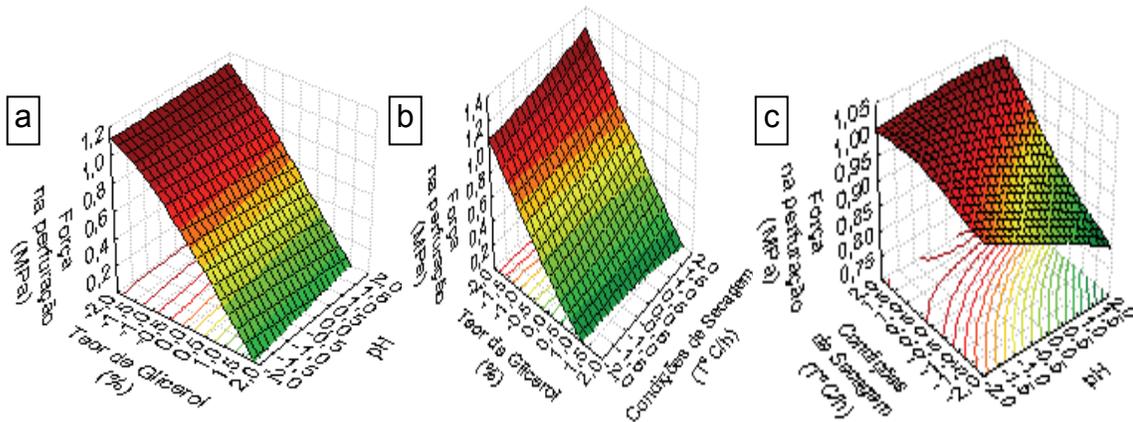


Figura 5.3.15. Força na ruptura (N) dos filmes a base de farinha por extração úmida (FU) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55 % UR.

A propriedade mecânica de deformação na ruptura analisada (Y_5) foi influenciada pelos efeitos lineares das três variáveis independentes, conteúdo de glicerol (X_1), nível de pH (X_2) e condições de secagem (X_3), sendo que C_9 e pH apresentaram efeito significativo e positivo, ao contrário de C.S., que apresentou efeito significativo e negativo.

Com relação aos fatores quadráticos (X_1^2 , X_2^2 , X_3^2), todos os valores dos coeficientes apresentaram-se significativos e negativos, indicando a existência de uma região de valor máximo, relacionando os fatores independentes com a variável resposta, numa região de valores máximos (Figura 5.3.16). Analisando a Figura 5.3.16 [a,b,c], pode-se notar que a deformação na ruptura apresentou valores máximos quando foram utilizados os maiores teores de glicerol, nível de pH ao redor de 10,5 e C.S. na faixa, ou próximo, ao valor de $40^\circ\text{C}/10\text{h}$.

O modelo matemático, codificado e normalizado para a resposta deformação na ruptura, é dada pela Equação 5.3.11.

$$Y_5 = 8,67 + 2,99X_1 + 0,38X_2 - 0,64X_3 - 0,89 X_1^2 - 0,32X_2^2 - 0,75 X_3^2 \quad [\text{Equação 5.3.11}]$$

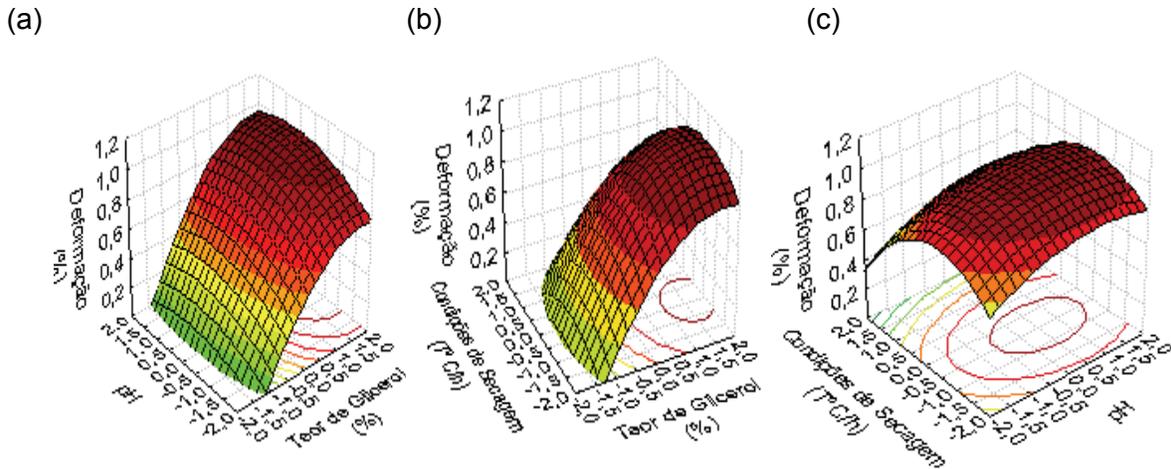


Figura 5.3.16. Deformação na ruptura(%) dos filmes a base de farinha por extração úmida (FU) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55 % UR.

5.3.2.5.3. Solubilidade

A resposta solubilidade (Y_6) dos FFU foi afetada linear, significativa e positivamente pelos fatores conteúdo de glicerol e nível de pH. Já C.S. teve um efeito linear, significativo e negativo. Assim sendo, uma secagem em condição branda permite a permanência de um conteúdo maior de água na matriz formada pelos componentes da SF, induzindo, provavelmente, a permanência de zonas amorfas no sistema, que são facilmente diluídas pela existência de mais grupos hidrofílicos. O glicerol, por sua vez, apresenta alta hidrofílicidade e, conseqüentemente, alta preferência pelas moléculas de água livre existentes no sistema da SF, deixando, num segundo plano de ligação, os grupos hidrofílicos como os grupamentos hidroxilas presentes nas cadeias de amido. Estes últimos grupos, ao ficarem “livres ou disponíveis”, induzem o aumento de afinidade pela água.

Com relação aos fatores quadráticos (X_1^2 , X_2^2 , X_3^2), todos apresentaram influência significativa e negativa, indicando a presença de uma região de máximo. Este fato pode ser observado na Figura 5.3.17.a, em que a menor solubilidade apresenta-se para baixos níveis de C_g e nível de pH ao redor de 10,5.

As interações binárias pH x C.S. e C_g x C.S. apresentaram uma influência significativa e negativa sobre a resposta solubilidade.

O modelo matemático que descreve o perfil da resposta solubilidade em função dos fatores codificados e normalizados, é dada pela Equação 5.3.12.

$$Y_6 = 18,71 + 2,23 X_1 + 0,28X_1^2 + 0,26 X_2 + 0,71X_2^2 - 0,23 X_3 - 0,56X_3^2 - 1,1X_1X_3 - 0,31X_2X_3$$

[Equação 5.3.12]

Pela análise de variância obtida pelo ajuste dos dados ao modelo da Equação 5.3.12, verifica-se uma variação explicada da ordem de 90,5% em relação à máxima explicada pelo modelo, de 99,93%. Com relação à avaliação de ANOVA pela comparação dos valores de F, o valor do $F_{\text{calculado}}$ é 3 vezes maior que o F_{tabelado} , mostrando que este modelo é significativo e válido.

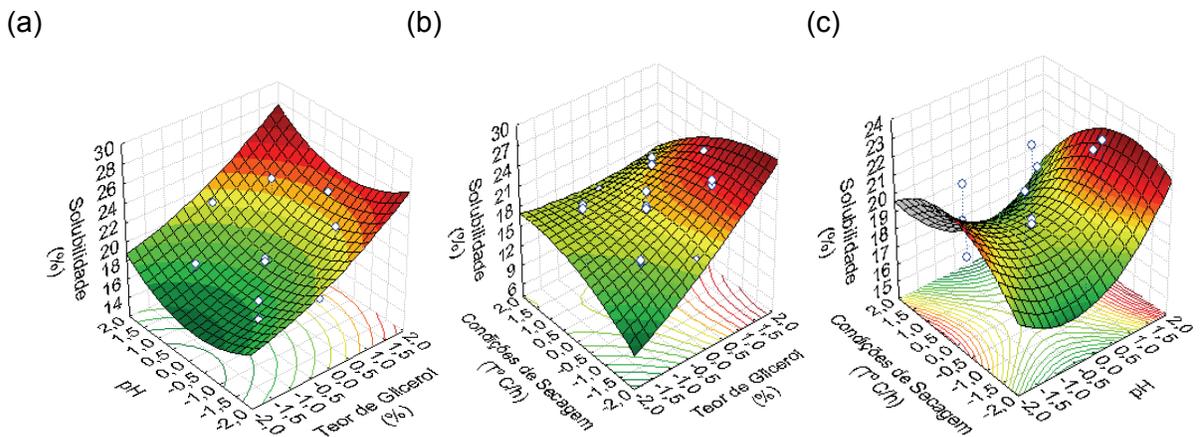


Figura 5.3.17. Solubilidade (%) dos filmes de farinha por extração úmida (FU) de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55% UR.

5.3.2.6. Filmes de Farinha Integral (FFI)

Os resultados dos testes mecânicos e da solubilidade dos filmes de farinha integral são apresentados na Tabela 5.3.19.

Tabela 5.3.19. Resultados dos testes mecânicos e de solubilidade dos FFI.

Ensaio	Cód.	Variáveis Independentes			Variáveis Dependentes					umidade (% b.u)	
		Condições de Processo			Teste Mecânico de Tração			Teste Mecânico de Perfuração			Solubilidade (% b.s)
		Glicerol (%)	pH	Condições de Secagem (°C/h)	Tensão na ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de Elasticidade (MPa / %)	Força na ruptura (N)	Deformação na ruptura (%)		
1	A	(20) -1	(10) -1	(34;17) -1	3,29	69,95	1,92	3,09	4,42	26,3	13,4
2	B	(30) +1	(10) -1	(34;17) -1	1,18	83,63	0,14	1,22	6,90	31,4	14,0
3	C	(20) -1	(11) +1	(34;17) -1	2,86	70,16	0,93	3,21	4,62	26,1	13,5
4	D	(30) +1	(11) +1	(34;17) -1	1,58	88,04	0,19	1,82	6,98	31,5	13,6
5	E	(20) -1	(10) -1	(46;9) + 1	2,02	72,16	0,54	4,03	3,97	25,8	13,8
6	F	(30) +1	(10) -1	(46;9) + 1	0,89	80,97	0,10	2,03	6,25	29,3	14,4
7	G	(20) -1	(11) +1	(46;9) + 1	2,53	79,10	0,76	4,88	4,61	27,1	16,9
8	H	(30) +1	(11) +1	(46;9) + 1	1,03	83,99	0,16	1,76	6,11	33,5	16,3
9	I	(16,6) -1,68	(10,5) 0	(40;10) 0	3,30	68,15	1,12	4,11	3,34	24,9	13,9
10	J	(33,4) +1,68	(10,5) 0	(40;10) 0	1,13	85,84	0,14	1,59	7,89	33,5	15,2
11	K	(25) 0	(9,7) -1,68	(40;10) 0	1,33	76,18	0,25	1,90	5,98	29,7	14,3
12	L	(25) 0	(11,3) +1,68	(40;10) 0	1,47	79,20	0,32	1,96	6,90	27,4	15,9
13	M	(25) 0	(10,5) 0	(30;20) -1,68	2,49	83,55	0,83	1,05	6,75	26,6	13,1
14	N	(25) 0	(10,5) 0	(50;5) +1,68	1,21	73,43	0,15	2,15	5,63	27,1	13,0
15	O	(25) 0	(10,5) 0	(40;10) 0	1,62	90,17	0,23	1,30	6,56	27,3	13,7
16	P	(25) 0	(10,5) 0	(40;10) 0	1,52	87,31	0,31	1,39	6,95	27,2	13,8
17	Q	(25) 0	(10,5) 0	(40;10) 0	1,59	89,39	0,33	1,42	7,13	27,8	13,6

Tabela 5.3.20. Coeficientes de regressão e Análise de Variância (ANOVA) dos modelos matemáticos das superfícies de resposta simplificadas obtidos para as propriedades mecânicas dos filmes a base de Farinha Integral de Quinoa.

				TR (MPa)	E (%)	ME (MPa/%)	FD (MPa)	DP (%)	S (%)
Coeficiente				Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆
Independente		β_0		1,52	88,86	0,38	1,33	6,92	27,32
Linear	Glicerol	X ₁	β_1	-0,71	5,49	-0,23	-0,92	1,19	2,6
	pH	X ₂	β_2	0,06	1,44	-0,04	0,10	--	--
	CS	X ₃	β_3	-0,34	--	-0,03	0,38	-0,28	--
Quadrático	Glicerol	X ₁ ²	β_1^2	0,26	-3,91	0,06	0,65	1,19	0,78
	pH	X ₂ ²	β_2^2	--	-3,66	-0,05	0,33	-0,28	0,56
	CS	X ₃ ²	β_3^2	0,13	-3,38	-0,09	0,21	-0,37	--
Interações	Gli x pH	X ₁₂	β_{12}	0,06	--	0,07	-0,08	--	0,41
	Gli x CS	X ₁₃	β_{13}	0,085	-2,23	--	-0,23	--	--
	pH x CS	X ₂₃	β_{23}	0,095	--	-0,06	--	--	0,69
R ²				0,91	0,91	0,91	0,92	0,92	0,92
p - valor				0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
F calculado				10,44	21,89	10,27	10,76	24,65	25,48
F tabelado				3,44	3,20	3,44	2,59	2,45	8,75
A				0,05	0,05	0,05	0,10	0,10	0,10

Onde: TR : Tensão na ruptura; E: Elongação; ME: Módulo Elástico; FD: Força na Deformação; DP: Deformação na perfuração; S: Solubilidade

5.3.2.6.1. Teste de Tração

As propriedades de tração analisadas foram força máxima na ruptura (Y_1), alongação na ruptura (Y_2) e módulo elástico (Y_9). O modelo matemático obtido para todos os testes de tração foram significativos, em nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) (Tabela 5.3.20).

A. Tensão na ruptura

A propriedade mecânica de tensão na ruptura foi influenciada negativamente pelo conteúdo de glicerol (X_1) e pelas condições de secagem (X_3). No entanto, o fator linear nível de pH (X_2) exerceu uma influência significativa e positiva. Os fatores quadráticos apresentados pelo modelo foram: nível de pH (influência positiva) e de condições de secagem (influência negativa). Com relação às interações binárias, todas (X_1X_2 ; X_1X_3 ; X_2X_3) apresentaram influência positiva.

O modelo matemático codificado e normalizado para este resposta é definido pela Equação 5.3.13.

$$Y_1 = \text{Tensão na ruptura} = 1,52 - 0,71X_1 + 0,26 X_1^2 + 0,06X_2^2 - 0,34 X_3 + 0,13X_3^2 + 0,06 X_1X_2 + 0,095X_1X_3 + 0,085X_2X_3 \quad [\text{Equação 5.3.13}]$$

Pela análise de variância obtida pelo ajuste dos dados ao modelo da Equação 5.3.13, verifica-se uma variação explicada de 91,26%, para uma variação máxima apresentada pelo modelo de 99,97%. Com relação à avaliação pela ANOVA, os valores do Teste F indicaram que o valor de $F_{\text{calculado}}$ é de 3,17 vezes maior que F_{tabelado} , mostrando-se este modelo significativo e válido.

Pela análise da Figura 5.3.24, pode-se notar que a tensão na ruptura apresentou valores máximos quando foram utilizados os menores conteúdos de glicerol (Tabela 5.3.19) e níveis centrais do pH (~10,5).

O emprego de altos teores de plastificante (glicerol) na formulação dos filmes, em toda a faixa de pH, induz a formação de materiais menos resistentes, reforçando a forte influência do conteúdo do glicerol na matriz do filme.

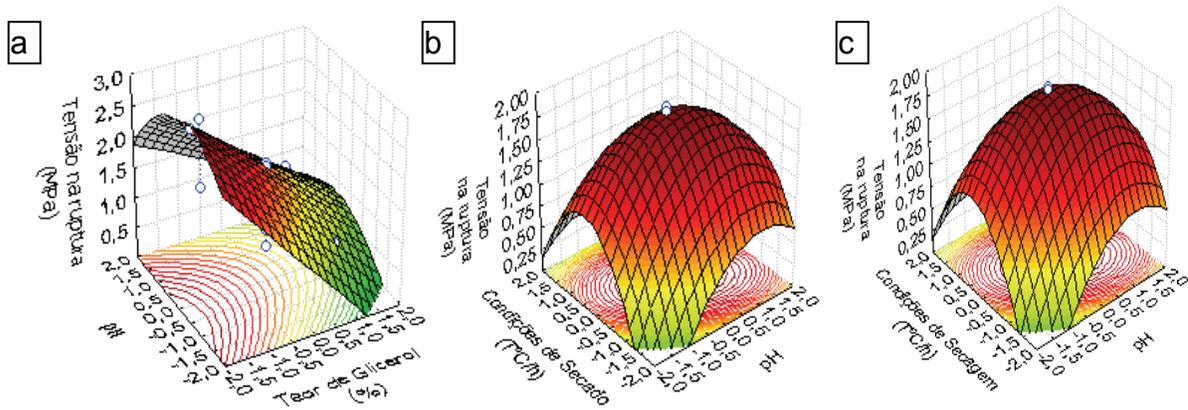


Figura 5.3.18. Tensão na ruptura (MPa) dos filmes a base de farinha integral de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55 % UR.

B. Elongação máxima no ponto de ruptura

A resposta elongação na ruptura (Y_2) foi afetada pelo efeito linear do conteúdo de glicerol (X_1). Com relação aos fatores quadráticos, todos apresentaram valores significativos estatisticamente, e negativos, indicando a presença de valores numa região de máximo para a resposta avaliada. A elongação na tração foi maior quando foram empregadas concentrações de glicerol na faixa de ~20 até 25%, níveis de pH de 10,5 e condições de secagem de $40^\circ\text{C}/10\text{h}$ (Figura 5.3.19).

Observa-se, na Tabela 5.3.19, que os maiores valores de elongação na tração foram apresentadas pelos códigos O, P, Q, que correspondem às formulações nos pontos centrais do desenho experimental, com conteúdo de glicerol de 25%, nível de pH = 10,5 e condições de secagem de $40^\circ\text{C}/10\text{h}$.

O modelo matemático codificado e normalizado para esta resposta é definido pela Equação 5.3.14.

$$Y_2 = \text{Elongação máxima no ponto da ruptura} = 88,86 + 5,49X_1 - 3,91X_1^2 + 1,44X_2 + -3,66 X_2^2 - 3,38X_3^2 - 2,23X_1X_3 \quad [\text{Equação 5.3.14}]$$

Pela análise de variância obtida pelo ajuste dos dados ao modelo da Equação 5.3.14, verifica-se uma variação explicada de 90,86%, e de uma variação máxima explicada pelo modelo de 99,38%. A ANOVA da regressão dos resíduos utilizando o teste F mostrou que

este modelo é significativo e válido. O valor apresentado pelo $F_{\text{calculado}}$ é 5,9 vezes maior que o F_{tabelado} . Pelas análises utilizando o Teste F, na análise de falta de ajuste dos dados ao modelo matemático, este apresentou-se preditivo nas condições de processo estipulado.

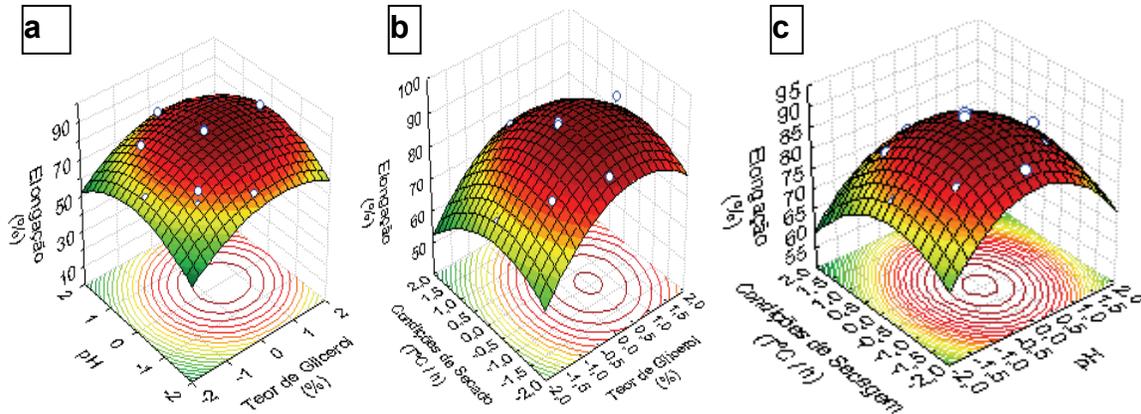


Figura 5.3.19. Elongação (%) na ruptura dos filmes a base de farinha integral de quinoa (FI): a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55 % UR.

C. Módulo de Young

A resposta, módulo de Young (Y_3), foi afetada negativamente pelos fatores lineares (C_g , nível de pH, C.S.). O fator linear que exerceu o maior efeito foi o conteúdo de glicerol. Com relação aos fatores quadráticos, o conteúdo de glicerol apresentou efeito estatisticamente significativo e positivo. Já os fatores de nível de pH e condições de secagem apresentaram-se estatisticamente significativos e positivos e indicam a presença de valores mínimos em uma região, como observado na Figura 5.3.20 [a,b]. Com relação às interações binárias de conteúdo de glicerol e pH, estas apresentaram uma região de valores mínimos em toda a faixa de pH. Estas interações apresentaram-se estatisticamente significativos e de uma influência positiva na resposta, módulo elástico. Porém as interações binárias de nível de pH e de condições de secagem mostraram uma influência negativa, mostrando um valor máximo como observado na Figura 5.3.20[c].

O modelo matemático, em função dos fatores codificados e normalizados, e que descreve o perfil da resposta, Módulo de Young, é dada pela Equação 5.3.15.

$$Y_3 = \text{Módulo de Young} = 0,38 - 0,23X_1 - 0,04X_2 - 0,03 X_3 + 0,06 X_1^2 - 0,05X_2^2 - 0,09 X_3^2 + 0,07X_1X_2 - 0,06X_2X_3 \quad [\text{Equação 5.3.15}]$$

Pela análise de variância obtida pelo ajuste dos dados ao modelo da Equação 5.3.15, verifica-se uma variação explicada de 91,12%, de uma variação máxima explicada de 99,91%.

Com relação à avaliação pelo Teste F (ANOVA), o valor $F_{\text{calculado}}$ é 5,94 vezes maior do que F_{tabelado} , mostrando-se este modelo significativo e válido.

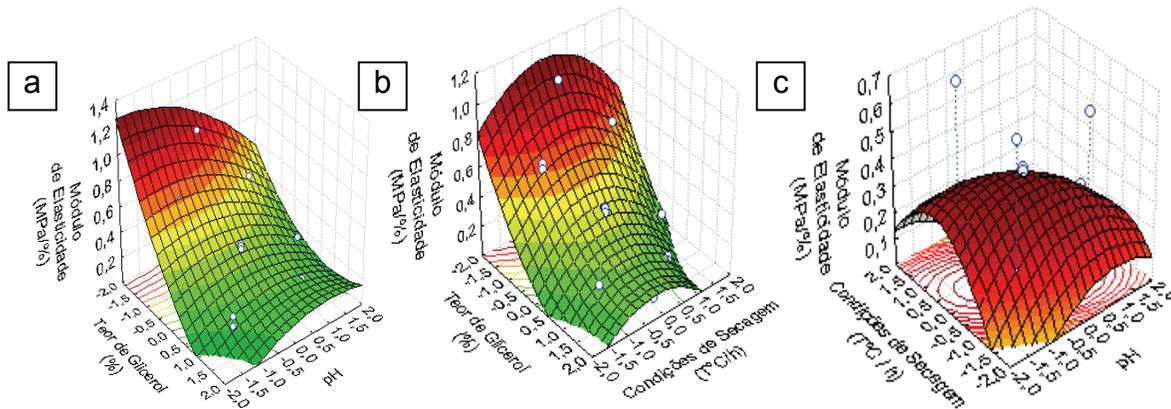


Figura 5.3.20. Módulo de Elasticidade (MPa/%) na ruptura dos filmes a base de farinha integral de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55 % UR.

5.3.2.6.2. Teste de Perfuração

As propriedades mecânicas de perfuração analisadas foram força na ruptura (Y_4) e deformação na ruptura (Y_5), e os resultados dos testes obtidos estão apresentados na Tabela 5.3.19. Observa-se que os modelos obtidos para força e deformação na ruptura foram significativos em nível de 0,10% de significância.

A. Força na ruptura

A propriedade mecânica de força na ruptura foi influenciada significativamente e negativamente pelo conteúdo de glicerol (X_1) e positivamente pelos fatores lineares nível de pH (X_2) e condições de secagem (X_3). Uma influência negativa implica em um aumento inversamente proporcional da variável resposta com relação à variável independente, o conteúdo de glicerol. Já com relação à influência positiva, esta indica um acréscimo, ou decréscimo, diretamente proporcional das variáveis pH e C.S.

Com relação aos fatores quadráticos, todos os fatores apresentam-se como significativos e positivos. Os valores positivos definem uma curvatura na superfície da resposta, força na ruptura, apresentando numa região de valores mínimos, como observado pela Figura 5.3.21 [a,b,c].

Dentre as interações binárias, conteúdo de glicerol x nível de pH e conteúdo de glicerol x condições de secagem, esta última apresentou maior influência sobre a força na ruptura. As

interações binárias são estatisticamente significativas e negativas, indicando a presença de uma região de valores que definem um máximo na superfície de resposta.

O modelo matemático codificado e normalizado para esta resposta é definido pela equação 5.3.16.

$$Y_4 = \text{Força na perfuração} = 1,33 - 0,92 X_1 + 0,10 X_2 + 0,38 X_3 + 0,65X_1^2 + 0,33 X_2^2 + 0,21 X_3^2 - 0,08X_1X_2 - 0,23 X_1X_3 \quad [\text{Equação 5.3.16}]$$

Pela análise de variância obtida pelo ajuste dos dados ao modelo da Equação 5.3.16, verifica-se uma porcentagem explicada de 91,49% em relação à porcentagem máxima que pode ser explicada pelo modelo, 99,96%. Pelas análises da ANOVA, pelo Teste F, este modelo apresentou um valor $F_{\text{calculado}}$ 4,38 vezes maior do que o F_{tabelado} , mostrando-se significativo e válido. Pelas análises utilizando o Teste F, na análise de falta de ajuste dos dados ao modelo matemático, este apresentou-se não preditivo nas condições de processo estipulado.

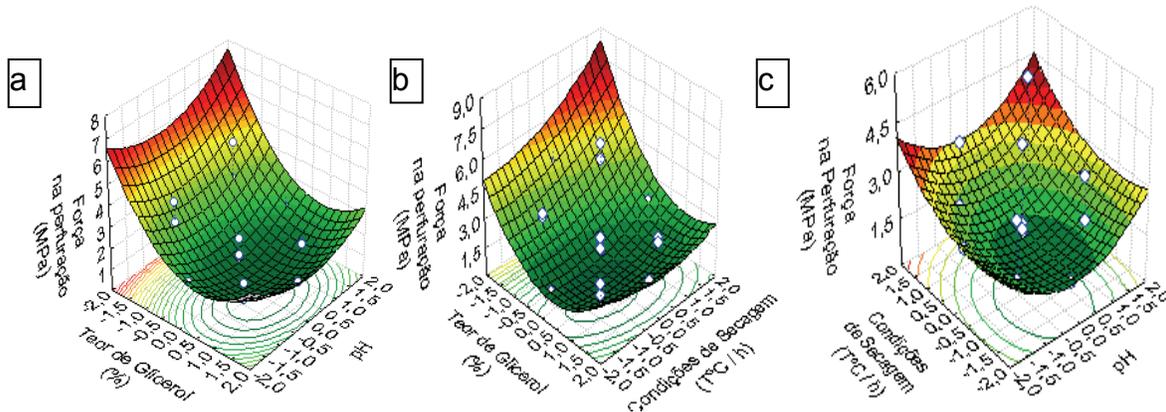


Figura 5.3.21. Força na ruptura (N) dos filmes a base de farinha integral de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55 % UR.

B. Deformação na ruptura

A deformação na ruptura dos filmes foi influenciada pelo efeito linear do conteúdo de glicerol (X_1) e pelo efeito negativo das condições de secagem. Isto é, quanto mais drásticas forem as condições de secagem, menor será o valor da deformação na ruptura.

Com relação aos valores quadráticos utilizados para definir a curvatura de uma superfície, ou modelo matemático, o fator conteúdo de glicerol apresentou valor significativo e positivo. Com relação aos fatores condições de secagem e nível de pH, estes apresentaram

valores significativos e negativos, indicando a presença de uma região de valores máximos nas superfícies de resposta apresentadas pela Figura 5.3.22 [a,b,c]. Um acréscimo acentuado na deformação na ruptura pode ser notado quando os filmes de farinha integral foram elaborados em pH na faixa de 10,5 até 10,9, e conteúdo de glicerol na faixa de 20-25% de plastificante.

O modelo matemático codificado e normalizado para a resposta é definido pela Equação 5.3.17.

$$Y_5 = \text{Deformação na perfuração} = 6,92 + 1,19 X_1 - 0,28 X_3 + 1,19 X_1^2 - 0,28 X_2^2 - 0,37 X_3^2 \quad [\text{Equação 5.3.17}]$$

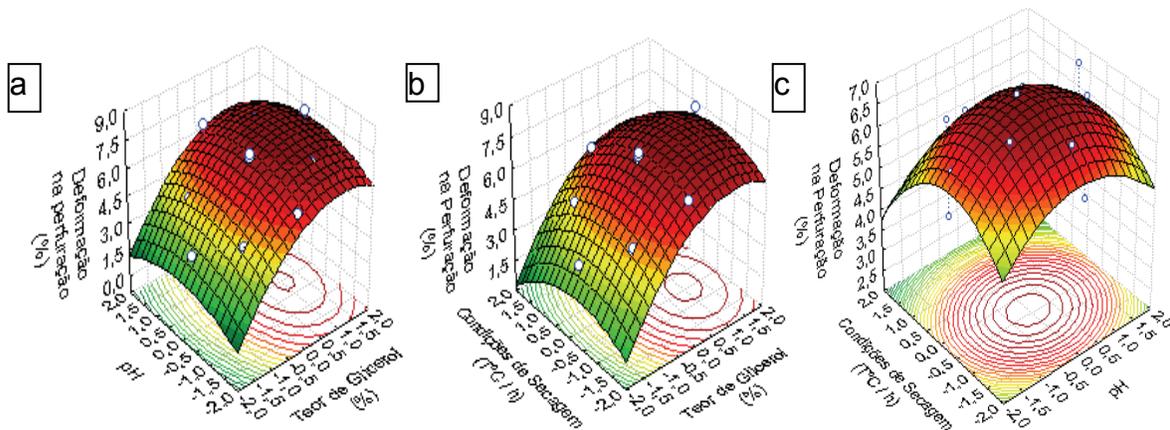


Figura 5.3.22. Deformação na ruptura (%) dos filmes a base de farinha integral de quinoa: a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55 % UR.

5.3.2.6.3. Solubilidade

A resposta solubilidade (Y_6) foi afetada pelo fator linear conteúdo de glicerol (C_g), pelos fatores quadráticos significativos e positivos de conteúdo de glicerol e nível de pH, e pelas interações binárias de conteúdo de glicerol x pH, condições de secagem x nível de pH. Estes últimos fatores também influenciaram positivamente a solubilidade. Isto é, quanto maior for a combinação das interações binárias, maior será a solubilidade apresentada pelos FFI.

As amostras de FFI das formulações de baixo conteúdo de glicerol (16,6-25%) mantiveram-se intactas durante o teste de solubilidade. Já aqueles FFI de conteúdo de glicerol na faixa de 30-33,4%, embora não tenham se solubilizado totalmente durante o teste de solubilidade, estas se partiram em pedaços perceptíveis a olho nú. As solubilidades apresentadas pelos filmes variaram na faixa de 24,87 – 33,52%, correspondente aos conteúdos de glicerol de 16,6 e 33,4%, respectivamente.

O modelo matemático codificado e normalizado para a resposta é definido pela Equação 5.3.18.

$$Y_6 = 27,32 + 2,6 X_1 + 0,78 X_1^2 + 0,56 X_2^2 + 0,41 X_1 X_2 + 0,69 X_2 X_3 \quad [\text{Equação 5.3.18}]$$

Pela análise de variância obtida pelo ajuste dos dados ao modelo da Equação 5.3.18, verifica-se uma porcentagem de variação explicada de 92,1% com relação à porcentagem de variação máxima explicada apresentada pelo modelo, de 99,79%. O coeficiente de determinação foi de 0,97 e o $F_{\text{calculado}}$ foi 10,47 vezes maior do que o F_{tabelado} , mostrando que o modelo é significativo e válido. Pelas análises utilizando o Teste F, na análise de falta de ajuste dos dados ao modelo matemático, este apresentou-se preditivo nas condições de processo estipulado.

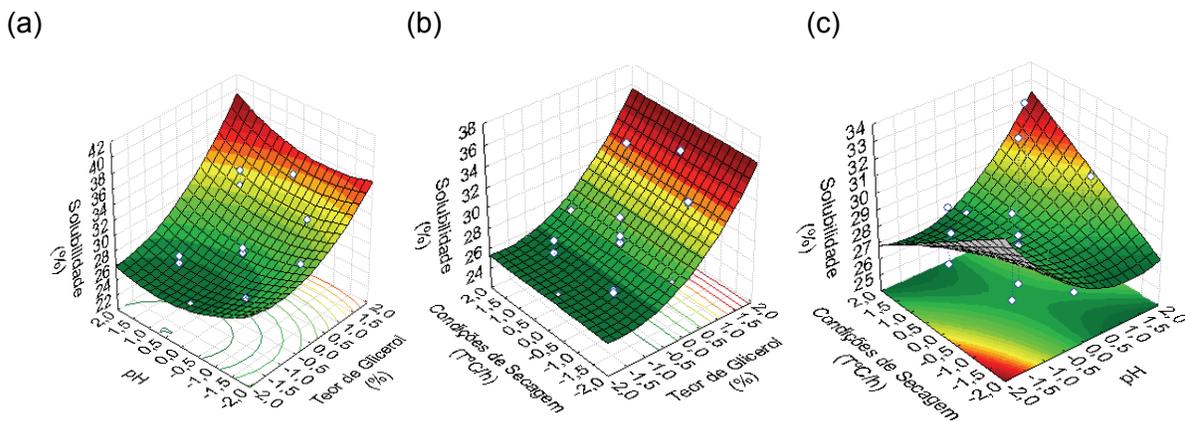


Figura 5.3.23. Solubilidade (%) dos filmes a base de farinha integral de quinoa (FI): a) em função do teor de glicerol e pH, com as condições de secagem no nível (0), b) em função do teor de glicerol e condições de secagem com pH no nível (0), c) em função de pH e condições de secagem e teor de glicerol no nível (0). Filmes condicionados sob temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 55% UR.

5.4 Conclusão

- Os fatores que influenciam na obtenção, nas propriedades mecânicas e na solubilidade de filmes obtidos a partir de derivados do grão de quinoa, dentro da faixa estudada, são: concentração de glicerol (C_g), nível de pH e condições de secagem (CS).
- Os filmes produzidos a partir de amido de quinoa são promissores, considerando-se as suas propriedades mecânicas, a aparência visual e fácil manuseio, bem como a baixa solubilidade apresentada. Com relação às propriedades mecânicas, a concentração de glicerol foi o principal fator que influenciou a solução formadora de filme. Entretanto, o nível de pH teve uma influência direta sobre a aparência visual, a característica translúcida e também

sobre o perfil de solubilidade dos filmes, em função das mudanças estruturais causadas pelas interações com o plastificante glicerol.

- A baixa solubilidade exibida pelos filmes de amido de quinoa é devida à maior compactação da matriz filmogênica formada durante a etapa de secagem, e após a ruptura completa do grânulo de amido da SFF, e total lixiviação da amilose, bem como a desintegração das cadeias de amilopectina em cadeias mais curtas. Os complexos de amilose-lipídeo de natureza hidrofóbica também contribuem para a característica de baixa solubilidade dos filmes.
- Apesar dos filmes elaborados a partir de amido de quinoa mostrarem-se mais resistentes do que os filmes de farinha por extração úmida e filmes de farinha integral, ainda assim, estes últimos são considerados como apresentando boas propriedades mecânicas. O nível de pH foi o principal fator a afetá-las, seguido das condições de secagem. Os valores obtidos de força e deformação na ruptura dos filmes a base de farinhas derivadas do grão de quinoa foram satisfatórios, quando comparados aos valores encontrados na literatura de filmes biodegradáveis e/ou comestíveis.

CAPÍTULO 6

***OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES
ELABORADOS A PARTIR DE DERIVADOS DO GRÃO
DE QUINOA DA VARIEDADE “REAL”.***

6.1. INTRODUÇÃO

Uma vez determinados os modelos matemáticos derivados das análises estatísticas da superfície de resposta, foi necessário otimizar as condições de processo, utilizando-se a técnica de análise multi-resposta, seguindo o algoritmo de Derringer & Suich (1980) também conhecido como função desejabilidade. A determinação do ponto máximo da função G foi realizada com o auxílio do *software Mathematica* 6.0, que levou à determinação dos valores máximos para as condições de processo ótimos segundo os modelos ajustados para cada um dos processos de elaboração de filmes de farinha integral, farinha por extração úmida e amido. Uma vez determinadas as formulações ótimas, foram elaborados os filmes com as matérias primas derivadas do grão de quinoa, denominando-se como filmes otimizados de amido de quinoa (FAQOPT), de farinha por extração úmida (FFUOPT) e de farinha integral (FFIOPT). Posteriormente realizou-se a caracterização dos filmes através dos testes mecânicos, propriedades ópticas, propriedades de barreira (gás O₂ e permeabilidade ao vapor de água), curvas de sorção, propriedades térmicas (CDV e DMTA), propriedades estruturais (raios-X e FTIR), e morfologia de filmes através da microscopia de varredura eletrônica (MEV).

6.2 MATERIAL E MÉTODOS

6.2.1. Tratamento matemático para otimização das condições de processo dos filmes de amido, farinha por extração úmida e farinha integral de Quinoa.

Quando se tem mais de uma variável de resposta, geralmente se está interessado em encontrar os valores operacionais ótimos das variáveis independentes que satisfaçam simultaneamente todos os requisitos necessários às variáveis dependentes. A primeira coisa a se fazer é determinar o modelo apropriado para descrever as variáveis de resposta e então encontrar uma série de condições operacionais que otimize todas as respostas ou, no mínimo, mantenha-as em faixas desejáveis. A busca dessa faixa desejável pode ser feita graficamente, através da superposição das curvas de nível para todas as respostas. Pelo fato dessas curvas serem bidimensionais, esse método se torna confuso para mais de dois fatores. Uma técnica melhor é usar o procedimento da **otimização com restrição**.

Existem muitas técnicas numéricas para resolver esse problema de otimização com restrições. Elas recebem o nome de **métodos de programação não linear**. Uma destas metodologias de otimização consiste no método usado por Derringer e Suich (1980), que propuseram o uso de funções **desirability**. A abordagem geral consiste em converter primeiro cada resposta definida pela equação da superfície, que corresponde a cada variável resposta y_i , relacionada às variáveis independentes (X_i) por uma relação do tipo mostrada pela Equação 6.2.1.

$$y_i = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_i) + \xi_i, \quad [\text{Equação 6.2.1}]$$

Em uma função individual **desirability**, d_i , que varia em uma faixa de $0 \leq d_i \leq 1$, se a resposta for aquela que se quer, $d_i = 1$ e se a resposta estiver fora de região aceitável, $d_i = 0$. Assim, as variáveis independentes são escolhidas de modo a maximizar a **desirability** global. No que diz respeito ao valor do erro aleatório ξ_i , existente para cada equação resposta (lembrando que estas equações derivam da análise estatística do planejamento fatorial completo e análises de regressão), quando a equação apresenta um bom ajuste, assume-se que este valor é igual ou próximo a zero. Dessa forma, as equações resposta podem ser diretamente relacionadas com a equação funcional 6.2.2:

$$y_i = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_i); \text{ para o valor de } i = 1, 2, 3, \dots, n \quad [\text{Equação 6.2.2}]$$

As funções individuais d_i são combinadas em uma única função G usando a média geométrica dada pela equação 6.2.3:

$$G = (d_1 \cdot d_2 \cdot \dots \cdot d_m)^{1/m} \quad [\text{Equação 6.2.3}]$$

Onde m é o número de variáveis de resposta. Esta nova função G fornece a desejabilidade global das respostas combinadas, aumentando à medida que o balanço entre as respostas se torne mais otimizada, e anulando-se, para qualquer função d_i que for igual a zero, ou seja, se qualquer resposta for inaceitável. A função G_i , chamada também de desejabilidade global, condensa uma otimização de várias respostas, que pode ser maximizada ou minimizada com técnicas de análise univariada.

6.2.1.a. Determinação de valores máximos

Se o valor alvo T para a resposta y for um valor máximo, ter-se-á:

$$d = \begin{cases} 0 & Y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L} \right)^s & L \leq y \leq T \\ 1 & y > T \end{cases} \quad \text{[Equação 6.2.4]}$$

em que L é o menor valor aceitável para a resposta e s é o peso que, quando igual a um, a função *desirability* se torna linear. Escolhendo $s > 1$, mais ênfase será dada aos pontos próximos ao valor alvo, e escolhendo $s < 1$, isso será menos importante.

6.2.1.b. Determinação de valores mínimos

Se o valor alvo T para a resposta y for um valor mínimo, ter-se-á:

$$D = \begin{cases} 1 & T < y \\ \left(\frac{U-y}{U-T} \right)^t & T \leq y \leq U \\ 0 & y > U \end{cases} \quad \text{[Equação 6.2.5]}$$

em que U é o maior valor aceitável para a resposta e t é o peso que, quando igual a um, a função *desirability* se torna linear.

6.2.1.c. Determinação de valores intermediários

A função bilateral *desirability* é aquela em que o valor desejado T está localizado entre os limites inferior (L) e superior (U), sendo definida pela equação 6.2.6:

$$d = \begin{cases} 0 & y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L} \right)^s & L \leq y \leq T \\ \left(\frac{U-y}{U-T} \right)^t & T \leq y \leq U \\ 0 & y > U \end{cases} \quad \text{[Equação 6.2.6]}$$

Utilizou-se o programa *Mathematica* 6.0 para realizar a otimização com restrições das variáveis respostas. Neste estudo, os valores de máximos e mínimos foram estabelecidos das análises de cada uma das equações matemáticas obtidas para cada variável resposta. Os valores escolhidos e propostos como limite mínimo, central e máximo estão descritos na Tabela 6.2.1.

Tabela 6.2.1. Equações dos modelos matemáticos e valores máximos e mínimos obtidos pelas análises de RSM, dos FAQ, FFU e FFI.

