

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
FILMES FINOS DE AMIDO DE MILHO E
PARAFINA**

JANYELLE SEVERINO ALVES

2009

JANYELLE SEVERINO ALVES

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
AMIDO DE MILHO E PARAFINA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência dos Alimentos, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora

Prof^a. Joelma Pereira

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2009

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Alves, Janyelle Severino.

Elaboração e caracterização de filmes finos de amido de milho e
parafina / Janyelle Severino Alves. – Lavras : UFLA, 2009.

120 p. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2009.

Orientador: Joelma Pereira.

Bibliografia.

1. Filme biodegradável. 2. Amido de milho modificado. 3.
Glicerol. 4. Biospeckle 5. Microscopia I. Universidade Federal de
Lavras. II. Título.

CDD – 664.024

JANYELLE SEVERINO ALVES

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
AMIDO DE MILHO E PARAFINA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência dos Alimentos, para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 11 de fevereiro de 2009

Pesq. Carlos Wanderlei Piler de Carvalho

EMBRAPA-RJ

Prof. Roberto Alves Braga Júnior

UFLA

Prof^ª. Joelma Pereira
UFLA
(Orientadora)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

Dedico:

À minha grande e estimada família,

José Alves e Maria da Graça (meus pais);

Josimeyre e Junior (meus irmãos).

Muito obrigada por vocês serem o meu “PORTO SEGURO”.

AMO MUITO VOCÊS!

À minha família

Eu espero

Fábio de Melo, scj

Se você soubesse o quanto é intenso no meu peito
O amor que tenho por você e o que guardo aqui dentro
Se você voltasse sempre, se houvesse intimidade
Certamente deixaria de implorar por outro amor
Na distância é tão difícil ser amigo de alguém
Olhe pra mim, preciso lhe dizer

Que eu espero por você
E não me canso de esperar
A porta aberta vou deixar
Se quiser pode voltar
E eu espero por você
E não me canso de esperar
Meu coração se alegrará
Quando você se aproximar

Se você se aproximasse do meu peito transpassado
Se aos pés da cruz ficasse, saberia o que é o amor
Se o amor que me oferece é tecido de palavras
Eu lhe estendo os meus braços, mostro em gesto o que é o amor
Na distância é tão difícil ser amigo de alguém
Olhe pra mim, eu preciso lhe dizer

Ofereço

AGRADECIMENTOS

Como é difícil externar o que estou sentindo...

A DEUS, pela força e consolo nas horas difíceis.

Aos meus queridos pais, José Alves e Maria da Graça, aos meus queridos irmãos, Josimeyre e Junior e, ao meu cunhado, Elmis, pelo carinho, incentivo e confiança que todos em mim depositaram.

Aos meus familiares que estiveram sempre comigo.

Aos meus amigos que torceram por mim.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Departamento de Ciência dos Alimentos e à Universidade Federal de Lavras pela oportunidade da concretização desse sonho.

A Prof^ª. Joelma Pereira pela orientação, confiança, amizade e carinho.

Ao Pesquisador Carlos Wanderlei Piler de Carvalho – Embrapa Agroindústria de Alimentos/RJ, pela co-orientação e apoio na realização das análises.

Ao Prof. Roberto Alves Braga Jr – Departamento de Engenharia da UFLA, pela confiança na realização da análise do Bio-Speckle laser, amizade e ensinamentos.

Ao Prof. Paulo Fernando Trugilho – Departamento de Ciências Florestais da UFLA, pelo empréstimo da câmara de climatização para secagem dos filmes e ao Sr. Antônio Clarét de Matos pelo auxílio.

Ao Prof. José Tarcísio Lima – Departamento de Ciências Florestais da UFLA, pela confiança na realização da análise de Microscopia Óptica.

A Prof^ª. Luciana de Matos Alves Pinto – Departamento de Química da UFLA, pelo empréstimo da centrífuga para a realização das análises do amido e a Maria Aparecida Junqueira de Oliveira (Xulita) pelo auxílio.

A Prof^ª. Nilda de Fátima Ferreira Soares – Departamento de Tecnologia de Alimentos da UFV, pela concessão da realização da análise no Ínstron e ao pesquisador Washington Azevêdo da Silva pelo auxílio e amizade.

Ao Prof. Eduardo Valério de Barros Vilas Boas – Departamento de Ciência dos Alimentos da UFLA, pelo empréstimo do colorímetro Minolta e pela confiança.

Ao Prof. João de Deus Souza Carneiro – Departamento de Ciência dos Alimentos da UFLA, pelo empréstimo do micrômetro digital e pela confiança.

A Prof^ª. Fabiana Queiroz Ferrua – Departamento de Ciência dos Alimentos da UFLA, pelos ensinamentos e amizade.

À Polo Filme Indústria e Comércio S/A – Varginha/MG, a quem agradeço em nome do Sr. Acácio Rodrigues pela realização de alguns ensaios ópticos.

À Corn Products do Brasil pela doação das amostras de amido de milho.

Aos funcionários do Departamento de Ciência dos Alimentos que sempre me ajudaram quando precisei.

A família e agregados do LGC – Laboratório de Grãos Raízes e Tubérculos do Departamento de Ciência dos Alimentos, UFLA meus sinceros agradecimentos – Ívina, Camila, Kelen, Ellem, Tânia, Anderson, Sandra, Elizandra, Natanielli, Luciane, Abel, Juciara, Lucinéia, Juliano, Ewerton, Gisele, Fausto, Antônia, Betânia, Letícia, Igor, Simone, Fernanda Fernandes e Júlia. Em especial, Gerson, Ingrid e Fernanda Ramos que não hesitaram em me ajudar quando auxílio pedi.

Finalmente, a todas as pessoas que contribuíram com esse trabalho, sejam elas professores e/ou colegas com quem convive durante o curso.

Muito obrigada

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	i
ABSTRACT	iii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 Filmes finos	3
2.1.1 Aplicação dos filmes finos	6
2.2 Amido de milho	6
2.2.1 Amido nativo <i>versus</i> modificado	9
2.2.2 Gelatinização do amido	11
2.2.3 Retrogradação do amido	12
2.3 Glicerol	12
2.4 Parafina	14
2.5 Características do amido e dos filmes finos	15
2.5.1 Amido	15
2.5.2 Filmes finos	18
3 MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1. Material	23
3.2 Caracterização dos amidos	24
3.2.1. Umidade	24
3.2.2 Densidade absoluta	24
3.2.3 Propriedades de pasta	24
3.2.4 Capacidade de absorção de água (CAA) e índice de solubilidade de amido (ISA)	25

3.2.5 Determinação do poder de inchamento (PI) e índice de solubilização do amido (IS)	25
3.2.6 Propriedades morfológicas	25
3.2.7 Difractograma de raios-X	26
3.2.8 Medição de secagem pelo biospeckle	26
3.3 Caracterização dos filmes finos	27
3.3.1 Teor de água.....	29
3.3.2 Capacidade de absorção de água	29
3.3.3 Solubilidade dos filmes finos em água.....	29
3.3.4 Espessura	30
3.3.5 Gramatura	30
3.3.6 Calorimetria diferencial de varredura	30
3.4 Propriedades mecânicas	30
3.4.1 Força de ruptura e deformação.....	30
3.5 Caracterização morfológica.....	31
3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	31
3.6 Propriedades ópticas	31
3.6.1 Cor	31
3.6.2 Brilho	32
3.6.3 Transparência.....	32
3.6.4 Opacidade	32
3.6.5 Difusão	32
3.7 Delineamento experimental.....	32
3.8 Análise estatística	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Caracterização dos amidos de milho	34

4.1.1 Umidade	34
4.1.2 Densidade absoluta	34
4.1.3 Propriedades de pasta	34
4.1.4 Capacidade de absorção de água (CAA) e índice de solubilidade de amido (ISA).....	37
4.1.5 Determinação do poder de inchamento (PI) e índice de solubilização do amido (IS)	38
4.1.6 Propriedades morfológicas	41
4.1.7 Difractograma de raios-X	44
4.1.8 Medição de secagem pelo biospeckle	46
4.2 Caracterização dos filmes finos	52
4.2.1 Teor de água.....	52
4.2.2 Capacidade de absorção de água	56
4.2.3 Solubilidade dos filmes finos em água.....	57
4.2.4 Espessura	59
4.2.5 Gramatura	62
4.2.6 Calorimetria diferencial de varredura	64
4.2.7 Propriedades mecânicas	68
4.2.7.1 Força de ruptura e deformação	68
4.2.8 Caracterização morfológica	74
4.2.8.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	74
4.2.9 Propriedades ópticas	79
4.2.9.1 Cor	79
4.2.9.2 Brilho.....	82
4.2.9.3 Transparência	85
4.2.9.4 Opacidade	87

4.2.9.5 Difusão	90
5 CONCLUSÕES	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
ANEXOS	105

RESUMO

ALVES, Janyelle Severino. **Elaboração e caracterização de filmes finos de amido de milho e parafina**. 2009. 120 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

As questões ambientais têm influenciado a busca de materiais que causem menor impacto ambiental e que sejam de fácil degradação, como os materiais biodegradáveis. Os filmes à base de amido, por serem biodegradáveis, estariam colaborando e muito para a preservação do ambiente. Sendo assim, este trabalho teve como objetivos: a caracterização do amido de milho nativo e do amido de milho modificado; a elaboração e caracterização dos filmes finos produzidos a partir da mistura de amido de milho nativo ou modificado com glicerol, parafina e água; e o estudo do efeito da parafina nas propriedades dos filmes finos de amido de milho nativo e modificado. Foi seguido o delineamento inteiramente casualizado (DIC), com três repetições para cada tratamento, os quais foram dispostos em esquema fatorial (3x4), com três concentrações de amido de milho nativo ou modificado (2%, 3% e 4%), quatro concentrações de parafina (0%, 1%, 2% e 3%) e com o valor de concentração fixo para o glicerol (20%). Foram realizadas análises de caracterização dos amidos (umidade, densidade absoluta, propriedades de pasta, capacidade de absorção de água e índice de solubilidade de amido, determinação do poder de inchamento e índice de solubilização do amido, microscopia óptica sob luz polarizada, microscopia eletrônica de varredura, difractograma de raios-X) e dos filmes obtidos (teor de água, capacidade de absorção de água, solubilidade dos filmes finos em água, espessura, gramatura, calorimetria diferencial de varredura, força de ruptura e deformação, microscopia eletrônica de varredura, cor, brilho, transparência, opacidade e difusão). Para a elaboração dos filmes finos, a suspensão amido + parafina + glicerol + água foi aquecida a 75°C, o gel obtido foi resfriado à temperatura ambiente e seco em câmara de climatização a $\pm 25^{\circ}\text{C}$ e $\pm 50\%$ UR. Os resultados das análises foram submetidos à análise de variância e análise de regressão, através do Programa Sisvar, versão 4.3. A técnica do biospeckle laser foi utilizada para determinar o tempo de secagem dos filmes finos de amido de milho nativo ou modificado, sendo que os filmes de amido de milho nativo gastam mais tempo para estabilizar sua mobilidade molecular. Tanto o amido de

*Comitê Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Joelma Pereira – DCA/UFLA (Orientadora), Pesq. PhD. Carlos Wanderlei Piler de Carvalho – Embrapa Agroindústria de Alimentos/RJ (Co-orientador).

milho nativo quanto o amido de milho modificado podem ser usados na elaboração de filmes finos, contendo glicerol e parafina. Com o aumento da concentração da parafina, aumentam os seguintes parâmetros para os filmes finos de amido de milho nativo: teor de água, capacidade absorção de água, espessura, força, brilho, transparência, difusão. Com o aumento da concentração da parafina, aumentam os seguintes parâmetros para os filmes finos de amido de milho modificado: teor de água, solubilidade dos filmes finos em água, espessura, gramatura, força, brilho, opacidade, difusão.

ABSTRACT

ALVES, Janyelle Severino. **Making and characterization of thin films of corn starch and paraffin.** 2009. 120 p. Dissertation (Master in Food Science) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

The environmental issues have influenced the search for materials which cause less environmental impact and which be of easy degradation, such as biodegradable materials. The starch-based films for being biodegradable would be collaborating and would be a lot to the preservation of environment. So, this work was aimed at: the characterization of native corn starch and modified corn starch, the making and characterization of the thin films produced from the mixture of native corn starch or modified with glycerol, paraffin and water; and the study of the effect of paraffin in the properties of thin films of native and modified corn starch. The completely randomized design (CRD) with three replicates for each treatment, which were arranged in a factorial scheme (3x4), with three concentrations of native or modified corn starch (2%, 3% and 4%), four concentrations of paraffin (0%, 1%, 2% and 3%) and with the fixed value of concentration for glycerol (20%) was followed. Analyses of characterization of starches (moisture, absolute density, paste properties, water-absorbing capacity and starch solubility index, determination of swallowing power and starch solubilization index, optical microscopy under polarized light, scanning electron microscopy, x-ray diffractogram) and of the films obtained (water content, water-absorbing capacity, solubility of the thin films in water, thickness, grammage, scanning differential calorimetry, breaking strength and strain, scanning electronic microscopy, color, brightness, transparency, opacity and diffusion). For the making of the thin films, the starch + paraffin + glycerol + water was heated at 75°C, the gel obtained was cooled to room temperature and dried in a acclimatization room at $\pm 25^{\circ}\text{C}$ and $\pm 50\%$ RH. The results of the analyses were submitted to the analysis of variance and analysis of regression through the Sisvar Program, version 4.3. The biospeckle laser technique was utilized to determine the drying time of the thin films of native or modified starch, that is, native corn starch films spend more time to stabilize their molecular mobility. Both native corn starch and modified corn starch may be used in making thin films, containing glycerol and paraffin. With increasing concentration of paraffin, the following parameters for the thin native corn

*Guidance Committee: Professor Dr. Joelma Pereira – DCA/UFLA (Adviser), Researcher PhD. Carlos Wanderlei Piler de Carvalho – Embrapa Agroindústria de Alimentos/RJ (Co-adviser).

starch films increase: water content, water-absorbing capacity, thickness, strength, brightness, transparency, diffusion. With the increase of concentration of paraffin, the following parameters for the thin films of modified corn starch increase: water content, solubility of the thin films in water, thickness, grammage, strength, brightness, opacity, diffusion.

1 INTRODUÇÃO

A busca por embalagens que protejam os alimentos da forma mais natural possível e sem prejuízo ao meio ambiente cresce a cada dia, com o intuito de reduzir a quantidade de lixo sólido no planeta.

A preocupação relacionada ao ambiente vem sendo destacada, visto que a poluição ocasionada por depósitos de plásticos, sem nenhum controle, vem aumentando. Desta maneira, tem sido enfatizada a busca por materiais que causem menor impacto ambiental e que sejam de fácil degradação no ambiente, como os materiais biodegradáveis. Dentre essas matérias podemos destacar os filmes obtidos de amido e outros polímeros biodegradáveis.

O amido já vem sendo utilizado na forma dos denominados filmes finos de recobrimento. Pesquisas recentes, contudo, mostram certa fragilidade desses filmes finos, no que diz respeito à sua resistência e permeabilidade.

A fragilidade que os filmes finos apresentam pode ser amenizada com a sua combinação a plasticizantes, o que acarreta uma melhora na fragilidade e flexibilidade dos mesmos.

A modificação do amido natural tem se mostrado importante fator no crescimento do mercado de produtos amiláceos, devido à capacidade de espessamento, de ligação, formação de gel e textura (Nabeshima & El-Dash, 2004). Métodos físicos, químicos e enzimáticos ou a combinação de todos podem modificar a estrutura química do amido.

Os plasticizantes utilizados devem ser compatíveis com o polímero formado no filme. Esses plasticizantes reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias de polímeros. Compostos hidrofóbicos como o glicerol são comumente usados como plasticizantes em formação de filmes hidrofóbicos.

Outro componente de filmes é a parafina, que vem a ser uma substância derivada do petróleo e, entre suas características, estão a pureza e o brilho. A parafina geralmente é de cor branca, sem cheiro e sem gosto. Essa substância possui propriedades termoplásticas e de repelência à água, sendo usada na proteção de diversas aplicações, como em embalagens.

O presente trabalho é constituído de dois experimentos independentes relacionados à caracterização do amido de milho (*Zea mays* L.) nativo e a elaboração de filmes finos à base desse amido, glicerol, parafina e água destilada, bem como relacionados à caracterização do amido de milho modificado e à elaboração de filmes finos à base desse amido, glicerol, parafina e água destilada.

Sendo assim, o experimento teve como objetivos: a caracterização do amido de milho nativo e do amido de milho modificado; a elaboração e caracterização dos filmes finos produzidos a partir da mistura de amido de milho nativo ou modificado com glicerol, parafina e água; e o estudo do efeito da parafina nas propriedades dos filmes finos de amido de milho nativo e modificado.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Filmes finos

O filme biodegradável é um filme de fina espessura, preparado a partir de materiais biológicos, que age como barreira a elementos externos e, conseqüentemente, pode proteger o produto embalado de danos físicos e biológicos e aumentar a sua vida útil (Henrique et al., 2008). Os filmes biodegradáveis também são chamados de biofilmes comestíveis, degradáveis biologicamente ou filmes finos.

Os filmes biodegradáveis utilizados em alimentos podem ser de dois tipos: coberturas, quando são aplicadas diretamente nas superfícies dos alimentos e filmes, que são películas finas formadas sobre um suporte. Ambos podem ser definidos como uma fina camada contínua, formada ou depositada no alimento, preparada a partir de materiais biológicos, que podem agir como barreira a elementos externos (umidade, óleos, gases), protegendo, aumentando sua vida útil e oferecendo integridade estrutural adicional aos alimentos (Krochita & Mulder-Johnston, 1997). Sendo eles películas finas confeccionadas a partir de polímeros que atuam como barreira a elementos externos, podem proteger os produtos e aumentar a vida de prateleira dos mesmos (Wolff, 2003).

Martins (2003) cita que os filmes biodegradáveis podem ser produzidos a partir de polissacarídeos (celulose, carboidratos, gomas, etc.), proteínas (gelatina, glúten, etc.), lipídeos e derivados, cujas cadeias longas são capazes de produzir matrizes contínuas que dão estrutura ao filme.

Por causa das questões ambientais referentes à poluição, principalmente, por plásticos, os pesquisadores estão buscando materiais que possuam um menor impacto ambiental e que sejam de fácil degradação, como os materiais biodegradáveis os quais são considerados pelos especialistas como uma fonte de

reciclagem. Por ser uma fonte renovável, o polímero amido tem-se destacado, além de combinar preço, oferta e aplicação. Nesse aspecto, uma das possibilidades de uso seria o emprego do amido como matéria-prima no desenvolvimento e fabricação de embalagens biodegradáveis (Silva, 2005).

As pesquisas na busca por materiais biodegradáveis sejam eles plásticos, materiais de consumo e outros, estão avançando em ritmo acelerado. Já estão disponíveis no mercado, novas tecnologias com adição de polímeros que tornam plásticos convencionais e outros materiais em produtos biodegradáveis preservando o meio ambiente (Reis, 2007). Um resultado dessas tecnologias são os sacos para lixos biodegradáveis que, fabricados a partir da mistura de resina de polietileno (matéria-prima para fabricação de plásticos) com aditivos especiais, conferem ao produto a capacidade de degradação e biodegradação.

A obtenção dos filmes biodegradáveis, assim como a de coberturas biodegradáveis, está baseada na dispersão ou solubilização dos biopolímeros em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos) e acréscimo de aditivos (plastificantes ou agentes de liga), obtendo-se uma solução ou dispersão filmogênica. Após o preparo, essas coberturas devem passar por uma operação de secagem para a formação dos filmes através do processo casting (Gontard et al., 1992 citado por Henrique et al., 2008).

De acordo com Silva (2005), os filmes biodegradáveis são elaborados por diferentes processos, como por exemplo, a extrusão, secagem da suspensão de amido (processo casting). Os filmes biodegradáveis são também denominados de biofilmes, justamente por sua capacidade de serem decompostos naturalmente por microrganismos, conseqüentemente, esses são atóxicos e comestíveis, apresentando digestibilidade semelhante a do amido (Silva, 2005).

Dos polímeros naturais, o amido tem sido considerado o mais promissor por causa da combinação atrativa de preço, abundância e propriedades termoplásticas (Bengtsson et al., 2003; Mali et al., 2004; Silva, 2005).

O amido é um dos principais componentes da maioria dos vegetais, sendo constituído essencialmente de dois polissacarídeos: amilose e amilopectina.

Dos filmes biodegradáveis presentes no mercado, 85% a 90% são oriundos, principalmente, de amido. Entre os materiais de embalagens à base de amido, incluem-se os fabricados com amidos nativos ou modificados, isolados ou em conjunto com moléculas naturais ou sintéticas (Bastioli, 2000).

Rindlav-Westling et al. (1998) citado por Silva (2005), verificaram que os filmes de amido exibem boas propriedades mecânicas e são excelentes barreiras de oxigênio. Por outro lado, a permeabilidade ao vapor d'água tem sido reportada como bem alta o que é explicado pela natureza hidrofílica do amido. A propriedade atrativa desse filme é atribuída, principalmente, à amilose, que está presente no amido e participa do processo de retrogradação, permitindo a formação de uma matriz amilácea mais homogênea.

Porém, o uso do amido e de seus derivados (os amidos modificados), como únicos componentes de um material biodegradável, tem sido bastante questionado, pois possuem uma alta permeabilidade à umidade e degradam de forma rápida para muitos tipos de aplicações. Segundo Levesque (2001), a adição de outros componentes como plastificantes, produzem um material com melhor qualidade, principalmente, em relação à flexibilidade provocando assim, mudanças nas propriedades físicas, químicas e mecânicas dos filmes biodegradáveis.

2.1.1 Aplicação dos filmes finos

Nas últimas décadas, tem sido crescente o interesse na utilização de plásticos biodegradáveis como uma alternativa para minimizar os problemas ambientais causados pelo descarte dos plásticos sintéticos tradicionais (Bastioli, 1998 citado por Thiré et al., 2004).

A propriedade funcional específica do material formador de filme depende do alimento ao qual vai ser aplicado e de seu modo de deterioração. Para proteger um alimento gorduroso é desejável, portanto, que o filme resista ao transporte de oxigênio se o objetivo for retardar dessecação de frutas e legumes é importante que, além do filme ser impermeável à água, também permita alguma permeabilidade de oxigênio e dióxido de carbono, evitando assim a respiração anaeróbica, que levaria à deterioração do produto (Antunes, 2003).

Thiré et al. (2004) relatam que os plásticos à base de amido podem ser utilizados para a confecção de itens descartáveis, tais como sacos de lixo, vasos para plantas, cobertura temporária de mudas, talheres, pratos, etc. Apresentam também grande potencial para a aplicação em matrizes de liberação controlada de medicamentos e pesticida. Além de ser empregado nas indústrias de alimentos, de cosméticos, farmacêutica, de papel e têxtil (Corradini et al., 2005). Segundo Thiré et al. (2006), na área médica, o PHB-HV (polihidroxibutirato-hidroxivalerato) tem potencial para utilização em cirurgia reconstrutora devido a sua lenta degradação hidrolítica.

2.2 Amido de milho

O amido é um dos principais componentes da maioria dos vegetais. No Brasil, denomina-se amido o produto extraído das partes aéreas dos vegetais (sementes, etc.) e fécula, o produto obtido da extração das partes subterrâneas

comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas) (Brasil, 1978). A definição geral de “amido”, porém, abrange amidos e féculas.

As principais fontes de amido são os cereais, as raízes, os tubérculos e as fabáceas (leguminosas). Diversas pesquisas, ao longo de décadas, foram conduzidas na caracterização desse produto quanto às suas características químicas e físicas. Sabe-se que o amido é utilizado nas mais diversas indústrias, destacando-se, principalmente, na indústria de alimentos, de papel e papelão, têxtil e farmacêutico (Silva, 2005).

Comercialmente, o amido é extraído, principalmente do milho, do trigo, da batata e da mandioca. No mundo são produzidos cerca de 48,5 milhões de toneladas de amido, sendo os EUA responsáveis pela maior produção de amido de milho (24,6 milhões de toneladas, 62,4%) e a União Européia a maior produtora de amido de batata (1,8 milhão de toneladas, 69,2%) e de trigo (2,8 milhões de toneladas, 68,3%). A produção mundial de outros amidos é de 2,5 milhões de toneladas, com a mandioca como principal fonte (Franco et al., 2001). De acordo com o Jornal Gazeta Mercantil (2007) a estimativa de produção nacional em 2007 foi de 650 mil toneladas de amido de milho, 20% mais que em 2006. O amido é uma alternativa viável para esse fim, devido a sua biodegradabilidade, baixo custo e disponibilidade (Chandra & Rustgi, 1998).

O processo básico da extração do amido de milho envolve a limpeza dos grãos, maceração com solução aquosa de biossulfito de sódio ($\pm 50^{\circ}\text{C}$), degerminação, trituração, peneiragem, centrifugação (purificação) e a secagem do amido.

De acordo com Flint (1994), o amido de milho possui as seguintes características: formas poliédricas e arredondadas, tamanho de 10 μm a 15 μm , cruz de malta bem marcada, hilo central em forma de estrela e não apresenta estrias.

Quimicamente, o amido é sempre igual, independente da sua origem botânica (Cereda, 1996), porém, a forma estrutural do amido é diferente, podendo ser formado de outros polímeros, em diferentes proporções.

O grânulo de amido natural é essencialmente constituído de dois polissacarídeos, a amilose e a amilopectina que estão associadas entre si por ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das unidades de glicose unidas entre si por ligações glicosídicas, formando as áreas cristalinas radialmente orientadas.

A amilose é formada por moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas α 1-4, que lhe proporcionam a conformação helicoidal linear, sendo que o teor de amilose, na maioria dos amidos, varia entre 20-30%. A amilopectina é um polímero de maior peso molecular, em que as moléculas de glicose estão unidas por ligações α 1-4 e α 1-6, proporcionando uma configuração espacial ramificada (Cereda, 1996). Um dos principais fatores que determinam as propriedades do grânulo de amido é o arranjo das moléculas lineares e ramificadas distribuídas dentro do grânulo. A cristalinidade dos grânulos de amido é atribuída principalmente à amilopectina e não à amilose que, embora seja linear, apresenta uma conformação que dificulta sua associação regular com outras cadeias (Blanshard, 1987).

Nessas áreas cristalinas, existem regiões amorfas, nas quais as moléculas não têm orientação particular (Figura 1). Na região amorfa, as moléculas são menos fechadas o que permite a entrada de água para a formação de ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas livres das moléculas de amido. As áreas cristalinas mantêm a estrutura do grânulo e participam do comportamento do amido na água. Por esse motivo é que o grânulo de amido nativo exibe uma capacidade limitada de absorção de água, embora seja constituído de polímeros solúveis ou parcialmente solúveis neste líquido (Ciacco & Cruz, [1982]).