FILMES DE AMIDO DE QUINOA		
Y_i	Equação do planejamento	
$Y_1 = \text{Força}$ $T = 2,63 \text{ MPa } (T_1 = 0)$	$4,85 - 6,36X_1 - 0,29X_2 + 3,21 X_1^2 + 0,52 X_2^2 + 0,79X_3^2 + 0,89 X_1X_2 + 0,42X_1X_3$ $T = 23,90 \text{ MPa } (T_2 = 1)$	$s = 10$
$Y_2 = \text{Elongação}$ $E = 2,10 \% (E_1 = 0)$	$85,85 + 41,18X_1 - 6,53X_3 - 11,21 X_1^2 - 8,98X_2^2 - 12,22X_3^2$ $E = 118,10\% (E_2 = 1)$	$s = 9$
$Y_6 = \text{Solubilidade}$ $S = 23,3\% (S_1 = 0)$	$16,70 + 2,20 X_1 + 0,66X_1^2 + 0,79 X_2^2 + 0,74X_3 + 0,63X_3^2$ $S = 14,4\% (S_2 = 1)$	$t = 10$

FILMES DE FARINHA POR EXTRAÇÃO ÚMIDA		
Y_i	Equação do planejamento	
$Y_1 = \text{Força}$ $T = 1,71 \text{ MPa } (T_1 = 0)$	$3,95 - 4,19X_1 + 1,54 X_3 + 2,16 X_1^2 - 2,17X_1X_3$ $T = 16,78 \text{ MPa } (T_2 = 1)$	$s = 10$
$Y_2 = \text{Elongação}$ $E = 3,01 \% (E_1 = 0)$	$103,36 + 36,37X_1 - 19,40 X_1^2 - 5,295X_2^2 - 9,36 X_3 - 15,48 X_3^2$ $E = 110,80\% (E_2 = 1)$	$s = 9$
$Y_6 = \text{Solubilidade}$ $S = 14,67\% (S_1 = 0)$	$18,71 + 2,23 X_1 + 0,28X_1^2 + 0,26 X_2 + 0,71X_2^2 - 0,23 X_3 - 0,56X_3^2 - 1,1X_1X_3 - 0,31X_2X_3$ $S = 23,5\% (S_2 = 1)$	$t = 10$

FILMES DE FARINHA INTEGRAL		
Y_i	Equação do planejamento	
$Y_1 = \text{Força}$ $T = 0,89 \text{ MPa } (T_1 = 0)$	$1,52 - 0,71X_1 + 0,26 X_1^2 + 0,06X_2 + -0,34 X_3 + 0,13X_3^2 + 0,06 X_1X_2 + 0,095X_2X_3 + 0,085X_1X_3$ $T = 3,30 \text{ MPa } (T_2 = 1)$	$s = 10$
$Y_2 = \text{Elongação}$ $E = 68,15 \% (E_1 = 0)$	$88,86 + 5,49X_1 - 3,91X_1^2 + 1,44X_2 + -3,66 X_2^2 - 3,38X_3^2 - 2,23X_1X_3$ $E = 90,17\% (E_2 = 1)$	$s = 9$
$Y_6 = \text{Solubilidade}$ $S = 24,87\% (S_1 = 0)$	$27,32 + 2,6 X_1 + 0,78 X_1^2 + 0,56 X_2^2 + 0,41 X_1X_2 + 0,69X_2X_3$ $S = 33,52\% (S_2 = 1)$	$t = 10$

6.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES NA FORMULAÇÃO ÓTIMA

6.2.1. Avaliação Subjetiva : Idem ao item 5.2.1.

6.2.2. Espessura: Idem ao item 5.2.2.

6.2.3. Testes Mecânicos : Idem ao item 5.2.3.

- **Tensão e alongação na ruptura em teste de tração:** Idem ao item 5.2.3.1.
- **Força e deformação na ruptura em teste de perfuração:** Idem ao item 5.2.3.2.

6.2.4. Análise de Cor: Idem ao item 3.2.3.6.

6.2.5. Análise de Opacidade: A opacidade dos biofilmes foi determinada segundo um método Hunterlab (1997), utilizando-se o mesmo aparelho das medidas de cor. Segundo esse método, a opacidade (Y) da amostra é calculada como a relação entre a opacidade da amostra colocada sobre o padrão preto (Y_p) e a opacidade da amostra colocada sobre o padrão branco (Y_b), segundo a Equação 6.2.7. O cálculo da opacidade é realizado automaticamente no microcomputador, pelo *software* 3.2 (HunterLab 1997). A opacidade assim medida (entre 0 e 100%) apresenta escala arbitrária.

$$Y = \frac{Y_p}{Y_b} \times 100 \quad \text{[Equação 6.2.7.]}$$

6.2.6. Análise de Brilho Especular: O brilho especular (*Gloss*) de ambas as superfícies dos filmes, face exposta ao ar (S) e face em contato com o suporte (CP), foram medidas utilizando-se um glossímetro em dois ângulos de medida 20°C e 60°C (marca RHOPPOINT, modelo Novo *Gloss Lite*) seguindo a metodologia estabelecida na norma ASTM padrão D523 (ASTM, 1999). Os resultados foram expressos como a média aritmética de 25 medidas de cada superfície (VILLALOBOS et al., 2005, SAKANAKA, 2007). Este glossímetro possui uma faixa de medida para o ângulo de 20° de 0-2000 Unidades de brilho (G.U.) e para o ângulo de 60° a fixa é de 0-1000 G.U., apresentando uma repetibilidade de 0.2 G.U, reprodutibilidade de 0,5 G.U. e resolução de 0.1 G.U. para os dois ângulos.

6.2.7. Solubilidade em água: Idem ao item 5.2.7.

6.2.8. Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA): A determinação da permeabilidade ao vapor de água dos biofilmes foi realizada pelo método gravimétrico a 25°C, com base na norma E 96-95 da ASTM (ASTM, 1995). Os filmes recortados em forma de disco foram fixados utilizando um anel de teflon grau alimentício em células de permeação feitas em alumínio anodizado, com pequenas modificações do modelo proposto por Araújo-Farro (1997), contendo aproximadamente 5 g de sílicagel. A selagem foi realizada para garantir que toda transferência e absorção de umidade ocorra unicamente através da área exposta do filme. As células foram mantidas dentro de dessecadores contendo uma solução salina que

produziu uma umidade relativa desejada para o ensaio. O peso das células foi determinado em balança analítica (Scientech AS 210g), em intervalos de 24 horas durante 7 dias. A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) foi calculada através da Equação 6.2.8:

$$PVA = \frac{w}{t \cdot A} \cdot \frac{x}{\Delta P} \quad [\text{Equação 6.2.8}]$$

onde : **PVA** : permeabilidade ao vapor de água; **w/t** : valor do coeficiente angular da regressão linear dos pontos de ganho de massa vs tempo; **A** : área de exposição das células em, 25,13 cm². ΔP é a diferença parcial da pressão do vapor entre o interior da célula (Silicagel -P = 0) e a água destilada (3166 Pa, a 25°C). As unidades de taxa de permeabilidade foram expressas em g.mm/ cm².h.Pa; **x**: espessura média dos filmes.

6.2.9. Permeabilidade ao Oxigênio (PO₂): A permeabilidade ao oxigênio (P_{O₂}) foi determinada em duplicata na temperatura de 25°C e UR = 55% através da Equação [6.2.9].

$$P_{O_2} = \frac{TTO \cdot x}{\Delta P} \quad [\text{Equação 6.2.9}]$$

onde: P_{O₂} = permeabilidade ao oxigênio; TTO = taxa de transmissão de oxigênio (mL/m².dia); x = espessura (mm); ΔP = diferença pressão parcial entre os dois lados do filme (kPa)

A permeabilidade ou taxa de transmissão de oxigênio (TTO) foi determinada utilizando-se o equipamento OX-TRAN 2/20 (Mocon, Inc.) empregando-se a técnica baseada no método F 1927 (ASTM, 1995) (LIM *et al.* (1999)). As amostras dos filmes de FAQ, FFU, FFI ótimos foram equilibradas a 55% de umidade relativa (25°C) por um período de 72 horas, após os quais a espessura foi determinada (80±0,2 µm). Uma mistura de oxigênio em nitrogênio (0,5% v/v) foi utilizada para prevenir e eliminar a sobrecarga do sensor no aparelho. Em uma das câmaras é imposta uma saturação de 100% de oxigênio ou gás carbônico, passando-se o gás puro. Na outra câmara, impõe-se uma situação inicial de 0% de oxigênio ou passando-se uma mistura de nitrogênio (N₂) puro e hidrogênio, que serve como gás de arraste. A evolução da concentração de oxigênio ou gás de mistura é acompanhada por um traço do marcador de concentração que permeia através da membrana que é o filme a ser testado. As condições de processo destes filmes são T= 25±1°C, P= 1 atm, UR = 55%. Foram utilizadas máscaras de alumínio de ≈ 2,5 cm de diâmetro, com uma área de 5 cm². Este procedimento é utilizado como medida preventiva de proteção de sensor de altos fluxos de permeação, quando são testados filmes de elevada taxa de permeabilidade ao oxigênio, possibilitando a realização do teste diminuindo a taxa de transmissão por simples redução de área do corpo de prova. O

fluxo de gás utilizado foi fixado em (10ml/min), a diferença de pressão através do filme corresponde a pressão atmosférica (101,3 kPa). Dessa forma, a permeabilidade pode ser calculada através da seguinte equação:

$$P_{O_2 \text{ ou } CO_2} = \frac{\Delta C}{\Delta t} * \frac{V * \rho * x}{A * \Delta P} \quad [\text{Equação 6.2.10}]$$

Onde : P_{O_2} : taxa de permeabilidade ao oxigênio ou dióxido de carbono; ΔC : diferença de concentração e gases; Δt : tempo; A : área de barreira em m^2 , x = espessura do filme; ρ : densidade dos gases; ΔP : força motriz de permeação; V : volume de gases.

6.2.10. Curvas de sorção: Estas análises foram realizadas com a finalidade de determinar a umidade de equilíbrio das amostras e a atividade de água. As isotermas de sorção de água para os biofilmes foram determinadas em triplicata, utilizando-se o método gravimétrico estático, sob vácuo, segundo o procedimento recomendado no projeto COST-90 (SPIESS e WOLF, 1983). As amostras (cortados em pedaços de aproximadamente 2x10 cm e peso, no mínimo, de 0,5 g) foram secas com P_2O_5 por 30 dias. As amostras secas foram, então, condicionadas em frascos contendo soluções salinas (SS) de umidade relativa de equilíbrio (UR) conhecida, de modo a varrer uma ampla faixa de atividade de água (a_w) de 0,114 a 0,904, em temperaturas de 25°C e 35°C, sendo estas: LiCl (0,112_{25°C} – 0,1125_{35°C}); MgCl₂ (0,3280_{25°C} – 0,3285_{35°C}); K₂CO₃ (0,4320_{25°C} – 0,4317_{35°C}); MgNO₃ (0,5290_{25°C} – 0,4991_{35°C}); NaNO₂ (0,6430_{25°C} – 0,1125_{35°C}); NaCl (0,7530_{25°C} – 0,1125_{35°C}); (NH₄)SO₄ (0,81_{25°C} – 0,1125_{35°C}); KCl (0,8430_{25°C} – 0,749_{35°C}); BaCl₂ (0,903_{25°C} – 0,1125_{35°C}) (LABUZA, KANANE, CHEN, 1986). Os frascos foram armazenados em BOD, a 25°C e a 35°C, para estudar a perda e/ou ganho de água de sorção. Foi determinada a umidade das amostras antes de serem condicionadas nos dessecadores com as respectivas SS. O experimento foi realizado até que as amostras atingissem o equilíbrio, em triplicata.

6.2.10.1. Modelo de isoterma de sorção : O modelo de Guggenheim – Anderson – De Boer (GAB) (Equação 6.2.13) (STRAUSS et al., 1990; BIZOT et al., 1997) foi utilizado para o ajuste dos dados experimentais obtidos nos testes de sorção dos filmes, com auxílio do programa *Statistica 6.0*.

$$\text{GAB} \quad X_e = \frac{x_m \cdot c \cdot k \cdot a_w}{(1 - k \cdot a_w)(1 - k \cdot a_w + c \cdot k \cdot a_w)} \quad [\text{Equação 6.2.13}]$$

onde: X_e é o conteúdo de água no equilíbrio; x_m : é a quantidade de água presente na monocamada, c : é uma constante de sorção, relacionada à sorção na monocamada, k é uma

constante de sorção relacionada com a sorção multicamada, a_w é a umidade relativa ou atividade de água.

6.2.11. Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV) : Foram determinadas as transições de fase por análise calorimétrica de varredura, utilizando-se um DSC TA 2010, controlado por um módulo TA5000 (TA Instruments, New Castle, DE, USA), e provido de um acessório de refrigeração crioscópica (*Quench cooling accessory*). O equipamento foi calibrado utilizando como amostra padrão, *Indium* ($T_m = 156,6^\circ\text{C}$; $\Delta H_m = 28,71 \text{ J/g}$). A faixa de temperatura varrida foi de -150°C a 120°C , em ambiente inerte (45mL/min de N_2), sob uma velocidade de aquecimento de 5°C/min . Todas as amostras foram pesadas em balança analítica (Ohaus Analytical Plus) e, da ordem de 10 mg ($\pm 0,01 \text{ mg}$) colocadas em cápsula de alumínio e posteriormente fechadas hermeticamente. Utilizou-se uma cápsula vazia fechada como referência. Foram realizadas duas varreduras, após a primeira varredura as cápsulas de alumínio foram resfriadas crioscopicamente, com N_2 líquido, até a temperatura abaixo da primeira transição vítrea observada na primeira varredura, realizando-se, em seguida, a segunda varredura.

Foi determinada a temperatura de transição vítrea (T_g) de todos os biofilmes como o ponto médio da reta tangente traçada sob a inflexão provocada pela descontinuidade do calor específico da amostra. Considerou-se a temperatura de transição-gel (T_m), a temperatura onde ocorreu o pico endotérmico, ou também chamado de temperatura de fusão máxima, e a variação de entalpia de transição do estado sol-gel (ΔH_m), sendo este parâmetro calculado como a área sob o pico endotérmico observado e expressado em unidades de J/g . Os resultados foram analisados com o *software Universal Analyser TA (TA Instruments)*.

6.2.12. Análise térmica dinâmica-mecânico diferencial (DTMA): As propriedades viscoelásticas (módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E''), e $\tan \delta$) foram determinadas utilizando-se um equipamento DMA TA 2980 da *TA Instruments* controlado por módulo TA 5000 (TA Instruments, New Castle, USA). Amostras retangulares ($16,7\text{mm} \times 6,5 \text{ mm}$) foram submetidas à tração oscilatória, ou seja, a uma força mecânica oscilante uniaxial (frequência = 1 Hz). As análises foram realizadas em uma varredura de temperatura de 0°C até 200°C , em uma taxa constante de 3°C/min . A amplitude de deformação foi constante na zona de resposta linear (strain = $0,04\%$). A DTMA é uma técnica de caracterização de polímeros através da detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópico quanto molecular, por apresentar sensibilidade superior (ao redor de três ordens de grandeza), quando comparada com as técnicas convencionais de análise térmica (DSC, TMA) (CHERIAN et al., 1995; CANEVAROLO, 2004). Uma das utilizações mais comuns é na determinação da

temperatura de transição vítrea (T_g), que apresenta um método direto de medição, além disso, torna possível a determinação de transições secundárias nos polímeros semicristalinos.

6.2.13. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Idem ao item 3.2.3.5 do Capítulo 3. Mesmo que a técnica e parâmetros de recobrimento utilizados em MEV sejam iguais ao utilizado no Capítulo 3, foi realizada uma variação em relação à preparação da amostra dos filmes ótimos. Estes foram previamente desidratados em dessecadores contendo sílica gel (25°C), por um período de 21 dias, sendo depois fraturados em N₂ líquido. Amostras de tamanho de 3-5 mm foram fixadas em um suporte (“stubs”) utilizando-se fita adesiva condutiva de carbono, sendo logo depois colocadas novamente no dessecador a vácuo, por um período no mínimo de 21 dias. Após este período, as amostras foram recobertas com uma película de ouro a 25°C e pressão de 2×10^5 Torr por 180 e 240s. O emprego deste método de preparação de amostras teve como finalidade de preservação da estrutura natural dos biofilmes (ANKER *et al.*, 2000).

6.2.14. Difração de Raios-X: As amostras foram analisadas de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.3.8 do Capítulo 3.

6.2.15. Análise de Espectroscopia ATR- FTIR : Idem ao item 3.2.3.9 do Capítulo 3. Foi aplicado o processo de deconvolução para todos os espectros utilizando o método de autodeconvolução de Fourier operando sobre a transformada de Fourier dos espectros. Este método aplica a equação de Lorentzian, com definição no valor de *Gamma* de 1 a 3 e suavização (*Length*) de ruído das bandas ao redor de 50-85% (Software Spectrum v.5.3.1., 2005, Perkin Elmer Inc)

6.2.16. Análise Estatística dos Resultados: A análise estatística dos dados foi realizada através da utilização do programa computacional *Statistica* 6.0. Através deste programa, foi possível analisar os efeitos principais pelo uso da ferramenta ANOVA/MANOVA aplicando o teste de Duncan, com nível de significância de 95%.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Otimização das condições de processo para a fabricação dos filmes de FI, FU e AQ.

No Capítulo 5 foram obtidas as equações ou modelos matemáticos das superfícies de resposta derivadas das análises estatísticas do planejamento experimental aplicada para cada tipo de filme. Com as equações das superfícies de resposta foi aplicado o algoritmo de Derringer e Suich (1980), também conhecido como função desejabilidade. A determinação do ponto máximo da função G e conseqüentemente a determinação dos valores máximos para cada processo de elaboração de filmes de farinha integral, farinha por extração úmida e amido foi realizada como o auxílio do programa computacional *Mathematica* 6.0.

6.3.1.1. Filmes ótimos de amido de quinoa (FAQOPT)

A equação final otimizada obtida a partir das equações das superfícies de resposta do planejamento dos filmes de amido de quinoa foi trabalhada no programa computacional *Mathematica* v.6.0. Inicialmente, estas equações foram restringidas dentro da faixa entre os valores mínimo (0) e máximo (1) escolhidos a partir das respostas (dos 17 ensaios) de tensão (Y_1), alongação (Y_2) e solubilidade (Y_6). Com estes valores a função original do planejamento (Y_i) é fixada nestes limites sendo transformada em uma equação restringida, recebendo o nome de função desejabilidade (d_i) correspondente a cada Y_i . Posteriormente, com as equações d_i é estruturada a equação G, que condensa as três funções desejabilidade, como mostrado pela Equação 6.3.1.

$$G_{FAQ} = (d_{1\{X1,X2,X3\}} \cdot d_{2\{X1,X2,X3\}} \cdot d_{3\{X1,X2,X3\}})^{1/3} \quad \text{[Equação 6.3.1]}$$

Neste estudo escolheram-se as respostas, Tensão (MPa) e Alongação (%), com o objetivo de determinar os valores máximos aplicando a Equação 6.2.4.

No que diz respeito à solubilidade, deseja-se determinar o valor mínimo, ou seja, a mínima solubilidade do filme, utilizando a transformação descrita no item 6.2.1.b. Para esta determinação, foram utilizados os conceitos matemáticos de concavidade e convexidade, onde a função "f" apresenta concavidade se a função oposta "- f" é convexa.

Para os filmes de amido então foi aplicada o seguinte procedimento:

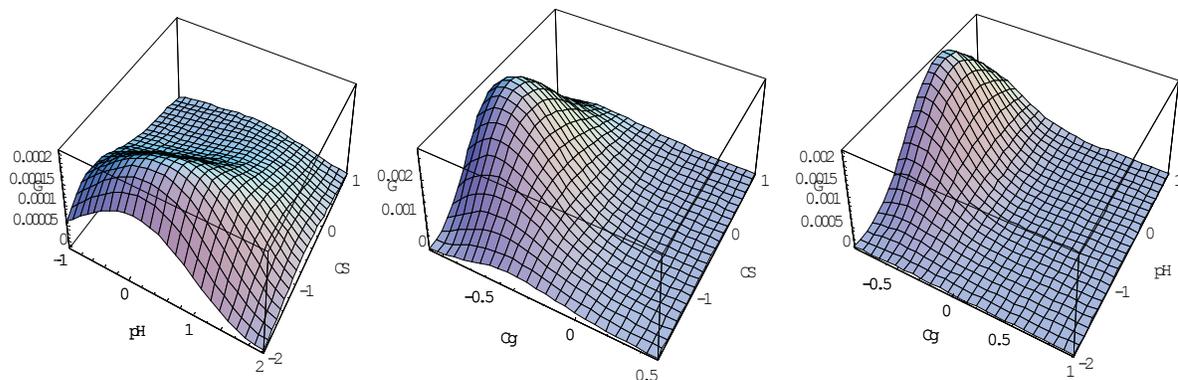


Figura 6.3.1. a. Superfície $G_{FAQ} = [d_1\text{-TENSÃO} \cdot d_2\text{-ELONGAÇÃO} \cdot d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$, para os filmes de amido de quinoa na formulação ótima, plotado para o plano $C_g = 0$. b. Superfície $G_{FFU} = [d_1\text{-TENSÃO} \cdot d_2\text{-ELONGAÇÃO} \cdot d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$, para os filmes de amido de quinoa na formulação ótima, plotado para o plano $pH = 0$. c. Superfície $G_{FAQ} = [d_1\text{-TENSÃO} \cdot d_2\text{-ELONGAÇÃO} \cdot d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$, para os filmes de amido de quinoa na formulação ótima, plotado para o plano $C_s = 0$.

A Figura 6.3.2. ilustra as curvas bidimensionais de máximos, e mínimos, após a aplicação da derivada parcial, mostradas pelas superfícies da função desejabilidade global $G_{FAQ} = (d_1 \times d_2 \times d_3)$ para os diferentes planos de corte de concentração de glicerol, nível de pH e condições de secagem, respectivamente.

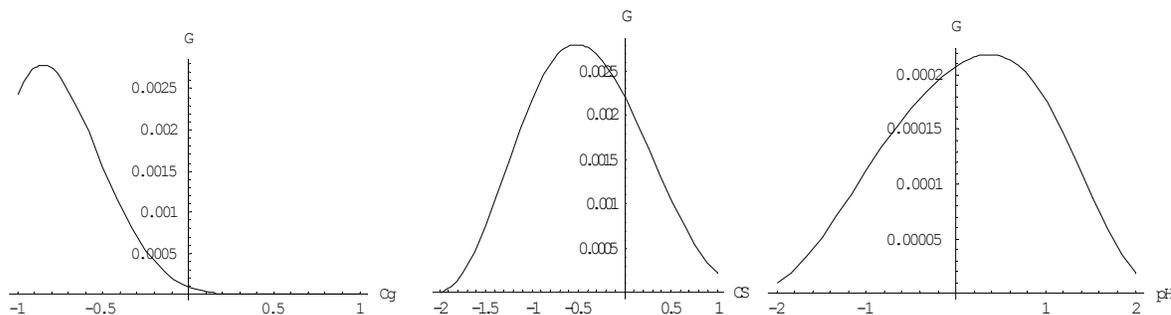


Figura 6.3.2. a. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FAQ} e concentração de glicerol (C_g), determinados pelos planos de corte, nível $pH = 0$ e $CS = -0,45$. b. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FAQ} e condições de secagem (CS), determinados pelos planos de corte, nível $pH = 0$ e $C_g = -0,45$. c. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FAQ} e concentração de glicerol (C_g), determinados pelos planos de corte, $C_g = 0$ e $CS = -1,39$.

A determinação do ponto máximo da função G foi realizada com o auxílio do programa computacional *Mathematica* 6.0, que levou à determinação de uma região de máximo valor para as condições ótimas de elaboração dos filmes segundo os modelos ajustados, sendo que para os filmes de amido de quinoa estes valores foram os seguintes: concentração de glicerol de 21,2%, nível de pH de 10,7 e condições de secagem de 36°C/14h.

6.3.1.2. Filmes ótimos de farinha por extração úmida (FFUOPT)

Para os filmes de farinha por extração úmida seguindo o procedimento descrito anteriormente, obtiveram-se:

$$\begin{array}{l}
 \text{Tensão}(d_1)= \begin{cases} 0 \text{ (T = 1,71 MPa)} \\ \left(\frac{Y_1 - 1,71}{16,78 - 1,71} \right)^{10} \\ 1 \text{ (T = 16,78 MPa)} \end{cases} \\
 \text{Elongação}(d_2)= \begin{cases} 0 \text{ (T = 3,01\%)} \\ \left(\frac{Y_2 - 3,01}{110,80 - 3,01} \right)^9 \\ 1 \text{ (T = 110,80\%)} \end{cases} \\
 \text{Solubilidade } (d_3)= \begin{cases} 0 \text{ T = 14,67\%)} \\ \left(\frac{-(Y_6 - 23,5)}{23,5 - 14,67} \right)^{10} \\ 1 \text{ (T = 23,5\%)} \end{cases}
 \end{array}$$

Uma vez realizadas as transformações das funções Y_i [$f(X_1, X_2, X_3)$] em funções desejabilidade d_i [$f(X_1, X_2, X_3)$], obteve-se a seguinte função desejabilidade global G_{FFU} . A Equação 6.3.3 apresenta a função desejabilidade global das funções de G_{FFU} .

$$\begin{aligned}
 G_{FFU} = & \left(\sqrt[3]{\left(\frac{(2,25 - 4,19 X_1 + 1,54 X_3 + 2,16 X_1^2 - 2,16 X_1 X_3)}{15,07} \right)^{10}} \right) \\
 & * \left(\sqrt[3]{\left(\frac{(100,35 + 36,37 X_1 - 9,36 X_3 - 19,40 X_1^2 - 5,295 X_2^2 - 15,48 X_3^2)}{107,79} \right)^9} \right) \\
 & * \left(\sqrt[3]{\left(\frac{(4,79 - 2,23 X_1 - 0,28 X_1^2 - 0,26 X_2 - 0,71 X_2^2 + 0,23 X_3 + 0,56 X_3^2 + 1,1 X_1 X_3 + 0,31 X_2 X_3)}{8,83} \right)^{10}} \right)
 \end{aligned}$$

[Equação 6.3.3.]

É importante mencionar que os valores de s e t são aplicados em função das características e/ou propriedades desejáveis no filme, e valores em que a função global torna-se contínua no campo real, isto é, para todo valor de $G_{FFU} \in \mathbb{R}$.

Com auxílio do programa computacional *Mathematica* 6.0, foram plotadas as superfícies da função desejabilidade global G_{FFU} , representadas pela Figura 6.3.3.

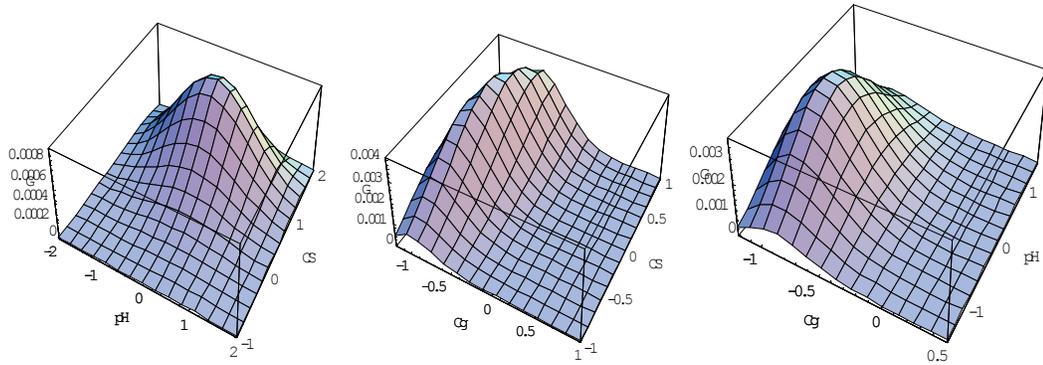


Figura 6.3.3. a. Superfície $G_{FFU} = [d_1\text{-TENSÃO} \cdot d_2\text{-ELONGAÇÃO} \cdot d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$, para os filmes de farinha por extração úmida na formulação ótima. Plotado para o plano $C_g = 0$. **b.** Superfície $G_{FFU} = [d_1\text{-TENSÃO} \cdot d_2\text{-ELONGAÇÃO} \cdot d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$, para os filmes de farinha por extração úmida na formulação ótima. Plotado para o plano $pH = 0$. **c.** Superfície $G_{FFU} = [d_1\text{-TENSÃO} \cdot d_2\text{-ELONGAÇÃO} \cdot d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$, para os filmes de farinha por extração úmida na formulação ótima e plotado para o plano $CS = 0$.

A Figura 6.3.3.a apresenta a superfície em função de nível de pH e condições de secagem, e corte de plano espacial $C_g = 0$. A Figura 6.3.3b representa a superfície em função de concentração de glicerol (C_g) e condições de secagem (CS), para o plano $pH = 0$, e a Figura 6.3.3c representa a superfície em função de concentração de glicerol (C_g) e nível de pH, para o plano $CS = 0$.

Uma vez geradas as superfícies da função desejabilidade, aplica-se a derivada parcial, em função de cada uma das variáveis independentes (X_1, X_2, X_3), uma por vez, determinando os valores máximos da superfície. Posteriormente, utilizando a função ortogonal sobre os pontos máximos obteve-se o plano de corte da superfície da função desejabilidade. Como consequência deste procedimento, foram obtidos os gráficos bidimensionais mostrados nas Figuras 6.3.10, 6.3.11, 6.3.12. Estes gráficos permitem, por simples inspeção do perfil, a determinação das melhores condições de elaboração (C_g ; pH; C_s) dos filmes de farinha por extração úmida, parcialmente desengordurada e desproteïnizada.

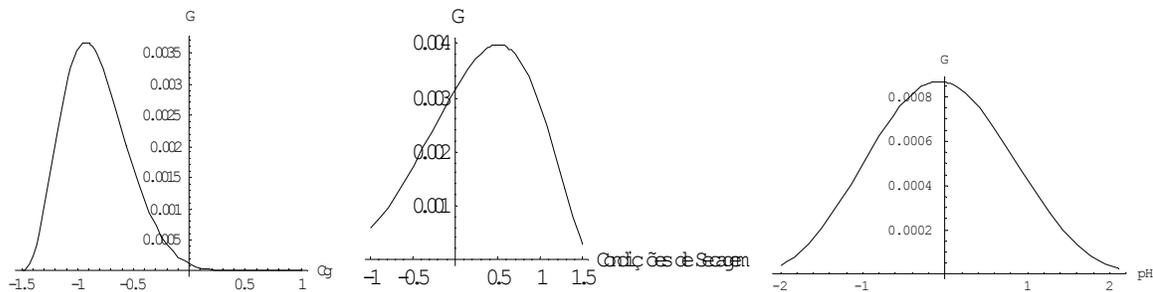


Figura 6.3.4. a. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FFU} e concentração de glicerol (C_g), determinados pelos planos de corte, nível $pH = 0$ e $CS = 0$. **b.** Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FFU} e condições de secagem (CS), determinados pelos planos de corte, $C_g = -0,75$ e nível de $pH = 0$. **c.** Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FFU} e condições de secagem (CS), determinados pelos planos de corte, nível $pH = 0$ e $C_g = 1,25$.

As superfícies mostradas na Figura 6.3.5 ilustram a função desejabilidade, para os filmes de farinha integral otimizados, considerando também as variáveis de processo de elaboração de filmes como: concentração de glicerol (C_g), nível de pH, e condições de secagem (CS).

A forma matemática de obter os valores máximos de G correspondentes a cada valor otimizado das variáveis de processo é idêntica ao item 6.3.1.1. Obtiveram-se os pontos que definem o plano que intercepta a superfície seja num máximo ou mínimo (item 6.3.1.2).

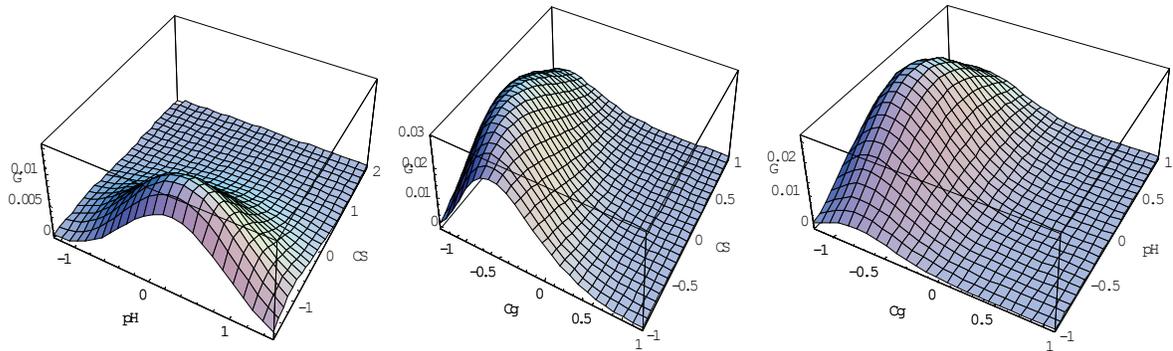


Figura 6.3.5. a. Superfície $G_{FFI} = [d_1\text{-TENSÃO} * d_2\text{-ELONGAÇÃO} * d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$ para os filmes de farinha integral na formulação ótima. Plotado para o plano $C_g = 0$ b. Superfície $G_{FFI} = [d_1\text{-TENSÃO} * d_2\text{-ELONGAÇÃO} * d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$ para os filmes de farinha integral na formulação ótima. Plotado para o plano $pH = 0$ c. Superfície $G_{FFI} = [d_1\text{-TENSÃO} * d_2\text{-ELONGAÇÃO} * d_3\text{-SOLUBILIDADE}]$ para os filmes de farinha integral na formulação ótima. Plotado para o plano $CS = 0$.

Na Figura 6.3.6. [a,b,c] estão representadas os gráficos bidimensionais correspondentes aos parâmetros de concentração de glicerol, nível de pH, e condições de secagem, respectivamente.

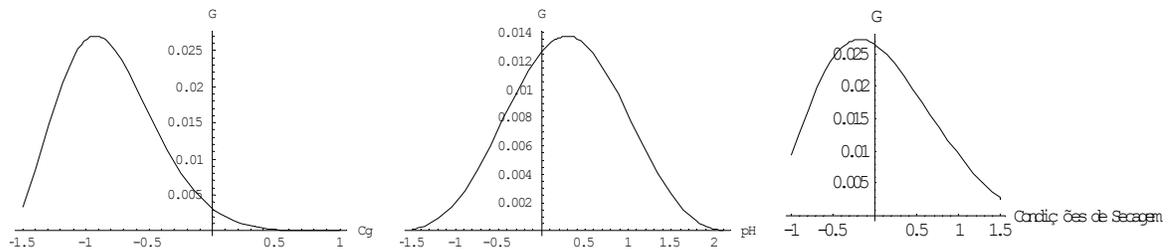


Figura 6.3.6. a. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FFI} e condições de secagem (CS), determinados pelos planos de corte, nível $pH = 0$ e $CS = -0,5$. b. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FFI} e nível de pH, determinados pelos planos de corte, nível $C_g = 0$ e $CS = -1,15$. c. Gráfico bidimensional do valor máximo de G_{FFI} e condições de secagem (CS), determinados pelos planos de corte, nível $pH = 0$ e $C_g = -0,45$.

As condições estabelecidas como ótimas de elaboração dos filmes de farinha integral segundo as equações dos modelos ajustados, foram as seguintes: concentração de glicerol de 20%, nível de pH de 10,6 e condições de secagem de 38°C/12h.

6.3.2. Caracterização dos Filmes de FI, FU e AQ nas Formulações Ótimas

Os parâmetros de elaboração dos filmes nas formulações ótimas são apresentados na Tabela 6.3.1.

Tabela 6.3.1. Valores dos parâmetros ótimos para elaboração de filmes a partir de derivados de grão de quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*).

Filme	Condições Ótimas de Elaboração de Filmes		
	Glicerol (C _g)	pH	Condições de Secagem (°C/h)
FAQOPT	21,2%	10,7	36°C/14h
FFUOPT	21%	10,5	42°C/8h
FFIOPT	20%	10,6	38°C/12h

C_g = concentração de plastificante (g de glicerol /100g de matéria prima em base seca)

A Tabela 6.3.2 apresenta a composição centesimal em base seca dos filmes otimizados de amido de quinoa (FAQOPT), farinha por extração úmida (FFUOPT) e farinha integral (FFIOPT)

Tabela 6.3.2. Composição centesimal dos filmes ótimos de FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT, obtidos a partir de derivados de grão de quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*).

	Composição Centesimal		
	FAQOPT	FFUOPT	FFIOPT
Amido	4%		
Farinha úmida		4%	
Farinha Integral			4%
Carboidratos totais	3,89%	3,54%	3,04%
Proteína	0,036%	0,2012	0,512
Lipídeos	0,0004	0,102	0,2528
Glicerol	0,848%	0,84%	0,8%
Água	95,15	95,16	95,2

Os filmes elaborados nestas formulações, FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT, foram caracterizados de acordo com:

a) Propriedades mecânicas: Teste de Tração- avaliação da tensão na ruptura e alongação ou deformação na tensão no ponto de ruptura; Teste de Perfuração- força de ruptura na perfuração e deformação na perfuração; b) Propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água e aos gases, O₂); c) Solubilidade (FAQOPT, FFUOPT, FFIOPT) em água destilada a 25°C; d) Propriedades ópticas (Cor, opacidade e brilho); e) Propriedades térmicas (CDV); f) Propriedades de sorção: Isotermas de sorção nas temperaturas de 25° e 35°C, e

determinação dos parâmetros da equação de GAB; g) Propriedades termomecânicas (DMTA); h) Conformação estrutural comparativa (FTIR – XRD); i) Análise de estrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

6.3.2.1. Avaliação Subjetiva

Com base nos parâmetros de avaliação subjetiva estabelecidos por Gontard (1991), foram analisadas as características externas dos FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT. Todas as amostras destes filmes se mostraram contínuos, sem fraturas ou rupturas após a secagem. A manuseabilidade foi excelente mostrando facilidade na remoção dos suportes e sem risco de ruptura. Com relação ao aspecto visual dos FAQOPT, estes filmes apresentaram-se transparentes e de bom aspecto. Já os filmes de FFUOPT e FFIOPT apresentaram uma característica coloração amarelada, sendo esta propriedade mais intensa nos FFIOPT.

6.3.2.2. Espessura

A espessura média dos FAQOPT foi de $0,080 \pm 0,0018$ mm, e para os FFUOPT e FFIOPT de $0,080 \pm 0,002$ mm. A constância da espessura foi resultado do ajuste de peso da solução filmogênica (SF) sobre a placa ou suporte para cada formulação. A uniformidade da espessura dos filmes é importante para obter resultados de avaliação dos testes mecânicos com boa reprodutibilidade (Figura 6.3.19 – Figura 6.3.24), pois funciona como base para cálculo na determinação de várias propriedades funcionais dos filmes (MONTERREY-QUINTERO, 1998, SOBRAL, 2000, XIE et al., 2002, MALI, 2002.).

6.3.2.3. Propriedades Mecânicas

6.3.2.3.1. Testes de Tração dos filmes otimizados (FAQOPT, FFUOPT, FFIOPT)

A Figura 6.3.7[a,b,c] ilustra as curvas típicas de tensão no ponto de ruptura dos filmes otimizados de amido de quinoa (FAQOPT). Os valores de tensão atingidos por estes filmes foi em torno de 7,56 MPa.

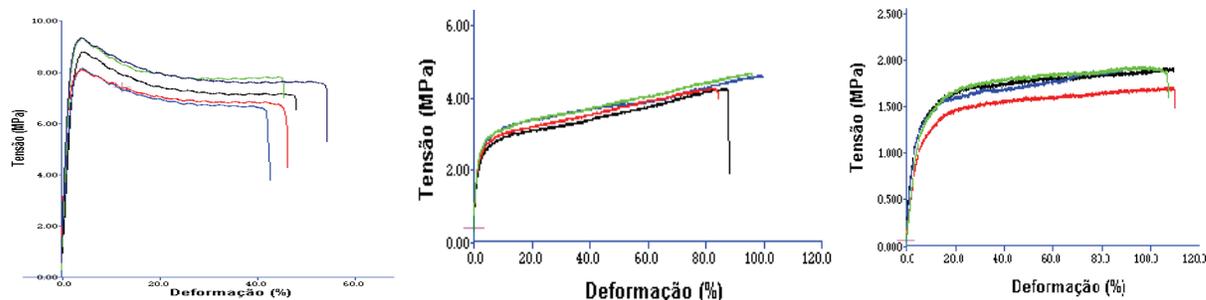


Figura 6.3.7. (a) Diagrama de tensão (MPa) versus Elongação (%) obtida de texturômetro para FAQOPT na formulação ótima, após 7 dias armazenados sob UR = 57% a 24°C (b) Diagrama de tensão (MPa) versus Elongação (%) obtida de texturômetro para FFUOPT, após 7 dias armazenados sob UR = 57% a 24 °C. (c) Diagrama de tensão (MPa) versus Elongação (%) obtida de texturômetro para FFIOPT, após 7 dias armazenados sob UR = 57% a 24 °C.

A Tabela 6.3.3 apresenta as médias dos valores das propriedades mecânicas correspondentes a Tensão máxima na ruptura, Elongação e Módulo de elasticidade ou Módulo de Young.

Tabela 6.3.3 Média dos valores de tensão na ruptura (MPa), alongação (%) e módulo elástico (MPa/%) dos FAQOPT, FFUOPT, FFIOPT de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) - Variedade "Real".

Filme	Tensão máxima na ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de Elasticidade (MPa/%)
FAQOPT	7,56±0,95 ^a	58,14±3,16 ^a	4,59±1,06 ^c
FFUOPT	4,10±0,5 ^b	88,37±8,88 ^b	1,38±0,4 ^c
FFIOPT	1,58±0,22 ^c	92,87±8,92 ^b	0,27±0,05 ^d

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativas ($p < 0.05$) entre as médias obtidas através do teste Duncan.

Avaliando-se a Tabela 6.3.3. observa-se que o FAQOPT apresentou-se como o mais resistente quando comparado com os outros filmes de farinha por extração úmida e de farinha integral. O FFIOPT foi o menos resistente entre as formulações ótimas (7,56 contra 1,58 MPa) porém apresentou-se como o mais elástico (92,87%) dentre os filmes. O valor de alongação do FIOPT apresentou-se significativamente maior quando comparado com FAQOPT. Já com relação ao FUOPT estes não mostraram diferenças significativas no intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Mesmo assim, o filme FAQOPT apresentou boa elasticidade (58,14%). Além disso, os filmes de FAQOPT (Figura 6.3.7.a) apresentam comportamento típico de filmes sintéticos como o polipropileno, diferentemente dos filmes FFUOPT e FFOPT, que apresentaram comportamento de filmes menos rígidos e bastante elásticos (Figuras 6.3.7.b e 6.3.7.c). O

processo de elaboração dos FAQOPT conferiu um alto grau de coesão da estrutura, resultando em características únicas, como boa resistência a tensão e alta porcentagem de alongação no teste de tração.