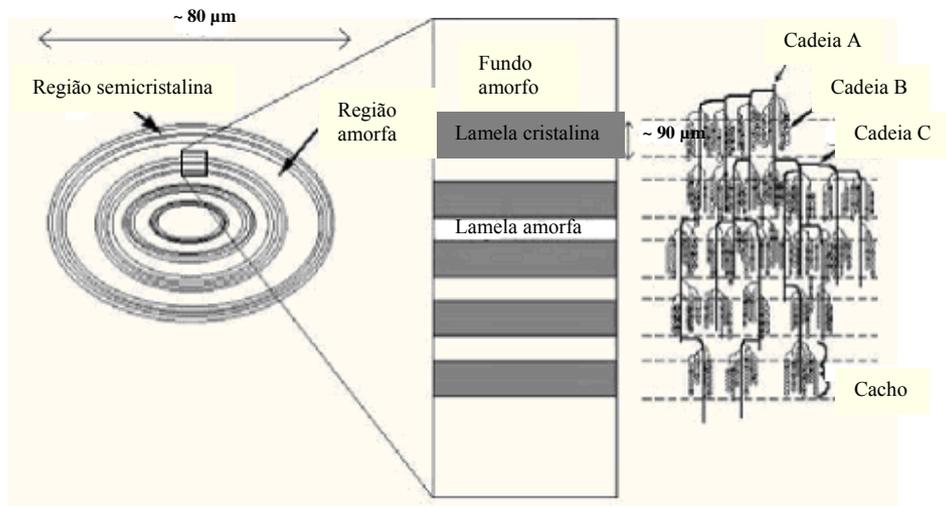


FIGURA 1 Representação da estrutura dos grânulos de amido, com alternância de regiões amorfas e semicristalinas que constituem o crescimento do mesmo.

Fonte: (Reis, 2007 extraído de Waigh et al., 1997)

São cinco as principais características físicas do amido as quais determinam seu tipo de aplicação industrial, sendo elas: 1) Dilatância 2) Gelatinização 3) Retrogradação 4) Claridade de Pastas e 5) Suscetibilidade Enzimática.

2.2.1 Amido nativo *versus* modificado

O amido nativo ou natural apresenta estrutura granular semicristalina. Os grânulos são constituídos por macromoléculas de amilose e amilopectina. O amido nativo ou natural apresenta estrutura granular semicristalina (Whistler et al., 1983; Coultate, 1996 citados por Corradini et al., 2005).

Frequentemente, os amidos nativos ou naturais não são os mais adequados para processamentos específicos. As modificações são feitas para

obtenção de ingredientes com as propriedades necessárias para usos industriais (Matsuguma, 2006).

A modificação do amido natural tem se mostrado importante fator no crescimento do mercado de produtos amiláceos devido à capacidade de espessamento, de ligação, formação de gel e textura (Nabeshima & El-Dash, 2004).

As propriedades reológicas do amido podem ser melhoradas ou adaptadas às necessidades tecnológicas específicas através de modificações físicas (amido extrusado, amido pré-gelatinizado), químicas (amidos oxidados, amidos com ligações intermoleculares, amidos substituídos) (Biliaderis, 1982; Schirmer et al., 1986a; Branen et al., 1990; Kim et al., Eliasson & Gudmundsson, 1996; Sivak & Preiss, 1998; Alves et al., 1999; Lobato et al., 2002; Stahl, 2003 citados por Limberger, 2006), enzimáticas (hidrólise) ou genéticas (amido de milho de alta amilopectina, amido com alto teor de amilose) (Bemiller, 1997, citado por Limberger, 2006). A Figura 2 representa um esquema dos tipos de modificações que ocorrem no amido.

O princípio de obtenção dos filmes baseia-se em duas das principais características tecnológicas do amido: a gelatinização e a retrogradação.

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são os principais determinantes do comportamento das pastas de amido. Quando uma pasta de amido fica em repouso, sem agitação antes ou depois do resfriamento, a tendência é que se estabeleçam ligações intermoleculares, formando um gel. As regiões de tais ligações nos géis aumentam em número durante o período de repouso, tornando a rede mais firme e compacta (Hodge & Osman, 1985).

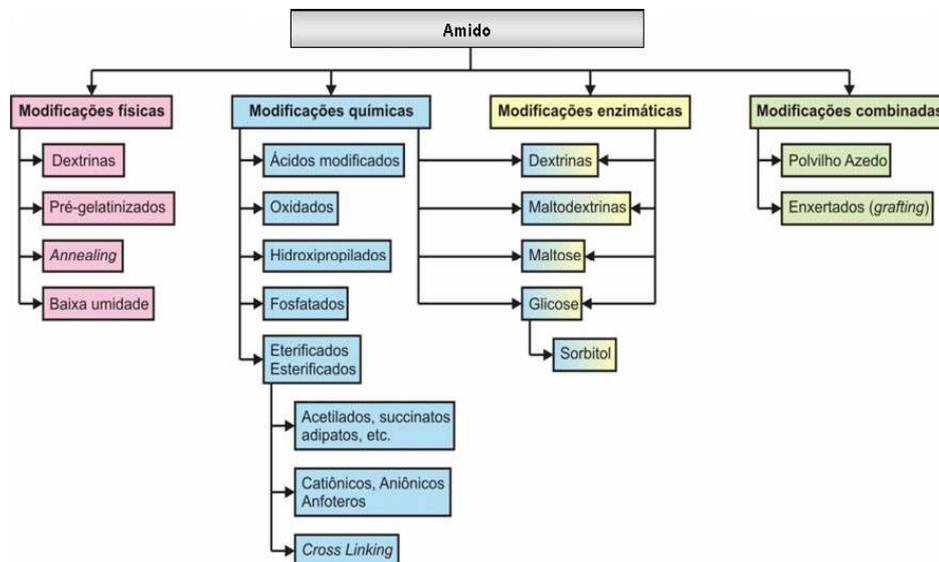


FIGURA 2 Representação gráfica dos tipos de modificações do amido.
 Fonte: (Cereda, 2002)

2.2.2 Gelatinização do amido

Quando uma suspensão aquosa concentrada de amido é aquecida, os grânulos individualmente gelatinizam e incham livremente até que atinjam virtualmente toda a capacidade de absorver água. Como resultado, os grânulos inchados tornam-se altamente susceptíveis à desintegração mecânica. Com isso, as forças de ligação dos grânulos se tornam mais tênues e, conseqüentemente, uma fragilidade se faz presente no grânulo por aquecimento térmico ou aumento das quebras mecânicas durante o ciclo de cozimento (Leach, 1965 citado por Silva, 2005). Assim, os grânulos perdem a estrutura cristalina devido ao rompimento das ligações de hidrogênio e, conseqüentemente, ocorre perda da birrefringência (devido à destruição das áreas cristalinas no grânulo), formando uma solução viscosa ou um gel, dependendo do conteúdo presente na solução (Silva, 2005).

A gelatinização também pode ser descrita como uma fusão dos cristais de amido, a qual pode ser demonstrada por análises termodinâmicas (Karapantsions et al., 2000).

2.2.3 Retrogradação do amido

A retrogradação é outra importante característica tecnológica das pastas de amido. O processo consiste basicamente em transformações que ocorrem durante o resfriamento e armazenamento das pastas/géis de amido que passaram pelo processo de gelatinização. Primeiramente ocorre uma cristalização das moléculas devido à forte tendência à formação de ligações de hidrogênio, com o rearranjo das moléculas de amilose, ocasionando um aumento da firmeza e opacidade, resistência à hidrólise e baixa solubilidade em água (Leach, 1965 citado por Silva, 2005). A retrogradação tende a aumentar a viscosidade de gel (Vilela & Ferreira, 1987).

A velocidade de retrogradação de pastas de amido depende de fatores inerentes ao grânulo ou seus componentes. Entre esses fatores destacam: tipo de amido, peso molecular e linearidade (Ciacco & Cruz, [1982]).

2.3 Glicerol

O glicerol também chamado de glicerina ou propanotriol é um líquido viscoso, inodoro e incolor, de sabor levemente adocicado. É um triálcool com um grupo hidroxila em cada um dos três átomos de carbonos adjacentes e a sua fórmula é $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ (Underkofler, 1954). Em sua forma pura anidra, o glicerol tem uma densidade de $1,261 \text{ mg mL}^{-1}$ ($20^\circ\text{C}/4^\circ\text{C}$), ponto de fusão de $18,2^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição de 290°C acompanhado de decomposição (Paturau, 1969).

O glicerol, desde 1959, é reconhecido como substância atóxica, permitido como aditivo em alimentos e, também, considerado como substância

“GRAS” (*Generally Regarded as Safe*) pelo *Food and Drug Administration* dos Estados Unidos e permitido em alimentos enlatados (Morrison, 1994 citado por Arruda, 2007). O uso do glicerol em produtos alimentícios, no Brasil, é assegurado pela Resolução de nº 386, de 5 de Agosto de 1999 (Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, 1999).

A formação de filmes provenientes de hidrocolóides necessita de um biopolímero, para promover a matriz estrutural e de um plastificante de baixo peso molecular, para aumentar a flexibilidade do filme (Shaw et al., 2002).

Os plastificantes são definidos como substâncias com alto ponto de fusão e baixa volatilidade. Quando adicionados a outro material provocam mudanças nas propriedades físicas, químicas e mecânicas dos mesmos (Mchugh & Krochta, 1994 citados por Sanggin, 2007). Além disso, em sua maioria, apresentam caráter hidrofílico e, por serem normalmente moléculas pequenas, são facilmente acopladas entre as cadeias poliméricas devido à sua habilidade em reduzir a formação de ligações de hidrogênio entre essas, causando um aumento no volume livre ou na mobilidade molecular do polímero (Bodmeier & Paeratakul, 1997 citados por Sanggin, 2007).

Com isso, os plastificantes devem ser compatíveis com o biopolímero e, os mais estudados em combinação com os filmes de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, materiais que interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade dos seus filmes. Outro efeito é o aumento da hidroflicidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes plastificados (Mali et al, 2004). Os plastificantes evitam rachaduras do filme durante a movimentação e armazenagem (Gontard et al., 1993), afetam a troca gasosa, vapor de água e permeabilidade do soluto (Banca, 1966 citado por Mali, et. al. 2006) e características de sorção.

Plastificante é uma substância não-volátil. O sorbitol e o glicerol são plastificantes por suas habilidades em reduzir as ligações de hidrogênio,

enquanto aumentam os espaços intermoleculares, e em diminuir as interações entre as cadeias de polímeros, aumentando a flexibilidade e diminuindo as propriedades de barreiras dos filmes (Banker, 1966 citado por Alleoni et al., 2006).

Além das aplicações na indústria de alimentos, terapêuticas e em diagnósticos, o glicerol é ainda empregado para produção de resinas e poliésteres devido à sua reatividade polifuncional e também como lubrificante na indústria têxtil (Morrison, 1994 citado por Arruda, 2007).

2.4 Parafina

Outro componente de filmes é a parafina, que é uma substância derivada do petróleo e, entre suas características, estão a pureza e o brilho. A parafina geralmente é de cor branca, sem cheiro e sem gosto. Essa substância possui propriedades termoplásticas e de repelência à água, sendo usada grandemente na proteção de diversas aplicações, como em embalagens.

As companhias de petróleo têm intensificado a exploração em campos localizados abaixo do fundo do mar. Nesse caso, a baixa temperatura da água provoca um resfriamento brusco do óleo, ocasionando deposição de parafinas (Gentili et al., 2004).

A partir de 1930, as ceras de abelha, parafina e carnaúba e os óleos mineral e vegetal foram usados na conservação de frutas (Kaplan, 1986 citado por Guilbert & Biquet, 1995). Algumas das ceras são baseadas em misturas de parafina, que apresentam boa proteção contra perda d'água, porém, não conferem brilho adequado ao produto (Mosca & Vicentini, 2000).

As ceras, especificamente a parafina, e as ceras de abelha, carnaúba são os compostos comestíveis mais eficazes como barreira à umidade (Guilbert & Biquet, 1995). A parafina é uma das ceras mais eficazes devido à ausência de grupos polares (Warth, 1956 citado por Guilbert & Biquet, 1995).

A parafina é um hidrocarboneto de cadeias longas, com ponto de fusão elevado, variando de 50,3°C a 82,4°C, podendo ser misturada a outros hidrocarbonetos de cadeias mais curtas e menor ponto de fusão (Hydrocarbon, 1973; Paraffin Hydrocarbons, 1973 citados por Jacomino et al., 2000). Essa mistura origina um produto com ponto de fusão e consistência intermediária.

A densidade da parafina se situa entre 0,78 e 0,91 mg mL⁻¹.

2.5 Características do amido e dos filmes finos

Alguns parâmetros importantes na caracterização dos amidos e também na caracterização dos filmes finos.

2.5.1 Amido

Propriedades de pasta

Os principais determinantes do comportamento das pastas amiláceas são as mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação. O viscoamilógrafo Brabender e mais recentemente o Rapid Visco Analyser (RVA) são usados para medir essas propriedades, principalmente, no que diz respeito às mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido. Na fase de aumento da temperatura (95°C) e agitação constante, os grânulos começam a quebrar, a contínua solubilização dos polímeros e o alinhamento molecular ocorrem dentro do campo de atrito do instrumento e, causam uma diminuição da viscosidade (Thomas & Atwell, 1999). Com a continuidade do experimento a 95°C, a queda da viscosidade pode ser atribuída ao alinhamento das moléculas de amilose sob cisalhamento. Com a diminuição da temperatura, observa-se um novo aumento na viscosidade (*setback*) devido à gelificação e retrogradação das moléculas de amilose.

Difração de raios-X

De acordo com Franco et al. (2002), os grânulos de amido, por serem parcialmente cristalinos, proporcionam padrões específicos de difração de raios-X. Esses padrões de cristalinidade para amidos no estado nativo são variáveis com as fontes vegetais. No caso dos cereais, em especial o amido de milho, observa-se um tipo cristalino A com 40% de cristalinidade e forma poliédrica (Mestres, 1996 citado por Franco et al., 2002).

Propriedades morfológicas

A morfologia do amido é uma importante análise, obtida por meio da microscopia óptica que permite observar o grau de organização dos grânulos por meio da presença da cruz de Malta, visível sob luz polarizada. A microscopia eletrônica de varredura (MEV), em especial, permite a visualização do formato e tamanho dos grânulos.

Absorção de água

A absorção de água está relacionada com a capacidade de intumescimento dos grânulos de amido, enquanto se mantém a morfologia dos mesmos, conforme constatado por González et al. (1986) e Gutiérrez & Gómez (1987) citados por Fernandes et al. (2003).

O índice de absorção de água está relacionado com a viscosidade de pasta a frio, porque somente os grânulos de amido danificados absorvem água à temperatura ambiente e incham, resultando num incremento da viscosidade (Carvalho et al., 2002).

Medição de secagem pelo biospeckle

O speckle dinâmico é um fenômeno observado quando o laser incide em uma superfície rugosa que apresenta mudanças de posição de seus dispersores de

luz. Estas mudanças podem expressar uma série de fenômenos físicos ou biológicos, que também dão ao speckle dinâmico o nome de biospeckle. No material biológico, a complexa movimentação inter e intracelular promove uma atividade particular no padrão de speckle que pode então ser correlacionada ao nível de atividade biológica do tecido iluminado pelo laser.

Na Figura 3 são representadas as imagens secundárias do processamento do speckle dinâmico, neste caso, denominadas de Padrões do Speckle no Espaço-Tempo (Space Time Speckle - STS) observadas através da técnica do speckle dinâmico. Na Figura 3a está representada a atividade biológica no início da secagem dos filmes, onde há pouca definição de linhas horizontais, mostrando uma alta atividade, conseqüentemente, os pixels variam de nível de cinza de forma mais intensa. Pela Figura 3b pode-se observar o final da secagem dos filmes, esta imagem já apresenta uma maior definição de linhas horizontais, evidenciando a estabilidade do processo de secagem.

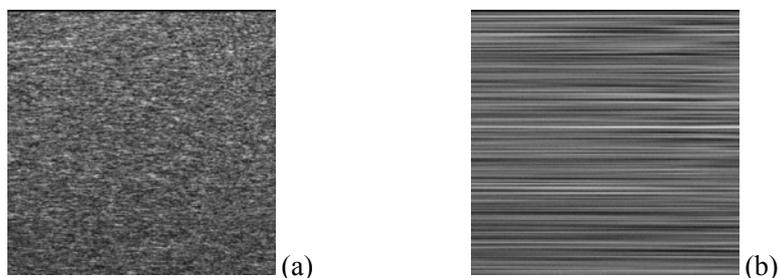


FIGURA 3 Imagens secundárias do Biospeckle do início da secagem dos filmes finos (a), Biospeckle do final da secagem dos filmes finos (b).

A bio-atividade faz com que a luz retorne do material biológico, ocorrendo contribuição do exterior e interior do mesmo, fazendo com que o padrão de interferência varie de acordo com a movimentação de todas as moléculas presentes nesse material. Essa modificação pode ser frenética ou mais

lenta, representando a atividade do material biológico. Existe uma série de trabalhos que evidenciam a capacidade do biospeckle de representar o nível de atividade de materiais biológicos ou não (Rabal & Braga, 2008).

Um dos métodos utilizados para quantificar as variações temporais ocorridas no “biospeckle” é o Módulo de Dispersão de Intensidade do padrão temporal de “speckle”, também chamado Momento de Inércia MI (Arizaga et al., 1999).

Uma abordagem para analisar as imagens da iluminação laser de tecidos consiste na criação do padrão Espaço Tempo do Speckle (STS), também denominado de História Temporal do Padrão de Speckle (THSP). Com o STS é possível estimar o grau de atividade de um objeto iluminado tendo como base o comportamento do speckle dinâmico. A maioria das técnicas, descritas na literatura, baseiam-se na obtenção de um único valor numérico a partir do STS. O valor pode ser obtido da aplicação da autocorrelação, ou por meio da matriz de co-ocorrência e do Momento de Inércia (MI) (Braga et al., 2003).

Em materiais, como os filmes finos, essa técnica foi usada com sucesso na verificação da mobilidade molecular e no acompanhamento da secagem dos mesmos, como relatado nos trabalhos de Silva (2005) e de Fernandes (2008).

2.5.2 Filmes finos

Solubilidade

A solubilidade em água é uma importante propriedade de filmes finos e comestíveis. Potenciais aplicações de biofilme, como em embalagens, requerem insolubilidade em água para garantir a integridade do produto. Em algumas aplicações a solubilidade pode ser útil, como é o caso de embalagens ativas, ou seja, aquelas que são utilizadas para fornecer ao produto uma substância ou composto que contribua para aumentar a vida de prateleira, melhoria da cor, etc.

(Silva, 2005), além de objetivar um menor tempo de permanência do produto na natureza após seu descarte.

Espessura

A espessura dos filmes formados a partir de suspensões de amido é um parâmetro que influencia suas propriedades (Cuq et al., 1996 citado por Henrique et al., 2008). O controle da espessura dos filmes é importante para avaliar a uniformidade desses materiais, a repetibilidade da medida de suas propriedades e a validade das comparações entre filmes. O controle da espessura dos filmes é difícil, sobretudo, nos processos de produção do tipo casting (Sobral, 1999 citado por Henrique et al., 2008).

A espessura dos filmes é definida como a distância perpendicular entre duas superfícies principais do material. Conhecendo-se a espessura é possível obter informações sobre a resistência mecânica e as propriedades de barreira aos gases e ao vapor d'água do material (Oliveira et al., 1996 citado por Henrique et al., 2008).

Gramatura

A gramatura de filmes é definida como o peso de uma determinada área do material e está diretamente relacionada à resistência mecânica dos filmes, sendo que maiores gramaturas oferecem maiores resistências mecânicas (Oliveira et al., 1996 citado por Henrique et al., 2008).

A gramatura é uma das especificações mais importantes de papel e filmes, já que esses são comumente comercializados com base no peso, o que influencia fortemente nos custos. Por isso, sempre que se compara um filme com outro devem ser levadas em consideração as diferenças entre gramaturas dos mesmos (Silva, 2005).

Calorimetria diferencial de varredura

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isso constitui a base das técnicas conhecidas como análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), que é um procedimento alternativo criado para suprir a carência de informações do DTA. Na primeira, a variação, em função da temperatura, é detectada pela medida da diferença de temperatura (ΔT) e, na segunda, é medida a variação de entalpia entre o material em estudo, sendo usada uma amostra inerte como referência ou padrão. As curvas obtidas no DSC são similares às do DTA, mas representam realmente a quantidade de energia elétrica fornecida para o sistema e não apenas ΔT . Assim, as áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação (Lucas et al., 2001).

Efeitos endotérmicos e exotérmicos correspondem a mudanças de energia térmica na amostra. Quando uma amostra se funde, energia em forma de calor é necessária para romper as interações que mantêm a amostra no estado sólido. A energia aplicada corresponde a um efeito endotérmico (fusão). Por outro lado, o congelamento é um processo exotérmico, pois energia térmica é liberada enquanto a substância se cristaliza (Dodd & Tonge, 1987 citado por Nassu, 1994).

As análises de DSC fornecem informações sobre os efeitos térmicos que são caracterizados por uma mudança na entalpia, como a determinação das temperaturas de transições em polímeros (transição vítrea, temperatura de cristalização e temperatura de fusão) e as medidas quantitativas (calor específico, calor de fusão, calor de cristalização e calor de reação) (Lucas et al., 2001).

Como exemplo de transição de segunda ordem, pode ser citada a temperatura de transição vítrea, T_g , sendo uma característica de substâncias amorfas (Raemy & Lambelet, 1991).

Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas são manifestadas pela capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis e resistirem à fratura (Casarin, 2004).

As principais propriedades mecânicas consideradas na caracterização dos filmes finos são carga máxima/força de ruptura, deformação relativa na carga máxima e alongação.

Propriedades ópticas

Propriedades ópticas, como a cor, são características importantes na elaboração de filmes finos, sendo um atributo essencial a um produto principalmente em relação ao seu consumo. Poucos são os trabalhos com filmes de amido, em que esta característica foi analisada (Silva, 2005).

A transparência é importante em situações onde o produto embalado deva ser visto (Henrique et al., 2007). É avaliada pela transmissão da luz, fazendo a leitura da luz transmitida (Ferreira, 1991).

Opacidade é uma propriedade de fundamental importância e determina o tipo de utilização. Baixos valores de opacidade indicam um filme transparente. Um aumento na espessura do filme causa um aumento da opacidade no filme (Gontard, 1991).

A opacidade pode variar em função do teor de amilose dos amidos, pois suas moléculas em solução, devido à linearidade, tendem a orientar-se, paralelamente, aproximando-se o suficiente para se formarem ligações de

hidrogênio entre hidroxilas de cadeias adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (Wurzberg, 1986 citado por Fakhouri et al., 2007).

O brilho de um filme expressa sua capacidade em refletir a luz incidente. Os equipamentos e métodos hoje utilizados para avaliação dessa propriedade medem o brilho especular, ou seja, a percentagem da luz incidente a um determinado ângulo que é refletido no mesmo ângulo (ângulo de incidência = ângulo de reflexão), ou seja, mede o grau pela qual uma superfície simula um espelho perfeito na sua capacidade a luz incidente (ASTM D2457-90 & ASTM D523-89, 1996 citados por Fernandes, 2008).

A morfologia dos filmes está relacionada com a difusão, uma vez que filmes mais cristalinos apresentam menores valores de difusão, enquanto filmes mais amorfo apresentam maiores valores de difusão (Fernandes, 2008).

Propriedades morfológicas

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) vem sendo uma importante análise para os filmes, pois, permite visualizar as estruturas da superfície e da seção transversal dos mesmos, possibilitando, assim, a investigação de possíveis imperfeições, porosidades e separações dos componentes que compõem os filmes em estudo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Tanto o amido de milho nativo como o amido de milho modificado utilizado nesse experimento foi fornecido pela Corn Products Brasil. O amido de milho nativo tem as seguintes especificações: amido de milho AMIDEX® 3001, que, conforme o fabricante é um amido obtido da última geração de tecnologia de industrialização de milho por via úmida, tendo o pH entre 4,5 e 5,5. Já o amido de milho modificado, conforme o fabricante é um amido modificado AMISOL® 500 SP, obtido por reação química com o amido de milho, tendo o pH entre 4,5 e 6,0.

A caracterização dos amidos de milho nativo e modificado foi realizada nos seguintes laboratórios: 1) Umidade e Densidade Absoluta – Laboratório de Grãos Raízes e Tubérculos do Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA) da Universidade Federal de Lavras, MG; 2) Determinação da viscosidade de pasta – Laboratório de Reologia da EMBRAPA/CTAA, RJ; 3) Determinação do Poder de Inchamento (PI) e Índice de Solubilização do Amido (IS), e Capacidade de Absorção de Água (CAA) e Índice de Solubilidade de Amido (ISA) – Laboratório de Bioquímica do Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras, MG; 4) Microscopia Óptica sob Luz Polarizada – Laboratório de Física do Departamento de Ciências Florestais (DCF) da Universidade Federal de Lavras, MG; 5) Difractograma de raios-X – Laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, MG; 6) Microscopia Eletrônica de Varredura – Núcleo de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CCB) da Universidade Federal de Viçosa, MG; 7) Medição de secagem pelo biospeckle – Laboratório de Laser e

Óptica do Departamento de Engenharia (DEG) da Universidade Federal de Lavras, MG.

3.2 Caracterização dos amidos

As análises realizadas para caracterizar os amidos de milho nativo e modificado foram as seguintes:

3.2.1 Umidade

A umidade do material foi determinada em estufa regulada a 105°C até peso constante, conforme método nº 925:09 da Association of Official Analytical Chemists - AOAC (2000).

3.2.2 Densidade absoluta

A densidade absoluta foi medida por deslocamento de líquido, no caso o xileno, em picnômetro de 25 mL, conforme Schoch & Leach (1964).

3.2.3 Propriedades de pasta

O Analisador Rápido de Viscosidade (Rapid Visco Analyser – RVA, New Port Scientific Pty. Ltd., Sidney, Warriewood, Austrália) foi usado para determinar o perfil de viscosidade dos amidos, seguindo a metodologia de nº 162 da ICC (1995).

Inicialmente, a viscosidade de pasta foi determinada à temperatura de 50°C, durante 4 minutos. Após, o gel foi aquecido até a temperatura de 95°C e mantido nessa temperatura por 3 minutos; depois se procedeu ao resfriamento até 50°C. Após essa etapa, os géis foram mantidos a 50°C por mais 4 minutos, para a determinação da viscosidade fina. A análise foi realizada em duplicata.

3.2.4 Capacidade de absorção de água (CAA) e índice de solubilidade de amido (ISA)

A capacidade de absorção de água (CAA) e o índice de solubilidade de amido (ISA) foram realizadas conforme Yamazak (1953) e Medcalf & Gilles (1965) respectivamente, à temperatura ambiente.

3.2.5 Determinação do poder de inchamento (PI) e índice de solubilização do amido (IS)

O poder de inchamento (PI) e o índice de solubilização do amido (IS) foram determinados pelo método proposto por Leach et al. (1959), sendo as suspensões aquecidas a 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C e 90°C.

3.2.6 Propriedades morfológicas

A morfologia das amostras foi analisada por microscopia óptica sob luz polarizada e pela microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para a microscopia óptica sob luz polarizada, as imagens foram obtidas em microscópio óptico Olympus modelo BX 51-p, com mesa giratória, polarizador e filtro de polarização (compensador) (Olympus America Inc., New York, EUA) com aumento de 100x. Para melhor dispersão e visualização do grânulo de amido foi utilizada uma suspensão água e glicerol (1:1) e amido, uma gota dessa solução foi colocada sob uma lâmina e recoberta com lamínula.

A microscopia eletrônica de varredura, para a obtenção da fotomicrografia dos amidos, foi realizada iniciando com a preparação do material onde cada amostra em pó foi polvilhada sob fita metálica adesiva de dupla face, acondicionada em “*stubs*” e banhada com ouro, processo denominado de metalização (metalizador FDU 010 – Balzers Union, de Liechtenstein), posteriormente, analisada no microscópio MEV 1430 VP – LEO Electron Microscopy Ltda, Cambridge, Inglaterra.