A elaboração da solução filmogênica (SF) dos FAQOPT inclui uma série de etapas que influenciam nas propriedades destes filmes. A priori, a hidratação do amido em água destilada foi utilizada com a finalidade de coadjuvar o processo de gelatinização. Nesta fase de hidratação, a presença das moléculas da água solvatam as regiões mais externas de ramificação das moléculas de amilopectina, que possuem cadeias laterais capazes de formar estruturas de dupla hélice. Uma vez realizada a solvatação, as cadeias de amilopectina formam estruturas com certo grau de ordenação. As ramificações externas também são habilitadas para desconectar-se da cadeia principal da molécula de amilopectina e das estruturas formadas pelas duplas hélices (DONALD et al., 2001). Depois da hidratação, o amido teve um tratamento alcalino em base forte (KOH) estabelecendo-se o nível de pH igual a 10,7, constante x 30 minutos, na temperatura de 50°C. Este pré-tratamento alcalino e térmico pode ter dado lugar a dois processos simultâneos. O primeiro, relacionado com rearranjos moleculares da amilose e amilopectina (“annealing”), e o segundo, relacionado ao enfraquecimento das ligações dos grupos hidroxilas no grânulo de amido. Cada unidade de glicose anidra possui dois grupos hidroxilas secundários e os demais grupos contêm grupos hidroxilas primários. Os grupos hidroxilas podem reagir potencialmente com qualquer elemento químico capaz de entrar em reação química com os álcoois (NISPEROS CARRIEDO, 1994). Com a finalidade de incrementar a baixa reatividade dos amidos nativos, inúmeros procedimentos e técnicas foram utilizados para romper ou quebrar a associação molecular apresentada pelo grânulo. O método comum envolve aquecimento do amido em água, e desintegração mecânica de um número abundante de grânulos intumescidos, isto significa incrementar a performance de reação do grânulo do amido, mas o índice de ativação é muito baixo. De outro modo, este índice de ativação, para algumas reações químicas, incrementa-se consideravelmente quando o grânulo é ativado com tratamento de soluções de bases fortes. No entanto, o grau de ativação depende de fatores como nível de gelatinização (completa, média ou parcial) do grânulo de amido em soluções alcalinas, grau ou nível de intumescimento do grânulo. Estes fatores estão relacionados à natureza do amido, do álcali, à quantidade relativa do amido:álcali:água, temperatura e presença, ou ausência, de sais neutros (HOLLO et al., 1959; HOLLO et al., 1960). É possível aquecer e agitar uma suspensão de amido de milho que contém 0,3 mg de NaOH por grama de amido a 45°C, sem a perda de birrefringência. No caso do amido de quinoa este processo foi realizado em

condições similares, utilizando 4,3 mg de KOH/ g de amido, mas a base utilizada foi KOH, o que significa um tratamento mais suave sobre o grânulo de amido (KOH é menos reativo que NaOH). Em misturas alcalinas, a maior parte do álcali é absorvido pelos grânulos do amido (LEACH et al., 1961). A reatividade do complexo resultante amido – álcali aumenta a capacidade do amido em competir satisfatoriamente pela água em reações entre componentes sujeitos a ataques nucleofílicos. O incremento da reatividade devido à absorção da água é o principal fator na manufatura de derivados amiláceos do comércio. A solução aquosa de KOH forma complexos com o amido resultando em desdobramento ou cisão das ligações adjacentes e a separação das cadeias do amido. Nas concentrações utilizadas de KOH, durante o pré-tratamento a 50°C por 30 minutos, não foi observada diferença alguma, ou seja, não foi observada a gelatinização espontânea da dispersão. Na etapa seguinte, com a ajuda da força motriz de aquecimento, foi observada a formação de géis mais claros do que aqueles sem tratamento alcalino, resultando em filmes transparentes e translúcidos. A clareação do gel da SF dos FAQOPT indicou que o álcali penetrou nas cadeias ocasionando um rompimento granular da cristalinidade, causando desintegração das ligações de hidrogênio, resultando em grânulos de amido completamente desestruturados. Provavelmente as cadeias curtas da parte externa da molécula de amilopectina foram mais facilmente atacadas pelo KOH quando comparadas com a cadeia longa da amilose (LIME et al.1999, ROBERTS; CAMERON, 2002). No entanto, com ajuda da força motriz de aquecimento a temperatura elevada (90°C), as estruturas de amilose e as estruturas mais internas da amilopectina também foram desestruturadas pelo KOH, possibilitando a provável interação da fração de amilose com os lipídeos intergranulares e/ou dos complexos de amilose já existentes nos grânulos do amido. A interação lipídica é facilitada já que estes componentes foram saponificados e solubilizados total, ou parcialmente, na fase aquosa. As rupturas das cadeias curtas de amilopectina possibilitaram a formação de cadeias de amilopectina com comportamento similar às de amilose. O aquecimento no meio básico incrementou a taxa de intumescimento dos grânulos de amido, dando lugar a uma completa gelatinização, ou lixiviação total dos biopolímeros contidos no grânulo. Sendo assim, a reestruturação cristalina posterior da amilose, com os lipídeos do grânulo foi maior, formando os complexos de amilose-lipídeo (CAL) e, possivelmente, também os complexos de amilopectina e lipídeos (CAML). A existência de grânulos de amido de maior reatividade permitiu uma interação completa ou quase completa do glicerol com os polímeros de amilopectina e amilose de cadeia menor pelo efeito do KOH e do aquecimento. Estas características da reação e a interação dos componentes permitiram a formação de uma matriz de alta coesão entre seus

componentes durante a formação do filme, com uma estrutura cristalina no nível desejável que permite obter boas características de resistência à tração, propriedades de barreira e de baixa solubilidade. Com relação às provas de solubilidade, verificou-se a relação entre coesão de estrutura e baixa porcentagem de solubilidade, resultando em filmes íntegros após a imersão em água, durante 24 horas. A integridade da amostra é um indicador da compactação da rede cristalina que compõe a matriz amilácea. GONTARD (1991), que estudou filmes à base de glúten, também observou que microestruturas mais densas e compactas apresentavam menores valores de solubilidade e permeabilidade e maior força na ruptura.

Com relação às características funcionais dos filmes de farinha por extração úmida e farinha integral, a avaliação da elaboração da SF baseado em fatores como: (1) composição centesimal da matéria-prima de partida (MP), (2) componentes das suspensões filmogênicas (SF), (3) condições de processo na elaboração da SF, e (4) interações entre os componentes da (MP) é uma forma de prever o possível comportamento dos filmes em função de suas propriedades mecânicas e de barreira.

A estrutura da matriz do filme está relacionada às forças de coesão e miscibilidade entre os componentes ou compatibilidade termodinâmicas dos materiais na mistura. Esta compatibilidade pode ser parcial, total ou nula, dependendo do tipo de plastificante, processo de elaboração da SF, condições de secagem, mas principalmente da diversidade e concentração dos componentes da matéria-prima de partida. Nesse sentido, as SF dos FFIOPT e FFUOPT são mais complexas e heterogêneas do que as SF de FAQOPT. As SF de FAQOPT apenas apresentam um sistema formado por água, glicerol e amido, onde o amido de quinoa (AQ) apresenta uma composição baseada principalmente em carboidratos, baixo conteúdo de lipídeos, proteínas, cinzas, fibras e ausência total de saponinas. A complexidade do sistema atinge seu termo médio com as SF de FFUOPT onde a matéria prima de partida FU apresenta o mesmo número de componentes mas diferentes teores quando comparados à composição centesimal de AQ. Já no caso das SF dos FFIOPT, esta complexidade é aumentada, pelo maior conteúdo de proteínas (12,38%) e lipídeos (6,32%), menor teor amiláceo (75%), maior conteúdo de fibras (2,45%) e a existência de um quarto elemento (saponinas, 0,3%) com características surfactantes, presentes na FI de quinoa. A FI possui maior teor de componentes físico-químicos do que a FU (5,03% de proteínas; 2,55% de lipídeos; 88,5% de carboidratos totais).

As condições de processo de elaboração da SF influenciam sobre a formação e estrutura da rede ou matriz do filme. No caso das SF dos FFUOPT e FFIOPT, foram estabelecidas

quatro etapas de processo: (1) hidratação da MP em meio básico, utilizando KOH; (2) aquecimento da SF a 50°C x 30 minutos; (3) Aquecimento até 90°C x 30 min; (4) adição do glicerol e manutenção em agitação constante da SF na temperatura de 90°C x 5 minutos.

Na primeira fase, a dispersão aquosa de MP foi hidratada em meio alcalino, utilizando KOH, em pH=10,7, em temperatura ambiente (25°C), produzindo possivelmente uma saponificação dos ácidos graxos e, conseqüentemente, facilitando a solubilização em água (JONSON, 2002). Nesta primeira fase, também ocorre a hidratação dos grânulos de amido e o início de reordenamento das cadeias de amilopectina. Em seguida, esta suspensão foi aquecida a uma temperatura de 50°C x 30 min, resultando em um processo conhecido como “annealing” no interior do grânulo de amido, ou seja, ocorre um completo reordenamento das cadeias de amilopectina, enfraquecimento das ligações de hidrogênio no interior da estrutura do grânulo de amido, e simultaneamente, a solubilização das proteínas (Tabela 3.3.7.- Cap. 3). A solubilização das proteínas de quinoa nestas condições tem como objetivo minimizar as interações proteína-proteína. Nesta fase, as interações presentes nas etapas de hidratação, solubilização protéica nas condições ótimas com solução aquosa de KOH deram lugar a processos simultâneos entres os componentes que contribuíram para a formação de uma boa rede estruturada de proteína, água, plastificante e fração lipídica, como a solubilização da proteína, rearranjo das estruturas moleculares das cadeias de amilose e amilopectina (annealing), dando lugar a uma melhor performance durante o processo de gelatinização de amido, a 90°C por 35 minutos.

Na terceira fase de aquecimento da SF por 90°C x 30 min, observou-se formação da matriz do filme. Esta matriz é a contribuição de duas macromoléculas: (1) os carboidratos (amilose, amilopectina) e (2) proteínas.

A matriz amilácea é formada pelo rompimento quase total do grânulo de amido permitindo a total lixiviação da amilose e desestruturação das cadeias curtas presentes nas camadas externas da molécula da amilopectina em uma mesma faixa de temperatura. A possível produção de resíduos de glicerol, a saponificação de ácidos graxos livres e, conseqüentemente, solubilização dos sabões no meio aquoso, facilitaram as interações destes componentes com a amilose e amilopectina, e estes com as proteínas desnaturadas. Nas SF dos FFIOPT a presença de saponinas possivelmente permitiu uma ação conjunta entre lipídios e proteínas coadjuvando a emulsificação da mistura. Em detrimento desta vantagem (emulsificação da mistura), as saponinas que apresentam comportamento tensoativo em soluções aquosas, poderiam ter facilitado a incorporação de bolhas de ar na SF de FFIOPT.

A quarta fase, onde é adicionado o plastificante glicerol, foi realizada com objetivo de não inibir a gelatinização do grânulo de amido.

Com relação às interações dos componentes das matérias-primas (FU e FI) e as mudanças das propriedades estruturais, estas sofrem forte influência do tipo de meio alcalino utilizado, e da temperatura e tempo do processo de elaboração das SF dos filmes de FFIOPT e FFUOPT. O processo assim aplicado resulta em uma hidrólise básica, utilizado para relaxar as ligações covalentes ou iônicas dos lipídeos com proteínas e carboidratos, quebrar as emulsificações das gorduras, neutralizar qualquer ácido graxo e solubilizar proteínas (SHAHIDI e WANASUNDARA, 2002).

Com relação à influência das interações sobre as propriedades mecânicas dos FFIOPT estes apresentaram nos testes de tração, maior elasticidade ou porcentagem de deformação. Esta característica pode ser atribuída à interação protéica com a amilose e amilopectina, acentuada pelo conhecido efeito plastificante, relaxador e lubrificante dos lipídeos e possivelmente também das saponinas, que poderia ser atribuída à sua estrutura química glicosídica. Além disso, estes materiais também apresentaram o fator antimicrobiano. Isto significa duas coisas importantes, (1) a contribuição emulsificante e plastificante das saponinas, observada na execução de um teste prévio como a preparação de filmes de FI sem adição de glicerol, apresentando boa aparência e fácil remoção do suporte, e (2) a conservação dos princípios ativos antimicrobianos destes compostos mesmo em condições alcalinas (pH =10,7) e o forte e intenso tratamento térmico.

Todos estes fatores, e as interações dos lipídeos com a rede protéica e a matriz amilácea, apresentaram um efeito positivo, em conjunto ao efeito do glicerol, com relação à propriedade de deformação na tensão no ponto de ruptura (Tabela 6.3.2.) e um efeito negativo com relação à propriedade de tração. Além disso, a formação de outros compostos durante o tratamento térmico em meio alcalino (gliceróis, monoacilgliceróis, solubilização de ácidos graxos saponificados) acrescenta à SF dos FFUOPT e FFIOPT, o efeito plastificante e emulsificante entre seus componentes. Esta inferência é reforçada pelo incremento da propriedade de elasticidade dos FIOPT, com relação aos outros filmes.

Neste trabalho observa-se nos FFUOPT e FFIOPT, que as características de elasticidade estariam possivelmente relacionadas às interações lipídeos-amilose e amilopectina, formando complexos de amilose-lipídeos (CAL) e complexos de amilopectina (CAmL). Por outro lado, as propriedades mecânicas também recebem forte influência das interações proteína-água, proteínas-proteínas, responsáveis pela contribuição da rede protéica e as interações proteína- matriz amilácea (BUERA e CHIRIFE, 1995).

Quando comparam-se os resultados dos testes mecânicos entre as amostras de filmes, observa-se que os FFUOPT apresentaram valores intermediários entre os filmes de amido e da farinha integral. De outro modo, infere-se que os valores intermediários das propriedades mecânicas apresentadas pelos FFUOPT estariam diretamente relacionados com a concentração da proteína apresentada pela FU (~5%). Provavelmente esta concentração é a quantidade adequada de proteína no sistema, que apresenta boa interação com a fração amilácea e lipídica da SF. Em maiores concentrações protéicas, como aquelas apresentadas pelos filmes de farinha integral (~ 12%), observa-se um decréscimo nas propriedades de resistência na tração, embora a elasticidade apresentada tenha o maior valor entre os três filmes testados (Figuras 6.3.7 a, b,c).

Estudos anteriores de CUQ et al. (1995) mostraram que a formação de uma solução homogênea formadora de filme baseada em MP que contém na composição proteínas, requer o uso de condições ácidas ou básicas. Neste trabalho, optou-se pela condição básica para formar filmes a partir de farinha integral de quinoa. Esta escolha teve como respaldo o perfil da solubilidade protéica apresentado no Capítulo 3, item 3.3.11.d, onde a solubilidade é maior em pH básico. Neste pH a vantagem é por partida dupla: (1) completa gelatinização do grânulo de amido e (2) elevada solubilização protéica. Os componentes protéicos de quinoa apresentam maior proporção de globulinas, chamadas de chenopodinas e 2S albuminas. As chenopodinas são pouco insolúveis em água na faixa de pH entre 5 -6,9 (SHEWRY, 2002), sendo estes resultados da literatura similares aos deste trabalho. A chenopodina possui uma estrutura típica de 11S, que é uma proteína hexamérica com uma massa molecular ao redor de 320kDa, a qual pode ser dissociada por seis unidades, e estas por sua vez em cadeias ácidas (32 – 39 kDa) e cadeias básicas (22 – 23 kDa), associadas por ligações dissulfídicas (BRINEGAR; GOUDAN, 1993). Baseado em testes experimentais, tem sido postulado que o comprimento crítico de cadeia de uma proteína globular para formar um gel que se autosuporte (“self standing”) é perto do valor de 200 resíduos de aminoácidos (cerca de 23 kDa). Proteínas com menos de 23 kDa não formam rede protéica. A composição aminoacídica é similar a de outros componentes protéicos 11S com altos níveis de arginina, lisina, glicina, alanina, valina, isoleucina, leucina, fenilalanina, serina (Capítulo 3, Tabela 3.3.4).

A outra fração de proteínas presentes na quinoa são albuminas com um coeficiente de sedimentação de 2S. Esta fração é composta por proteínas de baixo peso molecular (10-25kDa), as quais são solúveis em água na faixa de pH de 5-6,8. Como observado na Figura 3.3.7 no capítulo3, estas proteínas apresentam solubilidade mínima em torno de 20%. Esta fração é rica em lisina e em aminoácidos sulfurados (DUMAY et al, 1986).

Proteínas de quinoa possuem um alto conteúdo de aminoácidos ionizáveis (arginina, lisina, histidina) e baixo conteúdo de aminoácidos sulfurados, e são mais solúveis em pH básico do que em pH ácido. Estas proteínas foram desnaturadas em condições de tratamento térmico de 90°C x 35 min, permitindo interações químicas entre a lisina e as outras frações protéicas e também reações de Maillard (MARQUIÉ e GUILBERT, 2002).

Os FFIOPT apresentaram pobres propriedades mecânicas relacionadas com a tração, boa elasticidade, baixa resistência aos testes de força na perfuração. Infere-se que o emprego destes filmes seja para elaboração de coberturas e não de materiais de embalagem. Com relação à boa elasticidade observada nos filmes de FIOPT, esta pode ser atribuída à presença de uma boa quantidade de ligações intermoleculares, as quais melhoram as propriedades de elasticidade e à formação de uma malha proteína-amilácea-lipídica, com boa captação de água na matriz (Damodaran, 1988). Por outro lado, foi observado exudação de lipídeos na superfície do filme formado. Isto poderia ser explicado pela distribuição de uma fração lipídica dentro da matriz protéica-amilácea, apresentando algumas gotas imobilizadas dentro da rede protéica (interações proteína-lipídeos) e outras exudando até a superfície externa do filme.

6.3.2.3.2. Testes de Perfuração dos filmes otimizados (FAQOPT, FFUOPT, FFIOPT)

Exemplos das curvas de força versus deformação em testes de perfuração de filmes a base de amido, farinha por extração úmida, farinha integral de quinoa da variedade “Real”, para as formulações ótimas, podem ser observadas na Figura 6.3.8. a, b, e c, respectivamente. Estas curvas apresentam características típicas de filmes a base de biomateriais, sendo observado ainda uma redução significativa da força e um aumento na deformação nos filmes de farinha por extração úmida e farinha integral em relação aos filmes de amido de quinoa.

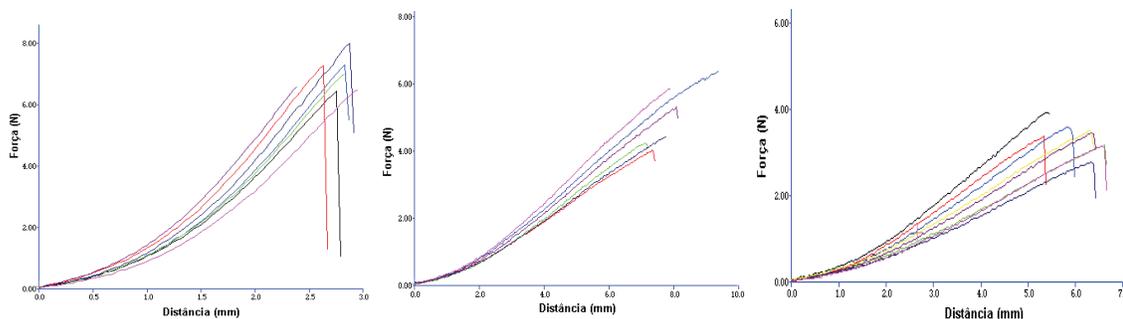


Figura 6.3.8. (a) Curvas de Força (N) vs. Deformação (mm) de FAQOPT, após 7 dias armazenados sob UR = 57% a 24°C. (b) Curvas de Força (N) vs. Deformação (mm) de FFUOPT, após 7 dias armazenados sob UR = 57% a 24°C (c) Curvas de Força (N) vs. Deformação (mm) de FFIOPT, após 7 dias armazenados sob UR = 57% a 24°C.

Os resultados de força e deformação média obtidos dos testes de perfuração dos filmes podem ser observados na Tabela 6.3.4. De modo semelhante ao teste de tração, os filmes de FAQ e de FFU apresentaram-se significativamente mais resistentes (~7N) que o filme de FFI (3,5N). Os valores da deformação na ruptura destes filmes (FAQ e FFU) variaram entre 0,95 e 2,16% com diferenças significativas, mas sem nenhuma correlação com a resistência. Dessa forma, pode-se sugerir que o amido de quinoa e a farinha por extração úmida produzem filmes mais resistentes, porém menos elásticos (conjuntamente), dentre as matérias primas obtidas do grão de quinoa testados.

Tabela 6.3.4 Valores de força na ruptura (N) e deformação na ruptura (%) de filmes a base de amido de farinha por extração úmida e farinha integral de quinoa da variedade “Real”.

Filme	FP (N)	DP (%)
FAQ	7,05±0,37 ^a	0,95±0,15 ^a
FFU	6,98±1,52 ^a	2,16±0,17 ^b
FFI	3,50±0,29 ^b	4,86±0,36 ^c

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0.05$) entre as médias obtidas através do teste Duncan utilizando-se o programa computacional SAS.

Comparando-se estes resultados com outros encontrados na literatura, os FFAQOPT apresentaram menor resistência à perfuração do que os filmes de fécula de mandioca (VICENTINI, 2003), elaborados com 4% de amido e espessura de 0,070 mm, e que apresentaram uma força na ruptura no teste de perfuração de 11,66N. Também foram menores em relação aos filmes de amido de cará (MALI, 2002) que na formulação de 4% de amido e 1,30% de glicerol, apresentaram uma força na ruptura de 9,84N.

6.3.2.4 Propriedades ópticas

A aparência externa de uma embalagem que protege qualquer alimento exerce um forte impacto e uma influência na opinião e aceitação do consumidor, com relação á qualidade desse produto. Considerando estes fatores foram avaliados as características ópticas de cor, opacidade e brilho dos FFAQOPT, FFUOPT e FFIOPT.

6.3.2.4.1. Cor

Os valores dos parâmetros de diferença de cor (ΔE^*), luminosidade (ΔL^*), cromas a^* (Δa^*) e b^* (Δb^*) dos filmes de amido, de farinha por extração úmida e de farinha integral de quinoa da Variedade “Real” são apresentados na Tabela 6.3.5.

Tabela 6.3.5. Parâmetros de cor e opacidade dos filmes de amido, farinha por extração úmida e farinha integral (*Chenopodium quinoa Willdenow*, Variedade “Real”).

Amostras	Parâmetros de cor					
	Filmes	L*	a*	b*	ΔE^*	Opacidade (Y)
Padrão		93,83	-0,86	0,86		0
FFAQOPT		92,86 \pm 0,17 ^a	-0,87 \pm 0,01 ^a	1,96 \pm 0,01 ^a	1,33 \pm 0,03 ^a	1,52 \pm 0,30 ^a
FFUOPT		88,9 \pm 0,10 ^b	-3,52 \pm 0,01 ^b	17,70 \pm 0,34 ^b	18,12 \pm 0,36 ^b	5,32 \pm 0,84 ^b
FFIOPT		86,73 \pm 0,76 ^b	-5,07 \pm 0,29 ^c	30,91 \pm 1,95 ^c	30,43 \pm 0,95 ^c	4,05 \pm 1,10 ^b

Estes resultados são a média de 20 medidas (5 medidas em cada um dos 4 filmes procedentes de bateladas diferentes da mesma formulação ótima). Para uma mesma coluna, parâmetros de cor e opacidade, L, a e B, filmes com a mesma letra diferem entre si a $p < 0,05$

O valor de diferença de cor é um parâmetro que fornece informação relacionada ao incremento de coloração do material, e não está relacionado a uma cor determinada. Já o parâmetro relacionado à variação de cor do material relacionado a uma cor específica, é determinado pelo valor dos cromas “a” (índice de saturação vermelha) e “b” (índice de saturação amarelo). Variações no cromas (-a*) na faixa dos valores negativos indicam uma variação de tonalidade verde até a faixa positiva (+a*) que indicam tons vermelhos (LOUGHREY, 2000). Por outro lado, os valores absolutos do diferencial de cromas b* (Δb^*) mede a variação entre os tons azul (-b*) e amarelo (+b*). Avaliando-se a Tabela 6.3.4., observa-se que os filmes elaborados em condições ótimas apresentaram tonalidade variando desde incolor até um amarelo translúcido forte (Figura 6.3.25).

Os filmes de amido de quinoa (FAQOPT), praticamente incolores, mostraram pequenos valores de ΔE , e do cromas b*, responsável pela variação entre as cores azul (valores negativos) e amarelo (valores positivos). Este fato pode ser também confirmado com a avaliação do parâmetro L, onde os valores deste parâmetro dos FAQOPT não tem diferença significativa com o valor L do padrão, relacionado à brancura, sendo que este valor apresenta-se muito próximo de valor padrão.

Infere-se que estes filmes são muito transparentes. Estes resultados são diferentes aos mostrados por Vincentini (2003) com filmes de mandioca, em que um aumento no teor de plastificante (glicerol) induziu a um aumento de ΔE , de 2,24 para 2,45. Resultados semelhantes foram verificados em filmes a base de ovoalbumina, onde o aumento da concentração de glicerol provocou um aumento na diferença de cor (de 1.7 – 2.3) (GENNADIOS et al., 1996a). Os valores de ΔE de FAQOPT foram também menores que os

filmes de gelatina de pele de porco, que apresentaram $\Delta E \sim 3$ no trabalho de Thomazine et al. (2005).

Testes prévios iniciais deste trabalho verificaram que um incremento nas concentrações de glicerol aumentou os valores de ΔE linearmente, em filmes contendo 4% de amido de quinoa, sem variação de pH e concentrações de glicerol nos valores de 10%, 20, 30 e 40%. No entanto, os filmes de amido de quinoa preparados nas condições ótimas apresentaram uma clarificação na cor do gel formado. Este fato deve-se a influência da gelatinização em meio básico, em solução aquosa de uma base de forte dissociação iônica como KOH. Este fato foi extensamente observado pelos pesquisadores Roberts e Cameron (2002), no trabalho sobre avaliação do efeito da concentração de NaOH na gelatinização e propriedades reológicas de amido de batata. Segundo os autores, durante o processo de gelatinização observa-se a perda de birrefringência dos grânulos de amido e presença de estruturas remanescentes do grânulo de amido. No entanto, em meios alcalinos de NaOH, a gelatinização destes grânulos ocorre a baixas temperaturas e as estruturas remanescentes são de menor tamanho do que aquelas apresentadas durante a gelatinização de grânulos em dispersões aquosas sem variação de pH. Sabe-se que essas estruturas remanescentes encontram-se formadas pela molécula de amilopectina. O que, por sua vez, indica que se estas estruturas são pequenas, o tratamento alcalino provocou relaxação e ruptura em fragmentos menores da molécula ramificada de amilopectina, resultando em um gel fraco e bastante claro.

Entretanto, no que diz respeito aos FFUOPT, estes apresentaram uma cor amarela menos forte que a apresentada pelos filmes de farinha integral (croma b^* de 17,22 e 29,11, respectivamente, Tabela 6.3.4 e Figura 6.3.26).

O maior valor de croma b^* apresentado pelos FFIOPT, comparado com o valor apresentado pelo filme de farinha obtido por extração úmida deve-se, provavelmente, aos seguintes fatores:

1. Maior concentração de proteínas apresentada pelo FFIOPT em relação ao FFUOPT, uma vez que ambos apresentaram solução formadora de filme com pH similar e básico (ao redor de 10,6). Valores similares relacionados ao conteúdo de proteína na amostra foram reportados por Wang et al. (2004), no seu estudo de efeito de conteúdo de proteínas e composição na cor do macarrão branco, mostrando uma correlação negativa nas medidas de cor - o parâmetro L, croma a^* e croma b^* - das farinhas utilizadas na preparação destes produtos. Outros pesquisadores encontraram resultados similares (TOSI e RÉ, 2003, MISKELLY, 1984).

2. Reações de Maillard, devido a presença de açúcares e aminoácidos em constante aquecimento. Isto é, elementos presentes na composição de açúcares, aldeídos e cetonas reagem com o componente nitrogênio presente naturalmente em proteínas e aminoácidos para formar pigmentos de cor marrom, conhecidas como melaninas.

3. Reações de saponinas na FI, e reações químicas destas em pH básico, como observado em testes prévios em soluções aquosas de saponina isolada do grão de quinoa. Quando incrementa-se o pH pela adição de KOH até valores de pH básico, na faixa de 8-11, maior foi a coloração amarela – marrom da solução. Possivelmente, isto foi devido as fortes ligações de saponinas com as proteínas da parte externa do grão.

Ainda assim, os valores de ΔE de FFUOPT e FFIOPT foram menores do que os filmes de proteínas a base de soja com $\Delta E \sim 8,5$ e $11,6$ (KUNTE et al., 1997), e dos filmes a base de proteínas miofibrilares de Tilapia do Nilo, que apresentaram o valor de ΔE , na faixa de 7-8. (Sobral, 2000).

Com relação ao parâmetro opacidade, baixos valores indicam alta transparência. Sendo assim, os FAQOPT mostraram alta transparência ($Y = 1,52$) e menor opacidade que os FFIOPT, que, por sua vez, são menos opacos que os de FFUOPT. Os filmes de amido apresentam um teor aproximado de 17% de amilose e 83% de amilopectina. As cadeias de amilopectina são as grandes responsáveis pela opacidade dos géis e filmes de amido, especialmente quando este biopolímero tem alta massa molecular. As cadeias de amilopectina do amido de quinoa apresentam maior quantidade de cadeias curtas, estas cadeias curtas possuem uma estrutura de baixa massa molecular, o que pode resultar em filmes mais translúcidos. Por outro lado, na farinha de quinoa, existem outros componentes, tais como os glicosídeos que, em função do alto pH da solução formadora de filmes, sofrem certas reações de oxidação, o que levam a formação cor. Em função da estrutura química dos compostos formados, estes podem resultar em aparência opaca. Como observado na Tabela 6.3.3, a opacidade dos FAQOPT tem diferença significativa com relação ao FFUOPT e FFIOPT. O valor da opacidade, entre estes últimos filmes não apresentaram diferença significativa no intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).



Figura 6.3.9. Fotos de filmes preparados a partir de amido, farinha por extração úmida e farinha integral de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow variedade “Real”).

6.3.2.4.2. Brilho Especular

A propriedade brilho especular foi medida em Unidades de Brilho ou (G.U.) em uma superfície plana, sendo que a medida máxima para o ângulo de 20° é 2.000 G.U. e para o ângulo de 60° é de 1.000 G.U.

Na Tabela 6.3.6. mostram-se os valores de brilho especular obtidos para os filmes de amido, de farinha por extração úmida e por farinha integral de quinoa da variedade “Real”. Na Figura 6.3.10 ilustra-se a variabilidade apresentada pelos valores de brilho nos ângulos de 20° e 60°.

Tabela 6.3.6. Valores de brilho especular da face do filme exposta ao ar (S) e da face em contato com a placa (CP) obtidas nas leituras em 20° e 60° das formulações ótimas dos filmes a base de amido (FAQ), farinha por extração úmida (FFU) e farinha integral (FFI) de quinoa variedade “Real”.

Filme	20°		60°	
	S	CP	S	CP
FAQOPT	66,6 ± 5,2 ^a	120,3 ± 6,2 ^a	93,1 ± 4,6 ^a	111,4 ± 2,4 ^a
FFUOPT	20,4 ± 2,6 ^c	51,6 ± 5,0 ^c	36,0 ± 2,7 ^c	71,5 ± 6,4 ^c
FFIOPT	38,8 ± 4,1 ^b	97,5 ± 5,5 ^b	59,8 ± 1,9 ^b	102,4 ± 1,0 ^b

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0.05$) entre as medias obtidas pelo teste de Duncan.

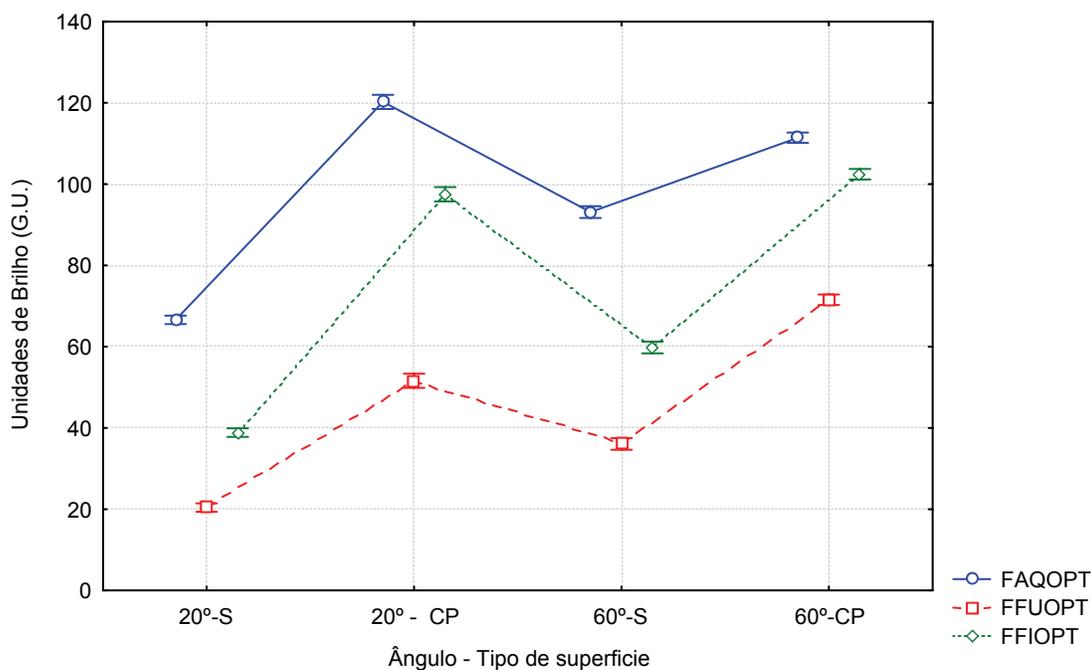


Figura 6.3.10. Variabilidade das medidas de brilho especular dos FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT.

Os valores de brilho especular obtidos, tanto nas leituras em 20°, quanto nas leituras em 60°, para a face dos filmes em contato com a placa (CP) foram maiores que os obtidos para a face em contato com o ar (S), independente do tipo de filme (Tabela 6.3.5). Este resultado é devido ao fato de que a face em contato com a placa apresenta uma superfície mais lisa e homogênea do que a face em contato com o ar, que pode apresentar uma superfície ligeiramente mais rugosa, o que acaba resultando em menores valores de brilho especular em função da maior dispersão da luz refletida. Dentre os filmes, o que apresentou maior valor de brilho especular foi o de amido de quinoa, seguido pelo filme de farinha integral e por último, o filme de farinha obtido por extração úmida, independentemente do ângulo de medição, bem como da parte do filme analisado. Com relação aos resultados apresentados pelos FFIOPT, na face CP, estes podem ser explicados pela presença de maior conteúdo lipídico na matéria prima (FI). Sabe-se que os lipídios são utilizados como reforçadores de brilho nas diferentes formulações alimentícias, onde esta característica é desejável. Estes resultados estão de acordo com os apresentados pelo teste de opacidade.

6.3.2.5. Solubilidade em água

A solubilidade em água é importante para determinar a aplicabilidade dos filmes como embalagens ou protetores de alimentos com alta atividade de água (MONTERREY-QUINTERO, 1998; MONTERREY-QUINTERO E SOBRAL, 2000; MALI, 2002; SAKANAKA, 2002). Os resultados das solubilidades dos filmes nas formulações ótimas estão apresentados na Tabela 6.3.7.

Tabela 6.3.7 Solubilidade dos filmes de amido, farinha por extração úmida e farinha integral de quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*) Variedade “Real” nas formulações ótimas.

Filme	Solubilidade (g/100 g de M.S.) T= 25°C	Umidade inicial (g água/100 g sólidos)
FAQOPT	15,90 ± 0,09 ^a	11.25
FFUOPT	18,73 ± 0,086 ^b	11.35
FFIOPT	24,24 ± 1,61 ^c	12.00

A baixa solubilidade apresentada pelos FAQOPT, e a diferença entre os FFUOPT e FFIOPT se explicam em função de seus componentes e às interações, em função dos fatores:

1. Ativação alcalina do grânulo de amido (amilose e amilopectina) e sua interação com o glicerol formando interações intramoleculares entre seus componentes menores (como lipídeos não extraíveis inseridos no interior do grânulo do amido). Assim, permite-se a formação de uma estrutura com comportamento parcialmente hidrofóbica entre amostra testada e a vizinhança que seria o solvente (água a 25°C), diminuindo a sua atividade e interação superficial com o solvente.

2. A “quase” completa solubilização dos biopolímeros do grânulo de amido, desenvolvendo uma estrutura compacta, com grande quantidade de ligações fortemente intramoleculares.

Com relação à solubilidade de FFUOPT infere-se que :

1. O nível de compactação atingido pela matriz amilácea e a rede protéica pode ter sido afetada pela presença de fases hidrofóbicas e hidrofílicas. Uma fase hidrofóbica estaria formada parcialmente pela matriz com as suas interações amilo-lipídicas-protéicas com alto grau de compactação e com características similares às SF das FAQOPT. E a fase hidrofóbica formada por uma fração de compostos lipossolúveis, resultado da reação de saponificação. Ainda que em menor quantidade, provavelmente não estaria totalmente inserido na matriz amilácea, devido à formação de compostos lipídeo-protéicos, de baixo peso molecular, que não conseguem interagir completamente com os componentes da mistura. Igualmente com relação às proteínas solubilizadas na fase aquosa, estas provavelmente são

resíduos peptídicos de baixo peso molecular, ma vez que moléculas de baixo peso molecular podem facilitar a existência de forças, que sejam maiores que as forças de interligação entre moléculas de água, provocando a solubilização do soluto. Como exemplo, tem-se as fases enriquecidas com gliceróis, sejam uma fração do plastificante, ou derivados da reação de saponificação.

Já com relação aos FFIOPT cuja solubilidade foi maior do que os dos FAQOPT e FFUOPT, a explicação sugere contribuições diferentes:

- Falta de uma estrutura coesa devido à presença de fibras insolúveis.
- Maior quantidade de resíduos peptídicos, lipídicos de baixo peso molecular, e sabões formados durante a saponificação e também como resultado da desnaturação térmica e do tratamento alcalino,
- A presença de fases hidrofílicas e hidrofóbicas em maior quantidade na FFIOPT, além de adicionar o fator de heterogeneidade apresentada pela sua estrutura interna, como mostrada pela microscopia da Figura 6.3.48.

6.3.2.5.1 Filmes de amido

O resultado dos testes de solubilidade aplicado aos FAQOPT (pré-condicionadas em UR =58%) está apresentado na Tabela 6.3.6. Foram realizadas dez repetições, resultando numa solubilidade de 15,90% ($\pm 0,097$). Este valor foi o mais baixo em relação aos resultados com as outras amostras (FFUOPT e FFIOPT). Das observações durante o teste de solubilidade, as amostras de FAQOPT mantiveram sua integridade após a imersão em água durante 24 horas, sob agitação constante, o que indica o grau de compactação pela matriz formada pelo amido de quinoa.

Comparando-se a solubilidade média dos filmes produzidos no presente trabalho com os biofilmes de amido de cará (MALI, 2002), analisados pelo mesmo método, as solubilidades dos FAQOPT foram sempre menores, os filmes de cará apresentaram solubilidades na faixa de 19,34 – 30,76 % de matéria seca, mas maiores do que os resultados apresentados por Vicentini (2003), no trabalho de filmes comestíveis a base de fécula de mandioca, que apresentaram uma solubilidade de ~5% para a mesma espessura.

6.3.2.5.2. Filmes de farinha de extração úmida parcialmente desengordurada

O resultado dos testes de solubilidade aplicado aos FFUOPT (pré-condicionados em UR =58%) está apresentado na Tabela 6.3.6. Foram realizadas dez repetições, resultando numa solubilidade de 18,73% ($\pm 0,0861$). Este resultado foi o valor intermediário em relação aos

resultados das outras amostras (FAQOPT e FFIOPT). Das observações durante o teste de solubilidade, as amostras de FFUOPT também mantiveram-se íntegras após a imersão em água durante 24 horas, sob agitação constante.

A solubilidade dos FFUOPT apresentou valores maiores aos obtidos pelos filmes de proteínas miofibrilares de músculo de tilápia, que na concentração de 30g de glicerol/100 g de proteínas apresentaram solubilidade de 12,30 g/100g MS (MONTERREY-QUINTERO e SOBRAL, 2000), e menores aos biofilmes de glúten (GONTARD, GUILBERT e CUQ, 1992), que apresentaram média de 42% de MS.

6.3.2.5.3. Filmes de Farinha Integral

O resultado dos testes de solubilidade aplicado aos FFIOPT (pré-condicionadas em UR = 58%) está apresentado na Tabela 6.3.6. Foram realizadas dez repetições, resultando numa solubilidade de 24,24%MS ($\pm 1,68$). Este valor foi o mais alto em relação aos resultados com as outras amostras (FFAQOPT e FFUOPT). Das observações durante o teste de solubilidade, as amostras de FFIOPT mantiveram uma razoável integridade após a imersão em água durante o tempo do teste. No entanto, algumas amostras se romperam durante o teste, em função da presença das fibras.

Este resultado vai contra o esperado, devido ao maior conteúdo de ácidos graxos na composição da matéria prima. Em geral, os ácidos graxos são hidrofóbicos, e esperava-se que a contribuição destes compostos na SF destes filmes fosse diminuir a solubilidade dos mesmos. No entanto, a não incorporação dos ácidos graxos na matriz filmogênica pode ter contribuído para a maior exposição da matriz do hidrocolóide, facilitando a solubilização. Observações similares foram relatados no trabalho de Tanada Palmu e Grosso (2005).

A solubilidade apresentada pelos FFIOPT foi maior do que os obtidos por Monterrey-Quintero (1998) no trabalho de biofilmes a base de proteínas miofibrilares de tilápia do Nilo, onde a solubilidade variou de 12,30% a 19,50 % em base seca, correspondentes à concentrações de glicerol de 30 e 70% (g/100g de proteína). Por outro lado, os FFIOPT apresentaram valores de solubilidade menores dos encontrados para proteínas miofibrilares de sardinha, de 33 a 47% para filmes com 35% em base seca de glicerol (CUQ et al., 1996), concentrado protéico de arroz, de 35,3 a 76,4% de solubilidade (SHIH, 1996), isolado protéico de soja, de 26,81 a 39,41% (KUNTE et al., 1997) e de glúten de trigo, com valores de 31,5 a 100% (GONTARD, 1991). Mais ainda, segundo MONTERREY-QUINTERO (1998), quando a solubilidade é confrontada com a quantidade de matéria seca não protéica presente nos filmes, isto é, glicerol, nota-se que os biofilmes apresentaram uma solubilidade muito abaixo

do conteúdo de glicerol presente (matéria seca não protéica). Era de esperar que o plastificante pudesse ser completamente solubilizado, por ser um composto hidrossolúvel. Porém a baixa solubilidade apresentada pelos filmes, aliada à aparente pouca solubilidade do glicerol, pode ser explicada pela interação do glicerol com a rede protéica, deixando ambos os componentes pouco disponíveis para interagir com a água. CUQ et. al. (1996) obtiveram resultados diferentes com as proteínas miofibrilares de sardinha (*Sardinha pilchardus*). Eles observaram que a curva de solubilidade daqueles filmes permanecia sempre ligeiramente acima (3 a 5 g /100g de matéria seca inicial) da curva teórica de matéria seca não protéica, levando-os a concluir que o material solubilizado era constituído principalmente de plastificante, e aqueles 3 a 5% restantes eram formados por cadeias de proteínas de baixo peso molecular. No entanto, essa diferença pode ser atribuída ao tempo (~6h) de armazenamento da solução filmogênica, que permitiu ação de enzimas proteolíticas ocasionando a formação de cadeias polipeptídicas menores, fenômeno demonstrado por Kunte et al. (1997), em filmes a base de isolados protéicos de soja.

6.3.2.6. Propriedades de barreira

6.3.2.6.1. Permeabilidade ao Oxigênio (PO₂)

Na Tabela 6.3.8 são apresentados os valores de permeabilidade ao oxigênio das amostras de FAOPT, FFUOPT e FFIOPT. Os filmes de amido de quinoa apresentaram uma permeabilidade mais baixa ao oxigênio com relação aos filmes otimizados de FI e valores similares às permeabilidades dos filmes de FU. Baseado nas suas micrografias da microscopia eletrônica de varredura (MEV), os maiores valores de PO₂ observados nos filmes de farinha integral pode ser atribuído à heterogeneidade na estrutura interna destes filmes (Figura 6.3.48). Em analogia aos filmes sintéticos, as PO₂ e ao vapor de água dependem de muitos fatores como, razão entre zonas cristalinas e zonas amorfas, mobilidade de cadeias poliméricas e interações específicas entre grupos funcionais dos polímeros e os gases nas zonas amorfas.

Tabela 6.3.8. Permeabilidade ao oxigênio de filmes de amido, farinha por extração úmida e farinha integral de quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*) Variedade “Real” nas formulações ótimas.

Filme	PO ₂ (cm ³ μm/m ² .d. kPa) a 25°C	Umidade inicial (g água/100 g sólidos)
FAQ	4,34±1,03 ^a	11,25
FFU	5,36±1,01 ^a	11,35
FFI	7,52±1,35 ^a	12,00

6.3.2.6.2. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Na Tabela 6.3.9 são apresentados os valores das permeabilidades ao vapor de água dos FAQOPT, FFUOPT e FFIOPTE a 25° C.

Tabela 6.3.9. Permeabilidade ao vapor de água (UR 0-100%, 25°C) dos FAQOPT, FFUOPT, FFIOPTE (*Chenopodium quinoa Willdenow*) Variedade “Real” nas formulações ótimas.

Filme	PVA	Umidade inicial
	(g mm/m ² .h.KPa)	(g água/100 g sólidos)
FAQ	0,204 ± 0,012 ^a	11,25
FFU	0,232 ± 0,023 ^b	11,65
FFI	0,306 ± 0.002 ^c	12,20

A permeabilidade ao vapor de água é uma medida da facilidade com que um material pode ser penetrado pelo vapor de água.

Diferentes autores (BANKER, 1966; CUQ et.al, 1996; HAGENMAIER e SHAW, 1990; MCHUGH, AVENA-BUSTILLOS e KROTCHA, 1993; SOBRAL, 2000; SAKANAKA, 2002) tem demonstrado que filmes, com materiais hidrofílicos e plastificantes na composição, apresentam diversos fatores que influenciam a transmissão de vapor de água nestes materiais, como interações da água do meio ambiente e o material testado, características estruturais do material como espessura, comportamento das isoterms de sorção, teor do plastificante, etc. A permeabilidade ao vapor de água (PVA) varia com a espessura dos filmes devido às mudanças estruturais causadas pelo inchamento da matriz hidrofóbica, afetando a estrutura dos filmes e provocando tensões internas que podem influenciar a permeação (PARK e CHINNAM, 1995; CUQ et al., 1996; SOBRAL, 1999; MARTIN–POLO et al., 1992).