3.2.7 Difractograma de raios-X

A difração de raios-X é uma maneira valiosa para determinar e estudar a forma de organização de um composto.

A análise de raios-X foi conduzida com difratômetro Rigaku D-Max (Japão) equipado com tubo de cobalto (radiação Co-K α , $\gamma = 1,79026 \text{ \AA}$), com um monocromador de cristal curvo de grafite no feixe difratado, operado com uma diferença de potencial de 40 kV e uma corrente elétrica de 30 mA. A amostra de amido de milho nativo em pó foi acondicionada em porta-amostra de modo a provocar o mínimo de orientação possível e as varreduras foram realizadas no modo passo a passo em intervalo de $4,0^\circ$ a $40,0^\circ 2\theta$ com $0,05^\circ$ de incremento e 3 segundos de contagem de tempo em cada passo.

3.2.8 Medição de secagem pelo biospeckle

Essa técnica foi utilizada para determinar com maior exatidão o tempo médio de secagem dos filmes finos de amido de milho.

A secagem foi avaliada por meio do biospeckle laser (Figura 4), sendo que o equipamento é composto por um de laser de HeNe de 10mW e 632 nm, uma lente dispersora de feixe, uma câmera CCD acoplados a um computador que registra as imagens e processa os dados. Para a determinação da secagem e do momento de inércia dos filmes, foram colocadas alíquotas de 4 mL em placas de polietileno com diâmetro de 3,5 cm. As leituras para os filmes finos, à base de amido de milho nativo, foram feitas nos seguintes tempos: zero (leitura imediata); 8 horas; 16 horas; 20 horas e 22 horas após a primeira iluminação. Já as leituras para os filmes finos à base de amido de milho modificado, foram realizadas nos seguintes tempos: zero (leitura imediata); 8 horas; 16 horas; 22 horas e 26 horas após a primeira iluminação. A temperatura e umidade relativa das análises foram, respectivamente: $18,7^\circ\text{C}$ a $24,1^\circ\text{C}$ e 51%UR a 60%UR para

os filmes finos de amido de milho nativo; 18,5°C a 21°C e 51%UR a 67%UR para os filmes finos de amido de milho modificado.

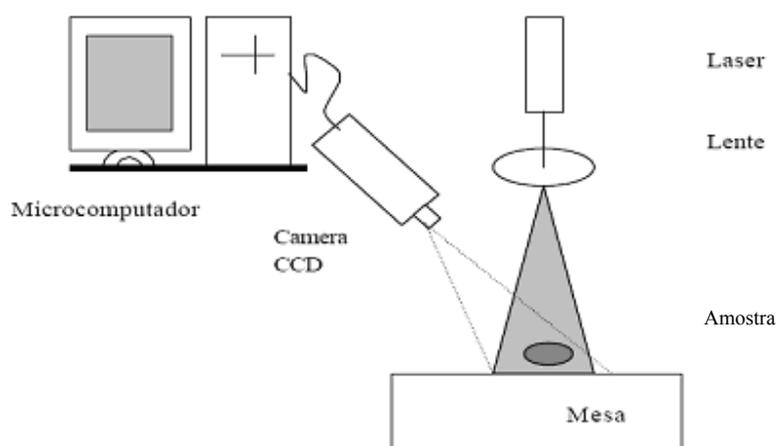


FIGURA 4 Esquema da técnica do Biospeckle Laser.
Fonte: (BRAGA et al., 2001).

3.3 Caracterização dos filmes finos

Os filmes finos, à base de amido de milho nativo e modificado, foram elaborados no Laboratório de Grãos Raízes e Tubérculos do Departamento de Ciência dos Alimentos e secos em câmara de climatização do Laboratório de Física do Departamento de Ciências Florestas, ambos da Universidade Federal de Lavras, a partir de uma suspensão contendo, além do amido, glicerol (Glicerina P.A. da marca Vetec), parafina (Parafina Histológica Lentilhas Purificada da marca Proquímios) e água destilada, conforme cada tratamento em estudo:

- Filmes finos utilizando amido de milho nativo ou modificado a 2 %
- 1 – filme de amido de milho a 2 % + 20 % de glicerol + 0 % de parafina;

- 2 – filme de amido de milho a 2 % + 20 % de glicerol + 1 % de parafina;
- 3 – filme de amido de milho a 2 % + 20 % de glicerol + 2 % de parafina;
- 4 – filme de amido de milho a 2 % + 20 % de glicerol + 3 % de parafina.

➤ Filmes finos utilizando amido de milho nativo ou modificado a 3 %

- 5 – filme de amido de milho a 3 % + 20 % de glicerol + 0 % de parafina;
- 6 – filme de amido de milho a 3 % + 20 % de glicerol + 1 % de parafina;
- 7 – filme de amido de milho a 3 % + 20 % de glicerol + 2 % de parafina;
- 8 – filme de amido de milho a 3 % + 20 % de glicerol + 3 % de parafina.

➤ Filmes finos utilizando amido de milho nativo ou modificado a 4 %

- 9 – filme de amido de milho a 4 % + 20 % de glicerol + 0 % de parafina;
- 10 – filme de amido de milho a 4 % + 20 % de glicerol + 1 % de parafina;
- 11 – filme de amido de milho a 4 % + 20 % de glicerol + 2 % de parafina;
- 12 – filme de amido de milho a 4 % + 20 % de glicerol + 3 % de parafina.

Para a formação do gel foi utilizada uma chapa aquecedora e um homogeneizador (Politron), para que a amostra fosse agitada, enquanto a temperatura se elevasse até 75°C (por cinco minutos) para que a gelatinização do amido ocorresse. O método utilizado foi o casting (desidratação de uma solução filmogênica sobre placas de Petri) (Henrique et al, 2008).

Após o resfriamento natural do gel, alíquotas de 10 mL foram colocadas dentro de placa de poliestireno, com 110 mm de diâmetro e levados para secar na câmara de climatização com temperatura de 25°C (\pm 2°C) e umidade relativa de 50% (\pm 3% UR). Após 24 horas de secagem, os filmes foram retirados das placas e armazenados em sacos de polietileno de baixa densidade, em condições ambientes.

Locais onde as análises foram realizadas: 1) Teor de Água, Solubilidade dos Filmes Finos em Água, Capacidade de Absorção de Água, Espessura, Gramatura, Diferença de Cor – Laboratório de Grãos Raízes e Tubérculos do Departamento de Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras, MG; 2) DSC – Laboratório de Reologia da EMBRAPA/CTAA, RJ; 3) Força de ruptura e deformação – Laboratório de Embalagens do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa, MG; 4) Microscopia Eletrônica de Varredura – Núcleo de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CCB) da Universidade Federal de Viçosa, MG; 5) Brilho, Transparência, Opacidade, Difusão – Polo Filme Indústria e Comércio S/A, Varginha/MG.

3.3.1 Teor de água

O teor de água dos filmes foi determinado gravimetricamente pela secagem em estufa com circulação de ar a 105°C até peso constante, metodologia adotada por Bengtsson et al. (2003).

3.3.2 Capacidade de absorção de água

A absorção de água pelos filmes foi determinada conforme a metodologia proposta por Ryu et al. (2002) com algumas modificações (Silva, 2005).

3.3.3 Solubilidade dos filmes finos em água

A solubilidade dos filmes em água foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Roy et al. (1999) com algumas modificações (Silva, 2005).

3.3.4 Espessura

As medidas de espessura foram realizadas com um micrômetro externo digital (Instrutemp, São Paulo) e os resultados foram expressos em milímetros (mm).

3.3.5 Gramatura

A gramatura foi obtida medindo-se o peso das amostras dos filmes e seu diâmetro em mm. A área obtida das amostras dos filmes foi transformada em m², obtendo-se assim, a gramatura em g.m⁻².

3.3.6 Calorimetria diferencial de varredura

Diferente das transições de fase como a cristalização e a fusão, a transição vítrea é de segunda ordem e não envolve calor latente, o alimento em estado amorfo passa do estado vítreo para o estado gomoso e vice-versa (MATUDA, 2004).

Cerca de dois a três mg de cada filme foram pesados em cadinho de alumínio herméticos e analisado em DSC Q200 (TA Instruments, New Castle, E.U.A.), com faixa de temperatura de -80°C a 200°C, de acordo com a metodologia descrita por Zhang et al. (1997).

3.4 Propriedades mecânicas

3.4.1 Força de ruptura e deformação

As propriedades de tensão (Força (N), deformação (%)) dos filmes de amido foram determinadas de acordo com o método ASTM D882-00 (American Society for Testing and Materials - ASTM, 2000). Os corpos de prova foram cortados em formato de fita (80 mm de comprimento e 10 mm de largura), acondicionados entre garras pneumáticas a uma distância de 5 mm. O teste foi realizado em máquina universal de ensaios mecânicos INSTRON 3367 (cidade

E.U.A.) operando com célula de carga de 1 kN, acoplado a um computador e os dados capturados pelo Software Blue Hill, versão 2.0 (Estados Unidos). O teste foi iniciado com velocidade de pré-teste 50 mm min^{-1} , velocidade de teste 50 mm min^{-1} e pós-teste de 100 mm min^{-1} . A partir da curva Força (N) *versus* tempo (s), os dados foram obtidos e os valores de Carga/Força (N) e deformação (%) gerados automaticamente pelo software. Para cada repetição foram realizadas 10 leituras.

3.5 Caracterização morfológica

3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

A obtenção das fotomicrografias dos filmes finos foram realizadas de acordo com a metodologia proposta por Bengtsson et al. (2003), com algumas modificações, em que pequenas amostras dos filmes ($\sim 2 \text{ mm}$), na seção transversal, foram fixadas sob fita metálica adesiva de dupla face sendo acondicionadas em “*stubs*” e banhadas com ouro, processo denominado de metalização (metalizador FDU 010 – Balzers Union, de Liechstenstein), posteriormente, analisada no microscópio MEV 1430 VP – LEO Electron Microscopy Ltda, Cambridge, Inglaterra.

3.6 Propriedades ópticas

3.6.1 Cor

A cor dos filmes finos foi determinada com aparelho colorímetro Minolta modelo CR 400 (Japão), trabalhando com D_{65} (luz do dia) e usando os padrões CIE Lab: onde L (corresponde à luminosidade), varia de 0 (preto) a 100 (branco), a^* varia do -60 (verde) ao +60 (vermelho), b^* varia de -60 (azul) ao +60 (amarelo); para calibração foi utilizada uma placa branca cuja leitura foi $L = 92,40$, $a^* = 0,3162$ e $b^* = 0,3326$. Posteriormente os valores de L, a^* e b^* foram

mensurados na amostra dos filmes. A partir dos valores, a^* e b^* , calculou-se o ângulo Hue (intensidade da cor) usando a fórmula $h^\circ = \tan^{-1} b^*/a^*$.

3.6.2 Brilho

O brilho das amostras foi determinado pelo equipamento Gardner Hazemeter (ASTM 2457 ângulo 45°), metodologia de acordo com o fabricante.

3.6.3 Transparência

A transparência foi obtida pelo equipamento Gardner Hazemeter (ASTM D 1003-77), metodologia de acordo com o fabricante.

3.6.4 Opacidade

A opacidade foi determinada pelo opacímetro da marca BYK- Gardner, modelo Haze gard-plus (ASTM D 1746), metodologia de acordo com o fabricante.

3.6.5 Difusão

A difusão foi obtida pelo equipamento Gardner Hazemeter (ASTM D 1003-77), metodologia de acordo com o fabricante.

3.7 Delineamento experimental

O delineamento utilizado foi o delineamento inteiramente causalizado (DIC), com três repetições para cada tratamento. Os tratamentos foram dispostos em esquema fatorial (3x4), totalizando 12 tratamentos, com três concentrações de amido de milho nativo ou modificado (2%, 3% e 4%), quatro concentrações de parafina (0%, 1%, 2% e 3%) e com o valor de concentração fixo para o glicerol (20%).

3.8 Análise estatística

Os resultados das análises foram submetidos à análise de variância e à análise de regressão, através do programa Sisvar, versão 4.3 (FERREIRA, 2003).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos amidos de milho

4.1.1 Umidade

Os valores médios encontrados para os amidos de milho nativo e modificado em relação à variável umidade foram de 9,060 g 100g⁻¹ e 7,560 g 100g⁻¹, respectivamente. Esses valores encontraram-se dentro da legislação que, conforme a Anvisa (1978) para amidos e féculas, é permitido uma umidade de no máximo 14 g 100g⁻¹.

4.1.2 Densidade absoluta

Os valores médios para os ensaios de densidade absoluta das amostras dos amidos de milho nativo e modificado foram de 1,469 mg mL⁻¹ e 1,446 mg mL⁻¹, respectivamente. A densidade absoluta do amido de milho e do amido de milho ceroso, relatada por Smith (1964), é de 1,517 mg mL⁻¹ e 1,480 mg mL⁻¹, respectivamente. Esses resultados foram maiores do que os encontrados nesse experimento. Pereira et al (1999) encontraram valores para a densidade absoluta das féculas de araruta, batata-baroa, batata inglesa, mandioca e polvilho azedo comercial de: 1,4941 mg mL⁻¹, 1,5045 mg mL⁻¹, 1,4389 mg mL⁻¹, 1,4618 mg mL⁻¹ e 1,4714 mg mL⁻¹, respectivamente. A densidade absoluta representa o conteúdo de material por unidade de volume real ocupado pelo material (Grasselli, 2001).

4.1.3 Propriedades de pasta

As propriedades das pastas dos amidos de milho nativo e modificado podem ser observadas na Tabela 1 e nas Figuras 5 e 6.

TABELA 1 Valores médios* das propriedades de pasta do amido de milho nativo e do modificado analisado em RVA

Parâmetros analisados	Médias	
	Amido nativo	Amido modificado
Visc. a 4 minutos (RVU)	1022,50	5913,50
Temp. inicial de pasta (°C)	74,20	74,25
Visc. a 95°C inicial (RVU)	2513,00	5496,50
Visc. a 95°C final (RVU)	2136,00	4289,00
Visc. a 95°C máxima (RVU)	2959,50	5496,50
Visc. máxima (RVU)	2959,50	5924,00
Temp. da visc. máxima (°C)	94,85	86,75
Visc. mínima a 95°C (RVU)	2136,00	4289,00
Visc. final (RVU)	2970,50	5550,00
TR (tendência a retrogradação) (RVU)	834,50	1261,00

* média de duas repetições

Visc. = Viscosidade; Temp. = Temperatura

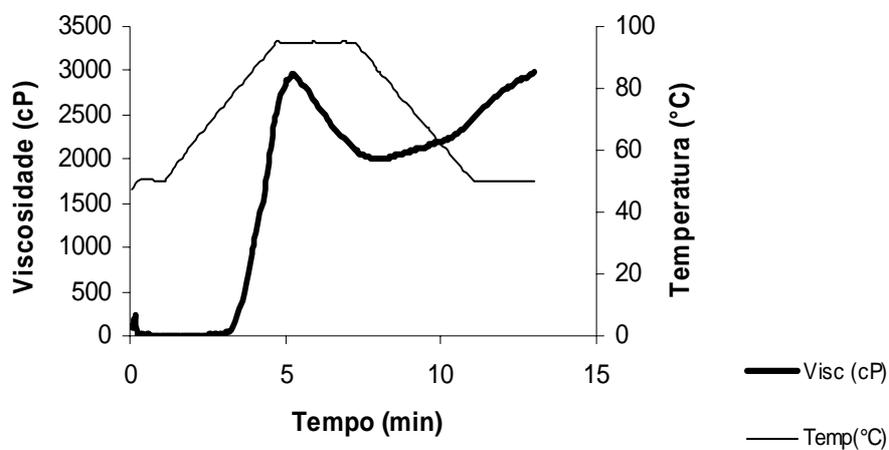


FIGURA 5 Amilograma do amido de milho nativo avaliada em RVA.

Conforme a Figura 5, os grânulos de amido começaram a aumentar sua viscosidade de pasta a partir dos três minutos do início da análise, sendo que os grânulos começaram a intumescer, atingindo a viscosidade máxima aos cinco minutos onde, para a maioria dos grânulos, o processo de gelatinização já ocorreu. Como consequência da diminuição da resistência dos grânulos à alta temperatura e à continuidade do trabalho mecânico, a viscosidade caiu até próximo de oito minutos, voltando a subir, devido à retrogradação.

O inchamento dos grânulos de amido, devido ao aumento da temperatura aconteceu de forma gradual, demonstrando a baixa incidência de amido danificado ou de algum outro fator que propiciou a rápida absorção de água. A viscosidade máxima só foi alcançada na temperatura máxima e a tendência à retrogradação foi alta; a pasta de amido atingiu valor maior de viscosidade no final do resfriamento do que em qualquer outra etapa do processo de gelatinização.

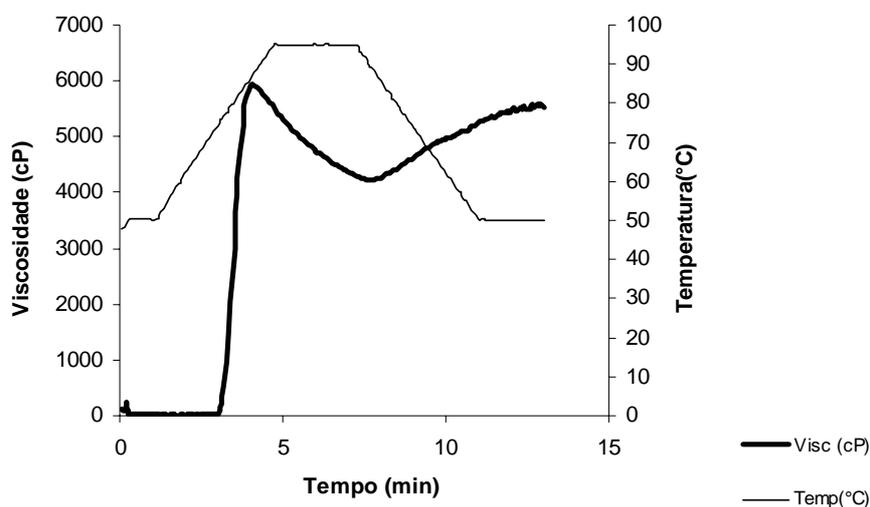


FIGURA 6 Amilograma do amido de milho modificado avaliado em RVA.

Conforme a Figura 6, os grânulos de amido começaram a aumentar sua viscosidade de pasta a partir dos três minutos do início da análise, onde os grânulos começaram a intumescer, atingindo a viscosidade máxima aos quatro minutos onde, para a maioria dos grânulos, o processo de gelatinização já ocorreu. Como consequência, a viscosidade caiu até próximo de sete minutos e trinta segundos, após ocorreu a retrogradação e a viscosidade voltou a subir.

Quando comparamos o comportamento reológico da viscosidade desse amido de milho modificado com outro amido de milho nativo, percebe-se que o amido modificado apresentou maiores viscosidades, consumindo menor tempo para a gelatinização dos grânulos, comprovando a ocorrência de alguma modificação na estrutura desse amido. A viscosidade máxima ocorreu antes que a pasta atingisse a temperatura máxima do teste (95°C). A resistência à alta temperatura e ao trabalho mecânico caiu de forma rápida, com rompimento dos grânulos intumescidos. A tendência deste amido à retrogradação é maior do que do amido de milho nativo, com valores altos de viscosidade no final do resfriamento.

4.1.4 Capacidade de absorção de água (CAA) e índice de solubilidade de amido (ISA)

O valor de capacidade de absorção de água encontrado para o amido de milho nativo foi de 187,503 g 100g⁻¹ e para o amido de milho modificado foi de 219,245 g 100g⁻¹. Esses resultados foram maiores quando comparados com o experimento de Fernandes (2008) em que a capacidade de absorção para a fécula de batata foi de 161,140 g 100g⁻¹. Os grânulos de amido intactos apresentam capacidade limitada de absorção de água à temperatura ambiente. Assim, provavelmente a modificação do amido de milho gerou maior número de grânulos de amido danificados ou alterou de alguma outra forma a estrutura dos grânulos facilitando a entrada de água nos mesmos.

O índice de solubilidade de amido de milho nativo e modificado foi de $0,093 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$ e $0,256 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$, respectivamente, sendo esse índice dependente de moléculas solúveis. Fernandes (2008), em seu experimento com fécula de batata, resultou num valor médio de $0,21 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$ para o índice de solubilidade de amido.

4.1.5 Determinação do poder de inchamento (PI) e índice de solubilização do amido (IS)

A partir de 60°C , à medida que houve um aumento na temperatura, o valor para o poder de inchamento do grânulo de amido de milho nativo aumentou, sendo esse aumento súbito entre 60°C e 70°C , que foi de 1,90 a 6,50, chegando a 9,80 com 90°C (Figura 7).

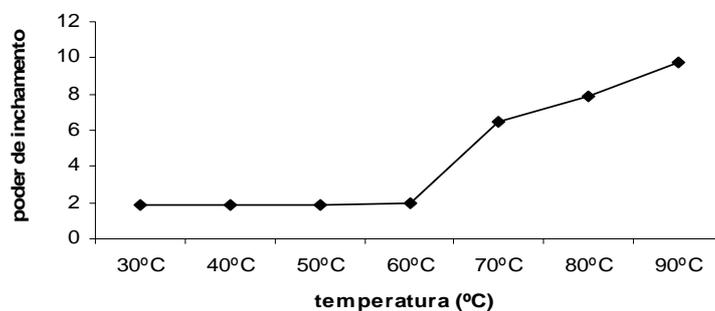


FIGURA 7 Poder de inchamento do amido de milho nativo nas temperaturas de 30°C a 90°C

De acordo com a Figura 8, o poder de inchamento do amido de milho modificado teve um aumento a partir da temperatura de 50°C (2,15), tendo o seu valor máximo (10,25) na temperatura de 80°C , com posterior queda na

temperatura de 90°C, voltando para o mesmo valor registrado na temperatura de 70°C que foi de 7,30.

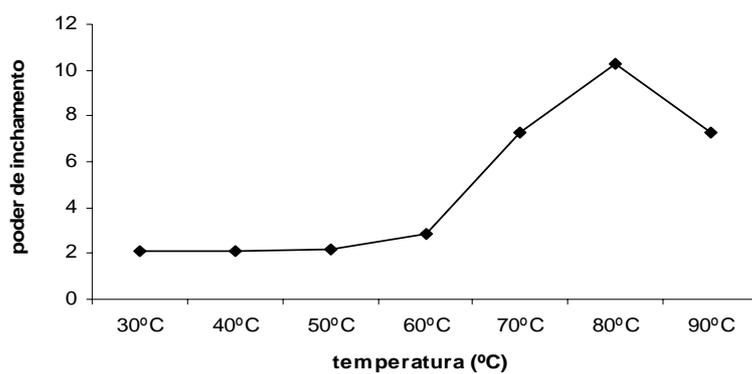


FIGURA 8 Poder de inchamento do amido de milho modificado nas temperaturas de 30°C a 90°C

O índice de solubilização do amido de milho nativo teve aumento acentuado nas temperaturas de 60°C a 70°C, passando de 0,002 g 100g⁻¹ a 0,037 g 100g⁻¹, conforme mostrado na Figura 9.

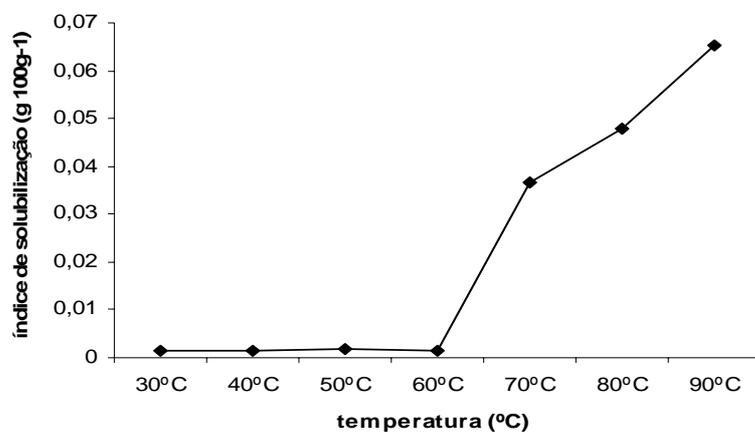


FIGURA 9 Índice de solubilização do amido de milho nativo nas temperaturas de 30°C a 90°C

Os valores encontrados para o índice de solubilização do amido de milho modificado (Figura 10) tiveram um aumento expressivo a partir da temperatura de 70°C, saindo do valor de 0,013, para o valor de 0,510 na temperatura de 90°C .

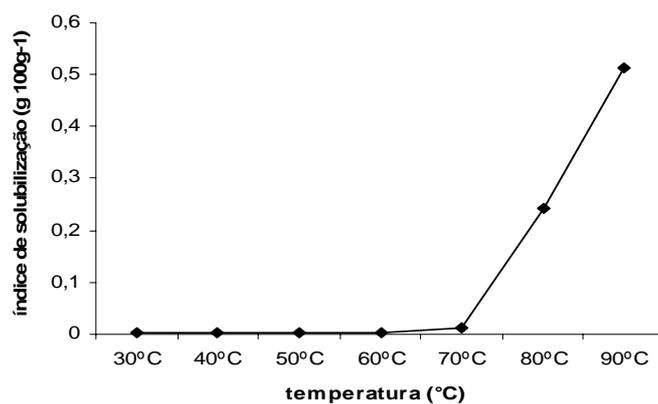


FIGURA 10 Índice de solubilização do amido de milho modificado nas temperaturas de 30°C a 90°C

Tanto o poder de inchamento como o índice de solubilização dos amidos de milho tiveram valores menores quando comparados como o experimento de Amante (1986) que trabalhou com fécula de mandioca e encontrou os seguintes resultados (dependendo da variedade): para poder de inchamento foi de 2,01 (50°C) a 62,97 (90°C) e para o índice de solubilização foi de 0,12 g 100g⁻¹ (50°C) a 28,46 g 100g⁻¹ (90°C).

Quanto maior o valor do poder de inchamento do amido, menor a resistência das ligações de hidrogênio, constituintes da amilose e da amilopectina (Amante, 1986).

4.1.6 Propriedades morfológicas

Pela observação das Figuras 11 e 12 puderam-se visualizar a cruz de Malta nos grânulos dos amidos de milho nativo e modificado, respectivamente. Essas cruces são estruturas birrefringentes, características dos grânulos de amido cru, não fundidos e visíveis sob luz polarizada devido ao alto grau de organização dos grânulos. A modificação sofrida pelo amido de milho não alterou profundamente a estrutura dos grânulos.

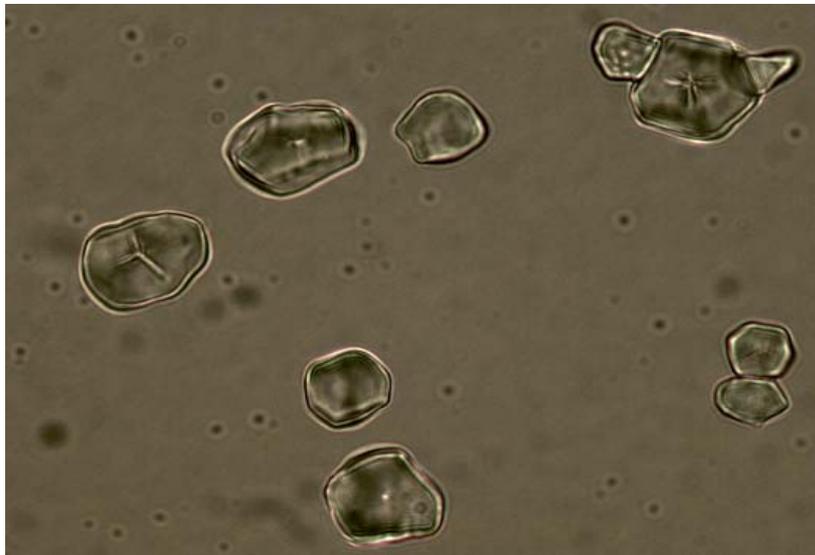


FIGURA 11 Fotomicrografia sob luz polarizada do amido de milho nativo, utilizando o aumento de 100x.