Os filmes de amido de quinoa apresentaram a permeabilidade mais baixa quando comparados com os biofilmes obtidos das farinhas do grão de quinoa, o que pode ser explicado pelo tipo de tratamento sofrido pela solução filmogênica. O tratamento alcalino com KOH a temperaturas de 50°C favoreceu a hidrólise da amilose e amilopectina, contribuindo para a formação de uma solução filmogênica enriquecida com cadeias curtas deste biopolímero, resultando na formação de uma estrutura mais compacta, como observado pelas micrografias de MEV, promovendo maior número de ligações entre o glicerol e as zonas hidrofílicas do amido. Estes resultados não estão de acordo com os relatados por McHugh e Krotcha (1994), em que afirmaram que, quanto maior a presença de grupamentos hidroxila em polímeros altamente polares, maior a formação de pontes de hidrogênio com a água, resultando em altas permeabilidades ao vapor de água destes materiais.

6.3.2.7. Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção dos FAQOPT, FFUOPT e de FFIOPT, obtidas a 25°C e 35°C são mostradas na Figura 6.3.11. Todas as amostras apresentaram comportamento similar, para as temperaturas de 25 e 35 °C, com curvas sigmóides (isotermas do tipo II).

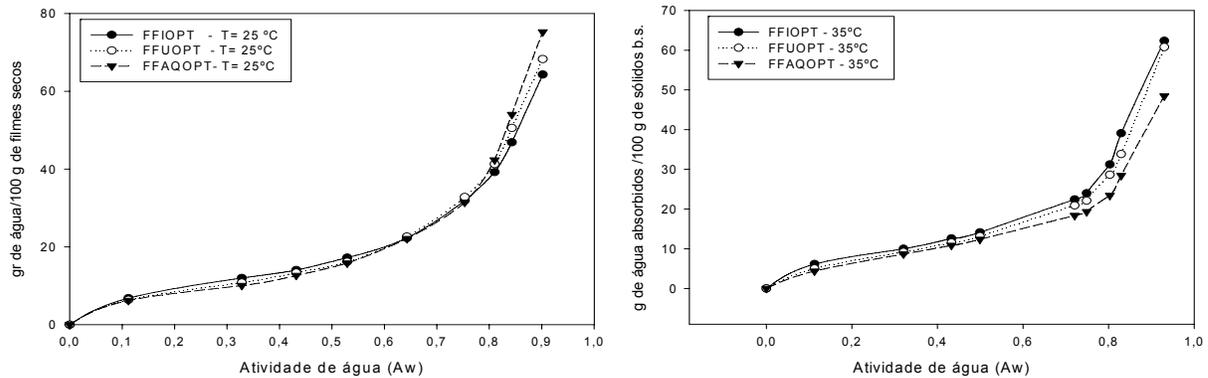


Figura 6.3.11. (a) Isotermas de sorção de FAQOPT; FFUOPT; e FFIOPT, nas formulações ótimas na temperatura de 25°C. (b) Isotermas de sorção de FAQOPT; FFUOPT; e FFIOPT, nas formulações ótimas na temperatura de 35°C.

Como observado na Figura 6.3.11.a, a 25°C, os FAQOPT apresentaram três estágios diferentes. O primeiro, na faixa de A_w de 0 até 0,64, onde os filmes de amido apresentaram umidade de equilíbrio menores do que os FFUOPT e FFIOPT, pode ser atribuído à maior quantidade de regiões cristalinas presentes no FAQOPT. Na faixa de 0,64 até 0,76, os filmes apresentaram uma tendência de adsorção similar. Subsequentemente, para valores maiores de $A_w > 0,76$, houve uma inversão, e os FFIOPT apresentaram menores umidades de equilíbrio que os FFUOPT, que por sua vez foram menores que os de FFAQOPT.

A capacidade diversa de sorção de água dos filmes poderia ser atribuída à sorção diferenciada das porções amorfas e cristalinas. A fração cristalina exerce maior efeito sobre as características de sorção em A_w inferiores a 0,64 do que a fase amorfa. O domínio da fase amorfa é exercido em $A_w > 0,76$, onde a água afeta a estrutura, ou matriz, atuando como plastificante dos filmes que passariam ao estado amorfo. Em baixas A_w o efeito plastificante é muito pequeno e a mobilidade das regiões amorfas são restritas. Com o aumento da A_w , entretanto, a umidade absorvida provoca um intumescimento, desestabilizando a rede da matriz dos FAQOPT, provocando o enfraquecimento das ligações intermoleculares e intramoleculares, diminuindo o grau de cristalinidade e, havendo um aumento da disponibilidade de grupos polares na matriz amilácea, disponibilizando-os para as moléculas de água (AL-MUTHASEB et. al, 2004)

Comparando-se as Figuras 6.3.11 (a) e 6.3.11 (b), se observa o efeito da temperatura sobre as isotermas de sorção. Como verificado, em geral, um aumento de temperatura resulta em um decréscimo do conteúdo de umidade de equilíbrio para um mesmo valor de A_w (LEUNG, 1986). Este comportamento foi apresentado por todas as amostras de FAQOP, FFUOPT e FFIOPT, em toda a faixa de atividade de água. Com relação à sorção dos diversos filmes, observa-se que não apresentaram inversão no comportamento de sorção em toda a faixa de A_w (Fig 6.3.11 (b)). As umidades de equilíbrio apresentadas pelos filmes de amido foram menores que as do FFUOPT e as destes filmes menores que as umidades de equilíbrio de FFIOPT. Isto significa que a influência da fração cristalina em relação à fração amorfa é dominante nesta temperatura em toda a faixa de A_w .

As equações que descrevem as isotermas de sorção são muito utilizadas para prever as propriedades de sorção da água em alimentos. Como relatado por Leung (1986), embora preditivas estas equações não fornecem informações coadjuvantes em relação à descrição das interações a nível molecular, entre os componentes presentes no material testado.

Tabela 6.3.10. Parâmetros do modelo de GAB, para FAQOPT, FFUOPT, FFIOPT, obtidos das análises da curva de sorção de umidade das matérias primas a 25°C e 35°C.

Filmes	T(°C)	m_0	C	K	r^2
FAQOPT	25	7,77	17,26	0,98	0,991
	35	6,94	13,60	0,91	0,960
FFUOPT	25	8,39	15,79	0,98	0,992
	35	7,32	14,90	0,94	0,969
FFIOPT	25	8,98	18,06	0,96	0,997
	35	7,45	43,09	0,95	0,972

Os dados de equilíbrio foram correlacionados utilizando a equação de Guggenheim-Anderson- de Bôer (GAB) (VAN DER BERGH, 1981) para todos os filmes. Os valores dos parâmetros m_0 , C, K e o coeficiente de correlação (R^2), correspondentes ao FFAOPT, FFUOPT, FFIOPT nas temperaturas de 25 e 35°C, são mostrados na Tabela 6.3.10.

Os valores experimentais apresentaram uma boa correlação com o modelo de GAB, apresentando o erro relativo calculado para o parâmetro m_0 inferior a 5% e coeficiente de determinação de (R^2), da ordem de 0,99 para todos os ajustes realizados na temperatura de 25°C. No entanto, para a mesma amostra, a 35°C, o valor do coeficiente variou entre 0,96 e 0,97. Para ambas as temperaturas, os ajustes apresentaram valor de correlação elevados e satisfatórios.

O valor da monocamada (m_0) é de particular interesse pois ele indica a quantidade de água absorvida em sítios específicos, sendo considerado como um parâmetro que define as condições de armazenamento onde o produto é mais estável. O valor de m_0 diminui com o aumento de temperatura. Segundo AL-Muhtaseb et al. (2004), Westgate et al. (1992) e Pérez-Alonso et al. (2006), o fenômeno (diminuição de valor na monocamada) é atribuído às mudanças estruturais ocorridas no biopolímero devido ao aumento de temperatura, uma vez que, desse modo, o grau de ligações de hidrogênio nestes polímeros é reduzido e, portanto, decresce a disponibilidade de sítios ativos para a água ligar-se, reduzindo-se, assim, o conteúdo de umidade da monocamada.

Com relação ao parâmetro C, estes valores diminuem com o incremento da temperatura para os FAQOPT e FFUOPT. O comportamento de C pode ser atribuído ao decréscimo da energia de ligação da primeira camada, em função da temperatura. Com relação ao FFIOPT, o valor do parâmetro C incrementou-se com o aumento de temperatura.

Com relação ao valor de K, este parâmetro fornece uma medida de interação das moléculas presentes pela sorção da multicamada. Os valores K foram maiores para os FAQOPT, do que aqueles apresentados pelos FFUOP e FFIOPT, na temperatura de 25°C. Já na temperatura de 35°C, o comportamento dos FAQOPT exibe mudanças de interação entre seus componentes e as moléculas de água, visualizado pelo decréscimo do valor de K, quando comparado aos valores apresentados pelas outras amostras.

6.3.2.8. Propriedades Térmicas

6.3.2.8.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)

Na Figura 6.3.12 estão apresentados os termogramas correspondentes da primeira varredura dos FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT. Estes filmes não apresentaram picos de transição endotérmica no intervalo testado (-150 a 150°C), indicando que o amido, o maior componente das matérias primas utilizadas na elaboração dos filmes, foi totalmente gelatinizado durante o processo de elaboração dos filmes. Resultados similares foram observados por Garcia et al.(2000), no trabalho de filmes de amido de milho plastificados com glicerol e sorbitol.

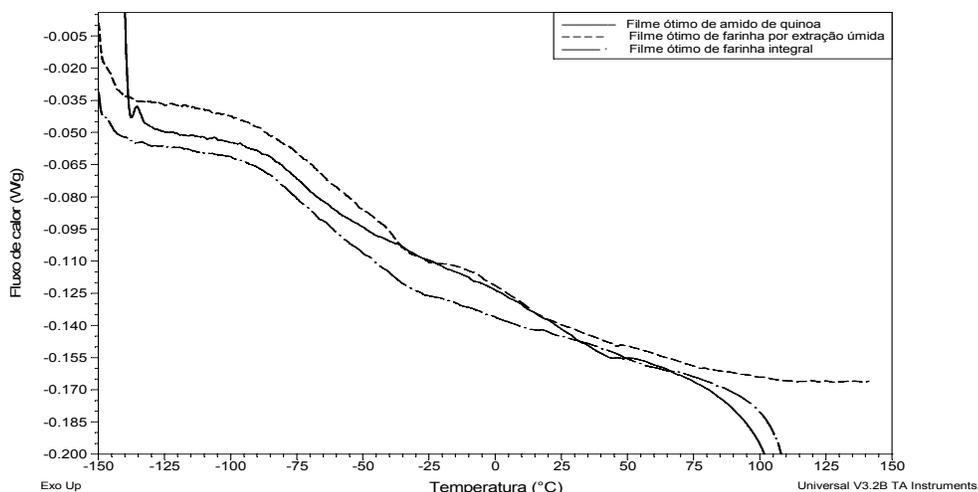


Figura 6.3.12. Termogramas de filmes nas formulações ótimas de amido de quinoa, farinha por extração úmida e farinha integral.

Na Tabela 6.3.11 são mostrados os valores das transições vítreas apresentadas nos termogramas dos FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT.

Tabela 6.3.11. Temperaturas de transição vítrea (T_g) apresentado pelos FAQOPT, FFUOPT, FFIOPT, (*Chenopodium quinoa* Willdenow, Variedade “Real”) nas formulações ótimas.

Filmes	T_{g-1} (°C)	T_{g-2} (°C)	T_{g-3} (°C)	T_{g-4} (°C)
FAQOPT	$-82,1 \pm 0,56$	---	$23,6 \pm 0,12$	$54,9 \pm 0,39$
FFUOP	$-83,7 \pm 0,36$	$-31,4 \pm 1,43$	$20,5 \pm 0,27$	---
FFIOPT	$-82,9 \pm 0,24$	$-31,5 \pm 1,60$	$16,3 \pm 0,31$	---

Todos os filmes analisados apresentaram mais de um valor de T_g , na faixa de temperatura entre -150°C até 115°C . A primeira transição, que é comum em todos estes filmes apresentou-se ao redor de -83°C . Esta T_g estaria relacionada a uma região rica em glicerol.

Os FAQOPT apresentaram duas temperaturas de transição vítrea (T_g), sendo a primeira em torno de $23,6^\circ\text{C}$, e a segunda em torno de 54°C . Estas transições estariam relacionadas aos biopolímeros do grânulo de amido, a amilose e amilopectina. A existência de mais de uma T_g em análises térmicas reflete a existência de separação de fases entre a macromolécula formadora da matriz e o plastificante, indicando que estes materiais não são totalmente miscíveis. Garcia et al. (2000), no trabalho de filmes de amido de milho plastificados com glicerol e sorbitol, mostraram que estes plastificantes são conhecidos como limitantes do crescimento dos cristais e recristalização, devido à interação com as cadeias poliméricas do amido, sendo que os filmes plastificados com sorbitol mostraram baixa cristalinidade quando

comparada com os filmes plastificados com glicerol. Adicionalmente, também foi demonstrado que filmes plastificados apresentam uma cristalinidade menor do que os filmes sem adição de plastificante, devido ao fato dos plastificantes interferirem na associação das cadeias poliméricas da matriz.

Com relação aos FFUOPT, estes filmes apresentaram duas transições, uma na faixa de temperaturas negativas $-31,4^{\circ}\text{C}$ e a outra na faixa das temperaturas positivas $20,38^{\circ}\text{C}$. Já com relação aos FFIOPT, esta amostra apresentou uma transição na faixa de temperaturas negativas no valor de $-31,53^{\circ}\text{C}$.

6.3.2.8.2. Análises Termomecânicas (DMTA)

Os termogramas de DMTA realizados em filmes de amido de quinoa (FAQOPT), farinha por extração úmida (FFUOPT) e farinha integral (FFIOPT) são mostrados nas Figuras 6.3.13, 6.3.14., 6.3.15, respectivamente. O módulo dinâmico de armazenagem (E') e de perda (E'') e a tangente mecânica de perda ($\tan \delta = E''/E'$) foram avaliados através da varredura de temperatura desde -150 até 250°C .

Com relação às principais desvantagens na utilização do DMTA, a primeira está relacionada com a preparação da amostra, e a segunda com a interpretação dos resultados. Segundo Moates et al. (2001), a interpretação de resultados de sistemas multicomponentes pode não ser correta devido à dificuldade em identificar o fenômeno observado como uma transição vítrea de cadeia principal, uma transição de cadeia lateral ou um evento térmico associado com as regiões cristalinas da amostra, por exemplo.

Neste trabalho, foram analisados filmes que apresentam estruturas compostas por misturas de amido em água e o glicerol como plastificante. Uma vez formado o filme, este apresenta uma parte amorfa predominante, a outra, cristalina, aparece durante o período de armazenagem, em alguns casos, após 6 horas, e, outros, em períodos mais longos (>1 mês). A composição destes filmes é definida pela composição da matéria prima utilizada na elaboração destes biomateriais (Tabela 6.3.2), e a quantidade de plastificante na estrutura. O sistema multicomponente mais simples é apresentado pelo sistema dos FAQOPT.

A Tabela 6.13.2. apresenta as principais transições vítreas dos FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT, determinados através dos termogramas de DMTA. As análises e atribuição das transições vítreas relacionadas a cada um dos componentes dos sistemas, que formam a matriz do filme, são um pouco complicadas. No entanto, uma avaliação inicial de cada um dos componentes puros serve como ponto de partida para se ter uma idéia da contribuição e interação destes, apresentando-se como transições vítreas na faixa de temperatura analisada.

Tabela 6.3.12. Propriedades térmicas dos FAQOPT, FFUOPT, FFIOPT, medidos em DMTA , a 1 Hz.

Filmes nas formulações ótimas	T_{β} (°C)	$T_{\alpha-1}$ (°C)	$T_{\alpha-2}$ (°C)	$T_{\alpha-3}$ (°C)	$T_{\alpha-4}$ (°C)	$T_{\alpha-5}$ (°C)	E'_{onset} (MPa)
FAQOPT	-52,4±1,8	27,5±0,3	46,3±0,6	72,1± 0,36	85,9±0,2	159,9 ± 4,2	14000 ± 800
FFUOP	-43,9±9,7	21,3±0,8	47,4±0,6			154,9 ± 10	12333 ± 311
FFIOPT	-43,6±3,1	22,3±0,5	53,2±0,7	98±4,5	132,9±2,2		14275 ± 525

6.3.2.8.2.1 Filmes de amido de quinoa (FAQOPT)

A Figura 6.3.1.3 apresenta-se o termograma em DMTA do filme de amido de quinoa com o módulo de perda (E''), módulo de armazenagem (E') e $\tan \delta$ (E'/E'').

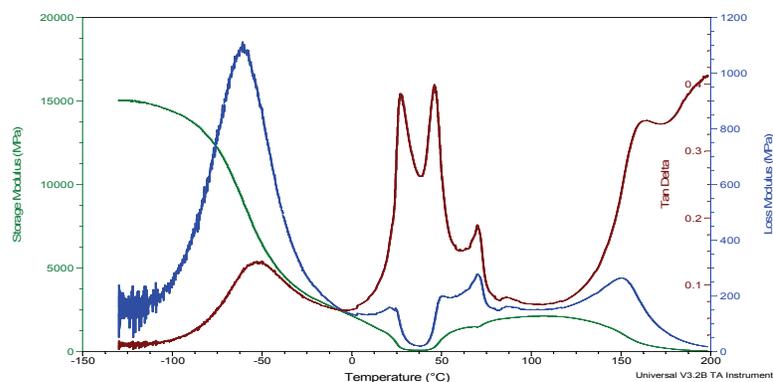


Figura 6.3.13. DMTA de filme ótimo de amido de quinoa. Tamanho de amostra 16.7x6.47x 0.0850 mm. Varredura de temperatura de -150 até 200°C. Freqüência de 1 Hz.

Como mostrado pela Tabela 6.3.12, os filmes ótimos de amido de quinoa apresentaram cinco transições vítreas, a primeira, a -52,4°C (negativa) e as quatro restantes em temperaturas positivas (27,5; 46,3; 72,1; 85,9 e 159,9°C). A presença de diferentes temperaturas de transições vítreas é um indicativo da separação de fases entre seus componentes. Assim sendo, uma avaliação da composição da matriz e as possíveis interações permitiram elucidar a correspondência de cada material com a respectiva temperatura de transição vítrea.

O sistema multicomponente apresentado pela matriz dos FAQOPT está formado por amilopectina, amilose e lipídeos endógenos no grânulo de amido de difícil extração com os métodos convencionais (CECCHI, 1999; GIDLEY, 2001), água e glicerol. Adicionalmente, pelo

efeito de processamento na preparação da SF, devido à provável hidrólise em meio alcalino das cadeias de amilose e de amilopectina, dá-se lugar à formação de um terceiro grupo de cadeias curtas e de baixo peso molecular (ROBERTS; CAMERON, 2002). Com relação a estes biopolímeros, sabe-se que a amilose e a amilopectina são termodinamicamente incompatíveis entre si, formando, em soluções aquosas, duas fases, uma fase enriquecida de amilopectina e a outra enriquecida da fração de amilose (KALICHEVSKY e RING, 1987). Em sistemas aquosos formados por estes biopolímeros com aquecimento contínuo, a adição do glicerol no sistema resulta em miscibilidade parcial desses componentes, como mostrado por diferentes pesquisadores (LOURDIN et al., 1998; FARHAT et al., 2003; MOATES et al., 2001).

Com o intuito de facilitar as análises dos termogramas de DMTA, é importante determinar os valores das transições dos materiais puros que formam parte da mistura do biomaterial. Isso permite identificar a faixa de temperatura onde as transições podem acontecer ao nível molecular da amostra analisada. A transição vítrea do amido de quinoa seca encontra-se num valor aproximado de 180-210°C (segundo testes prévios derivado de dados extrapolados de CDV da farinha integral e de farinha por extração úmida). A T_g do amido seco não pode ser medida diretamente porque este valor é muito próximo da temperatura de decomposição da amostra (BIKIARIS e PANAYIOTOU, 1998). Com relação à T_g do solvente do sistema, a água apresenta uma T_g (-135°C) mais baixa do que a do plastificante glicerol (-93°C) (CHERIAN et al., 1995). Com relação a este último valor, foram encontradas diferenças, sendo que Moates et al. (2001), em estudos calorimétricos, determinaram a temperatura de transição do glicerol (99% puro) como sendo -76°C. Com relação aos biopolímeros do grânulo de amido, Gidley (2001) apresenta dados de temperatura de decomposição de amilopectina ao redor de 60-80°C, e de amilose em torno de 150°C. Com estes dados, estima-se uma possibilidade de explicação dos termogramas de DMTA dos FAOPT, FFUOPT e FFIOPT.

O termograma de FAQOPT apresenta transições do material em temperaturas negativas e positivas. A transição vítrea deste material em temperaturas negativas foi de -52,44°C. Este resultado foi similar ao encontrado por Forsell et al. (1998), no estudo da transição vítrea em misturas de glicerol, amido de cevada e água. Os autores também encontraram picos de $\tan \delta$ na faixa de temperaturas baixas, relacionando este fato ao efeito plastificante do glicerol.

Quando plastificantes, como o glicerol, são adicionados a uma matriz de amido e água, o sistema modifica sua temperatura de transição vítrea (T_g).

Considerando que a T_g do glicerol é -93°C, esta é maior do que aquela apresentada pela água ($T_g = -135^\circ\text{C}$), o sistema plastificado também apresentará um valor elevado de T_g . Este fato explica porque sistemas de amido+ água + plastificante (glicerol) são mais estáveis que

aqueles sem adição de plastificante. Filmes plastificados precisam também de razoáveis quantidades de água para se manter no estado gomoso na mesma temperatura de armazenagem (SLADE e LEVINE, 1991, GARCÍA et al, 2000).

As transições vítreas do material em temperaturas positivas devem-se, provavelmente, às interações de domínios do amido (amilose ou amilopectina) miscíveis ou parcialmente miscíveis com o glicerol, dando lugar ao deslocamento da T_{g-Gli} a temperaturas mais baixas. Neste ponto, o tratamento térmico-alcálico aplicado na elaboração os FAQOPT teve uma influência marcante sobre o perfil termomecânico destes materiais, traduzindo em um incremento dos sítios da amilose e da amilopectina, permitindo uma maior interação com a fase aquosa água-glicerol. Uma maior interação entre os componentes da SF permite um deslocamento maior nas T_g , tanto da amilose quanto da amilopectina, sendo este deslocamento maior para a amilose.

Pode-se observar, na Figura 6.3.13, entretanto, que a intensidade de uma transição está relacionada á quantidade do material presente na amostra. Sendo que o conteúdo de amilose (17%) é menor do que da amilopectina (83%), pode-se inferir que este incremento pode ser atribuído á contribuição das cadeias curtas de amilopectina desprendidas da cadeia mais ramificada destes biopolímeros, por influência do tratamento térmico-alcálico. A temperatura de transição vítrea da amilose e amilopectina são, respectivamente, 150°C e entre 50-80°C. O deslocamento maior de temperatura produzido sobre a amilose está relacionado a uma maior interação deste biopolímero com o glicerol, lembrando que o glicerol foi adicionado à SF do FAQOPT após o processo de gelatinização, em meio alcálico. Isto possivelmente resultou em uma miscibilidade maior, tanto da amilose, quanto de amilopectina, com uma fração do plastificante.

Moates et al. (2001), no estudo de caracterização dielétrica e DMTA de filmes de amilose-glicerol (sistema binário sem fase aquosa) mostraram que, a T_g do sistema com 0% de glicerol foi a menor (-22°C), sendo o maior valor, observado em concentrações de 12,3% p/p de glicerol, mostrando um deslocamento da fase rica em glicerol. Na faixa de altas temperaturas, só foi registrada uma temperatura, 116°C, correspondente à relaxação primária observada apenas para alto conteúdo de glicerol (29,5% p/p). Nas outras concentrações (0%;12,3% e 16,6%; 22,1 e 24,8°C) só foi observado a temperatura “onset”.

Estes autores, utilizando a análise de condução dielétrica, determinaram que a T_α decresce de 150 até 50°C, assim como o conteúdo de glicerol cresce de 10 até 40% (p/p). Na faixa de baixas temperaturas, nas mesmas condições descritas anteriormente, a temperatura de transição incrementa-se de -50°C até um máximo de -25°C para o conteúdo de glicerol de

27%. Explicaram que, na hipótese deste sistema formar uma única fase homogênea, a transição a altas temperaturas está relacionada a movimentos de cadeia principal do polímero, e as β – relaxações estariam relacionadas a movimentos simples localizados nesta estrutura. Ao adicionar-se glicerol de 7,5 a 30% (p/p) deprime-se as α -relaxações e incrementa-se a temperatura da β – relaxação, resultando em um evento físico conhecido como “antiplastificação”. Estes pesquisadores concluíram que a amilose é parcialmente miscível com glicerol, apresentando uma fase enriquecida em glicerol e outra fase enriquecida em amilose, e que a temperatura desta relaxação encontra-se acima da temperatura ambiente.

Farhat et al. (2003), no estudo de propriedades termomecânicas e estruturais de sistemas extrusados de amilopectina e sacarose, utilizando amido de milho ceroso, determinaram que amilopectina pura extrusada (com 36% de água) apresentou três relaxações, uma a -50°C , relacionada ao óleo de silicone utilizado para preservar a umidade da amostra, motivo pelo qual não foi registrada como relaxação secundária. Uma relaxação a $T_{\beta} = -30^{\circ}\text{C}$, designada como relaxação secundária do sistema água-amilopectina, e uma relaxação primária a $T_{\alpha} = 10^{\circ}\text{C}$, sendo esta última correspondente ao material extrusado (amilopectina plastificada pela água).

Standing et al. (2001), nas análises de DMTA de filmes de amilose (5%) e amilopectina (3%) plastificados com glicerol, 2% e 3% (p/p), respectivamente, determinaram $T_{\alpha 1} = 15^{\circ}\text{C}$, para filmes de amilopectina secos em 20% UR, e $T_{\alpha 2} = 37^{\circ}\text{C}$, para filmes secos em 90% UR. Para filmes secos em UR = 50 e 70%, estes apresentaram T_g ao redor de 25°C . Esse resultado mostra que a T_g destes filmes incrementa-se com o incremento de cristalinidade. Este incremento também explica o fato de que, quanto mais cristalina é a estrutura de um filme, menos sensível se torna em relação à umidade relativa do meio ambiente. Com relação aos filmes de amilose e glicerol, estes apresentaram transições primárias na faixa de $T_{\alpha 1} = 60 - 80^{\circ}\text{C}$. Amilose pura tem uma temperatura de transição de 230°C (Orford et al., 1989).

Forsell et al. (1998), no estudo de filmes de amido de cevada e glicerol (20% glicerol/polímero) em UR = 54% , as análises de DMTA determinaram a $T_{\alpha 1} = 21^{\circ}\text{C}$.

A relaxação primária caracterizada na temperatura de $27,5^{\circ}\text{C}$ estaria provavelmente relacionada às transições da amilopectina e glicerol e a $T_{\alpha 2} = 46,3^{\circ}\text{C}$, refere-se à fase de amilose-glicerol. O fato de ter-se deslocado a temperaturas mais baixas deve-se ao efeito plastificante conjunto do glicerol e da água. O sistema apresentado pelos FAQOPT neste trabalho correspondem ao perfil de sistemas de amido+glicerol e água. Os valores das transições encontram-se na faixa de transições primárias, como relatados por diferentes

pesquisadores. Pelo fato deste valor ser maior do que os outros relatados anteriormente, infere-se que este sistema, amido de quinoa+glicerol+água, possui maior cristalinidade e menor sensibilidade à umidade relativa do meio ambiente. Estes filmes, pelas análises de DMTA, apresentam uma acentuada separação de fases, justificada pela imiscibilidade dos biopolímeros do grânulo de amido, e, ao mesmo tempo, à miscibilidade parcial e ao forte efeito plastificante da água, como mostrado pelo deslocamento das T_g . O valor de T_g do filme de amido de quinoa foi estabelecido como 25°C, valor este, convergente ao apresentado pela CDV. Resultados similares foram reportados por Da Roz et al. (2006), no trabalho sobre o efeito de plastificantes em composições de amido termoplastificado, ao encontrarem altas temperaturas de transições (ao redor de 150°C).

Uma observação interessante pode ser feita sobre as transições vítreas apresentadas pelo FAQOPT nas temperaturas de 72°C e de 85,9°C, que são atribuídas às interações de lipídeos endógenos com frações de amilose, como mostrado no Capítulo 3.3.6.4. Neste item, foi explicado que para as temperaturas de fusão dos cristalitos menos estáveis ou pseudo cristalitos de amilose-lipídeo, a T_m é maior quanto maior é o grau de polimerização da amilose. Este fato evidencia ainda mais a inferência com relação ao grau de hidrólises ou despolimerização sofrido pela amilose, e, em maior grau, à amilopectina, como resultado do tratamento térmico-alcálico, uma vez que, a temperatura de fusão dos cristalitos detectados pelo DMTA, correspondem a temperaturas mais baixas do que aquelas apresentadas para as proporções de amido de quinoa:água, sem variação de pH e sem adição de plastificante. Estas temperaturas oscilaram na faixa de 98°C a 107°C, valores estes menores do que as identificadas nas análises de DMTA para os FAQOPT. Resumindo, o decréscimo das temperaturas correspondentes às interações de amilose-lipídeos podem ser atribuídas ao:

- Alto grau de despolimerização da amilose e amilopectina, permitindo as interações com lipídeos endógenos do grânulo de amido, diminuindo a T_m , e observado como uma relaxação primária no termograma de DMTA.
- Forte interação de CAL e CAML com a fase aquosa de glicerol, diminuindo a temperatura de relaxação.
- Todos os fatos relatados com relação à existência de CAL e CAML são convergentes com as análises de CDV das misturas de AQ:água, em diferentes proporções, nas amostras pré-gelatinizadas e armazenadas por 1, 2 e 3 dias. A presença de compostos amilose-lipídeo ficam mais evidentes nas análises de raios-X, apresentado no item 6.3.2.10

6.3.2.8.2 Filmes de farinha de extração úmida parcialmente desengordurada

Valores das transições apresentados pelos FFUOPT, podem ser observados na Figura 6.3.14 e a Tabela 6.3.12.

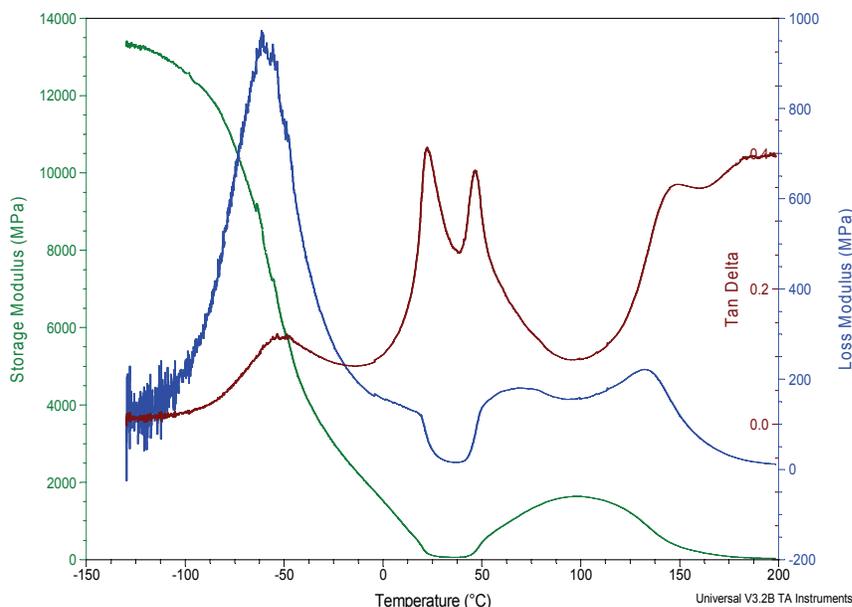


Figura 6.3.14. DMTA de FFUOPT. Tamanho de amostra 16.8x6.57 x 0,085. Varredura de temperatura de -150 até 200°C.

O sistema multicomponente apresentado pelos FFUOPT tem domínio predominante de amido (94,36%) na composição da FU, o que significa que este material apresentaria comportamento similar dos FAQOPT. Mudanças ou deslocamentos nas temperaturas de transições primárias são observadas neste material. Este material é composto também de aproximadamente 5,03% de proteína e de 2,55% de lipídeos. Os lipídeos têm comportamento plastificante como mostrado no trabalho de Colla et al. (2004), fato que contribuirá ao deslocamento das transições de altas para temperaturas mais baixas. Provavelmente, quanto maior for a quantidade de lipídeo na amostra, maior o deslocamento na temperatura de transição.

A sensibilidade do DMTA é maior do que a de CDV, o que permitiu visualizar mais de uma T_g , confirmando que estes filmes apresentam uma evidente separação de fases. O DMTA apresentou regiões em transição a baixas temperaturas (-43,9°C), que relacionado à fase enriquecida de plastificante. A T_g deste biomaterial foi de 21,3°C, valor menor do que o apresentado pelo FAQOPT, devido ao efeito plastificante apresentado pelo conteúdo de lipídeos. O pico de $\tan\delta$ poderia estar relacionado à fase enriquecida de amilopectina, e o valor de $T_g = 47,4^\circ\text{C}$, à fase enriquecida de amilose.

Com relação ao módulo de armazenagem (E'), este foi de 12,650 (MPa), decrescendo até o valor mínimo, situado entre 25 – 42°C. O valor do módulo dos filmes de FAQ foi 1,76 vezes maior do que da FFU.

6.3.2.8.2.3 Filmes de Farinha Integral

O termograma de DMTA para o filme de farinha integral elaborado em condições ótimas é apresentado na Figura 6.3.15.

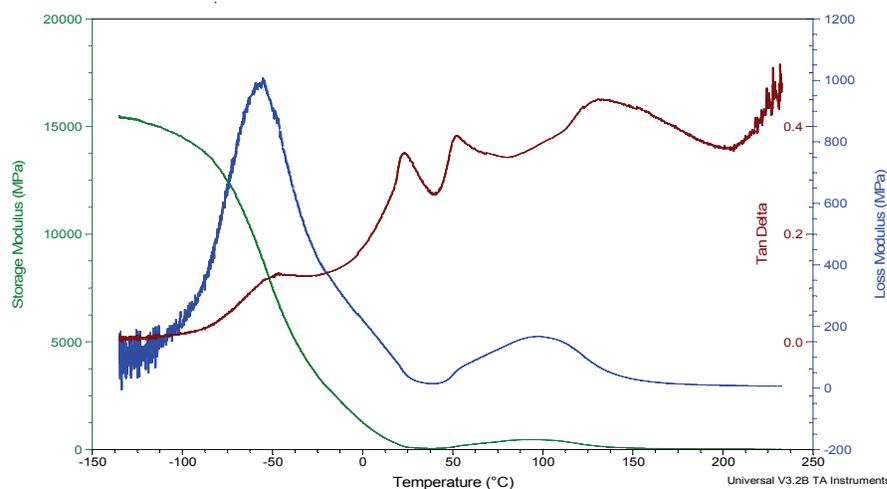


Figura 6.3.15. DMTA de filme ótimo de farinha integral de quinoa, tamanho de amostra 16,8x6,7x0,085mm. Varredura de temperatura de -150 até 200°C. Freqüência de 1 Hz.

O sistema multicomponente apresentado pelos filmes de farinha integral de quinoa é similar, em número de componentes, ao apresentado pelos FFUOPT, mas com uma concentração maior (Tabela 6.3.2). Como mencionado anteriormente, os lipídeos (presentes naturalmente na farinha) aumentam a plastização do biomaterial, que também é afetada pela presença de saponinas, de estrutura glicosídica e possível propriedade plastificante.

A $T_g(\beta)$ de temperatura baixa apresentada pela amostra de FFU foi de -50°C, valor este maior do que aqueles apresentados por FAQ (-56°C) e FFU (-54,16°C). Este valor de relaxação está relacionado com a fase rica em glicerol. O aumento da transição vítrea sugere um sistema com maiores interações entre cadeias de alto peso molecular. No caso da formulação de FFI, este filme possui um conteúdo de 20% de glicerol, menor do que FFU (21%) e FAQ (21,2%). Como esperado, a $T_g(\beta)$ diminui quanto maior for o conteúdo de plastificante (AVEROUS; BOQUILLON, 2004). As relaxações primárias correspondentes às altas temperaturas foram de 22,3, 53,2, 98 e 132,9°C. A temperatura de 22,3°C corresponde à transição vítrea da amilopectina+plastificante. A $T_g(\alpha)$ apresentada pelos FFI (22,3°C) foi

menor quando comparado com a T_g de FAQ (27,5°C) e maior do que a T_g de FFU (21,9°C). Com relação ao módulo de armazenamento (E'), este apresentou um valor inicial de 15.125MPa, valor similar ao apresentado pelo FAQ (15.000 MPa).

Estes filmes apresentaram maior separação de fases do que os FFUOPT. Analisando-se a composição da FI, nota-se que é igual em número de componentes de FU, no entanto, em proporções maiores, permitindo visualizar, desse modo, a existência de 5 temperaturas de transição do material. A primeira, localizada em baixa temperatura (-43,6°C), está relacionada à fase rica em glicerol e transições de relaxação primária, a segunda, em 22,3°C, provavelmente se refere à fase rica em amilopectina, a terceira, em 53,2°C corresponde à fase rica em amilose. A relaxação primária apresentada no valor de 90°C, provavelmente está relacionada à formação de CAL, i e, aos arranjos cristalinos de amilose-lípideo. Este fato pode ser respaldado pelas análises de difração de raios X, apresentados na Figura 6.3.31, onde os FFUOPT e FFIOPT apresentam estruturas de V_H . Possivelmente esta T_g também seja apresentada pelos FFUOPT, mas não é possível identificar, com clareza, esse pico na Figura 6.3.15.

O forte deslocamento das transições, que possivelmente representam as relaxações dos componentes principais destes filmes, para temperaturas mais baixas, deve-se ao resultado do efeito plastificante da água, glicerol, lipídeos e da contribuição da proteína, dando como resultado um incremento no volume livre da rede polimérica, permitindo uma grande mobilidade da cadeia principal, que resulta no decréscimo destas T_g . O decréscimo na T_g do filme multicomponente justificaria os resultados com relação às suas propriedades mecânicas. Comprando-se os valores da $T_{\alpha 1}$ para os FFUOPT e FFIOPT, não existe diferença significativa entre estes valores ($p < 0.05$). Com relação aos módulos, os FFUOPT mostraram o mesmo valor de E' onset que os FAQOPT.

6.3.2.9. FTIR de FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT na região de 4000 - 650 cm^{-1} .

Na Figura 6.3.16. mostram-se os espectros de absorção comparativos e normalizados de FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT. Na Figura 6.3.17. apresenta-se o espectro de absorção comparativo destes três filmes, na faixa de 1300 - 650 cm^{-1} , definida como região de impressão digital. Nesta região, as variações na estrutura da amostras são diferenciadas pela localização do pico de absorção na banda do comprimento de onda característico e pela intensidade da absorção da energia.

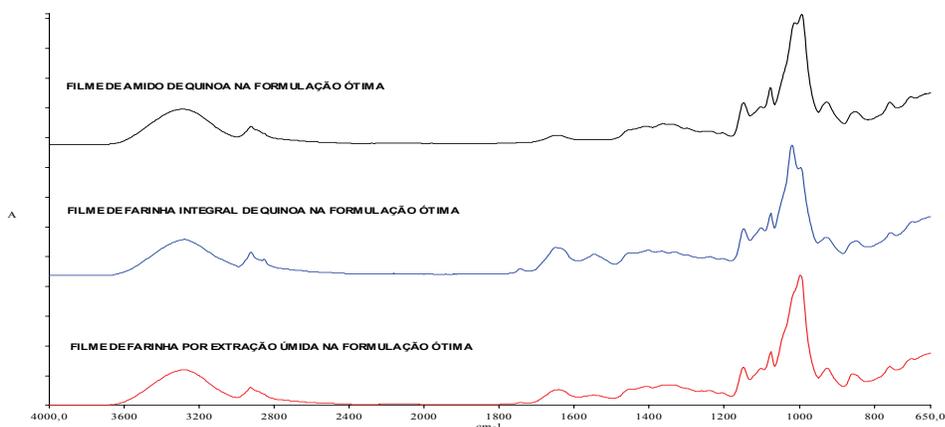


Figura 6.3.16. Comparação dos espectros de FTIR-ATR dos filmes de FAQOPT, FFUOPT e FFIUOPT na faixa de número de onda de 4000 – 650 cm^{-1} .

Os picos de base larga observados para todas as mostras dos filmes na posição de 3000-3200 cm^{-1} estão relacionados á presença de ligações de hidrogênio intramolecular ou intermolecular (MARQUES et al., 2007; SAKANAKA, 2007).

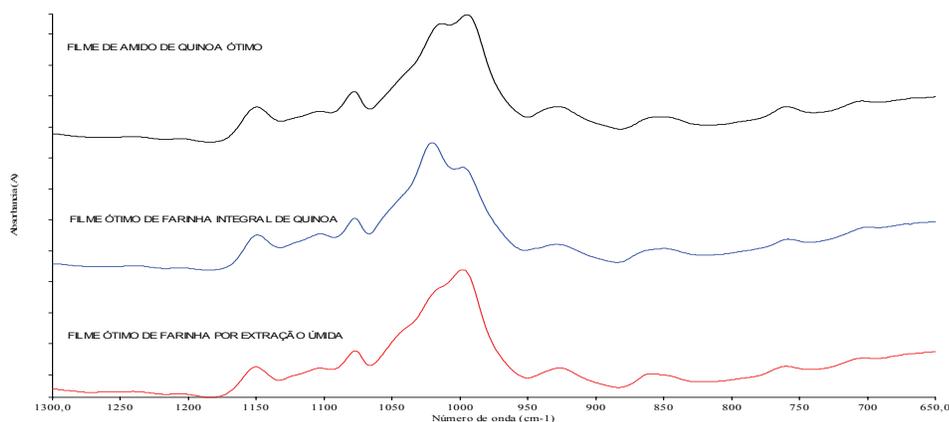


Figura 6.3.17. Comparação dos espectros de absorção de FTIR-ATR (A), dos FAQOPT, FFUOPT e FFIUOPT, na região de impressão digital (1300 – 650 cm^{-1}).

Neste estudo os espectros de absorção foram utilizados para análises qualitativa e comparativa da estrutura dos biomateriais na faixa de 4000-670 cm^{-1} , sendo focalizado a região do infravermelho médio. Foram comparados os espectros das matérias-primas (AQ, FU, FI) utilizadas com os espectros dos filmes correspondentes. A correlação pico a pico constitui uma boa prova de identidade dos grupos que permaneceram depois das mudanças estruturais induzidas pelo tratamento alcalino, e térmico, utilizados na elaboração destes biomateriais. Como o tratamento rigoroso das vibrações de moléculas complexas é pouco

prático, costuma-se realizar as interpretações a partir de comparações empíricas com outros espectros pela extrapolação de resultados obtidos para o caso de moléculas mais simples.

Com relação às frequências características dos grupos funcionais, estas podem variar muito devido à interações complexas, intermoleculares e intramoleculares. As bandas de absorção podem, entretanto, corresponder predominantemente a um único modo vibracional. Certas bandas de absorção, como por exemplo, àquelas provenientes dos modos de deformação axial de C-H, O-H e C=O, permanecem razoavelmente fixos no espectro, independentemente de possíveis interações. A posição exata da banda de absorção revela detalhes importantes da estrutura, assim como as mudanças nos contornos das bandas. As duas áreas mais importantes para o exame preliminar dos espectros são as regiões 4000 a 1300 cm^{-1} (2,5 – 7,7 μm) e 909 a 650 cm^{-1} (11,0 – 15,4 μm). Esta última faixa de menor comprimento de onda (alta energia) é chamada de região dos grupamentos funcionais. Ocorrem nesta região as absorções correspondentes a grupos funcionais importantes tais como OH, NH e C=O. A ausência de absorção nas regiões características dos vários grupos funcionais é habitualmente usada como evidência para a não existência destes grupamentos na estrutura. Deve-se, entretanto, levar em conta que certas características estruturais podem levar ao enfraquecimento de uma banda tornando-a tão larga a ponto de dificultar seu reconhecimento. Bandas fracas na região de menor comprimento de onda, resultantes das absorções fundamentais de grupos funcionais como S-H e C \equiv C, podem ser muito importantes na determinação da estrutura das moléculas. Estas bandas fracas seriam de pouca importância em outras regiões mais complicadas do espectro. Bandas de harmônicas e de combinação de absorções de frequência menor aparecem muitas vezes na região de menor comprimento de onda. Estas bandas são normalmente fracas a não ser que ocorra ressonância de Fermi. A ausência de bandas fortes na região de 909 a 650 cm^{-1} (11,0-15,4 μm) indica geralmente que a estrutura em questão não contém anéis aromáticos. Os compostos aromáticos e heteroaromáticos produzem bandas intensas, originárias da deformação angular fora do plano de C-H e deformações angulares do anel aromáticos, que podem ser correlacionados com o modo de substituição do anel aromático. A existência de absorção larga e moderadamente intensa na região de maior comprimento de onda sugere a presença de dímeros de ácidos carboxílicos, aminas ou amidas, cujos grupos mostram bandas nesta região devidas à deformação angular fora do plano. Se esta região for ampliada até 1000 cm^{-1} (10,0 μm), as bandas características de absorção de estruturas olefinicas se incluem (SILVERSTEIN et al., 1987).

A região intermediária do espectro, $1300 - 909 \text{ cm}^{-1}$ ($7,7 - 11,0 \text{ }\mu\text{m}$) é conhecida como a região de “impressão digital”. O espectro inclui muitas bandas, é complexo e os modos de vibração são geralmente acoplados. Esta região do espectro é muito importante para a determinação da estrutura, desde que comparada às demais regiões. Assim, por exemplo, se a absorção de deformação axial de O-H alcoólico ou fenólico aparece na região de menores comprimentos de onda, a posição da banda de absorção característica de C-C-O será na região de $1260 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ($7,93 - 10,0 \text{ }\mu\text{m}$) e torna possível identificar o álcool ou fenol. A absorção nesta região intermediária é, provavelmente, diferente para diferentes espécies moleculares. Qualquer conclusão que se tenha tirado do exame de uma determinada banda deve ser confirmada pelo exame de outras porções do espectro. A atribuição, por exemplo, de uma banda de carbonila a um aldeído deve ser confirmada pelo aparecimento de uma banda ou par de bandas na região de $2900 - 2695 \text{ cm}^{-1}$ ($3,45 - 3,71 \text{ }\mu\text{m}$) causadas pela deformação axial do C-H do grupamento aldeído. Se a banda de carbonila for atribuída a um éster, deve-se observar uma banda intensa de deformação axial de C-O na região de $1300 \text{ a } 1100 \text{ cm}^{-1}$. Os grupamentos funcionais que têm um momento de dipolo intenso dão, em geral, origem a intensas absorções no infravermelho. Finalmente, se uma comparação do tipo “impressão digital”, ou seja, utilizando as formas de bandas, tiver de ser feita, é preciso levar em conta que a aparência do espectro muda quando a escala é linear em número de ondas ou linear em comprimento de onda (ELLIS, 1979; SILVERSTEIN et al., 1987).

Nas Figuras 6.3.18, 6.3.19, 6.3.20, 6.3.21 e 6.3.22, mostram-se os espectros que abrangem desde o menor comprimento de onda (alta energia) até a impressão digital. As duas primeiras Figuras, 6.3.18 e 6.3.19, foram realizadas com a finalidade de mostrar a diferença entre um espectro sem processamento e outro deconvoluído, em que a presença de picos característicos e diferenciados permitem a identificação dos compostos na amostra. A varredura comparativa foi estabelecida considerando os espectros de amido de quinoa (AQ), filmes de amido de quinoa sem tratamento alcalino e sem adição de plastificante (FAQC), filmes na concentração de amido de quinoa padrão (4%), e filmes obtidos nas condições ótimas de processo (FAQOPT).

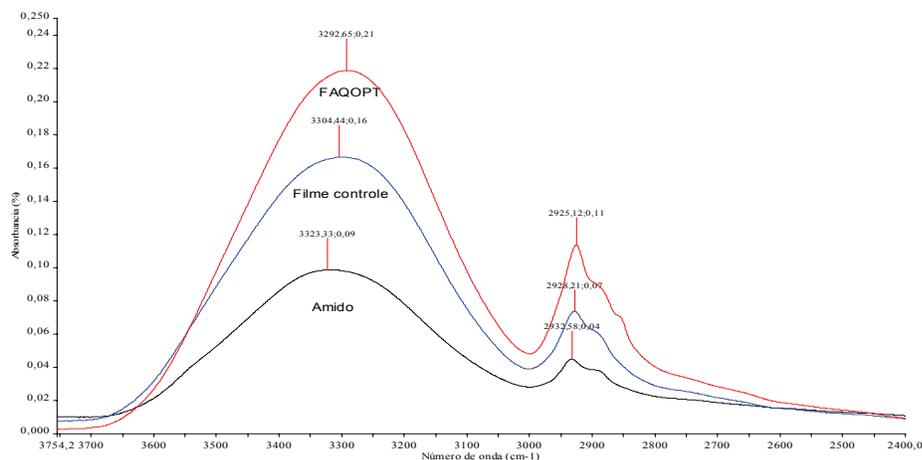


Figura 6.3.18 . Espectro de absorção comparativo entre amido (AQ), filme controle sem variação de pH, sem plastificante (FAQC), e FAQOPT na faixa de 3754,2 até 2400 cm^{-1} , não processado.

Na região de alta energia (Figura 6.3.19) uma banda larga e arredondada é localizada na banda de 3326,86, 33204,69 e 3293,31 cm^{-1} para o AQ, FAQC e FAQOPT, respectivamente.

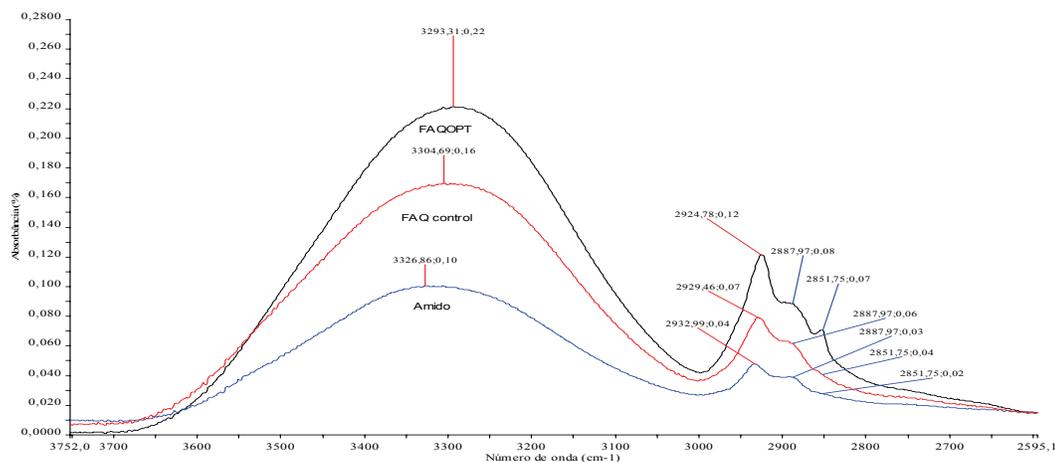


Figura 6.3.19. Espectro de absorção comparativo entre amido (AQ), filme controle sem variação de pH, sem plastificante (FAQC), e FAQOPT na faixa de 3754,2 até 2400 cm^{-1} , deconvoluído.

Esta banda corresponde às vibrações de deformação angular dos grupos hidroxilas (OH), onde estes grupos absorvem fortemente. As vibrações são atribuídas às deformações complexas associadas com grupos OH livres, ou ligados inter, ou intramolecularmente. Comparando as intensidades com aquelas apresentadas pelos FAQOPT, estes apresentaram-se maiores que das FAQC, indicando a maior capacidade daquele filme ser ligado a grupos hidroxilas, devido, possivelmente, às interações entre amilose-glicerol-água e/

ou amilopectina-glicerol-água, favorecidas pelo tratamento térmico. Picos de menor intensidade em ordem crescente foram identificados na banda de 2932,99 (AQ), 2929 (FAQC) e 2924,78 cm^{-1} (FAQOPT). Esta banda corresponde aos grupamentos metila, e é o resultado do modo de deformação axial assimétrica, no qual duas ligações C-H do grupo metila oscilam fora de fase em relação à terceira ligação C-H (ν_{as} CH₃). Estas bandas são características de deformações C-H associados com os átomos hidrogênio do anel metila. Em todos os casos, observam-se duas bandas, uma entre 2932-2924 cm^{-1} e uma espécie de ombro (“shoulder”) nas bandas de 2887,97 (AQ), 2887,97 (FAQC) e 2887,97 cm^{-1} (FAQOPT). Esta segunda banda origina-se da deformação axial simétrica (ν_s CH₃), na qual as deformações axiais das três ligações C-H estão em fase. As posições destas bandas variam menos de 10 cm^{-1} , devido à formação de hidrocarbonetos alifáticos ou compostos cíclicos sem tensão.

Na faixa da frequência de 2595,2 até 1776 cm^{-1} , o espectro não mostra bandas de absorção como observado na Figura 6.3.16. Já na faixa de 1766,7 até 1550 cm^{-1} (Figura 6.3.20) aparece uma absorção bastante fraca, deslocando-se a valores de frequências maiores na banda, apresentando um leve incremento nas intensidades nas posições de 1651,63 cm^{-1} para o amido, 1651,71 cm^{-1} para o FAQC e 1651,77 cm^{-1} para o FAQOPT.

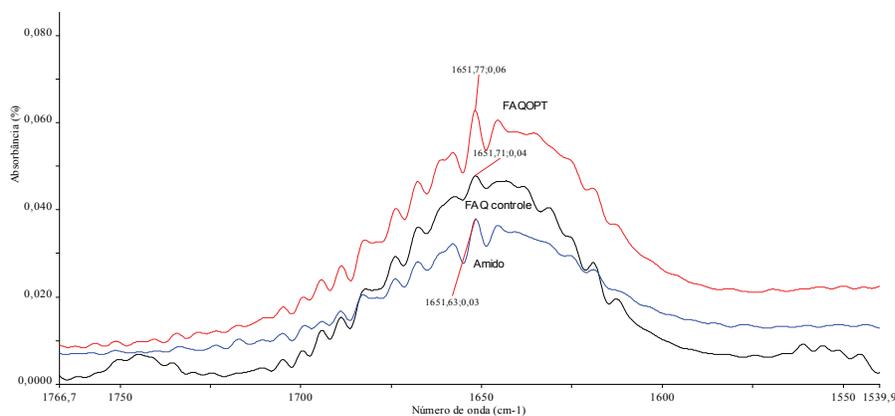


Figura 6.3.20. Espectro de absorção comparativo entre amido (AQ), filme controle sem variação de pH, sem plastificante (FAQC), e FAQOPT na faixa de 1766,7 até 1539,9 cm^{-1} , deconvoluido.

Segundo Mano (2003), esta banda fraca corresponde às ligações de deformação angular simétrica no plano do δ_s (OH) da molécula da água. Resultados similares foram apresentados por HERRERA-GÓMEZ et al. (2001) da análise de ligações de água em matrizes poliméricas.

Na faixa das frequências de 1528 até 1189 cm^{-1} , podem-se observar bandas de fraca intensidade nas frequências de 1466, 1417 e 1411 cm^{-1} (Figura 6.3.21), duas bandas de maior intensidade em 1366 e em 1333,66 cm^{-1} , e em frequências menores nas faixas de 1239 e

1203cm^{-1} , para as três matérias primas, sendo maiores em intensidade, segundo a ordem decrescente para $\text{FAQC} < \text{FAQOPT} < \text{AQ}$.

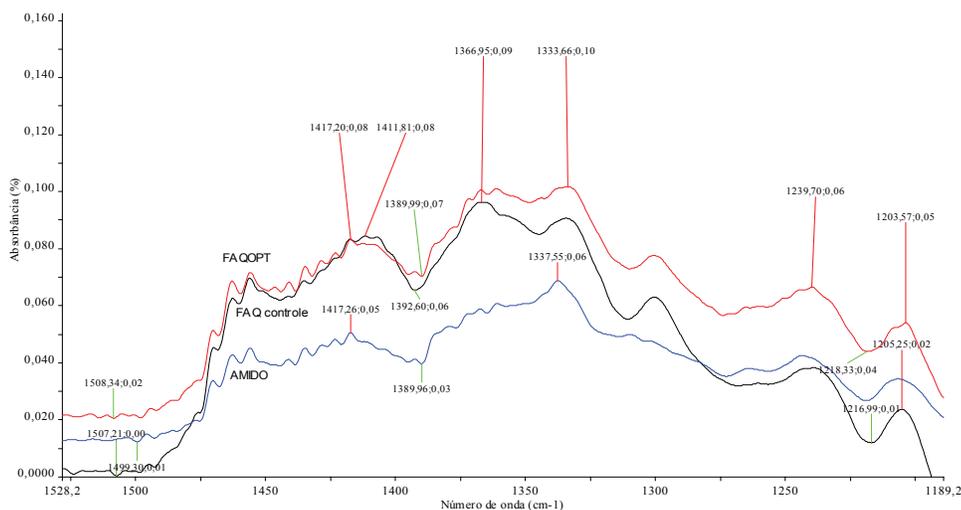


Figura 6.3.21. Espectro de absorção comparativo entre amido (AQ), filme controle sem variação de pH, sem plastificante (FAQC), e FAQOPT na faixa de $1528,2$ até $1189,2\text{cm}^{-1}$, deconvolvido.

Estas bandas ($1450\text{-}1320\text{cm}^{-1}$) correspondem às vibrações de deformação angular do grupo OH (provavelmente álcool terciário como o glicerol e ligações de OH) e a deformação angular fora do plano simétrica do grupo C-H no anel da glucopiranosose (PAWLAK e MUCHA, 2003).

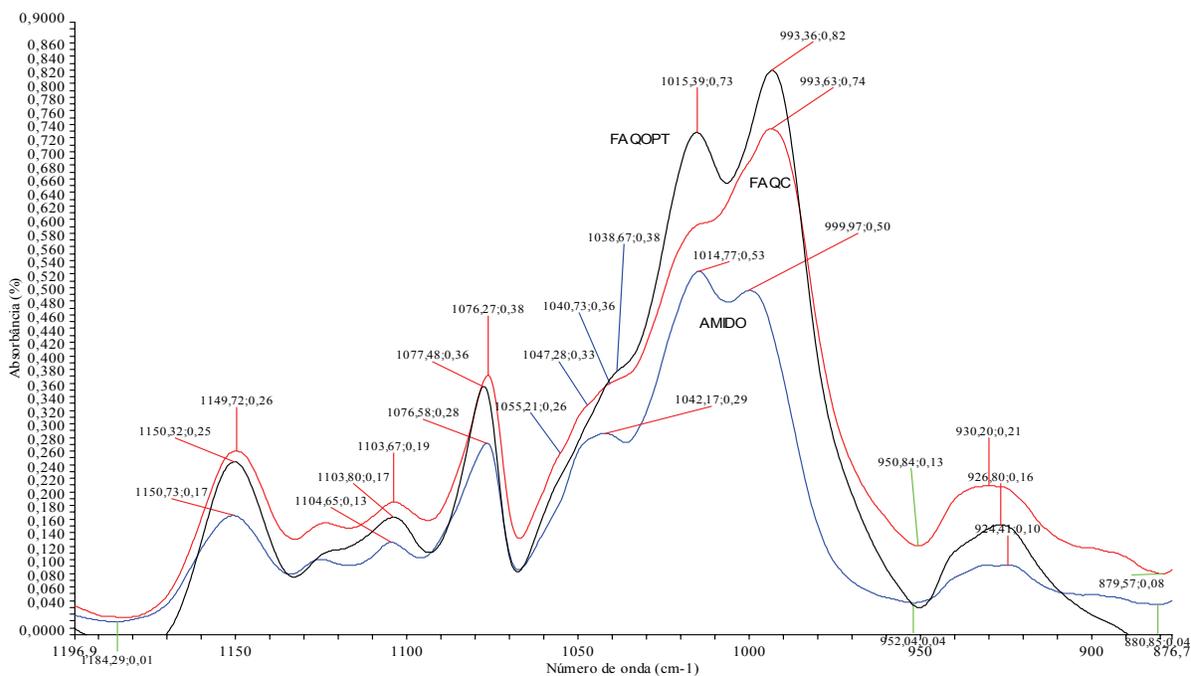


Figura 6.3.22. Espectro de absorção comparativo entre amido (AQ), filme controle sem variação de pH, sem plastificante (FAQC), e FAQOPT na região de impressão digital faixa de número de onda de $1196,9$ até $876,7\text{cm}^{-1}$, deconvolvido.

Na faixa da impressão digital (1200 até 900 cm^{-1}), podem ser observadas, como mostrado na Figura 6.3.22., as bandas características dos compostos amiláceos e derivados (filmes, blendas, etc) relacionadas à conformação estruturada ou cristalina e amorfa. Estas absorvâncias estariam relacionadas às deformações das ligações de C-O e do grupo C-O-C do anel de anidroglicose (PAWLAK e MUCHA, 2003, THYGESEN et al., 2003, VICENTINI 2003).

O espectro do amido de quinoa mostrou as três bandas características do amido nativo, na faixa de 1100 cm^{-1} e 900 cm^{-1} , localizadas nas frequências de 1042,17, 1014 e 999,97 cm^{-1} , correspondente às zonas ordenadas, amorfas e vibrações de C-O, respectivamente. Por outro lado, no espectro do FAQC, a banda 1040,73 cm^{-1} tornou-se menos visível (diminuiu), do mesmo modo que para a banda em 1014,77 cm^{-1} , mas para 993,63 cm^{-1} , este aumentou de intensidade, formando outro pico. Já o FAQOPT apresentou menor definição de pico em 1040,73 cm^{-1} , um pico maior do que o FAQC na banda de 1015,39 cm^{-1} e um pico melhor definido na banda de 993,36 cm^{-1} . Neste caso, a mudança na intensidade das bandas em 1042,17, 1040,73, 1038,67 e 1014,77 cm^{-1} (AQ), 1014,96 cm^{-1} (FAQC) e 1015,39 cm^{-1} (FAQOPT), indicaram uma perda da ordem molecular tanto no FAQC quanto no FAQOPT, sendo que a perda foi maior no FAQOPT, como mostrado pela maior intensidade deste pico na banda indicada. Neste caso, os filmes apresentam estrutura amorfa, concordando com os resultados observados na análise de difração de raios X (item 6.3.2.10). De acordo com van Soest et al. (1995), a banda de absorvância a 1042 cm^{-1} é sensível à cristalinidade do amido e a banda a 1015 cm^{-1} é característica de amido amorfo. Esta mudança na intensidade dos picos foi bem visível nos FAQC e FAQOPT. Já com relação ao pico de 1014 cm^{-1} , este é característico de amidos amorfos. A razão entre as bandas de 1042 e 1014 cm^{-1} é uma medida da quantidade de estruturas organizadas dentro do amido. Com relação à banda de 999,97, 993,63 e 993,36 cm^{-1} estas estariam relacionadas às ligações de hidrogênio intramolecular do grupo hidroxila do carbono 6 da molécula de glicose do amido (C-6), uma vez que verifica-se, nesta frequência de absorvância, a presença de água.

De acordo com diferentes pesquisadores (GOODFELLOW e WILSON, 1990, VAN SOEST, 1994, VICENTINI, 2003, SAKANAKA, 2007), nas análises de polissacarídeos pelo infravermelho, as bandas na região espectral entre 1300 e 900 cm^{-1} são mais sensíveis à conformação molecular. Logo, as mudanças observadas nas bandas entre 1400 e 1300 cm^{-1} não foram causadas, provavelmente, pelas mudanças de estrutura do polímero, mas sim devido às mudanças dos grupamentos CH e COH, onde provavelmente os FFUOPT e FFIOPT apresentam implicações nas conformações estruturais, devido à complexidade do

sistema da solução filmogênica. Sendo estas mudanças estruturais de componentes mais intensa no FFIOPT do que no FFUOPT.

Observa-se, dentro da faixa de absorção $1300-800\text{cm}^{-1}$ na Figura 6.3.39, que a conformação estruturada, tanto cristalina, quanto amorfa, mostrada pela intensidade de pico de absorção dentro da região de “impressão digital”, são sensíveis á conformação de polímeros de amido (VAN SOEST, 1996). Com a finalidade de melhorar a resolução dos picos apresentados nesta faixa foi utilizada a ferramenta de deconvolução. Essa região foi selecionada porque apresentou alterações entre os espectros do amido nativo e dos filmes, uma vez que as bandas nesta região são mais sensíveis às mudanças conformacionais do amido (VAN SOEST et al., 1994)

Nesta faixa de banda observa-se que os picos apresentados pelo FAQOPT nas bandas de $1150,32$, $1103,80$ e $1077,48\text{cm}^{-1}$ são mais estreitas do que no FAQC. Van Soest (1996) explica que estas bandas são mais sensíveis á cristalinidade dos produtos termoplásticos derivados de misturas de amido com plastificante glicerol. Este grau de ordenação está relacionando à forma mais estreita destas bandas. Assim sendo, pode-se observar que os FAQOPT possuem picos melhor definidos, mais estreitos do que os mostrados pelos FAQC, o que significa que estes filmes possuem maior nível de arranjos cristalinos, são mais estruturados, assim como apresentam uma parte amorfa ($1015,39\text{cm}^{-1}$), maior, correspondente à fração hidratada e/ou plastificada, apresentando uma intensidade de pico maior nesse número de onda. A intensidade da banda pode indicar a presença de maior quantidade de cadeias curtas de amilopectina, resultantes do tratamento térmico em meio alcalino, que poderiam ter apresentado comportamento similar à amilose, interagindo com o glicerol e, conseqüentemente, intensificando o pico nesta freqüência. Quando comparado ao “shoulder” apresentado pelo pico na banda que representa estruturas cristalinas relacionadas à amilopectina, $1038,67\text{ cm}^{-1}$, praticamente este ombro é pouco visível, indicando, adicionalmente, que a perda de estruturas cristalinas de amilopectina de cadeia longa contribui para a melhora nas propriedades mecânicas e propriedades de cor e opacidade, sendo que os FAQOPT apresentaram-se translúcidos, menos opacos e brilhantes.

O número de onda de $993,36\text{ cm}^{-1}$ também estaria relacionado às propriedades de elasticidade apresentados por este filme. Segundo Vicentini (2003), o pico apresentado na banda de 993 cm^{-1} pelos filmes de mandioca utilizando como plastificante glicerol foi relacionado ao aumento de resistência e à elasticidade destes filmes. Os filmes apresentaram maior resistência à tração do que os FAQOPT, mas uma % de alongação bastante pobre. Já os FAQOPT foram resistentes sem diferenças significativas entre as propriedades mecânicas

de tensão na tração em relação aos FAQC, apresentado uma elongação de ~60%. Pode-se concluir que o tratamento alcalino durante a preparação da solução filmogênica de amido conferiu características particulares de ordem molecular na parte cristalina, equilibradas com a presença da parte amorfa, resultando um filme com boas propriedades mecânicas e baixa solubilidade.

Comparando os filmes de amido de quinoa, farinha por extração úmida e farinha integral nas formulações ótimas, observa-se, nas Figuras 6.3.23, 6.3.24, 6.3.25 e 6.3.26, variações notáveis entre FFIOPT e os demais filmes. Este fato está relacionado às diferenças percentuais na composição centesimal do conteúdo protéico e lipídico na FI, quando comparada às demais matérias primas (FU e AQ) (Tabela 3.3.4).

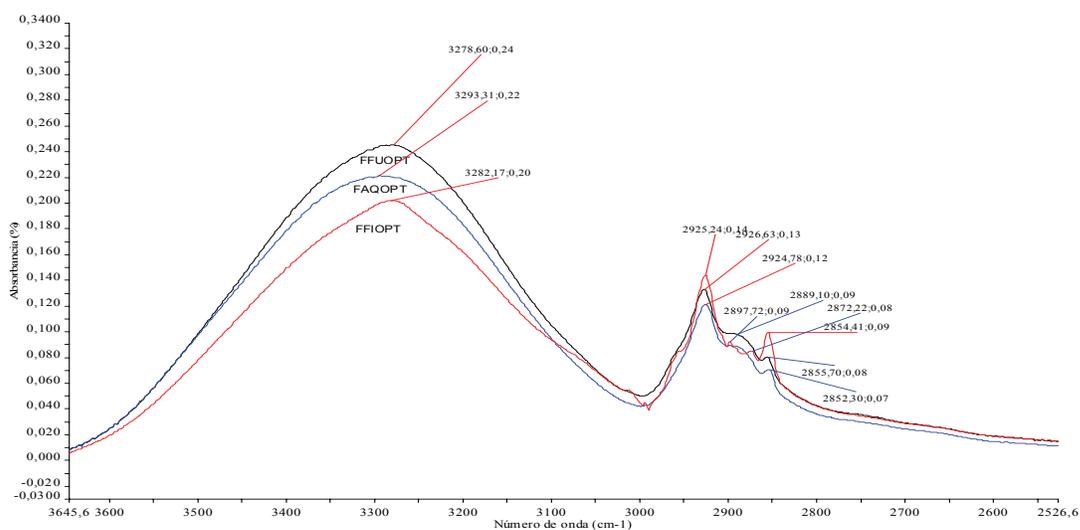


Figura 6.3.23. Espectro de absorção comparativo entre FFAQOPT, FFUOPT e FFIOPT na região de 3645,6 até 2526,6 cm^{-1} , deconvolvido.

Analisando a Figura 6.3.23, observa-se a presença de um pico alargado e característico em 3282,17, 3293,31 e 3278,60 cm^{-1} para FFIOPT (onde a pico é um pouco mais afinado quando comparado com os outros picos do FAQOPT e FFUOPT), FAQOPT e FFUOPT respectivamente. Esta banda corresponde às ligações dos grupos OH existentes nas amostra e relacionado às quantidades OH ligado, seja a nível inter ou intramolecular. A capacidade de ligar mais água é apresentada em ordem decrescente pelo FFUOPT>FAQOPT>FFIOPT. Isto pode indicar também que a quantidade de proteína contida na FU (~5%) apresenta boas qualidades de interação entre a água e as proteínas, do que nos FFIOPT.

Com relação à forma alargada do pico na banda correspondente ao FFIOPT, esta é devido à superposição de picos e relacionado às ligações OH, mas pode ser diferenciada pela

forma terminal do pico, pontiaguda e não arredondada, e que estaria relacionada a componentes do tipo amida. Todas as amidas mostram uma banda de absorção de carbonila, mais conhecida como banda de amida I. Sua posição depende do grau de ligação do hidrogênio e do estado físico do composto. As amidas primárias mostram duas bandas de deformação axial resultantes das deformações simétrica e assimétrica de N-H. As amidas secundárias mostram apenas uma banda de deformação axial. Como no caso da deformação axial de O-H, a frequência da deformação axial do N-H é reduzida pela presença de ligação hidrogênio, embora menos. Algumas vezes, a superposição das frequências de deformação axial de N-H e O-H torna a diferenciação inequívoca das estruturas destes compostos frequentemente impossível. A presença das amidas primárias podem ser conferidas ao mostrar uma ou mais bandas na região de $1650\text{-}1515\text{cm}^{-1}$. Na Figura 6.3.24 são apresentados os espectros no intervalo de 1770 até 1483cm^{-1} , onde se localizam as absorções das amidas I e amidas II.

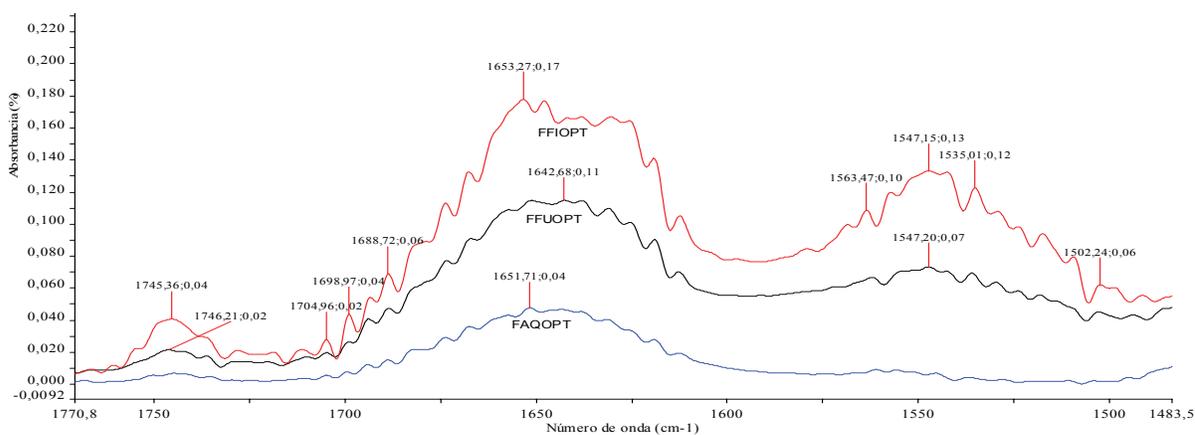


Figura 6.3.24. Espectro de absorção comparativo entre FFAQOPT, FFUOPT e FFIOPT na região de $1770,8$ até $1483,5\text{cm}^{-1}$, deconvoluído.

Esta presença é devida à deformação angular de NH_2 ou NH , chamada, às vezes, de banda amida II. Esta banda envolve, na realidade, o acoplamento da deformação angular do N-H com outras vibrações fundamentais, e requer configuração *trans*. As bandas de amidas primárias mostram duas frequências de deformação axial de NH moderadamente intensas que provêm das deformações axiais assimétrica e simétrica de NH. As bandas ocorrem entre $3520\text{-}3400\text{cm}^{-1}$. No espectro de amostras sólidas, elas aparecem próximo de $3350\text{-}3180\text{cm}^{-1}$, como o caso da amostra de FFIOPT, devido à formação de ligações de hidrogênio. No espectro de infravermelho das amidas secundárias, que existem, principalmente, na conformação *trans*, a vibração de deformação axial do NH livre é observada em soluções diluídas na faixa de $3500\text{-}3400\text{cm}^{-1}$. Em soluções mais concentradas, e em amostras sólidas,

a banda de NH livre é substituída por bandas múltiplas na região de 3330 – 3060 cm^{-1} . Estas bandas são observadas desde que o grupamento amida possa ligar-se produzindo dímeros em conformação *cis* e polímeros em conformação *trans*.

Os FFIOPT apresentaram picos em 2925,24 e 2854,41 cm^{-1} , com absorções mais intensas nessas bandas quando comparados com os dos FAQOP e FFUOPT. Nestas frequências (3000-2850 cm^{-1}), a existência dos picos de absorção são devido à deformação do grupo CH, região onde três bandas são visíveis: uma fraca absorção devido às duplas ligações *cis* CH (CH=CH), e uma mais forte devido aos grupos de cadeias alifáticas dos triacilglicerídeos, assim como de grupos metil terminais.

Na banda de absorção de 1745,36 cm^{-1} , mostram-se as vibrações dos grupos de COOH dos ácidos graxos livres como um pico fraco que corresponde aos lipídios hidrolisados (SHAHIDI e WANASUNDARA, 2002). Este pico apresenta mais intensidade de absorção nos FFIOPT quando comparado com os FAQOPT, onde o conteúdo de lipídeos da matéria prima é bastante baixo. Na faixa da banda de absorção em ~1547 cm^{-1} , as absorções presentes nesta faixa estão relacionados às interações de grupos lipídicos com os grupos de amida II (Figura 6.3.24).

Neste espectro, a intensidade maior destas absorções pertence aos FFIOPT, seguido de FFUOPT. O FAQOPT apresenta as menores absorções nestas faixas, como esperado, devido ao baixo conteúdo de proteínas no amido de quinoa purificado. No FFIOPT, a intensidade de absorção na banda de 1653,27 cm^{-1} apresenta a maior intensidade quando comparados com os outros filmes. Nesta banda também pode ocorrer a transposição de picos de absorção da água presente no filme e retido na rede protéica. Esta banda corresponde á banda de amida I, mostrando um pico de absorção assimétrico, acompanhado de um pico “shoulder” na faixa de ~1620 cm^{-1} . A resolução obtida pela deconvolução nesta faixa revela muitos componentes ou estruturas na banda de amida I, que poderiam estar relacionadas com estruturas secundárias, como peptídeos hidrolisados pelo tratamento térmico-alcálico. Pelo fato do FFIOPT ser um sistema complexo de misturas e reações resultantes do processo de elaboração das SF, o espectro de FTIR pode dar uma indicação geral da existência destas estruturas. O pico principal, em ~1653 cm^{-1} , corresponde à α - hélice (BYLER e SUSI, 1986). As observações nesta faixa de FTIR são convergentes com o resultado obtido por Wellner et al. (2003), no estudo de estruturas secundárias e o efeito de ânions na dinâmica das proteínas a serem observadas por FTIR. O pico de absorção ao redor de ~1650 cm^{-1} corresponde, também, à absorção de água pela proteína presente no filme, uma vez que estas formam redes de ligações cruzadas, imobilizando as moléculas de água. Como observado neste espectro, o

maior pico de absorção está relacionado ao filme de maior conteúdo protéico na matéria prima como é o caso do FFIOPT (12,8%), seguido do FFUOPT (5,03%) e por último o FAQOPT, que apresenta um conteúdo protéico de 0,9% na composição do amido de quinoa.

Na Figura 6.3.25. apresentam-se os espectros comparativos de FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT na frequência de 1496-1180 cm^{-1} .

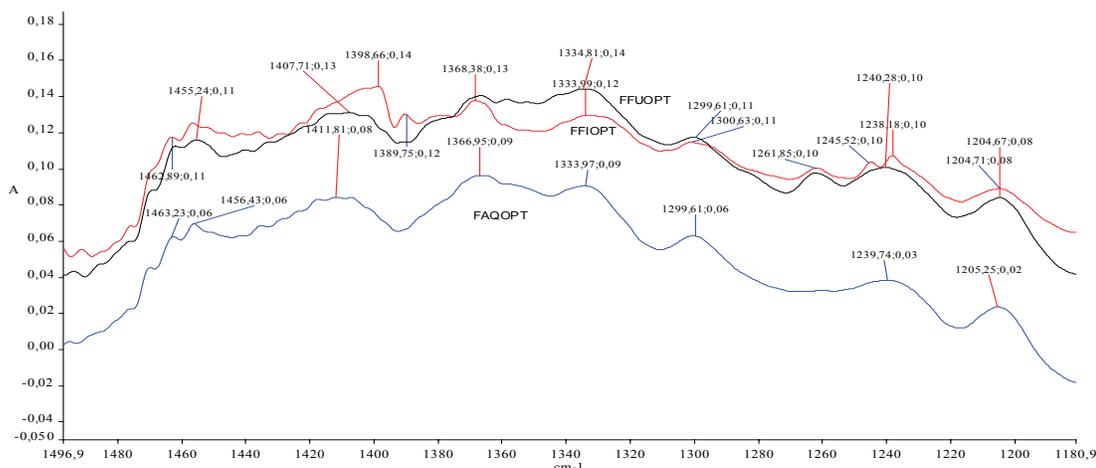


Figura 6.3.25. Espectro de absorção comparativo entre FFAQOPT, FFUOPT e FFIOPT na região de 1496,9 até 1180,9 cm^{-1} , deconvolvido.

Os picos correspondentes às absorções dos grupos funcionais nesta faixa possuem o mesmo perfil para todas as amostras. No caso do FFIOPT, este perfil apresenta as absorções mais intensas quando comparados como os FAQOPT, e similares com os do FFUOPT. Nesta região, ocorrem as vibrações de deformação angular do C-H. Os grupamentos metila apresentam duas vibrações de deformação angular dentro de um mesmo grupo metila. A primeira destas, a vibração de deformação angular simétrica, envolve a deformação angular em fase das ligações C-H. A segunda é uma vibração de deformação angular assimétrica e envolve a vibração fora de fase das ligações. A vibração de deformação angular simétrica (δ_s CH₃) ocorre próximo de $\sim 1375\text{cm}^{-1}$, enquanto que a deformação angular assimétrica (δ_{as} CH₃), próxima a 1450cm^{-1} . Com relação à região de $1250\text{-}1020\text{cm}^{-1}$, as bandas apresentam absorção da ligação C-N não conjugada, das aminas alifáticas primárias, secundárias e terciárias que aparecem nesta região. São bandas de intensidade média a fraca, originadas da deformação axial do C-N, gerando uma vibração acoplada com a deformação axial das ligações adjacentes da molécula. A posição da absorção depende da classe da amina e do padrão de substituição do carbono α .

Na Figura 6.3.27, 6.3.27.A e 6.3.27.B apresentam-se os espectros na faixa da impressão digital das estruturas cristalinas e amorfas dos FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT.

Como observado na Figura 6.3.27.A., os perfis dos picos de absorção mostrados pelos FFUOPT e FFIOPT apresentam-se similares. Já com relação ao FAQOPT este apresenta picos de absorção ligeiramente menos intensa do que as primeiras.

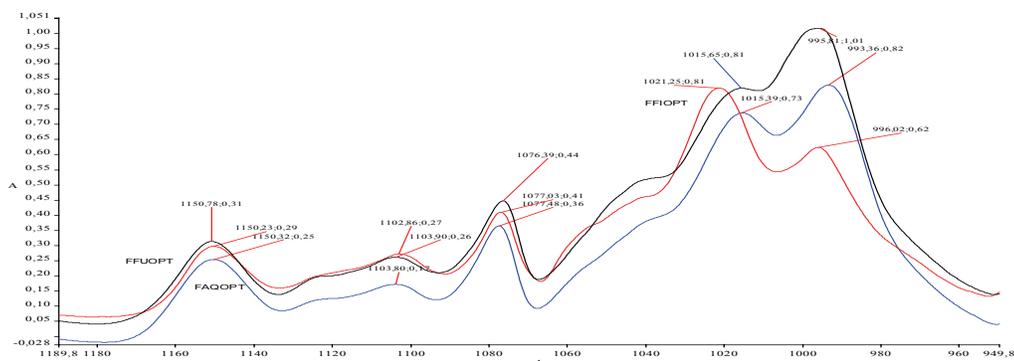


Figura 6.3.26. Espectro de absorção comparativo entre FFAQOPT, FFUOPT e FFIOPT na região de 1189,8 até 949,8 cm^{-1} , deconvolvido.

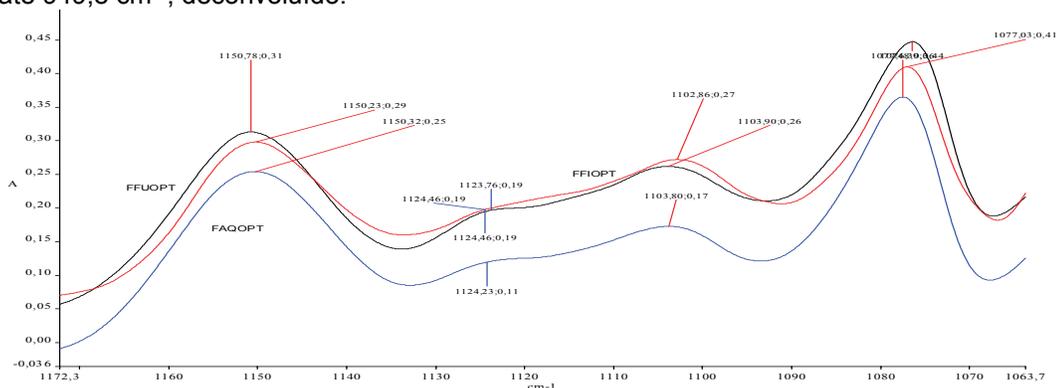


Figura 6.3.27. A. Espectro de absorção comparativo em detalhe entre FFAQOPT, FFUOPT e FFIOPT na região de 1172,3 até 1063,7 cm^{-1} , deconvolvido.

A intensidade maior apresentada pelos FFIOPT e FFUOPT deve-se à formação de estruturas cristalinas formadas durante o processo de gelatinização, entre as cadeias de amilose e os ácidos graxos livres saponificados pela ação de KOH, e solubilizados na fase aquosa, facilitando, por sua vez, a interação de amilose-lípido. Esta afirmação é verificada nos difratogramas dos raios x apresentados na Figura 6.3.29, 6.3.30 e 6.3.31. Comparando os espectros, pode-se observar também que o afinamento dos picos de absorção nesta faixa cristalina é maior no FAQOPT do que no FFUOPT e FFIOPT, conferindo aos filmes de amido de quinoa, uma resistência maior à tração quando comparado com FFUOPT e FFIOPT (Tabela 6.3.3).

Com relação ao estado amorfo apresentado pelos filmes elaborados nas condições ótimas, os espectros mostram picos de absorção nas bandas de ~ 1021 e $\sim 1015 \text{ cm}^{-1}$ para FFIOPT e FFUOPT, e FAQOPT, respectivamente (Fig 6.3.27). Os perfils nas bandas de

1015cm^{-1} para FFUOPT e FFIOPT são os mesmos, embora sejam estes picos mais intensos em FFUOPT. Isto significa que os filmes de FFUOPT possuem maior estrutura amorfa do que os FAQOPT e menor do que FFIOPT. Adicionalmente a esta informação, pode-se relacionar este fato à boa capacidade de retenção de água pela matriz formada pela rede protéica, o que significa um equilíbrio do sistema de interações de proteínas-amido, proteínas – solvente aquoso com componentes saponificados e solubilizados, proteína – proteínas e proteínas-lipídeos.

A absorção apresentada pelos picos da amostra de FFIOPT deve-se, em grande parte, ao menor conteúdo de material formador de matriz (amido) e, conseqüentemente, à presença de um estado amorfo maior do que os outros filmes. Este resultado reflete a elevada elasticidade nos testes mecânicos, apresentado por este biomaterial (92,87%), levemente superior ao apresentado por FFUOPT (88,37%). Com relação ao módulo de elasticidade, que traduz a rigidez do material, o menor valor apresentado pelos FFIOPT (0,27 MPa/%) se refere a um maior estado amorfo, e mostrado na intensidade de pico de absorção de $1021,25\text{ cm}^{-1}$.

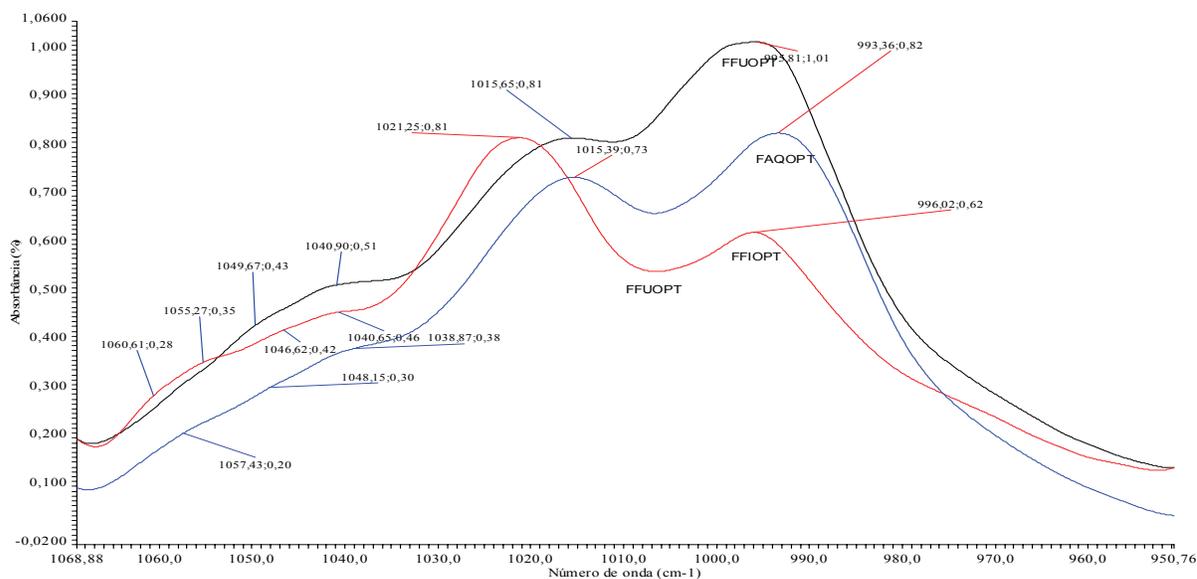


Figura 6.3.28.B. Espectro de absorção comparativo em detalhe entre FFUOPT, FAQOPT e FFIOPT na região de 1068,88 até 950,76, deconvoluído.