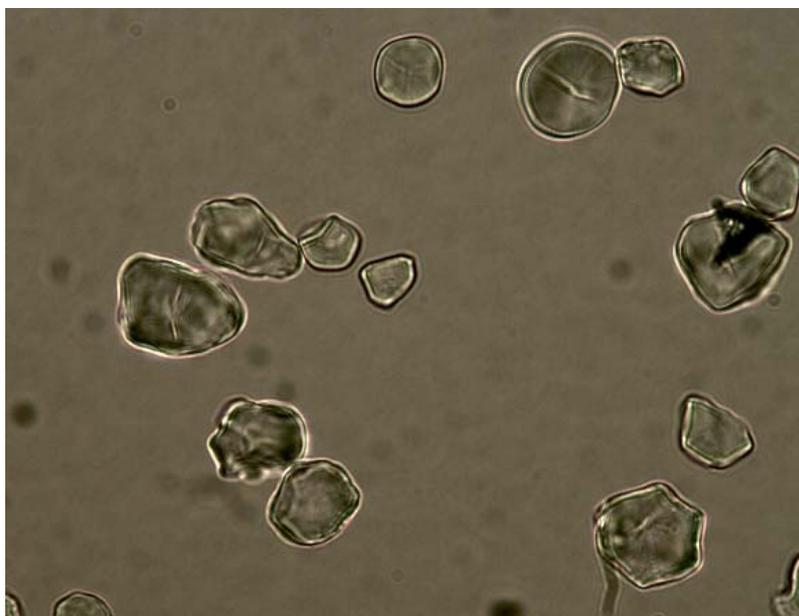


FIGURA 12 Fotomicrografia sob luz polarizada do amido de milho modificado, utilizando o aumento de 100x.

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para estudar a superfície e morfologia do grânulo de amido de milho, porém, de acordo com Franco et al. (2002), medidas do tamanho de grânulo de amido por microscopia são complicadas pela irregularidade e diversidade de suas formas.

Nas Figuras 13 e 14 encontraram-se fotomicrografias dos amidos de milho nativo e modificado, tendo seus grânulos com formato poliédrico, conforme descrito por Flint (1994) e tamanhos que variaram entre 4,4 μm e 22 μm e, 4,4 μm e 21 μm , respectivamente.

De acordo com Beninca et al. (2008), em seu experimento os grânulos de amido de milho modificado apresentaram morfologia irregular poliédrica, com diâmetros entre 5 μm e 20 μm , em conformidade com os resultados desse experimento.

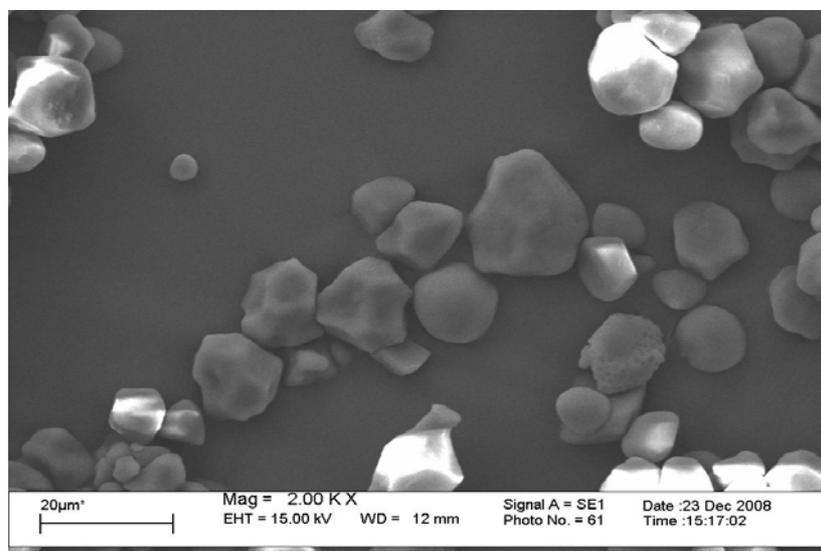


FIGURA 13 Fotomicrografia do amido de milho nativo

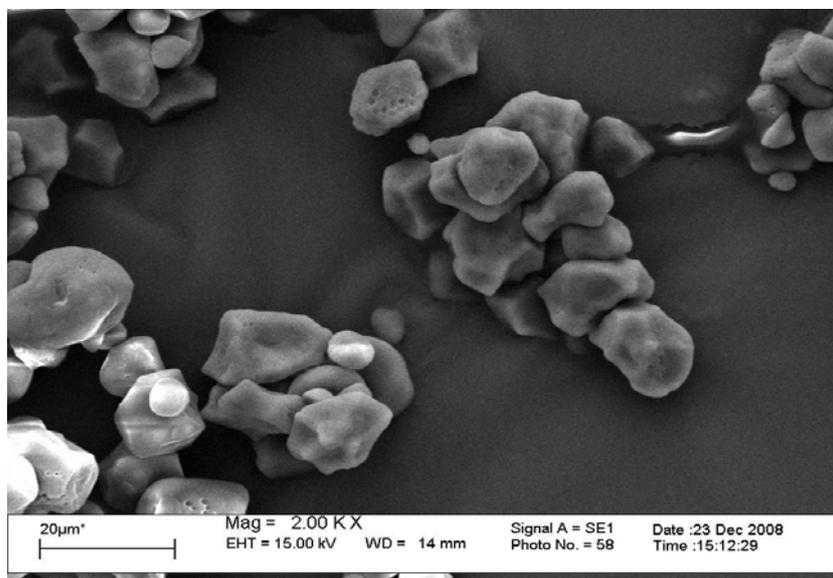


FIGURA 14 Fotomicrografia do amido de milho modificado

4.1.7 Difractograma de raios-X

De acordo com Franco et al. (2002), os grânulos de amido, por serem parcialmente cristalinos, proporcionam padrões específicos de difração de raios-X. Esses padrões de cristalinidade, para amidos no estado nativo, são variáveis com as fontes vegetais. No caso dos cereais, em especial o amido de milho, apresenta um tipo cristalino A com 40% de cristalinidade e forma poliédrica (Mestres, 1996 citado por Franco et al., 2002).

Nas Figuras 15 e 16 estão representados os difractogramas de raios-X das amostras dos amidos de milho nativo e modificado. Esses difractogramas são do tipo A, característicos de cereais, os picos de difração correspondente aos ângulos de Bragg (2θ) em $17,70^\circ$, $20,45^\circ$ e $26,80^\circ$ e intensidades de 419 cps, 514 cps e 446 cps para o amido de milho nativo e ângulos 2θ em $17,65^\circ$, $20,55^\circ$ e $26,85^\circ$ e intensidades de 483 cps, 564 cps e 496 cps para o amido de milho

modificado. Isso implica que a modificação ocorrida nesse amido de milho não afetou sua estrutura a ponto de comprometer os picos de difração do raios-X dos seus grânulos.

O mesmo pode ser confirmado no experimento de Corradini et al. (2005) onde os amidos de milho, na forma nativa, apresentaram o mesmo padrão cristalino com picos de difração correspondente ao ângulo de Bragg (2θ) em 15° , 18° e 23° .

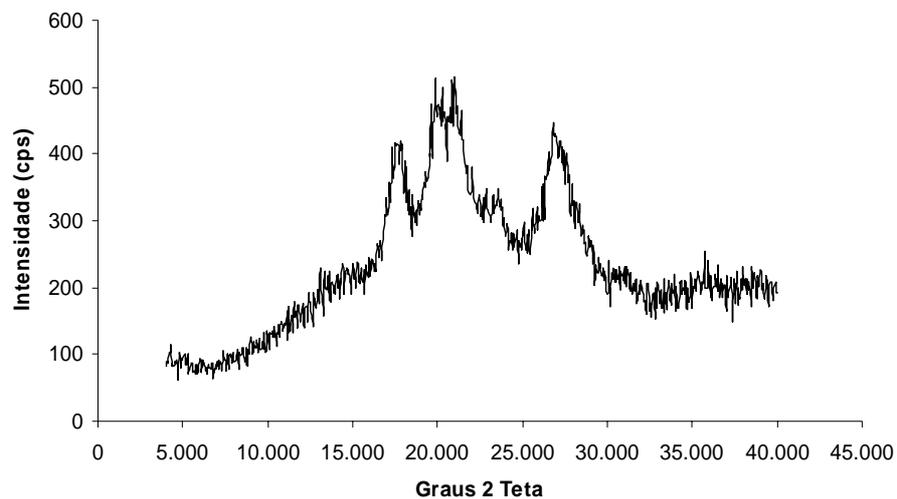


FIGURA 15 Diffractograma de raios-X do amido de milho nativo

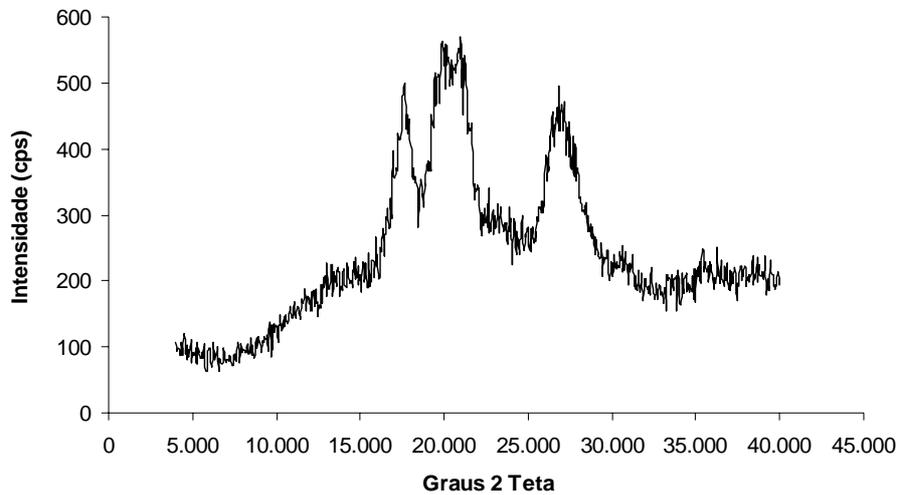


FIGURA 16 Difractograma de raios-X do amido de milho modificado

4.1.8 Medição de secagem pelo biospeckle

Na Figura 17 são apresentadas as imagens dos STS's da interação concentração de amido *versus* concentração de parafina nos filmes finos de amido de milho nativo e modificado elaborados pelo processo casting em diferentes tempos de secagem. O tempo 22 horas e 16 horas representam o total de horas gastas para a estabilidade do momento de inércia para os filmes finos de amido de milho nativo e modificado, respectivamente.

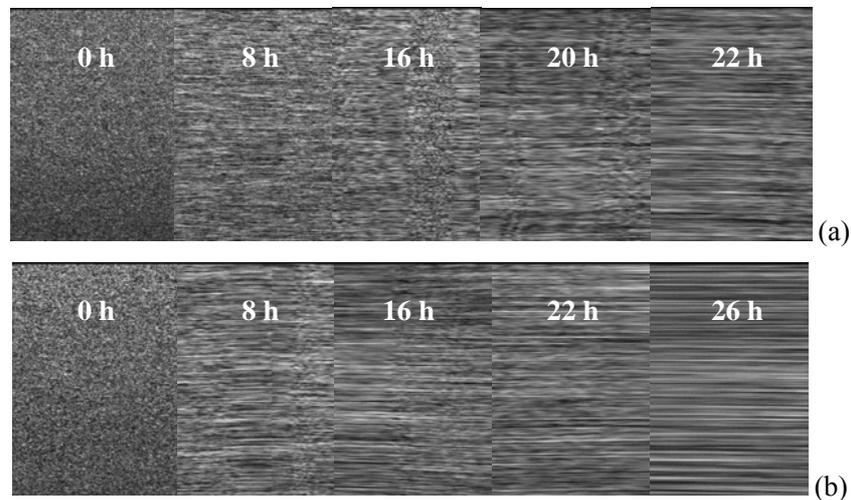


FIGURA 17 Imagens do STS colocadas lado a lado, representando os diversos tempos da interação concentração de amido *versus* concentração de parafina nos filmes de amido de milho nativo (a) e modificado (b).

Existiram diferenças entre as imagens nos diferentes tempos de secagem e tratamento dos filmes. Assim como no experimento de Braga (2000), observou-se uma maior descontinuidade das linhas horizontais para os dados de maior umidade, o que ocorreu no início da secagem.

Segundo Fernandes (2008), quanto maior o momento de inércia, maior é a atividade do material iluminado, isto é, maior a mobilidade molecular superficial e interna. A atividade do material iluminado é caracterizada pela continuidade (menor atividade) ou descontinuidade (maior atividade) da linha horizontal. As imagens que apresentaram aspecto retilíneo caracterizaram menor atividade, ou seja, superfícies mais secas.

Nas Figuras 18 e 19 são representados, graficamente, os momentos de inércia dos filmes finos dos amidos de milho nativo e modificado, respectivamente, em relação às horas de iluminação para cada tratamento:

imediate referente ao tempo zero, 8h, 16h, 20h, 22h, após o início da iluminação para os filmes finos de amido de milho nativo e, tempo zero, 8h, 16h, 22h e 26h para os filmes finos de amido de milho modificado.