Na Tabela 6.3.13, estão resumidos os valores das bandas dos picos, revelados pelas análises de FTIR.

Tabela 6.3.13. Regiões das bandas dos picos de intensidade no espectro de absorção mostradas pelas análises de FTIR dos filmes de amido, farinha por extração úmida e farinha integral (*Chenopodium quinoa* Willdenow, Variedade "Real")

Matéria-prima	Numero de onda (cm ⁻¹)													
	3500-3300	3299-3000	3000-2000	2000 - 1900	1900 - 1700	1690 - 1600	1600 - 1500	1500-1400	1400 - 1300	1300-1200	1190-1100	1100-1000	1000-650	
FAQOPT	3292,65	2999,36	2925,12	2309,63		1643,93	1579,09		1364,38		1183,92	1095,42	994,95	
											1149,64	1078,01	950,13	
											1131,92	1066,69	927,75	
											1103,14		881,77	
													851,16	
													817,83	
													759,50	
													740,29	
													998,34	
FFUOPT	3281,04	2998,37	2926,94			1643,04	1590,92	1497,36	1391,31	1271,38	1183,55	1094,82	950,29	
							1547,70	1408,11	1336,02	1241,11	1150,24	1077,03	926,53	
										1133,27	1103,08	1066,34	883,34	
													859,79	
													825,09	
													759,81	
													741,56	
FFIOPT	3281,23	2989,71	2925,47			1648,33	1591,89	1493,62	1385,43	1269,05	1184,69	1092,81	998,08	
							1546,60	1402,92	1368,36	1238,61	1149,25	1077,34	952,18	
										1132,75	1102,61	1066,98	928,18	
													884,31	
													849,87	
													822,43	
													758,39	
													742,75	

FAQOPT : Filme de amido de quinoa na formulação ótima , **FFUOPT** : Filme de farinha de quinoa parcialmente desengordurada por extração úmida, na formulação ótima, **FFIOPT** : Filme de farinha integral de quinoa na formulação ótima.

6.3.2.10. Análises da Difração de raios-X dos FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT.

Segundo Bader e Goritz (1994), durante o processo de elaboração de filmes pelo método de “casting”, a retrogradação do amido e a cristalização são influenciados pelas condições do processo e as condições de secagem ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$), condições durante a armazenagem e pela composição (tipo de amido, conteúdo de amilose, lipídeo e aditivos como plastificantes).

Uma vez que as condições de armazenagem (55%UR e 25°C) foram mantidas constantes para todas as amostras assim como o conteúdo de umidade (ao redor de 15%), infere-se que a cristalização nos filmes otimizados sofreu influência das condições do processo e da composição da matéria prima. O tipo de estrutura cristalina apresentada pelos filmes é mostrado pelos difratogramas de raios-X, nas Figuras 6.3.29, 6.3.30 e 6.3.31, para os filmes de FAQOPT, FFUOPTe FFIOPT, respectivamente.

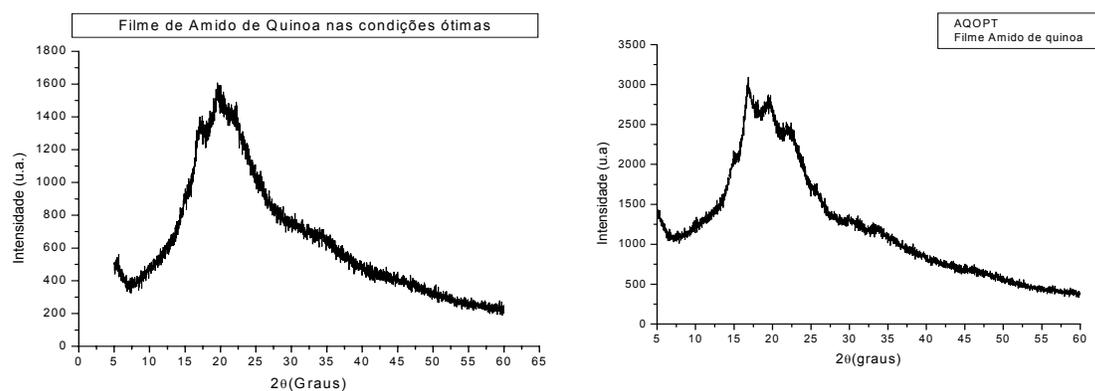


Figura 6.3.29.a) Difratoograma de filme de amido de quinoa nas condições ótimas. **b)** depois de 360 dias.

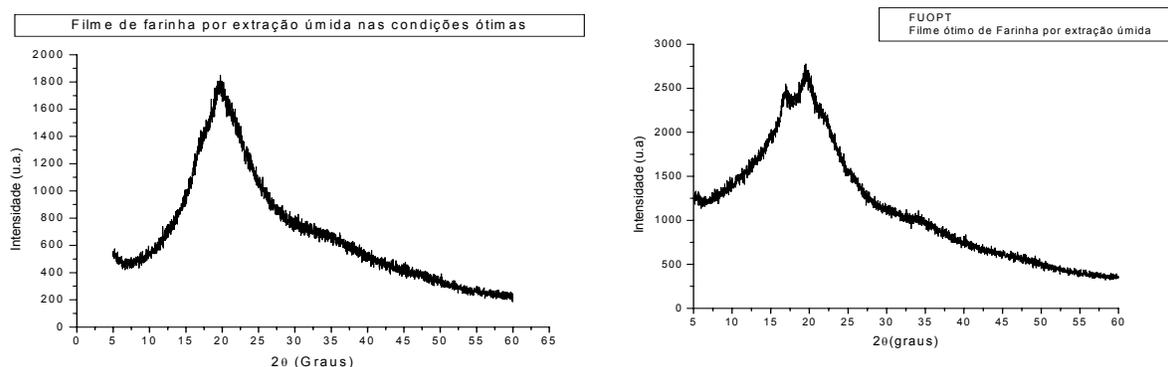


Figura 6.3.30. a) Difratoograma de filme de farinha por extração amido de quinoa nas condições ótimas.**b)** Depois de 360 dias.

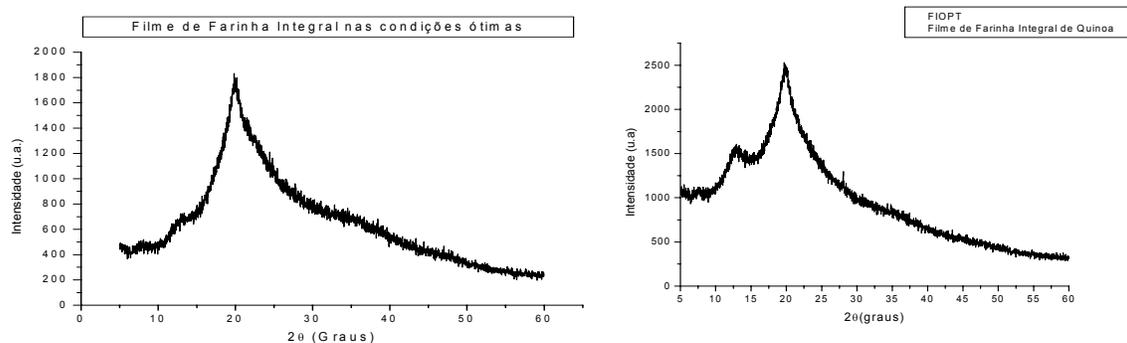


Figura 6.3.31. a) Difratograma de filme de farinha integral de quinoa nas condições ótimas. **b)** Depois de 360 dias.

Durante a formação dos filmes pelo método de “casting”, utilizando soluções alcalinas de base forte em altas temperaturas de gelatinização (KOH/90°C/35min), ocorre a ruptura da estrutura granular do amido presente em todas as matérias primas derivadas da semente de quinoa, permitindo a lixiviação da amilose e quebra da estrutura cristalina das cadeias de amilopectina (ROBERTS e CAMERON, 2002). Após o processo de gelatinização, durante e após a secagem, uma rede complexa é formada pela amilose amorfa e amilopectina. Em poucas horas, são formadas estruturas cristalinas do tipo V na temperatura ambiente. As moléculas de amilose formam cristais do tipo V adotando a conformação estrutural de hélices simples, complexando em seu interior, os lipídeos intergranulares ou endógenos, no caso de dos amidos, ou os lipídeos presentes nas farinhas. O tamanho do cristal e abundância destes é dependente das condições do processo. Uma vez que o conteúdo de glicerol foi adicionado após o processo de gelatinização, este não exerceu influência alguma sobre a estrutura, tamanho ou quantidade de cristal formado. A presença do glicerol nas soluções filmogênicas não altera o padrão dos difratogramas da estrutura mais estável desenvolvida durante a armazenagem, neste caso, a estrutura mais estável é apresentada pelo FAQOPT. No entanto, uma vez que os plastificantes limitam o alinhamento das cadeias poliméricas, o grau de cristalinidade dos filmes plastificados é menor do que os filmes sem adição de plastificante. Resultados similares foram reportados por García et al. (2000).

Os tipos de cristais do tipo V formados durante a armazenagem são do tipo V_A e V_H . O primeiro caracteriza-se por apresentar uma estrutura helicoidal mais compacta, próprio de amostras com conteúdo de água <10%, e o segundo, por apresentar uma estrutura helicoidal mais aberta, permite maior hidratação, apresentando-se em amostras com conteúdo de água >10%. Estes últimos cristais apresentam, também, maior intensidade de pico em torno do valor de $2\theta = 19,66^\circ$. Todas as amostras dos filmes otimizados apresentam pico de maior

intensidade ao redor deste valor, permitindo a identificação do cristalito formado pela amilose complexada, como do tipo V_H . A existência destes complexos impede a rápida retrogradação da amilose. Na retrogradação, a amilose forma uma rede ordenada a nível molecular, atuando como um acelerador da agregação e cristalização da molécula de amilopectina. Sabe-se que a cinética de retrogradação das duas moléculas é diferente, sendo mais rápida para a amilose e mais lenta para a amilopectina.

Na Tabela 6.3.1.4 é apresentada as intensidades relativas e a distância interplanar (*d-spacing*) correspondentes aos difratogramas dos filmes otimizados.

Tabela 6.3.14. Valores de *d-spacing* e intensidade relativa dos principais picos dos filmes de amido, farinha por extração úmida e farinha integral de *Chenopodium quinoa Willdenow* (Variedade “Real”).

FILMES NAS FORMULAÇÕES ÓTIMAS								
AMIDO DE QUINOA			FARINHA POR EXTRAÇÃO ÚMIDA			FARINHA INTEGRAL		
Posição [°2 θ]	<i>d-spacing</i> [Å]	Intensidade Relativa [%]	Posição [°2 θ]	<i>d-spacing</i> [Å]	Intensidade Relativa [%]	Posição [°2 θ]	<i>d-spacing</i> [Å]	Intensidade Relativa [%]
5,51	16,05	10,94	12,36	7,16	16,46	7,78	11,37	15,29
15,02	5,90	36,94	16,84	5,26	65,49	13,16	6,73	29,31
17,04	5,21	80,91	19,79	4,49	100,00	19,95	4,45	100,00
19,66	4,52	100,00	22,48	3,96	73,79	22,26	3,99	71,99
22,27	3,99	88,08	24,13	3,69	57,63	24,84	3,58	54,50
25,68	3,47	52,34	29,29	3,05	29,88	28,34	3,15	40,31
30,72	2,91	32,00	32,26	2,77	25,38	29,42	3,04	37,76
32,48	2,76	29,46	34,60	2,59	24,07	32,78	2,73	32,45
35,40	2,54	24,57	36,04	2,49	21,13	34,76	2,58	30,41
38,11	2,36	16,08	38,48	2,34	16,42	36,35	2,47	27,55
39,85	2,26	13,28	47,65	1,91	6,63	38,44	2,34	24,20
43,73	2,07	9,58	49,65	1,84	4,78	43,23	2,09	14,45
46,00	1,97	7,76	51,78	1,77	2,86	44,33	2,04	13,58
47,52	1,91	6,21	54,97	1,67	1,36	47,50	1,91	9,95
51,67	1,77	3,08	56,94	1,62	0,74	50,91	1,79	5,25
57,21	1,61	0,80	58,02	1,59	0,69	55,24	1,66	1,83

Comparando-se as Tabelas 3.3.7 (Capítulo 3) e Tabela 6.3.14, observa-se na primeira tabela, o valor de *d-spacing* ao redor de 4,40-4,44, (ângulo de Braggs $2\theta \approx 20^\circ$), o registro de intensidades relativas para cada matéria prima de 29,90% (amido), 65,33% (farinha por extração úmida) e 64,29% para a farinha integral indicando a presença de complexos de amilose-lipídeos nos derivados do grão de quinoa. Na Tabela 6.3.1.4 correspondente aos filmes os valores de intensidade relativa atingem o valor máximo de 100%, isto significa que

durante e após o processo de elaboração dos filmes ocorreu um aumento da formação dos CAL e possivelmente também dos complexos de amilopectina-lipídeos (CAmL).

No caso dos FAQOPT, observa-se, pela Figura 6.3.29.a, uma incompleta complexação da amilose e conseqüente formação de zonas cristalinas pelas moléculas de amilopectina com tendência ao padrão do tipo A, ou seja, apresentam um “efeito memória” com tendência à formação da estrutura cristalina da matéria prima de origem. O difratograma de raios-X do FAQOPT apresentou quatro picos de maior intensidade correspondentes aos valores de $2\theta = 17,04^\circ$ (padrão A), $19,66^\circ$ (padrão V_H), $22,27^\circ$ (padrão A) e $25,68^\circ$ (padrão A). No entanto, a cristalização lenta observada após 360 dias de armazenagem poderia ser atribuída a uma dupla complexação, tanto de amilose, como das cadeias curtas externas da amilopectina. Por outro lado a tendência da formação de cristais do tipo A, por sua vez, afetam a tensão na ruptura exibida por estes filmes durante os testes de tração. As propriedades mecânicas exibidas por estes filmes (alta rigidez) podem ser o resultante da co-cristalização e/ou formação de duplas hélices intermoleculares entre as moléculas livres de amilose e amilopectina.

Valores intermediários de tensão na ruptura foram apresentados pelos FFUOPT, o que pode estar relacionando à formação de cristais em quantidades intermediárias, em função da composição lipídica da matéria prima inicial. O difratograma dos FFUOPT (Figura 6.3.30) apresentou também quatro picos em $2\theta = 16,84, 19,79, 22,48$ e $24,13^\circ$. Já os FFIOPT apresentaram uma conformação de cristais de tipo V_H mais intenso nos difratogramas, quando comparados com os outros filmes. Isto pode ser observado na Figura 6.3.31.b, onde o reordenamento molecular da amilopectina com tendência ao padrão A é bem menos intenso que dos outros filmes, predominando a cristalinidade do tipo V. Os picos apresentados pelo FFIOPT são localizados em $2\theta = 19,95, 22,26, 24,84$ e $28,34^\circ$ (Tabela 6.3.14).

Com relação à fração cristalina apresentada pelos FAQOPT (22%), esta foi maior do que dos FFUOPT (17%). O menor valor de fração cristalina foi apresentado pelo FFIOPT (15%). Estes valores correspondem aos difratogramas com um mês de armazenagem. Estas frações estariam relacionadas à amilose complexada com lipídeos. O aparente maior valor do FAQOPT é explicado como a contribuição dos cristais do tipo V_H e a fração cristalina do padrão do tipo A, correspondente à cristalinidade formada pelos arranjos moleculares das cadeias de amilopectina. Na Figura 6.3.29a observa-se a sobreposição que existe entre estas contribuições cristalinas. Já na Figura 6.3.29b, verifica-se um acréscimo na estrutura cristalina correspondente à amilopectina. Todos os difratogramas dos diferentes filmes observa-se o mesmo perfil.

Por outro lado, apesar dos FFIOPT apresentarem maior formação de cristalitos do tipo V_H , como mostrado na absorção da região cristalina (Figura 6.3.31), provavelmente pela formação de CAL e CAML, os filmes mantêm o estado amorfo, comparando-se com as outras amostras. Isto significaria que a contribuição dos cristais do tipo V_H não é significativa em relação às propriedades mecânicas de resistência a tração destes filmes. Reordenamento de amilopectina em cristalinidades do padrão do tipo A, como apresentada pelos FAQOPT, evidenciam uma maior resistência à tração. Isto é, as mudanças nas propriedades mecânicas devem-se unicamente à cristalinidade do tipo A.

Os testes mecânicos dos FFIOPT apresentam uma pobre resistência à tração. Isto significa que a complexação da amilose com lipídeos retardam a cinética de retrogradação e cristalização dos filmes. Resultados similares foram reportados por Van Soest (1996), no análises de cristalinidade em termoplásticos obtidos a partir de amido de milho e de batata.

6.3.2.11. Microestrutura (MEV)

A Figura 6.3.32[a] apresenta a micrografia do filme de amido de quinoa, mostrando o corte transversal da estrutura interna da matriz do filme controle, sem adição de plastificante e com tratamento térmico em meio neutro. Este filme apresenta uma estrutura com sobreposição de camadas múltiplas e alguns grânulos de amido sem gelatinizar. A Figura 6.3.32 [b], correspondente ao filme elaborado em condições de 90°C/35min, também em meio neutro, mas adicionado do plastificante glicerol.

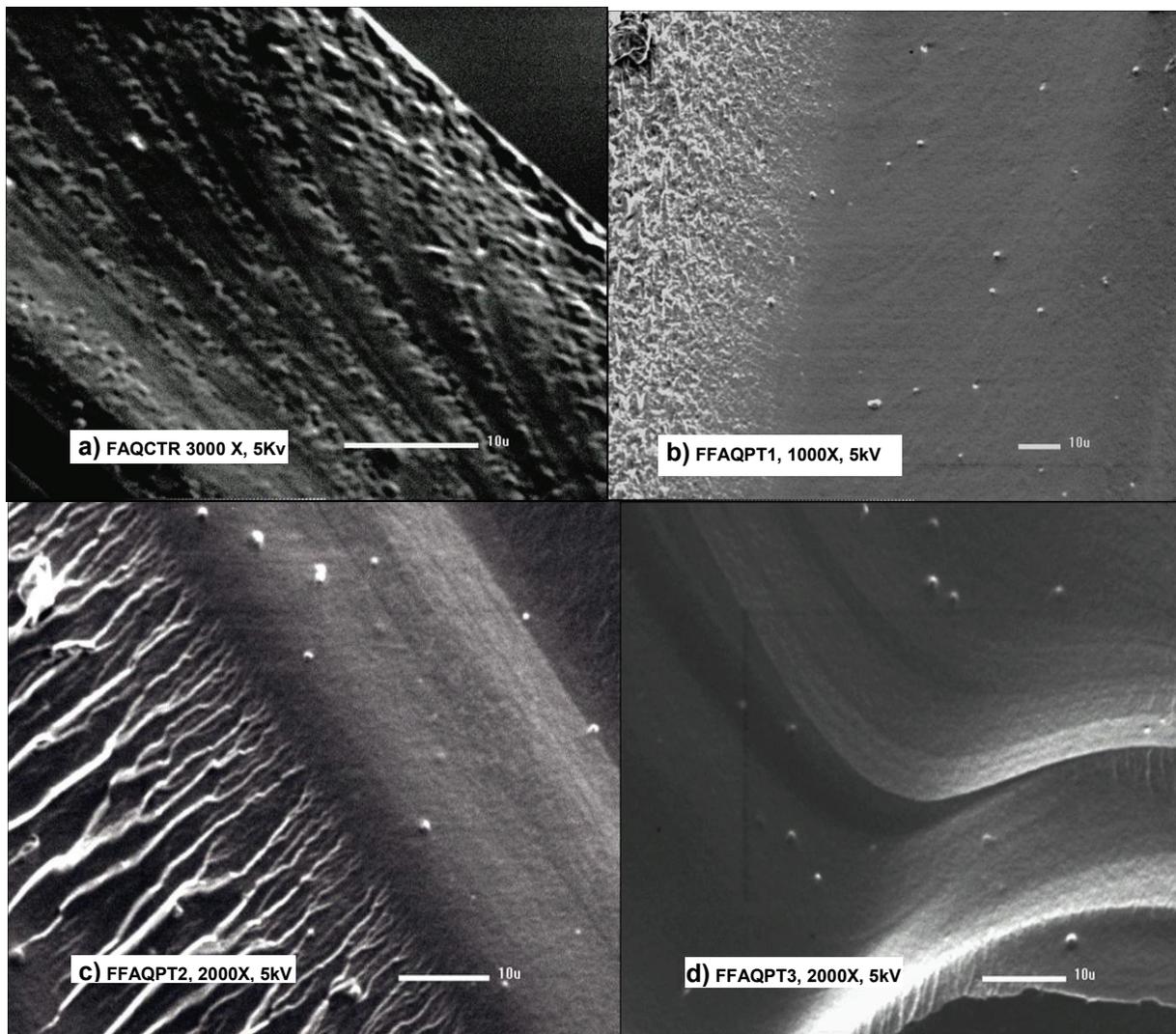


Figura 6.3.32. [a] Micrografia (MEV) do filme de amido de quinoa, elaborado sem plastificante e com aquecimento em pH neutro- corte transversal. [b] Micrografia do filme de amido de quinoa plastificado com glicerol-corte transversal. [c] Micrografia transversal de detalhe do filme de amido de quinoa plastificado com glicerol, aquecido em pH neutro- corte transversal [d] Micrografia de detalhe da matriz do filme plastificado em meio neutro.

Observa-se que a matriz do filme apresenta uma estrutura mais homogênea, típico da ação plastificante do glicerol, embora exiba a presença de mais grânulos de amido sem

rompimento. Esta observação confirma a suspeita de que o glicerol inibe a completa gelatinização dos grânulos (Figura 6.3.32. [b] e [c]).

Nas Figuras 6.3.33 [a,b,c] são apresentadas as micrografias dos filmes de AQ, FU e FI elaborados nas condições ótimas. Estas micrografias mostram a superfície em detalhe de cada um dos filmes avaliados, e o corte transversal dos FAQOPT, FFUOPT e FFIOPT, respectivamente. A observação dos filmes de amido, farinha por extração úmida e de farinha integral através da microscopia eletrônica de varredura mostrou que estes filmes caracterizam-se por apresentarem superfícies homogêneas, sem poros ou rugosidade.

As micrografias do corte transversal dos filmes de amido mostraram uma estrutura compacta, confirmando assim a integridade estrutural dos filmes, sem poros, compacta e sem fibras (Figura 6.3.33.a). A estrutura compacta da fase contínua formada pelo amido é devido à completa gelatinização do grânulo do amido, e poderia também ser atribuído à hidrólise das cadeias de amilose e amilopectina, devida ao tratamento com KOH, favorecendo a presença de uma quantidade significativa de cadeias curtas, melhorando, assim, as características destes filmes. Knutson (1990) reportou que cristais do tipo A são estruturas termodinamicamente mais estáveis, e são encontradas em sistemas de alta cristalização.

Mali (2002) observou uma estrutura semelhante ao encontrado neste trabalho, quando analisou as micrografias dos filmes de amido de cará e glicerol, de diferentes formulações (3,30% de amido de cará e 1,30% de glicerol; 4% de amido de cará e 1,30% de glicerol; 3,30% de amido de cará, 2,00%; 4% de amido de cará e 2% de glicerol). Garcia et al. (2000), no trabalho de caracterização microestrutural de filmes de amido de milho com glicerol, observaram que filmes de amido sem plastificante formam uma estrutura de multicamada ou multilaminar, em comparação com os filmes com plastificantes (glicerol ou sorbitol), que formam uma estrutura mais compacta. Com relação à superfície dos filmes, estes se apresentaram homogêneos, sem poros ou rachaduras. As micrografias não mostraram diferença na compactação em função do plastificante utilizado.

Os FFUOPT apresentaram-se levemente menos compactos do que os FAQOPT, devido à presença de uma pequena quantidade de fibras pela fase contínua (Figura 6.3.33b). Apesar da presença destas fibras, não há presença de filamentos rugosos grosseiros, bolhas ou rachaduras internas o que pode ser um indicativo de melhor interação entre os polímeros, influenciando positivamente para o bom desempenho das propriedades mecânicas dos filmes. Os filmes de farinha integral de quinoa apresentaram algumas fibras e bolhas de ar contidas na fase contínua, como observado na Figura 6.3.33.c. As propriedades mecânicas inferiores, apresentadas por estes materiais, se justificam, assim, pela inexistência de uma fase

contínua, homogênea e compacta entre o amido e as fibras da FI. Os filmes de farinha integral mostraram-se menos homogêneas do que os filmes de AQ e FU (Figura 6.3.34).

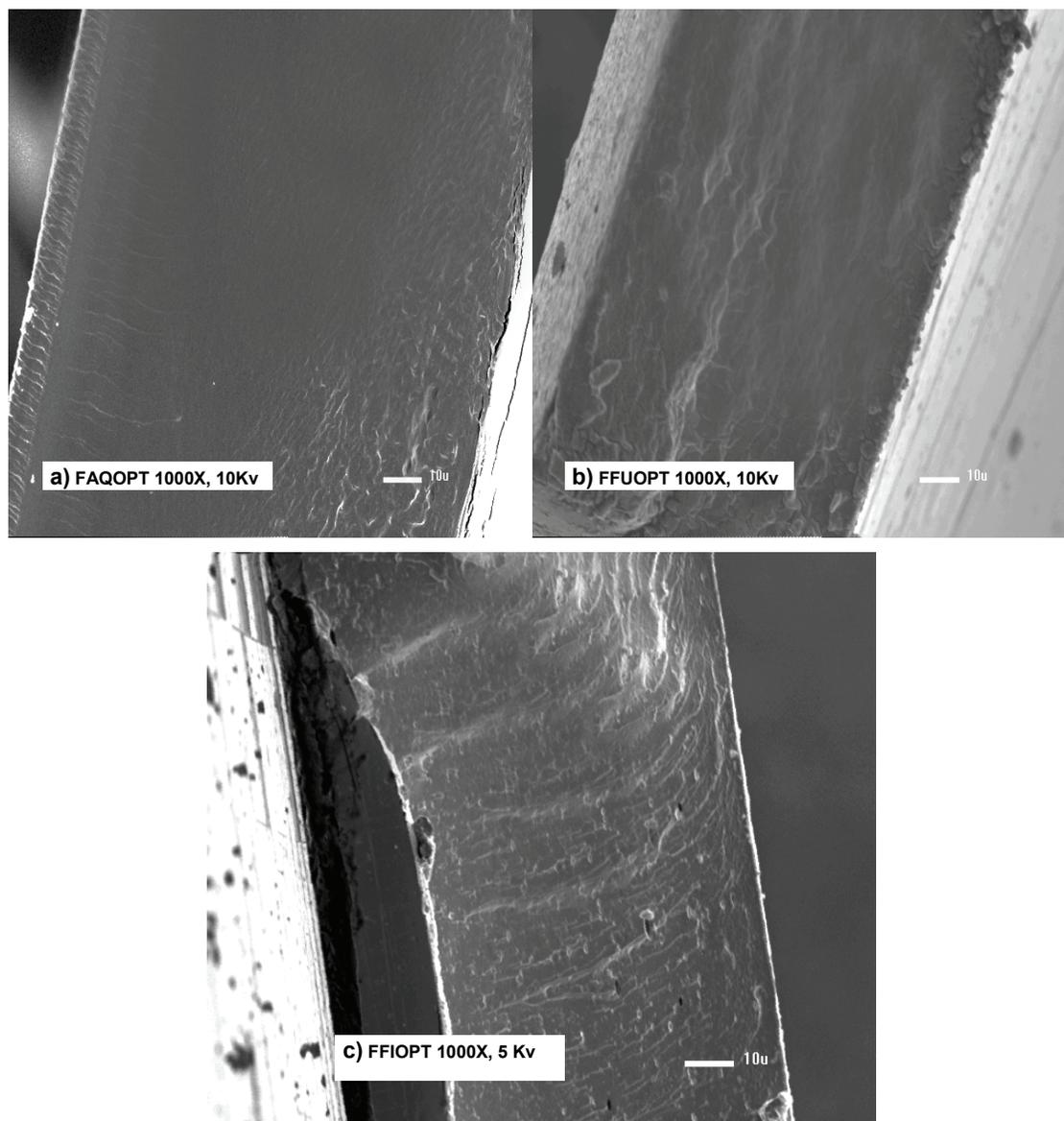


Figura 6.3.33. [a] Micrografia (MEV) do filme ótimo de amido de quinoa-corte transversal. [b]Micrografia do filme ótimo de farinha de quinoa por extração úmida- corte transversal. [c] Micrografia do filme ótimo de farinha integral de quinoa por moagem seca- corte transversal.

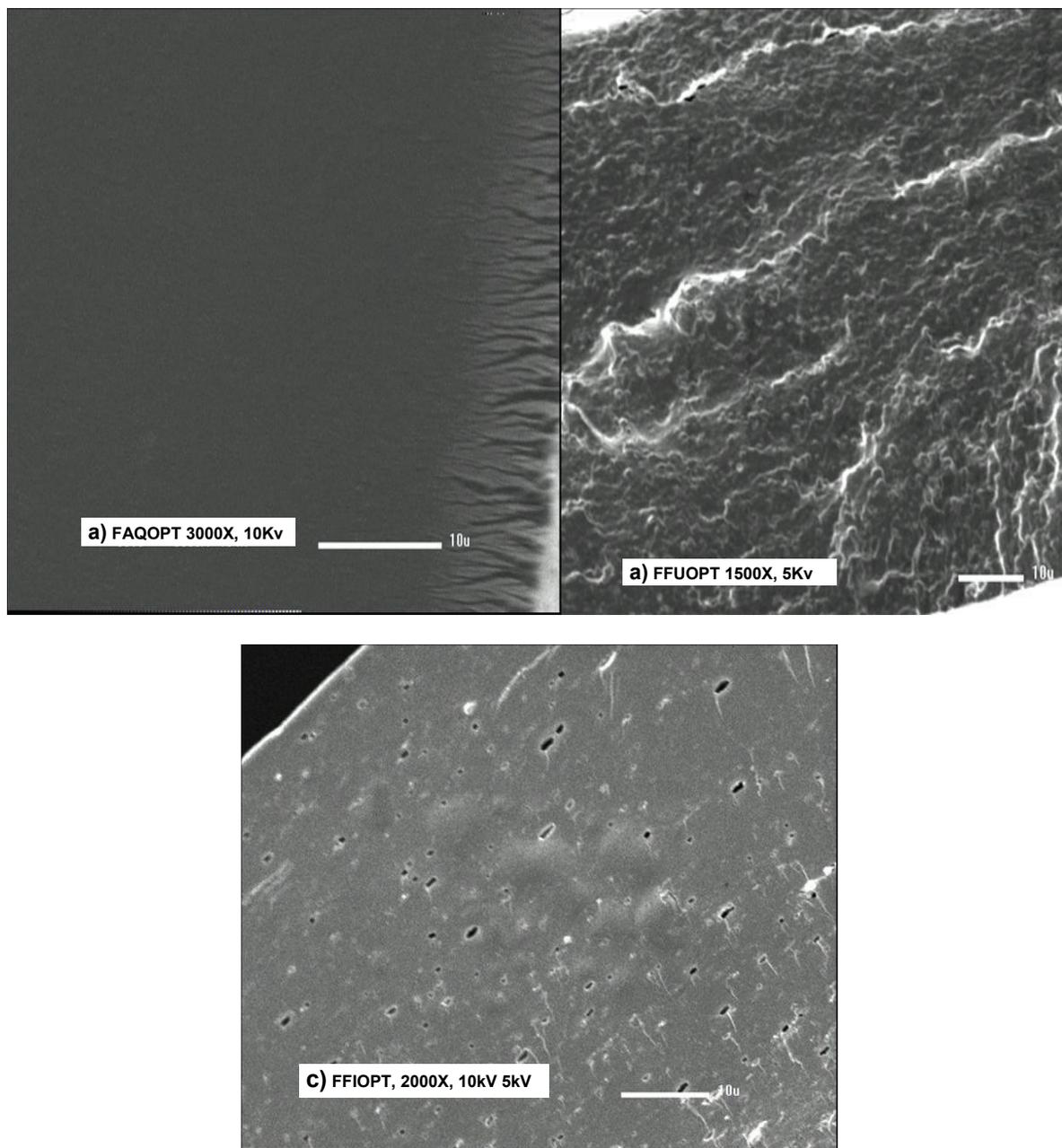


Figura 6.3.34. [a] Micrografia em 3000x e 10kV de FAQOPT-corte transversal. [b] Micrografia de FFUOPT em 1500x e 5kV - corte transversal. [c] Micrografia de FFIOPT em 2000x e 10kV - corte transversal.

6.4. CONCLUSÃO

A formulação considerada ótima para os filmes de amido de quinoa (FAQOPT), isto é, de baixa solubilidade e boa resistência à tração e flexibilidade, foi obtida com uma concentração de glicerol de 21,2 (g de glicerol/100 g de amido de quinoa em base seca), pH 10,7, e condições de secagem de 36°C/14h, para uma concentração de amido de 4%.

A formulação considerada ótima para os filmes de farinha por extração úmida (FFUOPT) de baixa solubilidade, razoável resistência à tração e boa flexibilidade, foi obtida com uma concentração de glicerol de 21% (g de glicerol/100 g de amido de quinoa em base seca), pH 10,5 e condições de secagem de 42°C/8h.

A formulação considerada ótima para os filmes de farinha integral de quinoa (FFIOPT), isto é, de baixa solubilidade, foi obtida com uma concentração de glicerol de 20% (g de glicerol/100 g de amido de quinoa em base seca), pH 10,6 e condições de secagem de 38°C/12h. Embora tenha apresentado baixa resistência à tração, esta formulação demonstrou excelente flexibilidade.

Com relação às propriedades mecânicas, os FAQOPT apresentaram maior resistência à tração do que os FFUOPT e FFIOPT. Por outro lado, com relação à elasticidade, esta apresentou-se na seguinte ordem decrescente FFIOPT>FFUOPT>FAQOPT.

Em geral, os filmes obtidos a partir de farinha por extração úmida e farinha integral, apresentaram uma coloração amarelada, sendo esta característica mais intensa nos FFIOPT. Este filme apresentou moderada opacidade, alta flexibilidade, baixa resistência mecânica e solubilidade baixa, quando comparado com a literatura.

Todos os filmes deste estudo apresentaram excelente propriedade de barreira ao vapor de água (PVA), especialmente o dos FAQOPT, em função do alto grau de compactação da matriz amilácea. O FFIOPT apresentou maior PVA como consequência da falta de homogeneidade na distribuição de partículas, ou fibras presentes na matriz destes filmes.

Os lipídeos, na forma de complexo de inclusão helicoidal entre as moléculas de amido, amilose e amilopectina torna mais lento o processo de retrogradação e cristlização nos filmes.

CONCLUSÕES GERAIS

- A extração de amido de quinoa pelo processo brando alcalino desenvolvido neste trabalho foi satisfatória, com níveis baixos de proteína e de lipídeos. A farinha por extração úmida apresenta níveis intermediários de proteína e de lipídeos quando comparado aos valores de amido e de farinha integral.
- Com relação à solubilidade protéica da farinha integral de quinoa, esta apresentou maior solubilidade nos pH básicos independente do solvente utilizado.
- Os perfis de ácidos graxos das farinhas e dos respectivos concentrados foram semelhantes e apresentaram predomínio dos ácidos graxos linoléico e oléico, com 77,62 % da área total dos ácidos graxos identificados.
- A análise calorimétrica de varredura das proporções de amido:água mostraram resultados originais interessantes em relação à formação de complexos de amilose-lipídeos após o processo de gelatinização, pela observação, durante a primeira varredura, da presença de duas endotermas características. A primeira, relacionada à gelatinização dos grânulos mais hidratados, ou menos cristalinos, e a segunda, com a gelatinização dos grânulos mais compactos e a fusão dos complexos de amilose –lipídeo (CAL). Este fenômeno é mais visível após refrigeração das pastas por 3 a 8 dias. Estas observações também foram confirmadas pelas análises de RVA, o que demonstra a baixa tendência à retrogradação deste amido.
- A análise de raios-X das amostras dos derivados do grão de quinoa (DGQ) mostrou que o amido, principal componente das farinhas, apresenta características de material semi-cristalino com padrão do tipo A. As análises de raios-X também revelaram a existência de CAL no matérias primas.
- Todas as matérias primas apresentaram capacidade de formar filmes com características bem diferenciadas em função de sua composição centesimal. Destes compostos os que mais influenciaram foram: conteúdo amiláceo, protéico e lipídico.
- Os filmes preparados neste trabalho apresentaram-se como materiais biodegradáveis, mais não comestíveis, por serem elaborados em meio fortemente básico. No entanto, este tipo de

processamento permitiu a formação de filmes de derivados de quinoa com características interessantes, como alta transparência dos filmes de amido de quinoa, fácil solubilização das proteínas e uma maior interação dos compostos amiláceos, protéicos e lipídicos na solução filmogênica.

- Os filmes de amido de quinoa combinados ao glicerol apresentaram capacidade de formar filmes transparentes, com características similares de cor e opacidade a filmes de polipropileno. As propriedades óticas desses filmes são excelentes para embalagens de produtos que devem ser vistos pelo consumidor. Os filmes de amido de quinoa apresentaram superfícies homogêneas, com uma estrutura compacta, de fácil manuseabilidade, boas propriedades de barreira, boa barreira ao O₂, e são estáveis durante o armazenamento. Os filmes de farinha por extração úmida também apresentaram superfícies homogêneas, com exceção dos filmes de farinha integral, que apresentaram superfície pouco homogênea apresentando pequenas bolhas espalhadas em toda a superfície. Todos os filmes apresentaram pouca sensibilidade à umidade, devido, possivelmente, à presença de compostos de amilose-lipídeo que conferem à matriz características hidrofóbicas.

- A aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta se mostrou eficiente no estudo de caracterização dos biofilmes, com obtenção de modelos matemáticos adequados e satisfatórios, que podem ser empregados na seleção de diferentes condições experimentais, desde que a matéria prima de origem possua características físico-químicas similares às utilizadas neste estudo. É importante ressaltar que o controle da espessura na elaboração de filmes com planejamento experimental é de extrema importância, uma vez que esta característica influencia fortemente as propriedades mecânicas, óticas e de permeabilidade ao vapor de água.

- O teor de glicerol foi a variável que mais influenciou as propriedades dos filmes preparados com todas as DGQ. Embora seja necessária a adição do glicerol para a formação de filmes íntegros e flexíveis, quando empregado nos maiores teores do planejamento, este levou à produção de filmes menos resistentes, independentemente da matéria prima utilizada.

- De maneira geral, os filmes obtidos dos derivados do grão de quinoa mostraram-se pouco solúveis na espessura ao redor de 0,080 mm. Os filmes de amido de quinoa mostraram-se resistentes e flexíveis, com baixa permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio. Já os filmes

de farinha por extração úmida apresentaram-se resistentes e mais flexíveis que os filmes de amido de quinoa. Os filmes de farinha integral de quinoa apresentaram uma cor amarela intensa, brilhante e com características de flexibilidade maior do que os filmes de amido de quinoa e de farinha por extração úmida, porém pouco resistentes. A flexibilidade dos filmes obtidos a partir das farinhas incrementa-se com o aumento do conteúdo protéico e lipídico, uma vez que as proteínas formam uma matriz capaz de se ligar à água e contribuir, dessa forma, à flexibilidade do filme.

- Os termogramas de CDV e DMTA de filmes de DGQ plastificados com glicerol e com níveis de pH otimizados para cada uma das matérias-primas proporcionaram resultados interessantes, sendo observado separação de fases em todas as amostras.

- A análise comparativa de raios-x e dos espectros de infravermelho médio dos filmes mostrou que possuem uma estrutura amorfa como consequência do tratamento térmico efetuado sobre a solução filmogênica, e que as propriedades dos filmes estão associadas a bandas de absorvâncias entre 1100 e 990 cm^{-1} . A banda de 995 cm^{-1} está relacionada com as ligações de hidrogênio intermolecular entre as cadeias de amido. Estas análises também mostraram a influência da formação de complexos de amilose –lipídeo na velocidade de recristalização dos filmes dos DGQ, sendo esta parcial nos filmes de amido de quinoa, intermediária nos filmes de farinha por extração úmida, e total nos filmes de farinha integral. A cristalização após 360 dias é mais lenta para este último filme, em comparação com os outros filmes. Por outro lado, o incremento de rigidez com o tempo nos filmes de amido de quinoa está relacionado à recuperação da estrutura cristalina padrão do tipo A do amido original, formando estruturas helicoidais de dupla hélice mais compactas. No entanto, os filmes de farinha integral que desenvolveram maior formação cristalina do tipo V_H , relacionada à complexação da amilose com os lipídeos e possivelmente também das cadeias de amilopectina, resultantes da hidrólise em meio alcalino, formando estruturas helicoidais simples, não contribuem para o incremento da rigidez dos filmes.

- Finalmente, com relação ao último parágrafo, isto significa que se fosse possível controlar e mensurar a formação dos complexos de amilose-lipídeo e de amilopectina-lipídeo nas soluções formadoras de filme poderia ser manipulada as respostas destes filmes em relação às propriedades mecânicas de resistência a tração e quantificar também sua contribuição com a flexibilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELRAHIM, K.A.; RAMASWAMY, H.S.; VAN DE VOORT, F.R. Rheological properties of starch solutions under aseptic processing temperatures. **Food Research International** v.28, n.5, p. 473-480, 1995.
- AGUILERA, J.M.; ROJAS, G.V. Determination of kinetics of gelation of whey protein and cassava starch by oscillatory rheometry. **Food Research International**, v.30, n.5, p.349-357, 1997.
- AGUIRRE-CRUZ, A.; MENDEZ-MONTEALVO, G.; SOLORZA-FERIA, J.; BELLO-PEREZ, A., Effect of carboxymethylcellulose and xanthan gum on the thermal, functional and rheological properties of dried nixtamalised maize masa. **Carbohydrate Polymers**, v.62, p.222-231, 2005.
- AHAMED, N.T.; SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R.; KALE, D.D.; PAL, M. Studies on *Chenopodium quinoa* and *Amaranthus paniculatas* starch as biodegradable fillers in LDPE films. **Carbohydrate Polymers**, v.31, p.157-160, 1996a.
- AHAMED, T.N.; SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R.; PAL, M. Physicochemical and functional properties of *Chenopodium quinoa* starch. **Carbohydrate Polymers**, v.31, p. 99-103, 1996b.
- ALEXANDER, L.E. Degree of crystallinity of Polymers. In: **X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science**, Cap.3, John Willey; Sons, INC, 1985.
- ALLONCLE, M.; DOUBLIER, J.L. Viscoelastic properties of maize starch / hydrocolloid pastes and gels. **Food Hydrocolloids** v.5, n. 5, p. 455-467, 1991.
- AL-MALAH, K.I.; AZZAM M.O.J.; ABU-JDAYIL B. Effect of glucose concentration on the rheological properties of wheat-starch dispersions. **Food Hydrocolloids** v. 14, p. 491-496, 2000.
- AL-MUHTASEB, A.H.; MCMINN, W.A.M.; MAGGE, T.R.A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: Mathematical description of experimental data. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 297-307, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). **Standard Test Methods for Tensile properties of Thin Plastic Sheeting**. ASTM D882-91, p.9, Philadelphia, USA, 1995.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material**. ASTM E96-95, p.8, Philadelphia, USA, 1995.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). **Standard Test Methods for Seal Strength of Flexible Barrier Materials**. ASTM F88-94, p.3, Philadelphia, USA, 1995.
- ARAÚJO-FARRO, P.C. **Evaluación de la permeabilidad al vapor de agua de folias plásticas. (Polietileno, polipropileno y petapó)**. Lambayeque, Perú. 1997, 209p. Tesis desarrollada con el soporte financiero de Nestlé-Perú, Fábrica Chiclayo. (Para optar el título de Ingeniera Química)- Facultad de Ingeniería Química e Industrias Alimentarias, Universidad Nacional "Pedro Ruiz Gallo".
- ARVANITTOYANNIS, I., PSOMIADOU, E.; NAKAMURA, S. Edible films made from sodium caseinate, starches, sugars or glycerol. Part I. **Carbohydrate Polymers**, v.31, p. 179-192, 1996.
- ARVANITTOYANNIS, I.; BILLIADERIS, C.G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v.36, p.89-104, 1998.
- ARVANITTOYANNIS, I.; KALICHEVSKY, M.; BLANSHARD, J.M.V.; PSOMIADOU, E. Study of diffusion and permeation of gases in undrawn and uniaxially drawn films made from potato and rice starch conditioned at different relative humidities. **Carbohydrate Polymers**, v.24, p. 1-15, 1994.
- ARVANITTOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAMA, A.; AIBA, 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.S. Formation and properties of collagen and gelatin films and coatings. In: GENNADIOS A. (Eds). Protein Based Films and Coatings. CRC NY Press, Boca Ratón, FL, USA. p. 275-304, 2002
- ARVANITTOYANNIS, I.S.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S. Chitosan and gelatin based edible films: state diagram, mechanical and permeation properties. **Carbohydrate Polymers**, v.37, p 371-382, 1998a.
- ARVANITTOYANNIS, I.S.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S. Edible films made from hydroxy-propyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. **Carbohydrate Polymers**, v.36, p. 105-119, 1998b.

- ASCHERI, J.R.L.; RAMÍREZ-ASQUIERI, E.; CARVALHO, C.W.P. Elaboración de harina integral instantánea de quinua (*Chenopodium quinoa Willd.*) por extrusión termoplástica. **Revista Alimentaria**, v.292, n.5, p.93-98, maio, 1998.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC), Method 925.23; 945.46. **AOAC Official Methods of Analysis**. Philadelphia, Pennsylvania, USA, 1995.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC), Method 926.86. **AOAC Official Methods of Analysis**. Philadelphia, Pennsylvania, USA, 1997.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC), Method 962.09/978.10; 973.18; 955.01. **AOAC Official Methods of Analysis**. Philadelphia, Pennsylvania, USA, 2002.
- ATWELL W.A., PATRICK B.M.; JOHNSON L.A., GLASS W. Characterization of Quinoa Starch. **Cereal Chemistry**, v.60, n.1, p. 9-11, 1983.
- ATWELL, W.A.; HOOD, L.F.; LENEBACK, D.R.; VARRIANO MARSTON, E.; ZOBEL H.F. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. **Cereal Foods World**, v.33, p.306-311, 1988.
- AVEROUS, L. Biodegradable Multiphase systems Based on Plasticized Starch: a review. *Journal of Macromolecular Science. Part. C. Polymers Review*, v.44, n.3, p.231-274, 2004.
- AVEROUS, L. Etude de systèmes polymères multiphasés: approche des relations matériaux-procédés-propriétés. Champagne-Ardenne, 2002. 46p. Habilitation à diriger des recherches, Reims: Université de Reims
- AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors. **Carbohydrate Polymers**, v.56 p.111-122, 2004
- AVEROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. **Polymer**, v.42, n.15, p. 6571-6578, 2001b.
- AVEROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Starch-based biodegradable materials suitable for Thermoforming Packaging. **Starch/ Stärke**, Weinheim, v.53, n.8, p. 368-371, 2001a.
- BADER, H.G.; GORITZ, D. Investigations on high amylose corn starch films Part 1. Wide angle X-ray scattering (WAXS). **Starch/ Stärke**, v.46, p. 229-232, 1994a.
- BADER, H.G.; GORITZ, D. Investigations on high amylose corn starch films. Part 2. Water vapor sorption. **Starch/Stärke**, v.46, n.7, p. 249-252, 1994b.
- BADER, H.G.; GORITZ, D. Investigations on high amylose corn starch films. Part 3: Stress strain behaviour. **Starch/ Stärke**, v.46, n.11, p. 435-439, 1994c.
- BANKER, G.S. Film coating – theory and practice. **Journal of Pharmaceutical Science**, v.55, n.1, p.81-89, 1966.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; IBARZ, A.; PELEG, M. Propriedades reológicas de alimentos fluidos. **Revisión Alimentaria**, v.241, p.39-49, 1993.
- BARBUT, S. Determining water and fat holding. In: Hall, G.M. **Methods of testing protein functionality**, Chapman & Hall, London, p.186-188, 1996.
- BARRETO, P.L.M.; ROEDER, J.; CRESPO, J.S.; MACIEL, G.R.; TERENCEZI, H.; PIRES, A.T.N.; SOLDI, V. Effect of concentration, temperature and plasticizer content on rheological properties of sodium caseinate/sorbitol solutions and glass transition of their films. **Food Chemistry**, v.82, p.425-431, 2003.
- BARSBY, T. L., DONALD, A. M., FAZIER, P. J. Starch: advances in structure and function. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 223 p., 2001.
- BASE DE DADOS DE ESPECTROS DE FTIR; http://www.fdm-spectra.com/FDM_Library_Search.htm, acessado 2006
- BATISTA, J.A.; TANADA-PALMU, P.S.; GROSSO, C.R.F. Efeito da adição de ácidos graxos em filmes à base de pectina. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n.4, p.781-788, out.-dez. 2005.
- BAXTER, G.P.; COOPER, W.C.Jr. The aqueous pressure of hydrated crystals II. Oxalic acid, sodium sulfate, sodium acetate, sodium carbonate, disodium phosphate, barium chloride. **Journal American Chemical Society**, v.46, p.923-933, 1924.
- BECKER, R.; HANNERS, G.D.; Compositional and nutritional evaluation of quinoa whole grain flour and mill fractions. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.23, p.441-444, 1990.
- BELITZ, H. D., GROSCH, W. Food chemistry. Berlin: Springer, 2nd Ed., 992 p., 1997,

- BELLO- PEREZ, L.A. AND PAREDES-LOPEZ O., Starch and amylopectin – rheological behaviour of gels. *Starch. Starch/Stärke*, v. 46, n. 11, p. 411-413, 1993.
- BELTON, P. S., TAYLOR, J. R. N. **Pseudocereals and less common cereals: grain properties and utilization potential**. Berlin: Springer, 269 p, 2002.
- BEMILLER, J.M. Starch Modification : Challenges and prospects. A review. *Starch/Stärke*, v.49, n. 4, p. 127-131, 1997.
- BEMILLER, J.N.; WHISTLER, R.L. Carbohydrates. In: FENNEMA, O.R. *Food Chemistry*, 2a Ed. New York:Marcel Dekker, Inc, 1993, p. 157-223.
- BENCZÉDI, D. Estimation of the free volume starch-water properties barriers. **Trends Food Science Technology**, v.10, p. 21-24, 1999.
- BERTAN, L.C.; TANADA-PALMU, P.S.; SIANI, A.C.C.; GROSSO, R.F. Effect of fatty acids and 'Brazilian elemi' on composite films based on gelatin. **Food Hydrocolloids**, v.19, n.1, p.73-82, 2005.
- BERTI, C.; BALLABIO, C.; RESTAN, P.; PORRINI, M.; BONOMI, F.; LAMETTI, S. Immunochemical and molecular properties of proteins in *Chenopodium quinoa*. **Cereal Chemistry**, v.81, n.2, p.275-277, 2004.
- BICERANO, J. Glass Transition. In: MARK E.F (Eds); **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, Vols 1-4, Part 1. John Wiley& Sons, New York, NY, 2003.
- BILIADERIS C.G.; ZAWISTOWSKI, J. Viscoelastic behaviour of ageing starch gels – Effects of concentrations temperature and starch hydrolysates on network properties. **Cereal Chemistry**, v.67, n. 3, p. 240-246, May-June, 1990.
- BILIADERIS, C.G. Characterization of starch networks by small strain dynamic rheometry. In: ALEXANDER, R.J.; ZOBEL, H.F. (eds.) **Developments in Carbohydrate Chemistry**, American Association of Cereal Chemists, Inc. Saint Paul, Minnesota, p.87-135, 1992.
- BILIADERIS, C.G., The structure and interactions of starch with food. **Canadian Journal Physiological Pharmacological**, v. 69, p. 60-78, 1991.
- BILIADERIS, C.G.; MAURICE, T.J.; VOSE, J.R.; Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry. **Journal of Food Science**, v.45, p.1660-1680, 1980.
- BILIADERIS, C.G.; PAGE, C.M.; MAURICE, T.J.; JULIANO, B.O.; Thermal characterization of rice starches: a polymeric approach to phase transitions of granular starch. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v.34, p.6-14, 1986.
- BILIADERIS, C.G.; TONOGAI, J.R. Influence of lipids on the thermal and mechanical properties of concentrated starch gels. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.39, p.833-840, 1991.
- BILLMEYER Jr., F.W. **Textbook of Polymer Science**, 3rd Ed. Wiley Press, p.245-248, 1984.
- BIZOT, H.; LE BAIL, P.; LEROUX, B.; ROGER, P.; BULEON A. Calorimetric evaluation of the glass transitions in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds. **Carbohydrate Polymers**, v.32, p.33-50, 1997.
- BOGRACHEVA, T.Y.; MEARES, CH.; HEDLEY, C.L. The effect of heating on the thermodynamic characteristics of potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v.63, p.323-330, 2006.
- BORBA CARDOSO M.; PUTAUX J-L, SAMIOS D.; PESCE DA SILVEIRA, N., Influence of alkali concentration on the deproteinization and/or gelatinization of rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, p 160-165, 2007
- BRADBURY, A.G.W.; BELLO, A.B. Determination of molecular size distribution of starch and debranched starch by a single procedure using high-performance size-exclusion chromatography. **Cereal Chemistry**, v.70, n.5, p.543-547, 1993.
- BRINEGAR C., GOUDAN S. Isolation and characterization of chenopodin, the 11 S seed storage protein of quinoa (*Chenopodium quinoa*). **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 41, p. 182-186, 1993
- BRUMER, R. **Rheology essentials of domestic and food emulsions**. Berlin: Springer, 180 p, 2006.
- BRUNS, R.E.; BARROS NETO, B.J.; SCARMINO, I.S. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, 2da. Edição, Editora da UNICAMP, Campinas-SP, 401p., 2003.
- BUERA M.P.; CHIRIFE J. Interações água-proteína: transição vítrea y aplicaciones potenciales. Conferência: Simpósio Internacional de Proteínas em Alimentos (18-20 Abril, de 1995). **Boletim SBCTA**, v.29, n.2, Jul/Dez 1995, p.107-103.
- BULEON A.; COLONNA P., PLANCHOT V.; BALL, S. Starch granules : Structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.23, p. 85-112, 1998.

- BULEON, A.; BIZOT H.; DELAGE, M.M.; PONTOIRE, B. Comparison of X-Ray diffraction patterns and sorption properties of the hydrolyzed starches of potato, wrinkled and amoth pea, broad bean and wheat. **Carbohydrate Polymers**, v.7, p.461-482, 1987.
- BULEON, A.; BIZOT, H.; DELAGE, M.M.; MULTON J.L. Evolution of cristallinity and specific gravity of potato starch versus ad-an desorption. **Starch/Stärke** v.34, p. 361-366, 1982.
- BULTOSA, G.; HULL, A.N.; TAYLOR, J.R.N. Physico-chemical characterization of grain Tef [Eragrostis tef (Zucc) Trotter] starch. **Starch/Stärke**, v.54, p.461-468, 2002.
- BYLER, D.M.; SUSI, H. Examination of the secondary structure of proteins by deconvoluted FTIR spectra. **Biopolymers**, v. 25, p. 469-487, 1986.
- CALADO V.; MONTGOMERY D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro, Brasil, 2003, Editora e-papers Serviços Editoriais Ltda., 259p., 2003.
- CALZETTA RESIO, A.; AGUERRE, R.J.; SUAREZ C.; (a) Analysis of the sorptional characteristics of amaranth starch. **Journal of Food Engineering**, v.42, p.51-57, 1999.
- CALZETTA RESIO, A.; AGUERRE, R.J.; SUAREZ, C. The drying of amaranth grain mathematical modeling and simulation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.22, n.02, p.303-309, April-June 2005.
- CALZETTA RESIO, A.N.; TOLABA, M.P.; SUAREZ, C. Some physical and thermal characteristics of amaranth starch. **Food Science and Technology International**, v.6, n.5, p.371-378, 2000.
- CAPERUTO, L.C.; AMAYA-FARFAN, J.; CAMARGO, C.R.O. Performance of quinoa (*Chenopodium quinoa Willd.*) flour in the manufacture of gluten-free spaghetti. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.81 p.95-101, 2000.
- CARVALHO, R. A.; GROSSO; C.R.F. Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde. **Food Hydrocolloids**, v.18, n.5, p.717-726, 2004.
- CECCHI H.M., **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**, Editora Unicamp, 211p., 1999.
- CHAKRABORTY, M.; MATKOVIC, K.; GRIER, D.G.; JARABEK, E.L.; BERZONSKY, W.A.; McMULLENM, S.; DOEHLERT, D.C.; Physicochemical and functional properties of tetraploid and hexaploid waxy wheat starch. **Starch/Stärke**, v.56 p.339-347, 2004.
- CHAMBI, H.;GROSSO C. Edible films produced with gelatin and casein cross-linked with transglutaminase. **Food Research International**, v.39, p. 458-466, 2006
- CHANG, Y.H.; LIM, S.T.; YOO, B. Dynamic rheology of corn starch – sugar composites. **Journal of Food Engineering**, v.64, p.521-527, 2004.
- 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 Food Science**, v.65, p. 445-451, 2000.
- CHAUHAN, G.S.; ESKIN, .N.A.M.; TKACHUK, R. Nutrients and antinutrients in quinoa seed. **Cereal Chemistry**, v.69, n.1, p.85-88, 1992.
- CHEETHAM, N.W.; TAO, L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, v.36, p. 277-284, 1998.
- CHEN C.R. and Ramaswamy H.S., Rheology of tapioca starch. **Food Research International**, v.32, p. 319-325, 1999.
- CHERIAN G., GENNADIOS A., WELLER C., CHINACHOT P. Thermomechanical Behavior of Wheat Gluten Films : Effect of Sucrose, Glycerin and Sorbitol. **Cereal Chemistry**, v.72, n.1, p. 1-6, 1995.
- CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; FERNANDES, E.G.; KENAWY, E.S.; LAZZERI, A. Gelatin-based blends and composites, Morphological and thermal mechanical characterization. **Biomacromolecules**, v.2, p.806-811, 2001.
- CHIOTELLI, E.; LE MESTE: Effect of small and large wheat starch granules on thermo-mechanical behavior of starch. **Cereal Chemistry**, v.79, p.286-293, 2002.
- CIESLA, K.; ELIASSON, A.C. DSC studies of gamma irradiation influence on gelatinization and amylose-lipid complex transition occurring in wheat starch. **Radiation Physics and Chemistry**, v.68, p.933-940, 2003.
- CLEVEN, R.; van den BERG, C.; van der PLAS, L. Crystal structure of hydrated potato starch. **Starch/Stärke**, v.30, p. 223-228; 1978.

- COLLA, E.; SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.C. Effect Of Composite Edible Coating From Amaranthus Cruentus Flour And Stearic Acid On Refrigerated Strawberry (Fragaria Ananassa) Quality. **Latin American Applied Research**, v.36, p. 249-254, 2006.
- COLONNA, P.; BULEON, A.; MERCIER, C. **Physically modified starches**. In: GALLIARD, T., editor., Starch: Properties and Potencial John Wiley and Sons. Chichester, UK, p. 79-114, 1987.
- CONDE-PETIT, B.; ESCHER, F. Complexation induced changes of rheological properties of starch systems at different moisture levels, **Journal of Rheology**, v.39, n.6, p1497-1518, 1995
- CUQ, B.; AYMARD, C.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Edible packaging films based on fish miofibrillar proteins: formulations and functional properties. **Journal of Food Science**, v.60, n.6, p.1369-1374, 1995.
- CUQ, B.; GONTARD, J.L.; GUILBERT S. Stability of myofibrillar protein-based biopackagings during storage. **Lebensm Wiss. Technology**, v.29, p.344-348.1996
- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness. **Journal of Food Science**, v.61, n.3., p. 580-584, 1996.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films affected by hydrophilic plasticizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.45, n.3, p.622-626, 1997.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Proteins as agricultural polymers for packaging production, **Cereal Chemistry**, v.75, n.1, p.1-9, 1998.
- DA RÓZ, A.L.; CARVALHO, A.J.F.; GANDINI A.; CURVELO, A.A.S. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydrate Polymers**, v.63; p. 417-424, 2006
- DATAMARK, Market intelligence of Brazil, Packaging and consumer markets in Brazil; http://www.datamark.com.br/newdatamark/home_p.asp; acessado 27 de Janeiro de 2008.
- DE MAN J.M., In: **Principles of food chemistry**. 3ra edição. Printed in the U.S.A., ISBN : 0-8342-1234-X. Editorial Springer. 239p. 1999
- DE SOUZA, S M A. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis biodegradáveis a base de proteínas miofibrilares bovina**. Campinas, 2001, 207p, Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- DERRINGER, G; SUICH R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, Milwaukee, v.12, n.4, p.214-219, 1980
- DIAS ALVES V., MALI S., BELEIA A., GROSSMANN M.V., Efecto of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, v.78, p. 941-946, 2007.
- DINI, I.; TENORE, G.C.; SCHETTINO, O.; DINI, A. New oleanane saponins in *Chenopodium quinoa*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, p.376-381, 2001.
- DOGAN, A.; SIYAKUS, G.; SEVERCAN, F. FTIR spectroscopy characterization of irradiated hazelnut (*Corylus avellana L.*), **Food Chemistry**, v.100, p.1106-1114, 2007.
- DONALD A.M.; PERRY P.A.; WAIGH T.A; The impact of internal granule structure on processing and properties. In: Barsby T.L.; Donald A.M.; FRAZIER P.J.; (Eds). Starch Advances in structure and function. R.S.C (Royal Society of Chemistry); 221p.; 2001.
- DONOVAN, J.W. Phase transitions of the starch water systems. **Biopolymers**, v.18, p.263-275, 1979.
- DONOVAN, J.W.; LORENZ, K.; KULP, K. Differential scanning calorimetry of heat-moisture treated wheat and potato starches **Cereal Chemistry**, v.60, n.5, p.381-387, 1983.
- DOUBLIER, L.J.; CHOPLIN, L. A rheological description of amylose gelation. **Carbohydrates Research**., v.193, p.215-226, 1989.
- DUMAY, E.; CONDET, F; CHEFTEL, J.C., "Préparation Protéique de Graines de Coton Glandless: Caracterisation des Constituants Protéiques et propriétés Fonctionelles." **Sci. des Aliments**, v.6, p. 623-656, 1986.
- ELIASSON, A.C.; Viscoelastic behavior during gelatinization of starch. I. Comparison of wheat, maize, potato and waxy – barley dispersions. **Journal of Texture Studies**, v.17, p.253-258, 1986.
- ELIASSON, A.N. Interactions between starch and lipids studied by DSC. **Thermochemica Acta**, v.246, p.343-356, 1994.

- ELIASSON, A.N.; KARLSSON, R. Gelatinization properties of different size classes of wheat starch granules measured with differential scanning calorimeter. **Starch/Stärke**, v.35, p.130-133, 1983.
- ELLIS, G.P. Química orgánica. Tradução de GARCIA JIMENEZ, F. LIMUSA (Eda.), México, DF, México, 1979
- ERLINGEN R.C., JACOBS H., BLOCK K., DELCOUR J.A., Effects of hydrothermal treatments on the rheological properties of potato starch. **Carbohydrate Research**, v. 297, p. 347-356, 1997.
- EVERS, T.; MILLART, S. Cereal grain structure and development some implications for quality. **Journal of Cereal Science**, v.36, p.261-284, 2002.
- FAMÁ L., FLORES S.K., GERSCHENSON L., GOYANES S., Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v.66, p 8-15, 2006.
- FAMA, L.; ROJAS, A.M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.38, p.631-639, 2005.
- FARHAT, I.A.; MOUSIA, Z.; MITCHELL, J.R. Structure and thermomechanical properties of extruded amylopectin – sucrose systems. **Carbohydrate Polymers**, v.52, p. 29-37, 2003.
- FENNEMA, O. (1996). Water. In O. FENNEMA (Ed.), **Food Chemistry** (3rd ed.). New York, NY, USA. Editora. Marcel Dekker. P, 3rd Ed., 1067 p., 1996,
- FERRY, J.D. **Viscoelastic Properties of Polymers**, 641. John Wiley & Sons, New York, 1980.
- FINCH, C.A.; Chemistry and technology of water-soluble. **Polymers**, v.5, p.81-112, 1983.
- FOLLAIN, N.; JOLY, C.; DOLE, P.; BLIARD, C.; Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p.1783-1794, 2005.
- FORSELL P.M., MIKKILA J.M., MOATES G.K., PARKER R., Phase and glass transitions behaviour of concentrated barley starch – glycerol – water mixtures, a model for thermoplastics starch. **Carbohydrate Polymers**, v.34, p. 275-282, 1998.
- FORSELL P.M., HULLEMAN, S.; MYLLÄRINEN, P.; MOATES, G.; PARKER, R. Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. **Carbohydrate Polymers**, v.39, p. 43-51, 1999
- FORSELL, P.M.; LAHTINEN, R.; MYLLÄRINEN, P. Oxygen Permeability of amylose and amylopectine films. **Carbohydrate Polymers**, v.47, p. 125-129, 2002.
- FREITAS, R.A.; PAULA, R.C.; FEITOSA, J.P.A.; ROCHA, S.; SIERAKOWSKI, M.R. Amylose contents, rheological properties and gelatinization kinetics of yam (*Dioscorea alata*) and cassava (*Manihot utilissima*) starches. **Carbohydrate Polymers**, v.55, p.3-8, 2004.
- FRENCH, A.D. Allowed and preferred shapes of amylose. **Brewers Digest**, v.45, n.5, p.32-36, 1979.
- FRENCH, D. Organization of starch granule. In: WHISTLER R.L.; BEMILLER J.N.; PASCHALL E.F (Eds), **Starch: Chemistry and Technology**. Academic Press, New York, NY, USA, p. 183-247, 1984.
- GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch : Evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**. v., 32, p., 177-191, 1997.
- GALLIARD, D.T.; BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD, D.T. (Ed.) **Starch: properties and potencial**. Chichester: Willey, (Critical Reports on Applied Chemistry, 13) John Wiley and Sons, New York, NY, USA., p. 55-78, 1987.
- GARCIA, F.T.; SOBRAL, P.J.A. Effect of the thermal treatment of the filmogenic solution on the mechanical properties, color and opacity of films based on muscle proteins of two varieties of Tilapia. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.38, n.3 p.289-296, 2005.
- GARCIA, M.; MARTINO, M.; ZARITZKY, N. Microstructural Characterization of Plasticized Starch-Based Films. **Starch/Stärke** v.52, n. 4, p 118-124, 2000
- GARCÍA, M.A. **Desarrollo de recubrimientos de matriz amilósica para vegetales**. La Plata, 1999. Tese (Doutorado)- Departamento de química, Facultad de ciencia Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
- GAUDIN, S. LOURDIN, D. LE BOTLAN, D.; ILARI, J.L.; COLONNA, P. Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. **Journal Cereal Science**, v.29, p. 273-284, 1999.
- GAUDIN, S., LOURDIN, D. FORSELL, P. M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permability of starch-sorbitol films. **Carbohydrate Polymers**, v.43, p.33-37, 2000.

- GEBRE MARIAM, T.; SCHMIDT, P.C. Some physico-chemical properties of discorea starch from Ethiopia. **Starch/Stärke**, v.50, n.6, p.241-246, 1998.
- GELDER, G.G.; VANDERSTUKKEN, T.C.; GOESAERT, H.; DELCOUR, J.A. Amylose-lipids complexation: a new fractionation method. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.447-458, 2004.
- GELDERS, G.G.; GOESAERT, H.; DELCOUR J.A. Amylose-Lipid Complexes as Controlled Lipid Release Agents during Starch Gelatinization and Pasting. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, v.54, p. 1493-1499, 2006.
- GENNADIOS, A. Protein-based films and coatings. Boca Raton: CRC Press, 650 p, 2002.
- GENNADIOS, A., WELLER, C.L., TESTIN, R.F., Modification of physical and barrier properties of edible wheat gluten – based films, **Cereal Chemistry**, v. 70, n. 4, p. 426-429, 1993 a.
- GENNADIOS, A.; McHUGH, T.H.; WELLER, C.L.; KROCHTA, J.M. Edible coating and films based on proteins. In: KROCHTA, J.M.; BALDWIN, E.A.; NISPEROS-CARRIEDO, M.O. (Eds.), **Edible Coatings and to Improve Food Quality**, Technomic Publishing Company, NY. USA. , Chapter 9, p.201-277, 1994.
- GENNADIOS, A.; WELLER, C.L.; HANDA, M.A.; FRONING, G.W. Mechanical properties of egg albumen films. **Journal of Food Science**, v.61, n.3, p.585-589, 1996.
- GENOVESE, D.B.; RAO, M.A. Role of starch granule characteristics (volume fraction, rigidity, and fractal dimension) on rheology of starch dispersions with and without amylase. **Cereal Chemistry**, v.80, n.3, p. 350-355. 2003.
- GERNAT, C.M.; RADOSTA, T.S.; ANGER, H.; DAMASCHUN, G. Crystalline parts of three different conformations detected in native and enzymatically degraded starches. **Starch/Stärke**, v. 45, n.9, p.309-314, 1993.
- GHORPADE, V.M.; GENNADIOS, A.; HANNA, M.A.; WELLER, C.L. Soy protein isolate/poly(ethylene oxide) films. **Cereal Chemistry**, v.72, n.6, p.559-563, 1995.
- GIDLEY, M.J. Starch structure/Function relationships: Achievements and Challenges. In: BARSBY T.L., DONALD A.M., FRAZIER P.J. (Eds.), **Starch – Advances in structures and function**. Royal Society of Chemistry, 2001.
- GILBERT, O.; RAKSHIT, S.K. Cassava starch snack formulation using functional shell fish by-products: mechanical, sorption and geometric properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.85, p.1938-1946, 2005.
- GOLDBERG, M.E.; CHAFFOTE, A.F. Undistorted structural analysis of soluble proteins by attenuated total reflectance infrared spectroscopy. **Protein Science**, v.14, p.2781-2792, 2005.
- GOMES, M. P.; SPEHAR, C. R.; SABAA SRUR, A. U.; BARBOSA, A. L. S. Avaliação das propriedades de genótipos de quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd.) cultivadas nos arados brasileiros I: determinação da composição química. **Anais do XVI Congresso da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos (SBCTA)**, “Alimentação, população e desenvolvimento”, v.2, p. 1085-1088, julho 1998.
- GONTARD N.; GUILBERT, S.; CUQU, J-L. Bio-packaging: technology and properties of edible and /or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30, n.1, p. 3-15, 1996.
- GONTARD, N. **Films et Enrobages Comestibles: Etude et Amélioration des Propriétés Filmogènes du Gluten**. Montpellier, França, 1991, Tese (Doutorado Biochimie, Biologie Cellulaire et Moléculaire – Sciences des Aliments), Université Montpellier II.
- GONTARD, N., **Films et enrobage comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten**, Montpellier, França, 1991. Thèse de Doctorat.Montpellier: Université de Montpellier II.
- GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQU, J.L.; GUILBERT, S. Edible composite film 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.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim da SBCTA**, v.30, n.1, p.3-15, 1996.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQU, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v.58, n.1, p.206-211, 1993.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQU, 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.

- GONZÁLES, J.A.; ROLDÁN, A.; GALLARADO, M.; ESCUDERO, T.; PRADO, F.E. Quantitative determinations of chemical compounds with nutritional value from inca crops; *Chenopodium quinoa*. **Plant Foods Human Nutrition**, v.39, p.331-337, 1989.
- GONZÁLEZ-REYES, E.; MÉNDEZ-MONTEALVO, G.; SOLORZA-FERIA, J.; TORO-VAZQUEZ, J.F.; BELLO-PÉREZ, L.A. Rheological and thermal characterization of *Okenia hypogaea* (Schlech and Cham) starch. **Carbohydrate Polymers**, v.52, p.297-310, 2003.
- GOODFELLOW, B.J.; WILSON, R.H. A fourier transform infrared study of the gelation of amylose and amylopectine. **Biopolymers**, v.30, p. 1183-1189, 1990.
- GROSS, R.; MALAGA, I.; MIRANDA, A.F.; SHOENEBERGER, H.; TRUGO, L.C.; Chemical composition and protein quality of some local andean food sources. **Food Chemistry**, v.34, p.25-34, 1989.
- GUDMUNDSSON, M.; ELIASSON, A.C. Retrogradation of amylopectin and the effects of amylose and added surfactants/emulsifiers. **Carbohydrates Polymers**, v.13, p.295-315, 1990.
- GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat moisture on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, v.49, p.425-437, 2002.
- GUNSTONE F.D., Food Applications of Lipids. In: AKOH C.C., MIN, D.B. (Eds.). **Food Lipids**, chemistry, nutrition and biotechnology. 2da, revisada e expandida, Taylor and Francis Group CRC. Printed in United States of América. 997p., 2002.
- HA, K. Control of liquid crystal pretilt angles by chemical derivatization reaction of polyvinyl alcohol films. **Liquid Crystals**, v.31, n6, p.753-757, 2004.
- HAGEN SR, FROST B, AUGUSTIN J. Precolumn phenylisothiocyanate derivatization and liquid-chromatography of amino-acids in foods. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v. 72, n.6, p. 912-916 Nov-Dec 1989.
- HAGENMAIER, R.D.; BAKER, R.A. Wax microemulsions and emulsions as citrus coatings. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.42, p. 899-920, 1994.
- HAN, J. H. Innovations in food packaging. San Diego: Elsevier, 2005, 517 p.
- HAN, X-Z ; HAMAKER, B.R. Partial Leaching of granule – Associated proteins from Rice Starch during alkaline extraction and subsequent gelatinization. **Starch/Stärke**, 54 n. 6, p. 454-460, 2002.
- HANSEN, L.M.; HOSENEY, R.C.; FAUBION, J.M. Oscillatory rheometry of starch-water systems: effect of starch concentration and temperature. **Cereal Chemistry**, v.68, p.347-351, 1991.
- HARI, P.K.; GARG, S.K. Gelatinization of starch and modified starch. **Starch/Stärke**, v.41, n.3, p.88-91, 1989.
- HEALY, J.N.C.; RUBINSTEIN, M.H.; WALTERS, V. The Mechanical properties of some binders used in tableting. **Journal of Pharmacy Pharmacology**, v.26, p. 41-46, 1974.
- HERING, J.A.; INNOCENT, P.R.; HARIS, P.I. In: YI – PING PHOEBE CHEN. (Ed.). **Empirical Knowledge and Genetic Algorithms for Selection of Amide I Frequencies in Protein Secondary Structure Prediction**. 2ND Asia-Pacific Bioinformatics Conference (APBC2004), Dunedin, New Zealand. Conferences in Research and Practice in Information Technology, Vol. 29, 2004.
- HERMANSSON, A.M.; SVEGMARK, K. Developments in the understanding of starch functionality. **Trends in Food Science and Technology**, v. 7, p 345-353, 1996.
- HERNANDEZ-ROYERO, R. Obtención de crudos de saponinas hipocolesteromizantes del *Chenopodium quinoa Willdenow*. **Revista Cubana de Medicina Militar**, v.26, n.1, p.55-62. 1997.
- HERRERA-GOMEZ, A.; VELÁSQUEZ – CRUZ G., MARTÍN-POLO M.O. Analysis of the water bound to a polymer matrix by infrared spectroscopy. **Journal of Applied physics**, v.89, n.10, 15 MAY 2001.
- HETTIARACHCHY, N. S., ZIEGLER, G. R. **Proteins functionality in food systems**. New York: Marcel Dekker, 1994, 519 p.
- HIZUKURI, S. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectin and its significance. **Carbohydrate Research**, v.147, p.342-347.1986.
- HIZUKURI, S. Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules. **Carbohydrate Research**, v.141, p. 295-306, 1985.

- HIZUKURI, S.I.; JUN-ICHI, A.; HANASHIRO, I. In: Eliasson, A.C. **Carbohydrates in Food**. 2nd. Edition, 471p. Editorial CRC. Taylor and Francis Group, Boca Raton Florida, Chapter 9, p.305-390, 2006.
- HIZUKURI, S.I.; KANEKO, S.T.; TAKEDA, Y. Measurement of the chain length of amylopectin and its relevance to the origin of crystalline polymorphism of starch granules. **Biochimica. Biophysics Acta**, v.760, p.188-191, 1983.
- HOOVER, R. Composition, molecular structure and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v.45, p.253-267, 2001.
- HOSENEY, R.C. Principios de ciencia y tecnología de los cereales. Zaragoza, Editorial. Acribia, 1991, 321 p.
- HOSENEY, R.C. **Principles of Cereal Science and Technology**. 2nd Edition. (ed.) American Association of Cereal Chemist, St. Paul, MN, 1994.
- HOSENEY, R.C.; ZELESZNAK, K.J.; YOST, D.A. A note on the gelatinization of Starch. **Starch/ Stärke**, v.38, n. 12, p.407-409, 1986.
- HUANG, CH.B.; JENG, R.; SAIN, M.; SAVILLE, B.A.; HUBBES, M. Production, Characterization, and Mechanical properties of Starch modified by *OPHIOSTOMA SSP*. **BioResources**, v. 1, n. 2, p. 257-269, 2006.
- HUANG, M.; JIUGAO, Y.; XIAOFEI, M. High mechanical performance MMT-urea and formamide- plasticized thermoplastic cornstarch biodegradable nanocomposites. **Carbohydrates Polymers** v.63; p. 393-399; 2006
- HULLEMAN, S.H.D.; KALISVAART, M.G.; JANSSEN, F.H.P.; FEIL, H.; VLIEGENTHART, J.F.G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v.39, p.351-360, 1999.
- HUNTERLAB. Universal Software Versions 3.2 and above. User's Manual. Manual Version 1.5. Hunter Associates Laboratory. Reston, Virginia, 1997.
- IMBERTY, A.; BULEON, A.; TRAN, V.; PERES, S. Recent Advances in knowledge of starch structure. **Starch/Stärke**, v. 43, n. 10, p. 375-384, 1991.
- JACOBSEN, E.E.; SKADHAUGE, B.; JACOBSEN, S.E. Effect of dietary inclusion of quinoa on broiler growth performance. **Animal Feed Science Technology**, v.65, p.5-14, 1997.
- JACOBSEN, S.E.; MUJICA, A.; ORTIZ, R. The global potential for quinoa and other andean crops. **Food Reviews International**, v.19, n.1-2, p.139-148, 2003.
- JACOBSEN, S.E.; MUJICA, A.; ORTIZ, R.; The global potential for quinoa and other andean crops. **Food Reviews International**, v.19, n.1-2, p.139-148, 2003.
- JACQUIER, J-C; KAR, A.; LYG, J.G.; MORGAN, D.J.; MCKENNA, B.M. Influence of granule size on the flow behaviour of heated rice starch dispersions in excess water. **Carbohydrate Polymers**, v.66, p. 425-434, 2006.
- JANE, J.; WONG, K.; McPHERSON, A.E. Branch-structure difference in starches of A- and B-type X-ray patterns revealed by their naegeli dextrans. **Carbohydrate Research**, v.300, p.219-227, 1997.
- JAYASEKARA, R.; HARDING, I.; BOWATER, I.; CHRISTIE, G.B.Y.; LONERGAN, G.T. Preparation, surface modification and characterization of solution cast starch PVA blended films. **Polymer Testing**, v.23, n.1, p.17-27, 2004.
- JENKINS, P.J., CAMERON, R.E.; DONALD A.M. A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources. **Starch/Stärke**, v.45, p. 417-420, 1993.
- JING-MING, L.; SEN-LIN, Z. Scanning electron microscope study on gelatinization of starch granules in excess water. **Starch/Stärke**, v. 42, n.3, p.96-98, 1990.
- JIUGAO Y., NING W., XIAOFEI M. The effects of Citric acid on the properties of thermoplastic Starch plasticized by glycerol. **Starch/ Stärke**, v.57, p. 494-504, 2005.
- JOHN R.N. TAYLOR, MARY L. PARKER, , "Quinoa", In: **Pseudocereals and Less Common cereals**. Editores P.S. Belton e John R.N. Taylor. Editora Springer,. Alemania, 261p., 2002.
- JOHNSON LAWRENCE A., Recovery, refining, converting and stabilizing edible fats and oils, Capitulo 8 In: AKOH C.C., MIN, D.B. (Eds.) **Food Lipids, chemistry, nutrition and biotechnology**. 2da. edição, revisada e expandida, Taylor and Francis Group CRC. Printed in United States of América. 997p., 2002.
- JOVANOVICH, G.; ZAMPONI, R.A.; LUPANO, C.E.; AÑON, M.C. Effect of water content in the formation and dissociation of the amylose-lipid complex in wheat flour. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.40, p.1789-1793, 1992.

- JULIANO, B.O.; BAUTISTA, G.M.; JUGAY, J.C.; REYES, A.C. Studies on the physicochemical properties of rice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.12, p.131-138, 1964.
- KALICHEVSKY, M.T.; JAROSZKIEWICZ, E. M.; ABLETT, S.; BLANSHARD, J.M.V.; LILLFORD, P.J. The glass transition of amylopectine measured by DSC, DMTA and NMR. **Carbohydrate Polymers**, v.18, p.77-88, 1992.
- KALICHEVSKY, M.T.; RING S.G. Incompatibility of amylose and amylopectine in aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 162, p. 323-328, 1987.
- KAPUSNIAK, J.; SIEMION, P. Thermal reactions of starch with long-chain unsaturated fatty acids. Part 2. Linoleic acid. **Journal of Food Engineering**, v.78, p. 323-332, 2007.
- KAR, A.; JACQUIER, J-C; MORGAN, D.J.; LYNG, J.G.; MCKENNA, B.M. Influence of Lipid extraction process on the rheological characteristics, swelling power, and granule size of rice starches in excess water. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.53, p. 8259-8264, 2005.
- KARAM L.B., **Propriedades Funcionais de multi-misturas de amidos de milho, mandioca e cará e sua relação com as características físicas e moleculares**. Londrina, 2003, 117p. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina
- KARKALAS, J.; MA, S.; MORRISON, W.R.; PETHRICK, R.A. Some factors determining the thermal properties of amylose inclusion complexes with fatty acids. **Carbohydrate Research**, v.268, p.233-247, 1995.
- KASAI RYOJI, YAMASAKI KAZUO AND TANAKA OSAMU, Capítulo 9, Saponinas. In: RAPHAEL IKAN (Ed.), **Naturally occurring glycosides**. Editora John Wiley and Sons, Inglaterra, p, 431, 1999.
- KASAPIS, S.; SABLANI, S.S.; BILIADERIS, C.G.; Dynamic oscillation measurements of starch networks at temperatures above 100°C. **Carbohydrate Research**, v.329, p.179-187, 2000.
- KAUR, K.; SINGH, N. Amylose-lipid complex formation during cooking of rice flour. **Food Chemistry**, v.71, p.511-517, 2000.
- KAUR, L.; SINGH, N.; SINGH, S.N. Some properties of potatoes and their starches II. Morphological, thermal and rheological properties of starches. **Food Chemistry**, v.79, p.183-192, 2002.
- KESTER, J. e FENNEMA, O.R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, 40, p. 47-59. 1986
- KEVIN LOUGHREY, Measurement of Color In: LAURO, J.G.; FRANCIS, F.J. (Eds.); **Natural Food Colorants, Science and Technology**, IFT, Basic Symposium Series. Marcel Dekker (Eda.), Inc. New York U.S.A. (IFT, Basic Symposium Series, Editado por Instituto de Tecnologos alimentarios), Chicago Illinois, 329p., 2000.
- KHESHGI, H.S. **The fate of thin liquid films after coating**. In: S.F. KISTLER; SCHWEIZER. (Eds). Liquid Film coating (p. 183-205). London, UK:Chapman; Hall. 1999.
- KHWALDIA, K.; BANON, S.; PEREZ, C.; DESOBRY, S. Properties of sodium caseinate film-forming dispersions and films. **Journal of Dairy Science**, v.87, p.2011-2016, 2004.
- KNUTSON, C.A. Annealing of amaranth starches at elevated temperature. **Cereal Chemistry**, v.67, n.3, p. 376-384, 1990.
- KOZIOL, M.J. Afrosimetric estimation of threshold saponin concentration for bitterness in quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*). **Journal of Agricultural and Food Science**, v.54, p.211-219, 1990b.
- KOZIOL, M.J. Composición química. In: **Quinoa, hacia su cultivo comercial**. Whali, C. (ed.) Latinreco S.A., Casilla 17-110-6053, Quito, Ecuador, p.137-159. 1990a.
- KOZIOL, M.J. Quinoa: A potential new oil crop. In: JANICK, J.; SIMON, J.E. (Eds.) **New Crops**. p.328-336, JOHN WILEY, New York. 1992.
- KOZIOL, M.J. Quinoa: a potential new oil crop. In: **New Crops**. Janick, J.; Simon, J.E. (ed.) John Wiley, New York, p.328-336, 1992a.
- KOZIOL, M.J.; Chemical composition and nutritional evaluation of quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*). **Journal Food Components**, v.5, p.36-68, 1992.
- KRISHNAKUMARI, S.; THAYUMANAVAN, B. Characterization of starches of proso, foxtail, barnyard, kodo and little millets. **Plant Foods Human Nutritional**, v.53, p.47-56, 1998.
- KROTCHA, J.M. "Proteins as raw materials for films and coatings: Definitions, current status, and opportunities, in Gennadios A, **Protein-based Films and Coatings**, Boca Raton, FL, CRC Press, p.1-41, 2002.

- KROTCHA, J.M.; De MULDER – J.C. Edible and biodegradable polymer films, challenges and opportunities. **Food Technology**, v.51, p. 61-74, 1997.
- KUGIMIYA, M.; DONOVAN, J.W.; WONG, R.Y. Phase transition of amylose-lipid complexes in starches: a calorimetric study. **Starch/Stärke**, v.32, p.265-270, 1980.
- KUHN K., SCHLAUCH S., Comparative study about commercially available starches for high shear and high temperature applications in Foods. **Starch**. **Starch/Stärke**, v. 46, n. 6, p. 208-216,1994.
- KULP, K.; LORENZ, K. Heat Moisture treatment of starches!: Physicochemical properties. **Cereal Chemistry**, v.58, p. 46-48, 1981.
- KUYE, A.; SANNI, L.O.; Modelling sorption isotherms of lafun and soyflour using a spreadsheet. **International Journal of Food Properties**, v.5, n.3, p.599-610, 2002.
- LABUZA, T.P.; KANANE, A.; CHEN, J.Y. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. **Journal of Food Science**, v.50, n.2, p.385-389, 1985.
- LAGARRIGUE S., ALVAREZ G, The rheology of starch dispersions at high temperatures and high shear rates : a review, **Journal of Food Engineering**, v. 50, p. 189-202, 2001.
- LARSSON, K. Inhibition of starch gelatinization by amylose – lipid complex formation. **Starch/Stärke**, v.32, n.4, p.125-126, 1980.
- LE BAIL, P.; BIZOT, H.; BULEON, A. “b” to “a” type phase transition in short amylose chains. **Carbohydrate Polymers**, v.21, p.99-104, 1993.
- LE BAIL, P.; BULEON, A.; SHIFTAN, D.; MARCHESSAULT, R.H. Mobility of lipids in complexes of amylose-fatty acids by deuterium and C solid state, NMR. **Carbohydrate Polymers**, v.43, p.317-326, 2000.
- LE MESTE; CHIOTELLI, E. In: Le Meste; Lorient, D.; Simatos, D. **L'eau dans les aliments: Aspects fondamentaux Signification dans les propriétés sensorielles des aliments et dans la conduite des procédés**. Edições TEC-DOC, Paris, 674 p., 2002.
- LEITÃO, R.R.F. Massas alimentícias. In: **Tecnologia de Massas Alimentícias e Biscoitos**. Campinas/ITAL, p.1-34, 1987.
- LELOUP, V.M., COLONNA, P., RING, S.G., ROBERTS, K.; WELLS, B. (1992). Microstructure of amylose gels. **Carbohydrate Polymers**, v.18, p. 189-197, 1992.
- LEUNG, H.K., Water activity and other colligative properties of foods. In: M.R. OKOS, (Ed.), **Physical and chemical properties of food**. ASAE, St. Joseph, Michigan, p.138-185, 1986.
- LEWICKI, P.P. A three parameter equation for food moisture sorption isotherms. **Journal of Food Process Engineering**, v.21, p.127-144, 1998.
- LIANG, X.; KING, J.M.; SHIH, F.F. Pasting properties differences of commercial and isolate rice starch with added lipids and β -cyclodextrin. **Cereal Chemistry**, v.79, n.6, p.812-818, 2002.
- LII, C.L.; SHAO, Y.Y.; TSENG, K.H. Gelation mechanism and rheological properties of rice starch. **Cereal Chemistry**, v.72, p.393-399, 1995.
- LIM S-T.; LEE J-H; SHIN D-H; LIM H.S.; Comparison of protein Extraction solutions for rice starch isolation and effects of residual protein content on Starch pasting properties. **Starch/ Stärke** v.51, n.4, p. 120-125, 1999.
- LINDEBOOM, N.; CHANG, P.R.; KEVIN, C.F.; TYLER, R.T. Characteristics of starch from eight quinoa lines. **Cereal Chemistry**, v.82, n.2, p.216-222, 2005.
- LINDEBOOM, N.; CHANG, P.R.; TYLER, R.T. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review. **Starch/Stärke**, v.56, p.89-99, 2004.
- LIU L., KERRY J.F., KERRY J.P., Effect of food ingredients and selected lipids on the physical properties of extruded edible films/casting. **International Journal of Food Science and Technology**, v.41, p. 295-302, 2006.
- LORCKS, J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 245-249, 1998.
- LORENZ, K. Quinoa (*Chenopodium quinoa*) starch physico-chemical properties and functional characteristics. **Starch/Stärke**, v.49, n.3, p.81-86, 1990.
- LORENZ, K.; KULP K., Cereal and root starch modification by heat moisture treatment. I. Physico-chemical properties. **Starch/Stärke**, v.34, p. 50-54, 1982.

- LOUGHREY K. The measurement of color. Capítulo 13. In :Natural Food Colorants (Science and Technology). Basic Symposium Series IFT, Editado por Institute of Food Technologist, Chicago Illinois. Edited by Gabriel J. Lauro, Francis F. Jack, Editora Marcel Dekker, Inc. 329p., 2000,
- LOURDIN, D.; BIZOT, H.; COLONNA, P. "Anti-plasticization" in starch – glycerol films: **Journal Applied Polymer Science**. v.63, p. 1047-1053, 1997a.
- LOURDIN, D.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Correlation between static mechanical properties of starch-glycerol materials and low-temperature relaxation. **Macromolecular Symposium**, v.114, p. 179-185, 1997c.
- 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, p. 5401-5406, 1997b.
- LOURDIN, D.; DELLA VALLE, G.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. **Carbohydrate Polymers**, v.27, p. 261-270, 1995.
- LUMRY, R.; RAJENDAR, S.. Enthalpy-entropy compensation phenomena in water solutions of proteins and small molecules: A ubiquitous property of water. **Biopolymers**, v.9, p. 1125-1135, 1970.
- MA, X.; JIUGAO, Y. The effects of plasticizers containing amide groups on the properties of thermoplastic starch, **Starch/ Stärke**, v.56, p.545-551, 2004.
- MAHMOUD, R. ; SAVELLO, P.A. Mechanical properties and water vapor transferability through whey protein films, **Journal of Dairy Science**, v.75, n. 4, p. 942-946, 1992.
- MAHONEY, A.W.; LOPEZ, J.G.; HENDRICKS, D.G. An evaluation of the protein quality of quinoa. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.23, n.2, p 190-193, 1975.
- MALI, S. GROSSMANN, M.V.E., Garcia, M.A., MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.50, p. 379-386, 2002.
- MALI, S.; GROSSMAN, V.E.; GARCIA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, v.19, p.157-164, 2005.
- MALI, S.; **Produção e Caracterização e Aplicação de Filmes Plásticos Biodegradáveis a Base de Amido de Cará**. Londrina, 2002, 150p. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) Centro de Ciências, Departamento de Ciência e Tecnologia de alimentos, Universidade Estadual de Londrina.
- MANE, R.V.; KUNLE, O.O.; EMEJE, M.O.; BUILDERS, P.; RAMA-RAO, G.V.; LOPEZ, G.P.; KOLLING, W.M. Physical, thermal and sorption profile of starch obtained from *Tacca leontopetaloides*. **Starch/Stärke**, v.57, p.55-61, 2005.
- MANNERS D.J. Recent Developments in our understanding of amylose structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 11, n. 2, p. 87-112, 1989
- MANO, J.F.; KONIAROVA, D.; REIS, R.L. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. **Journal of Material Science. Materials in Medicine**, v.14, p.127-135, 2003.
- MARCOTTE, M.; TAHERIAN, H.A. R.; RAMASWAMY H.S. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. **Food Research International**, v.34, p. 695-703-2001.
- MARQUIE C.C. **Mise au point et étude de films biodégradables réalisés avec des farines de graines de cotonniers**. Tese de Doutorado. Université Montpellier II. Sciences et Techniques du Lanquedoc, 170p, 1996.
- MARTIN, C.; SMITH, A.M. Starch bioisntesis. **Plant Cell**, v.7, p.971-985. 1995.
- MARTINEZ, C., Determnination of amylose in flour by a colormetric assay: Collaborative study. **Starch/Stärke**, v.48, p. 86-89, 1996.
- MARTINEZ, C.; CUEVAS, F. Evaluación de la calidad culinaria y molinaria del arroz. **Guia de estudo**. Cali, CIAT, p. 75, 1989.
- MASTEBROEK, H.D.; LIMBURG, H.; GILLES, T.; MARVIN, H.J.P. Occurrence of saponin in leaves and seeds of quinoa (*Chenopodium quinoa Willd.*) **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.80, p.152-156, 2000.
- MATUZ, J.; BARTOK, T., MOROCZ –SALOMON, K.; BONA, L. Structure and potencial allergenic carácter of cereal protein I. Protein Content and amino acid composition. **Cereal Research Communication**, v.28, n.3, p. 263-270, 2000.
- MATZ, S.A. ; **Food Texture**. AVI Publishing Company, 1962, 286p.
- McCOMBER, D.R.; OSMAN, E.M.; LOHNES, R.A. Factors related to potato mealiness. **Journal of Food Science**, v.53, p.1423-1426, 1988.

- McGRANE, S.J.; MAINWARING, D.E.; CORNELL, H.J.; RIX, C.J. The role of hydrogen bonding in amylase gelation. **Starch/Stärke**, v.56, p.122-131, 2004.
- McHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol vs. glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.42, n.4, p. 841-845, 1994.
- MCHUGH, T.H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J.M., Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. **Journal of Food Science**, v.58, n. 4, p. 899-903, 1993
- MENDEZ-MONTEALVO M.G. Sólidos e Líquidos. In: **Introducción a la Reología**. CAPII. NUÑEZ SANTIAGO M.C.; MENDEZ GUADALUPE M.G.; SOLORZA FERIA J. (Eds.), Instituto Politécnico Nacional de México. Primera Edición. Distrito Federal. México, 99p., 2001.
- MENEGALLI, F.C.; SOBRAL, P.J.A.; ROQUES, M.; LAURENT, S. Characteristics of gelatin biofilms in relation to drying process conditions near melting. **Drying Technology**, v.17, p.1697-1706, 1999.
- MISKELLY, D.M. Flour components affecting paste and noodle color. **Journal Science Food Agriculture**, v.35, p. 463-471, 1984.
- MISRHA, S.; Rai, T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. **Food Hydrocolloids**, v.20, n.5, p.557-566, 2006.
- MOATES G.K., NOEL T.R., PARKER R., RING S.G., Dynamic mechanical and dielectric characterization of amylase – glycerol films. **Carbohydrate Polymers** v.44, p. 247-253, 2001.
- MOK, C.; DICK, J.W. Moisture adsorption of damage wheat starch. **Cereal Chemistry**, v.68, n.4, p.405-409, 1991.
- MONTERREY-QUINTERO E.S., SOBRAL A. P.J., Preparo e caracterização de proteínas miofibrilares de Tilapia – do- Nilo (*Oreochromis niloticus*) para elaboração de biofilmes. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v.35, n. 1, p. 179-189, jan 2000.
- MONTERREY-QUINTERO, E.S. **Caracterização Físico-química de Proteínas Miofibrilares e Elaboração de Biofilmes**. Pirassununga, 1998. 83p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia, na área de Concentração de Qualidade e Produtividade Animal) Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo.
- MONTERREY-QUINTERO, E.S.; SOBRAL, P.J.A. Caracterização de propriedades mecânicas e óticas de biofilmes à base de proteínas miofibrilares de tilápia do nilo usando uma metodologia de superfície-resposta. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.19, n.2, p.294-301, 1999.
- MOORTHY S.N. Physicochemical and Functional Properties of Tropical Tuber Starches: A Review. **Starch/Stärke**, v.54, p. 559-592, 2002.
- MORILLON, V.; DEBEAUFORT, F.; BOND, G.; CAPELLE, M.; VOLLEY, A. Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.42, n.1, p.57-89, 2002.
- MUJICA, A. Cultivo de Quinoa. **Instituto Nacional de Investigación Agraria**. Lima. Perú, 30 p., 1993.
- MULLER C.M.O., YAMASHITA F., BORGES LAURINDO, J. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v.72, pp. 82-87, 2008
- MUNDIGLER, N.; Isolation and Determination of Starch from Amaranth (*Amaranth cruentus*) and Quinoa (*Chenopodium quinoa*). **Starch/Stärke**, v. 50, n. 2-3, p. 67-69, 1998.
- MYLLÄRINEN, P., BULEON, A., LAHTINEN, R., FORSELL, P. The crystallinity of amylose and amylopectine films. **Carbohydrate Polymers**, v. 48, p. 41-48, 2002a.
- MYLLÄRINEN, P., PARTANEN, R.; SEPPÄLÄ, J.; FORSELL, P. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectine films. **Carbohydrate Polymers**, v.50, p. 355-361, 2002b.
- NASHED, G.; RUTGERS, R.P.G.; SOPADE, P.A. The plasticization effect of glycerol and water on the gelatinisation of wheat starch. **Starch/Stärke**, v.55, p.131-137, 2003.
- NEBESNY, E.; KWAŚNIEWSKA-KAROLAK.; ROSICKA-KACZMAREK J., Dependence of Thermodynamic Characteristics of Amylose – Lipid Complex Dissociation on a Variety of Wheat. **Starch/Stärke**, v.57, pp. 378-383, 2005b.
- NEBESNY, E.; ROSICKA, J.; TKACZYK, M., Influence of selected parameters of starch gelatinization and hydrolysis on Stability of Amylose-Lipid Complexes. **Starch/Stärke**, v. 57, p. 325-331, 2005a.

- NEWPORT SCIENTIFIC; Operation manual for series 3: Rapid Visco Analyzer using Thermocline for Windows. Warriewood, junho, 92p, (catálogo), 1995.
- NUÑEZ, S.M.C.; MENDEZ-MONTEALVO, M.G.C.; SOLORZA-FERIA, J. **Introducción a la Reología**. Editora del Instituto Politécnico Nacional de México, México, 104p., 2001.
- NURSTEN, H. The Maillard reaction – chemistry, biochemistry and implications. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 214 p., 2005.
- OGALE A.A., CUNNINGHAM P, DAWSON P.L., e ACTON J.C. Viscoelastic, thermal, and microstructural characterization of soy protein isolate films. **Journal of Food Science**, v.65, p 672-679, 2000.
- OGUNGBENLE, N.H. Nutritional evaluation and functional properties of quinoa (*Chenopodium quinoa*) flour. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v.52, n.2, p.153-158, Mar 2003.
- ORFORD, P.D., PARKER, R., RING S.G.; E SMITH A.C. Effect of water a diluent on the glass transition behaviour of malto-oligosaccharides, amylose and amylopectin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.11, p. 91-96, 1989.
- OTTERSTATTER GIBBERT. **Coloring of Food, Drugs and Cosmetics**. CRC – Taylor and Francis Group, Boca Ratón, London, New York. Printed in the United States of America, 1995
- PALVIAINEN, P.; HEINAMAKI, J.; MYLLANIREM, P.; LAHTINEN, R.; YLIRUUSI, J.; FORSELL, P. Corn Starches as films formers in aqueous-based film coating. **Pharmacology Development Technology**, v.6, p. 353-361, 2001.
- PAREDES LOPEZ O, SCHEVENIN M.L., HERNANDEZ LOPEZ, A.; CARABEZ TREJO. Amaranth Starch – Isolation and Partial Characterization. **Starch/Stärke**, v. 41, n. 6, p. 205-207, 1989
- PAREDES LOPEZ, O. Amaranth carbohydrate. In: Paredes Lopez, O. **Amaranth Biology, Chemistry and Technology**, (ed.) CRC Press, Boca Ratón, Florida, 1994.
- PAREDES LOPEZ, O.; BELLO PEREZ, L.A.; LOPEZ, M.G. Amylopectin: structural gelatinization and retrogradation studies. **Food Chemistry**, v.50, p.411-417, 1994.
- PAREDES-LOPEZ, O; SCHEVENIN, M.L.; HERNANDEZ LOPEZ, A.; CARABEZ TREJO. Amaranth Starch – Isolation and Partial Characterization. **Starch/Stärke**, v. 41, n. 6, p. 205-207, 1989.
- 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, p.199-207, 1997.
- PASCHOALICK, T.M.; GARCIA, F.T.; SOBRAL, P.J.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.
- PATERSON J.L., HARDACRE A., RAO M.A., Rheology and granule size distributions of corn starch dispersions from two genotypes and grown in four regions. **Food Hydrocolloids** v.15, p. 453-459, 2001.
- PENG, M.; GAO, M.; ANDEL-AAAL, E.S.M.; HUCL, P.; CHIBBAR, R.N. Separation and characterization of A and B type starch granules in wheat endosperm. **Cereal Chemistry**, v.76, p.375-379, 1999.
- PERESSINI, D.;BRAVIN, B.; LAPASIN, R.; RIZZOTI, C.; SENSIDONI, A. Starch-methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions. **Journal of Food Engineering**, v.59, p.25-32, 2003.
- PEREZ E. BAHNASSEY Y.A., PAUL SAINT. A Simple Laboratory Scale Method for Isolation of Amaranth Starch. **Starch/Stärke**. 45 n. 6. p. 211-214,1993
- PEREZ GAGO M.B.; KROTCHA J.M. Drying temperature effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein – lipid emulsions films. **Journal Agriculture of Food Chemistry** v. 48, p. 2687-2692, 2000
- PÉREZ-ALONSO, C.; BERISTAIN, C.I.; LOBATO-CABALLEROS, C.; RODRIGUEZ-HUEZO, M.E.; VERNON – CARTER, E.J. Thermodynamic análisis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. **Journal of Food Engineering**, v.77, n. 4, p. 753-760, 2006.
- PETERSON, S.C.; FANTA, G.F.; ADLOF, R.O.; FELKER, F. Identification of complexed native lipids in crystalline aggregates formed from jet cooked cornstarch. **Carbohydrate Polymers**, v.61, p.162-167, 2005.
- PIZZINATO, A. Qualidade da farinha de trigo: conceito, fatores determinantes e parâmetros de avaliação e controle. **Instituto de Tecnologia de Alimentos**, Campinas-SP, Março, p.1-71, 1999.
- POPPE, J. Gelatin. In: Imeson, A. (ed) **Thickening and Gelling Agents for Food**, Chapter 7., Blackie Academic & Professional, New York, p.144-168, 1997.

- QIAN, J.Y.; KUHN, M. Characterization of *Amaranthus cruentus* and *Chenopodium quinoa* starch. **Starch/Stärke**, v.51, n.4, p.116-120, 1999.
- RAJ, B.; SANKAR, K.U., SIDDARAMAIAH. Low density polyethylene/starch blend films for food packaging applications. **Advances in Polymer Technology**, v.23, n.1, p. 32-45, 2004.
- RANHOTA, G. S.; GELROTH, J. A.; GLASER, B. K.; LORENZ, K. J.; JOHNSON, D. L. Composition and protein nutritional quality of quinoa. **Cereal Chemistry**, v.70, n.3, p. 303-305, 1993.
- RAO, M.A. **Rheology of fluid and semisolids foods: principles and applications**. Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland, 332p 1999.
- RAO, M.A., OKECHUKWU, P.E.; Da SILVA, P.M.; OLIVEIRA, J.C. Rheological behaviour of heated starch dispersions in excess water: role of starch granule. **Carbohydrate Polymers**, v.33., n.4, p. 273-283.
- RAPPENECKER, G.; ZUGENMAIER, P., Detailed refinement of the crystal structure of V_h -amylose. **Carbohydrate Research**, v.89, p.11-19, 1981
- RATNAYAKE, W.S.; JACKSON D.S. Gelatinization and Solubility of Corn Starch during heating in excess water. New Insights. **Journal Agricultural of Food Chemistry**, v.54, p. 3712-3716, 2006.
- REA, J.; TAPIA M.; MUJICA, A. Prácticas agronómicas. In: **Quinoa y Kañiwa, Cultivos Andinos**. Tapia M.; Gandarilla H.; Alandia S.; Cardozo A.; Mujica A.; Ortiz R.; Otazu V.; Rea J.; Salas B.; Sanabria (autores). Centro Internacional para el Desarrollo, Bogotá, Colombia. P. 83-120, 1979
- RENARD, C.M.G.C.; WENDE, G.; BOOTH, E.J. Cell wall phenolics and polysaccharides in different tissues of quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.19, p.2029-2034, 1999.
- RINDLAV- WESTLING, A.; STADING, M.; HERMANSSON, A-M; GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectine films. **Carbohydrate Polymers**, v.36, p. 217-224, 1998.
- RINDLAV, A.; HULLEMAN, S.H.D.; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. **Carbohydrate Polymers**, v.34, p.25-30, 1997.
- RING, S.G., COLONNA, P., I'ANSON, K.J. The gelation and crystallization of amylopectine. **Carbohydrate Research**, v.162, p. 277-293, 1987.
- RITZL, A., REGEV, O. YERUSHALMI-ROZEN, R. Structure and interfacial interactions of thin films of amylopectine. **Acta Polymer**, v.49, p.566-573, 1998.
- RIVERO, A.J.A. Factores que incident en el consume de la quinoa. Procesamiento de la Quinoa. Mesa Redonda Int. IBTA-FAO, La Paz, Agosto, 133 p. 1983.
- ROBERTS S.A., CAMERON R.E., The Effects of concentration and sodium hydroxide on the rheological properties of potato starch gelatinisation. **Carbohydrate Polymers**, v.50, p. 133-143, 2002.
- RODRIGUEZ-GONZALES, F.J., RAMSAY B.A., FAVIS B.D., Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. **Carbohydrate Polymers** v.58, p. 139-147, 2004.
- ROLÉE, A.; CHOTELLI, E.; LE MESTE, M. Effect of moisture content on the thermomechanical behaviour of concentrated waxy cornstarch – water preparations – a comparison with wheat starch. **Journal Food Engineering and Physical Properties**, v.67, n.3, p.1043-1050, 2002.
- ROLEE, A.; LE MESTE, M. Effect of moisture content on thermomechanical behavior of concentrated wheat starch – Water preparations. **Cereal Chemistry**, v.76, n.3, p.452-458,2002.
- ROLEE, A.; LE MESTE, M. Thermomechanical behavior of concentrated starch-water preparation. **Cereal chemistry**, v.74, p.581-588, 1997.
- ROSALINA I.; BHATTACHARYA M. Flow curves, stress relaxation and creep measurements of starch gels. **Journal of Texture Studies**, v.32, p. 247-269, 2001.
- RUALES, J.; NAIR, M.B. Nutritional quality of protein in quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd.) seeds. **Plants Foods for Human Nutrition**, v.42, n1, p1-11, 1992.
- RUALES, J.; NAIR, M.B. Saponins, phytic acid, tannins and protease inhibitors in quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd.) seeds. **Food Chemistry**, v.48, p.137-143, 1993b.

- RUALES, J.; NAIR, M.B.; Content of fat, vitamins and minerals in quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd.) seeds. **Food Chemistry**, v.48, p.131-136, 1993a.
- RUIZ, W.A.; **Estudo cromatográfico das saponinas da quinua (*Chenopodium quinoa* Willd., variedade *Kancolla*)**. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) FEA/UNICAMP, 1979. p.135.
- RYOJI K., YAMASAKI K.; TANAKA O. **Naturally occurring glycosides**. New York: John Wiley & Sons, RAPHAEL IKAN (Ed.), 1999, p. 431. Capítulo 9.– England. 444p., 1999.
- SAHLSTRÖM BAEVRE, A.B.; BRÄTHEN, E. Impact of starch properties on hearth bread characteristics. II. purified A- and B-granule fractions. **Journal of Cereal Science**, v.37, p.285-293, 2003.
- SAKANAKA, L. S. **Estudo das condições de armazenamento sobre as propriedades mecânicas e de barreira de filmes de gelatina reticulada**. Campinas, 2002, 256 p., Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- SAKANAKA, L.S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. Londrina, 2007, 108p. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) Centro de Ciências, Departamento de Ciência e Tecnologia de alimentos, Universidade Estadual de Londrina.
- SÁNCHEZ, A.C. ; POPINEAU, Y. ; MANGAVEL, C.; LARRÉ, C.; GUÉGUEN, J. Effect of different plasticizers on the mechanical and surface properties of wheat gliadin films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, p.4539-44, 1998.
- SANTOS, R.M.C.; VICENTINI, N.M.; SOBRAL, P.J.A.; CEREDA, M.P. Influência do teor e do tipo de plastificante sobre as propriedades mecânicas e óticas de filmes à base de fécula de mandioca. In: **Simpósio em Ciência de Alimentos**, 2, Florianópolis, SC, 2003.
- SAS Institute, SAS/STAT Guide for personal Computers. Version 7. The institute: Cary, 1995.
- SAUNDERS, R.M.; BECKER, R. Amaranthus : a potential food and feed resource. **Advances Cereal Science and Technology**, v.6, p. 357-396, 1984.
- SHELLEKENS, R.; BASTIAANSEN, C.J. The drawing behavior of polyvinyl alcohol fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.43, p.2311-2315, 1991.
- SCHENZ, T.W.; ISRAEL, L.B.; ROSOLEN, M.A. Thermal analysis of water containing systems. In: LEVINE, H.; SLADE, L. (Eds) **Water Relationships in Foods**, Plenum Press, New York, p.199-214, 1991.
- SCHMITT, C.; SANCHEZ, C.; DESOBRY-BANON, S.; HARDY J. Structure and technofunctional Properties of Protein – Polysaccharide Complexes : A Review, **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v38. n. 8. p. 689-753, 1998.
- SENEVIRATNE, H.D.; BILIADERIS, C.G. Action of α -amylase – lipid complex superstructures. **Journal of Cereal Science**, v.13, p.129-143, 1991.
- SHAHIDI F., WANASUNDARA P.K.J.P.D. Extraction and Analysis of Lipids. In: AKOH C.C.; MIN D.B. (Eds.), **Food Lipids, Chemistry, Nutrition and Biotechnology**. 2da. CRC, Taylor and Francis, 2002
- SHEWRY P.R., “The major Seed Storage Proteins o spelt Wheat, Sorghum, Millets and Pseudocereals” (Capítulo I). In: BELTON, P.S.; TAYLOR, J.R.N. **Pseudocereals and Less Common cereals**. Ed. Springer, Alemanha, 261p., 2002.
- SHIN S.; BYUN J.; HWA PARK K; WHA MOON T. Effect of Partial Acid Hydrolysis and Heat – Moisture Treatment on Formation of Resistant Tuber Starch. **Cereal Chemistry**, v.81, n.2, p. 194-198, 2004.
- SHOGREN, R.L.; FANTA, G.F.; FELKER, F.C. X-ray diffraction study of crystal transformations in spherulitic amylose/lipid complexes from jet-cooked starch. **Carbohydrate Polymers**, v.64, p. 444-451, 2006.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. Tradução: De Alencastro, R. B.; Faria, R. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara S.A., 299p, 1987.
- SIMON-LUKASIK, K.V.; LUDESCHER, R.D. Erythrosin B phosphorescence as a probe of oxygen diffusion in amorphous gelatin films. **Food Hydrocolloids**, v.18, n.4, p.621-630, 2004.
- SINGH, N.; INOUCHI, N.; NISHINARI, K. Structural, thermal and viscoelastic characteristics of starches separated from normal, sugary and waxy maize. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.923-935, 2006.
- SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SINGH, S.N.; SINGH, G.B. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v.81, p.219-231, 2003.

- SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R. Studies on Cross-linked *A. paniculatas* (Rajgeera) Starch., *Starch. Starch/Stärke* v. 43, n. 1, p. 15-18, 1991.
- SKENDI, A.; BILIADERIS, C.G.; LAZARIDOU, A.; IZYDORCZYK, M.S. Structure and rheological properties of water soluble β -glucans from oat cultivars of *Avena sativa* and *Avena bysantina*. *Journal of Cereal Science*, v.38, p.15-31, 2003.
- SLADE, L.; LEVINE, H. A food polymer science approach to selected aspects of starch gelatinization and retrogradation, In: MILLANE, R.P.; BEMILLER, J.M.; CHANDRASEKARAN, R. (Eds) **Frontiers in Carbohydrate Research – Food applications**. Elsevier Applied Science, England, 296p., 1989.
- SLADE, L.; LEVINE, H. Beyond Water activity: Recent Advances based on an alternative approach to the assessment of Food Quality and Safety. **Critical Review Food Science Nutrition**, v. 30, p. 115-360, 1991.
- SOBRAL, P. J. A., & HABITANTE, A. M. Q. B. Phase transitions of pigskin gelatin. **Food Hydrocolloids**, v. 5, p. 377–382, 2001.
- SOBRAL, P.J.A.; OCUNO, D.; SAVASTANO Jr, H. Preparo de proteínas miofibrilares de carne e elaboração de biofilmes com dois tipos de ácidos: propriedades mecânicas. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.1, n.1-2, p.44-52, 1998.
- SOBRAL, P.J.A. Influência da espessura sobre certas propriedades de biofilmes à base de proteínas miofibrilares. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, n.6, p.1251-1259, 2000.
- SOBRAL, P.J.A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. **Ciência & Engenharia**, v.8, n.1, p.60-67, 1999.
- SOBRAL, P.J.A. **Proteínas de Origem Animal na Tecnologia de Biofilmes**. Pirassununga, 2000, 149p. Tese (Livro Docência), Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo.
- SOBRAL, P.J.A., Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n.6, p. 1-14, 2000.
- SOBRAL, P.J.A., MENEGALLI, F.C., & GUILBERT, S. Phase transitions of bovine hide gelatin plasticized by water. Workshop on biopolymer science: **Food and non food applications**, September v. 28–30, p.111–123, 1998.
- SOBRAL, P.J.A.; GARCIA, 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-nilo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, n.3, p.255-262, 2004.
- SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.C.; HUBINGER, M.D.; ROQUES, M.A. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, v.15, p.423-432, 2001.
- SOBRAL, P.J.A.; MONTERREY-QUINTERO, E.S.; HABITANTE, A.M.Q.B. Glass transition of *Nile tilapia* myofibrillar protein films plasticized by glycerin and water. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.67, n.2, p.499-504, 2002.
- SOBRAL, P.J.A.; **Proteínas de origem animal na tecnologia de biofilmes**. Pirassununga, 2000, 149p. Tese (Livro docência), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.
- SOBRAL, P.J.A.; SANTOS, J.S.; GARCIA, F.T. Effect of protein and plasticizer concentrations in film forming solutions on physical properties of edible films based on muscle proteins of a Thai Tilapia. **Journal of Food Engineering**, v.70, n.1, p.93-100, 2005.
- SOPADE P.A., KIAKA K. (2001); Rheology and microstructure of sago starch from Papua New Guinea, **Journal of Food Engineering**, v. 50, p. 47-57, 2001.
- SOTHORNVIT R.; PITAK N., Oxygen permability and mechanical properties of banana films. **Food Research International**, v.40, n.3, p. 365-370, 2007.
- SPEHAR, C.R.; SANTOS, R.L.B. Quinoa: alternativa na cobertura do solo e na produção de grãos. **Guia técnico do produtor rural**, 2º edição, n.34, ano IV, 2001.
- SPEHAR, C.R.; De BARROS SANTOS, R.L., Quinoa BRS Piabiru: alternativa para diversificar os sistemas de produção de grãos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, n.6. junho, 2002.
- STADING, M.; RINDLAV – WESTLING Å.; GATEHOLM P. Humidity – induced structural transitions in amylase and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v.45, p. 209-217, 2001.
- STEFFE, J.F. **Rheological methods in the food process engineering**, 418. Michigan: Freeman Press, East Lansing, 1992.
- STEVENS, D.J.; ELTON, G.A.M. Thermal properties of the starch: water systems. **Starch/Stärke**, v.23, n.1, p.8-11, 1971.

- STRAUSS, U.P.; PORCJA, R.J.; CHEN, S.Y. Volume effects of amylose-water interaction. **Macromolecules**, v.23, p.172-175, 1990.
- STUTE, R., Hydrothermal modification of starches: the difference between annealing and heat/moisture treatment. **Starch/Stärke**, v.44, p. 205-214, 1992.
- SUDHAMANI, S.R.; PRASAD, M.S.; SANKAR, U.K. DSC and FTIR studies on gellan and polyvinyl alcohol (PVA) blends films. **Food Hydrocolloids**, v.17, p.245-250, 2003.
- TAKEDA, Y.; SHITAOZONO, A.; HIZUKURI, O. Molecular structure of corn starch. **Starch/Stärke**, v. 40, p 51-54, 1988.
- TAKEDA, Y.; SHITAOZONO, A.; HIZUKURI, O. Structure of subfractions of corn amylose. **Carbohydrate Research**, v. 199, p. 207-214, 1990.
- TANADA PALMU P.S, GROSSO C.R.F., Effect of edible wheat gluten-based films and coatings on refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa*) quality. **Postharvest Biology and Technology**, v.36, p. 199-208, 2005
- TANADA-PALMU, P.S.; GROSSO, C.R.F. Wheat gluten composite and bilayer edible films: effect of lipid addition. **Research Advance in Agricultural and Food Chemistry**, v.3, p.53-60, 2002.
- TANAKA, M.; IWATA, K.; SANGUANDEEKUL, R.; HANDA, A.; ISHIZAKI, S. Influence of plasticizers on the properties of edible films prepared from fish water-soluble proteins. **Fisheries Science**, v.67, p.346-351, 2001.
- TANG M.CH.; COPELAND L. Analysis of complexes between lipids and wheat starch. **Carbohydrate Polymers**, v.67, p. 80-85, 2007.
- TANG, H.; ANDO, H.; WATANABE, K.; TAKEDA, Y.; MITSUNAGA, T. Physicochemical properties and structure of large, medium and small granule starches in fractions of normal barley endosperm. **Carbohydrate research**, v.330, p.241-248, 2001.
- TANG, H.; WATANABE, K.; MITSUNAGA, T. Physicochemical and functional properties of *Chenopodium quinoa* starch, characterization of storage starches from quinoa, barley and adzuki seeds. **Carbohydrate Polymers**, v.49, p.13-22, 2002.
- TAPIA M.E. **La quinoa y Kañiwa. Cultivos de los sistemas agrícolas andinos**. Mesa redonda internacional procesamiento de la quinoa, La Paz, Bolivia, p. 1-6, 15 de Agosto de 1983.
- TAPIA, M. E. **Cultivos Andinos subexplotados y su aporte a la alimentación**. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación. FAO. Oficina regional para América Latina y el Caribe. 191p., 1990.
- TATTIYAKUL, J.; RAO, M.A. Rheological behavior of cross-linked waxy maize starch dispersions during and after heating. **Carbohydrate Polymers**, v.43, p.215-222, 2000.
- TAVA, A.; MELLA, M.; BIALY, Z.; JURZYSTA, M. Stability of saponins in alcoholic solutions: ester formation as artifacts. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.51, p.1797-1800. 2003.
- TAYLOR J.R.N. e PARKER M.L., Quinoa, In: Belton P.; Taylor, J. (Eds.) **Pseudocereals and Less Common Cereals-Grain Properties and Utilization Potential**, Editora Springer. Alemanha, 261p. 2002
- TEJADA CAMPOS, T. **El cultivo de la quinua (*Chenopodium quinoa Willdenow*)**. Serie: Manual Técnico. 1ra. Edición, Soporte Técnico: Estación Experimental Baños del Inca – INIA Cajamarca. Julio 2004.
- TESTER R.F.; KARKALAS J.; XIN Q. Review: Starch Composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v.39, n.2, p. 151-165, March 2004.
- TESTER, R.F.; KARKALAS, J. The effects of environmental conditions on the structural features and physico-chemical properties of starches. **Starch/Stärke**, v.53, p.513-519, 2001.
- TESTER, R.F.; MORRISON, W.R. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose and lipids. **Cereal Chemistry**, v. 67, n.6, p. 551-557, 1990.
- THARANATHAN, R.N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, v.14 p.71-78, 2003.
- THEBAUDIN, J.Y.; LEFEVRE, A.C.; DOUBLIER, J.L. Rheology of starch pastes from starches of different origins: applications to starch-based sauces. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.31, p.354-360, 1998.
- THOMAS, D.J.; ATWELL, W.A. Starch structure. In: THOMAS, D.J.; ATWELL, W.A. (Eds.), *Starches* N.Y.: Eagan Press, p. 1-12, 1999.
- THOMAZINE, M.; CARVALHO, R.A.; SOBRAL, P.J.A. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. **Journal of Food Science**, v.70, n.3 p.E172-E176, 2005.

- THYGESEN L.G. LOKKE M.M., MICKLANDER E., ENGELSEN S.B., Vibrational microspectroscopy of food. Raman vs. FT-IR, **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, p. 50-57, 2003.
- TOMKA, I., Thermoplastic starch. In: H. Levine & L. Slade, *Water Relationships in food*. New York:Plenum Press, p 627-637, 1991.
- TOSI E.A. E RÉ E.D., A fast colorimetric method to estimate Corn Quality Loss. **Cereal Chemistry**, v.80, n.4, p. 450-453. 2003
- TSAI, M.L.; LI, C.F.; LI, C.Y. Effects of granular structures on the pasting behaviours of starches. **Cereal Chemistry**, v.74, p.750-757, 1997.
- TUFVESSON, F.; ELIASSON, A.C. Formation and crystallization of amylose-mono-glyceride complex in a starch matrix. **Carbohydrate Polymers**, v.43, p.359-365, 2000.
- VALLÈS-PÀMIES, B.; BARCLAY, F.; HILL, S.A.; MITCHELL, J.R.; PATERSON, L.A.; BLANDSHARD, J.M.V. The effects of low molecular weight additives on the viscosities of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v.34, p. 31-38, 1997.
- VAN DEN BERG; BRUIN. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In Roxkland, L.B.; Stewart, G.F. **Water Activity: Influences on Food Quality**, New York: Academic Press, 185p., 1981.
- VAN DER BERGH. **Vapour sorption equilibria and other water-starch interactions: a physico-chemical approach**. Ph.D. Thesis, Agricultural University Wageningen. The Netherlands, 1981.
- Van Soest, J.J.G. ; Essers, P. Influence of amylose – amylopectine ratio on properties of extruded starch plastic sheets. **Journal Macromoleculare Science-Pure Applied Chemistry**, A34, p. 1665-1689, 1997.
- Van SOEST, J.J.G. **Starch Plastics: Structure-Property Relationships**. Tese de Doutorado; Utrecht University, Utrecht.The Netherlands, 1996.
- VAN SOEST, J.J.G.; KNOOREN, N. Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging. **Journal Applied Polymer Science**, v.64, p. 1411-1422; 1984.
- VAN SOEST.J.J.G.; WAGENINGEN H.T.; VLIEGENTHART J.F.G., Retrogradation of Potato Starch as Studied by Fourier Transform Infrared spectroscopy. **Starch/Stärke**, v. 46, n.12, p. 453-457, 1994
- VANDEPUTE, G.E.; VERMEYLEN, R.; GEEROMS, J.; DELCOUR, J.A. Rice starches I. Structural aspects provide insight into crystallinity characteristics and gelatinization behavior of granular starch. **Journal of Cereal Science**, v.38, p.43-52, 2003.
- VANIN, F.M.; SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.M.; CARVALHO, R.A.; HABITANTE, A.M.Q.B. Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin based films. **Food Hydrocolloids**, v.19, n.5, p.899-907, 2005.
- VARRIANO MARSTON, E.; DE FRANCISCO, A. Ultra structure of quinoa fruit (*Chenopodium quinoa Willdenow*). **Food Microstructure**, v.3, p.165-173. 1984.
- VASANTHAN, T.; BHATTY, R.S. Physicochemical properties of small and large granule starches of waxy, regular, and high amylose barleys. **Cereal Chemistry**, v.73, p.199-207, 1996.
- VICENTINI, N.; SOBRAL, P.J.A.; CEREDA, M. The influence of thickness on the functional properties of cassava starch edible films. In: Nantes. **Workshop on plant biopolymer science: food and non food applications**, 2002. **Plant biopolymer science: food and non food applications**, p. 291-300, 2001.
- VICENTINI, N.M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis a base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. Botucatu, 2003, 198p. Tese (Doutorado em Agronomia/ Horticultura)- Faculdade de Ciências Agrônômicas da Universidade Estadual Paulista.
- VILLWOCK, V.K.; ELIASSON, A.N.; SILVERIO, J.; BeMILLER, J.N. Starch-lipid interactions in common, waxy, ae, du, and ae su2, maize starches examined by differential scanning calorimetry. **Cereal Chemistry**, v.76, n.2, p.292-298, 1999.
- VIRTANEN, T.; AUTIO, K.; SWORTY, T.; POUTANEN, K. Heat-induced changes in native and acid-modified oat starch pastes. **Journal of Cereal Science**, v.17, p.137-145, 1993.
- WAHLI, E.J. **Quinoa: Hacia su cultivo comercial**. (ed.) Latinreco S.A., Quito, Ecuador. 1990.
- WALSTRA, P. *Physical chemistry of foods*. New York: Marcel Dekker, 807 p., 2003.
- WANG, CH.; KOVACS, M.I.P.; FOWLER, D.B.; HOLLEY, R. Effects of protein content and composition on white noodle making quality: Color. **Cereal Chemistry**, v.81, n.6, p. 777-784, 2004
- WANG, Q.; Li, L. Effects of molecular weight on thermoreversible gelation and gel elasticity of methylcellulose in aqueous solution. **Carbohydrate Polymers**, v.62, p.232-238, 2005.

- WANG, Y.J.; TRUONG, V.D.; WANG, L.F. Structures and rheological properties of corn starch affected by acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v.52, p.327-333, 2003.
- WARD, S. Response to selection for reduced grain saponin content in quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*). **Field Crops Research**, v.68, p.157-163, 2000.
- WATTANACHANT, S.; MUHAMMAD, K.; HASHIM, D.M.; RAHMAN, R.A. Effect of crosslinking reagents and hydroxypropylation levels on dual-modified sago starch properties. **Food Chemistry**, v. 80, p. 463-471, 2003.
- WEBER, E.J.; The Inca's ancient answer to food shortage. **Nature**, v.272, p. 486, 1978
- WELLNER, N.; BIANCHINI, D.; CLARE MILLS, E.N.; BELTON P.S. Effect of selected Hofmeister anions on the secondary structure and dynamics of wheat prolamins in gluten. **Cereal Chemistry**, v.80, n. 5, p. 596-600.
- WHISTLER, R.L.; BE MULLER, J.N.; PASCHALL, E.F. **Starch chemistry and technology**. Academic Press Inc, USA, 165P., 1984.
- WHISTLER, R.L.; BEMILLER J.M. (autores e editores) **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**; Starch, Eagan Press. 1997 American association of cereal chemists St. Paul, Minnesota USA. p. 117-151, 233p., 1999,
- WILHELM, E.; THEMEIER, H.W.; LINDHAUER, M.G. Small granule and hydrophilic polymers as components for novel biodegradable two-phase compounds for special applications. Part 1: separation and refinement Techniques for small granule starches from amaranth and quinoa. **Starch/Stärke**, v.50, n.1, p.7-13, 1998.
- WHITE JA, HART RJ, FRY JC. An evaluation of the waters pico-tag system for the amino-acid-analysis of food materials. **Journal of Automatic Chemistry**, v.8 , n.4, p. 170-177, Oct-Dec 1986.
- WILLIAM KAMUF, NIXON ALEXANDER AND OWEN PARKER, D.D. WILLIAMSON AND CO., INC, Louisville, Kentucky, CAPITULO 12, Caramel Color. In: GABIREL, J.; LAURO, Y F.; JACK F. (Eds.) **Natural Food Colorants, Science and Technology**, IFT, Basic Symposium Series.: Eda. Marcel Dekker, Inc. New York U.S.A, Editado por Instituto de Tecnologos alimentarios, Chicago Illinois, 329p., 2000.
- WONG, D.W.S.; GASTINEU, F.A.; GREGORSKI, K.S.; TILLIN, S.J.; PAVLATH, A.E. Chitosan-lipid films: microstructure and surface energy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.40, n.4, p.540-544, 1992.
- WONG, S. S. **Chemistry of protein conjugation and cross-linking**. Boca Raton: CRC ress, 1993, 340 p.
- WOOD, S.G.; LAWSON, L.D.; FAIRBANKS, D.J.; ROBINSON, L.R.; ANDERSEN, W.R. Seed lipids content and fatty acid composition of three quinoa cultivars. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.6, p.41-43, 1993.
- WU, H-C.; SARKO, A. The double-helical molecular structure of crystalline B-amylose. **Carbohydrate Research**, v.61, p.7-25, 1978.
- XIE, L.; HETTIARACHCHY, N.S.; JU, Z.Y.; MEULLENIET, J.; WANG, H.; SLAVIK, M.F.; JANES, M.E.; Edible film coating to minimize eggshell breakage and reduce post-wash bacterial contamination measured by dye penetration in eggs. **Journal of Food Science**, v.67, n.1, p. 280 – 284, 2002.
- XU, Y.X.; KIM, K.M.; HANNA, M.A.; NAG D. Chitosan – starch composite film: preparation and characterization. **Industrial Crops and Products**, v.21, p. 185-192, 2005.
- YADA, R. Y. **Proteins in food processing**. Boca Raton: CRC Press, 686 p., 2004.
- YAÑEZ, E.; IVANOVIC, D. **La producción e Industria de la Quinoa en Chile. Procesamiento de la Quinoa**. (ed) Mesa Redonda Int. IBTA-FAO, La Paz, Agosto, p7-10, 1983.
- YANG, L.; PAULSON, A.T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. **Food Research International**, v.33, n.7, p.571-578, 2000.
- YEH, A.I.; YEH S.L. Some Characteristics of Hydroxypropylated and Cross- Linked Rice Starch. **Cereal Chemistry**, v.70, n.5, p. 596-601, 1993
- YONEYA, T.; ISHIBASHI, K.; HIRONAKA, K.; YAMAMOTO, K. Influence of cross-linked potato starch treated with POCl₃ on DSC rheological properties and granule size. **Carbohydrates Polymers**, v. 53, p. 447-457, 2003.
- YOSHIMOTO, Y.; TASHIRO, J.; TAKENOUCHI, T.; TAKEDA Y. (2000). Molecular structure and some physiochemical properties of high-amylose barley starches. **Cereal Chemistry**, v.77, p. 279-285, 2000.
- YU, L.; CHRISTIE, G. Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v.46, p.179-184, 2001.

-
- ZOBEL H-F. X-ray analysis of starch granules. In: WHISTLER R.L. (Ed.), **Methods in Carbohydrate Chemistry** Academic Press, New York, NY. USA, p. 109-112, 1964.
- ZOBEL, H.F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch/Stärke** v.40, n. 2, p. 44-50, 1988
- ZOBEL, H.F. Starch Crystal transformations and their industrial importance. **Starch/ Stärke**, v. 40, p. 1-7, 1988.
- ZOBEL, H.F. Starch granule structure.crystal. In: Alexander, R.J.; Zobel, H.F. (eds.) **Developments in Carbohydrate Chemistry**. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, 1992.
- ZOBEL, H.F.; YOUNG, S.N.; ROCCA, L.A. Starch Gelatinization : An X- ray Diffraction Study, **Cereal Chemistry**, v. 65, n. 6, p. 443-446, 1988.