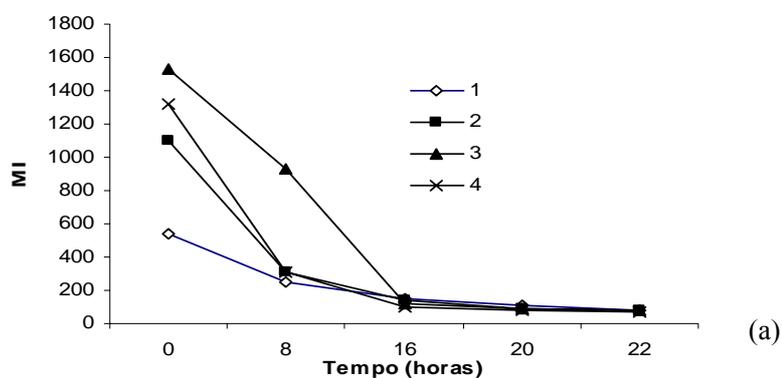
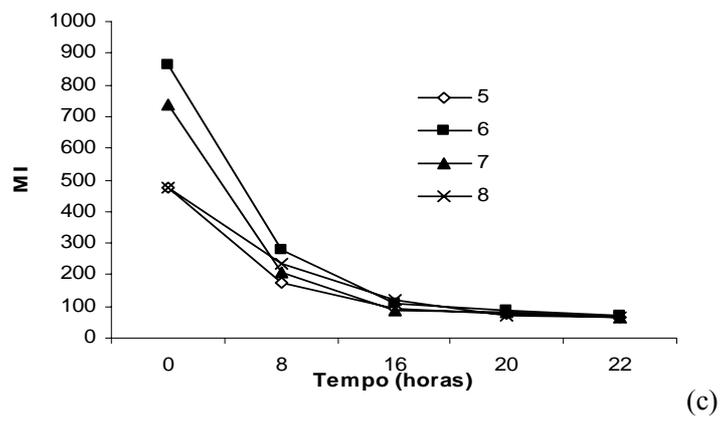
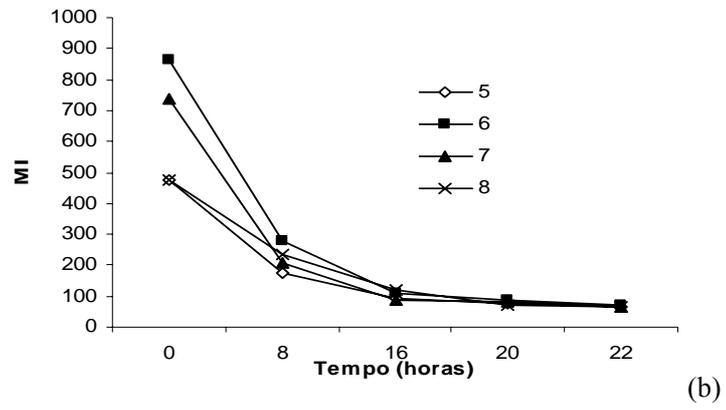


FIGURA 18 Representação gráfica do momento de inércia dos filmes finos de amido de milho nativo em relação ao tempo de iluminação para cada tratamento: a – 1) 2% de amido e 0% de parafina; 2) 2% de amido e 1% de parafina; 3) 2% de amido e 2% de parafina; 4) 2% de amido e 3% de parafina; b – 5) 3% de amido e 0% de parafina; 6) 3% de amido e 1% de parafina; 7) 3% de amido e 2% de parafina; 8) 3% de amido e 3% de parafina; c – 9) 4% de amido e 0% de parafina; 10) 4% de amido e 1% de parafina; 11) 4% de amido e 2% de parafina; 12) 4% de amido e 3% de parafina.
 (...continua...)

FIGURA 18, Cont.



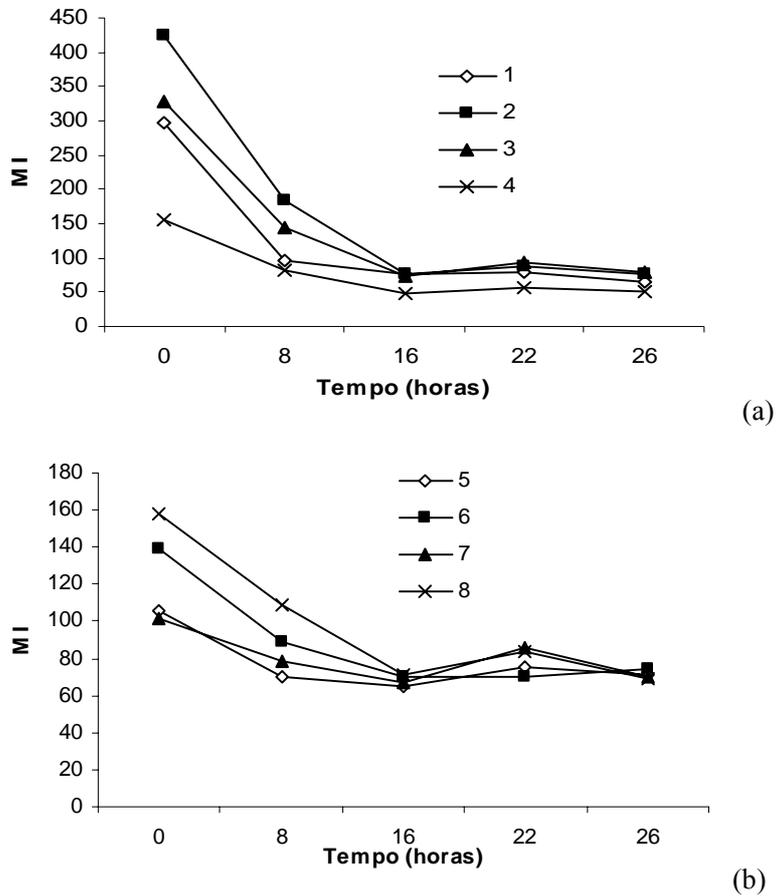
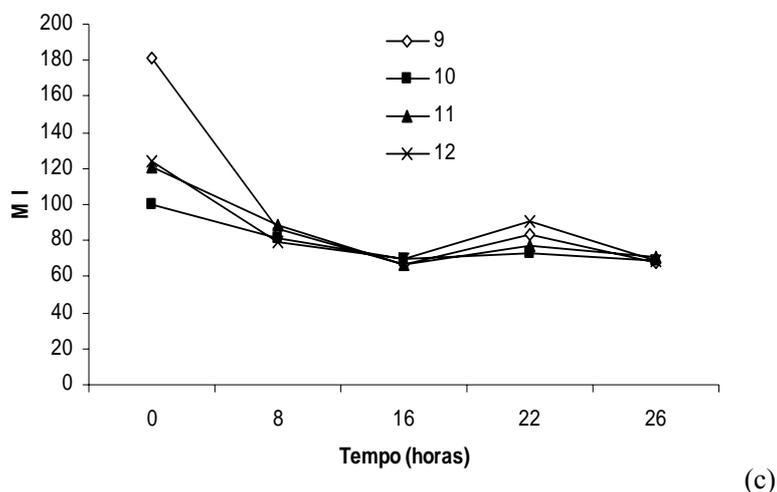


FIGURA 19 Representação gráfica do momento de inércia dos filmes finos de amido de milho modificado em relação ao tempo de iluminação para cada tratamento: a – 1) 2% de amido e 0% de parafina; 2) 2% de amido e 1% de parafina; 3) 2% de amido e 2% de parafina; 4) 2% de amido e 3% de parafina; b – 5) 3% de amido e 0% de parafina; 6) 3% de amido e 1% de parafina; 7) 3% de amido e 2% de parafina; 8) 3% de amido e 3% de parafina; c – 9) 4% de amido e 0% de parafina; 10) 4% de amido e 1% de parafina; 11) 4% de amido e 2% de parafina; 12) 4% de amido e 3% de parafina.
 (... continua...)

FIGURA 19, Cont.



Em geral, os tratamentos obtiveram o mesmo comportamento, sendo que o momento de inércia decresceu com o decorrer do tempo, o que já era esperado, pois, com a secagem a atividade dos filmes finos tende a diminuir. Os filmes finos com amido de milho modificado levaram menos tempo para atingir a estabilidade, o que ocorreu em 16h e os filmes finos de amido de milho nativo atingiram a estabilidade com 22h.

No momento zero de iluminação, ou seja, imediato, houve valores discrepantes, o mesmo ocorrido no trabalho de Silva (2005). Com o decorrer do tempo os valores tenderam a ser mais estáveis. A partir da iluminação 8 horas, foram observadas discrepâncias menores dos momentos de inércia em relação aos tratamentos. Uma explicação para tal observação seria a evaporação da água no início do processo de secagem das soluções na formação dos filmes, sendo característica do próprio material (Silva, 2005).

Fernandes (2008) relatou que as variações ocorridas no tempo de secagem podem ser explicadas devido à alta sensibilidade do aparelho, onde

qualquer pequena alteração nos parâmetros de umidade relativa e temperatura podem influenciar os resultados.

Essa variação do momento de inércia demonstrou o que alguns pesquisadores afirmam: os filmes à base de amido são difíceis de serem analisados, pois, por tratarem-se de material biológico, apresentam-se inconstantes e os fatores ambientais, como temperatura e umidade relativa, influenciam nas suas propriedades (Silva, 2005).

O acompanhamento do tempo de secagem dos filmes finos, realizado por meio da iluminação utilizando o biospeckle, foi usado para se determinar com maior exatidão o tempo gasto para suas secagens. Essa informação, por sua vez, definiu o tempo que os filmes elaborados gastariam para secar na câmara de climatização.

4.2 Caracterização dos filmes finos

A seguir são apresentados os resultados das caracterizações dos filmes finos obtidos dos amidos de milho nativo ou modificado, parafina em várias concentrações e glicerol a 20% sobre o peso dos amidos.

4.2.1 Teor de água

A análise de variância para o teor de água dos filmes finos de amido de milho nativo demonstrou que houve efeito significativo ($p < 0,05$) (Tabela 1A, Anexo A) e para a interação concentração de amido *versus* concentração de parafina (Tabela 2A, Anexo A). Foi realizado o desdobramento da variável concentração de parafina, conforme a Figura 20.

$$Y_{2\% \text{ amido}} = Y = 0,628x + 7,588$$

$$Y_{3\% \text{ amido}} = Y = -0,232x^2 + 0,6223x + 8,845$$

$$Y_{4\% \text{ amido}} = Y = -0,456x^2 + 1,789x + 7,73$$

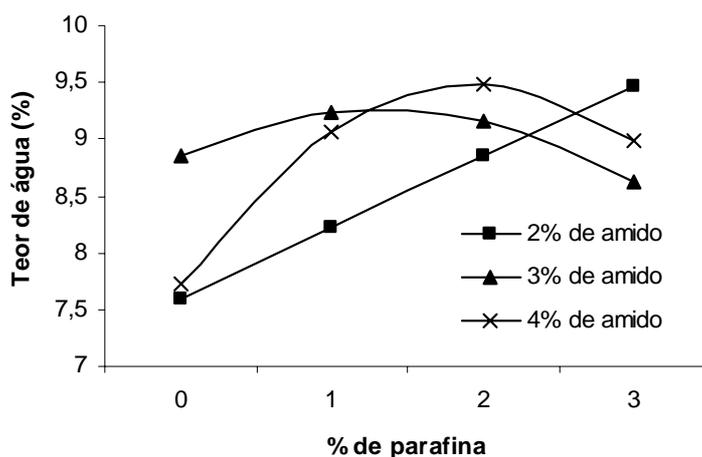


FIGURA 20 Efeito da concentração da parafina, sob o teor de água dos filmes finos, com 20% de glicerol, em função da concentração de amido de milho nativo: 2% de amido; 3% de amido; e, 4% de amido.

O teor de água para os filmes finos com 2% de amido de milho nativo aumentou linearmente, de acordo com o aumento da concentração de parafina. O mesmo não ocorreu para os filmes finos com 3% de amido que aumentou até o nível de 1% de parafina e logo após, houve um decréscimo em seu valor. Já para os filmes com 4% de amido, o teor de água atingiu o valor máximo com 2% de parafina.

A análise de variância para o teor de água dos filmes finos de amido de milho modificou demonstrou que houve efeito significativo ($p < 0,05$) (Tabela 1B, Anexo B) e, para a interação concentração de amido *versus* concentração de

parafina (Tabela 2B, Anexo B). Foi realizado o desdobramento da variável concentração de parafina, conforme a Figura 21.

$$Y_{2\% \text{ amido}} = Y = 0,676 x + 7,506$$

$$Y_{3\% \text{ amido}} = Y = - 0,312x^2 + 1,461x + 7,424$$

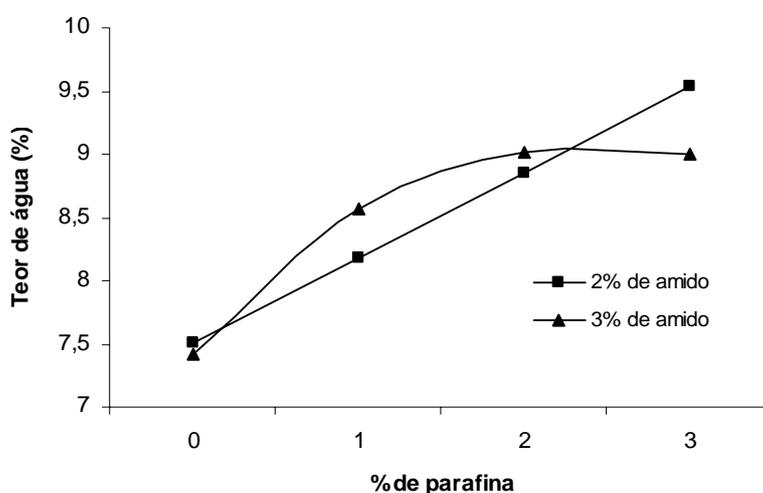


FIGURA 21 Efeito da concentração da parafina, sob o teor de água dos filmes finos, com 20% de glicerol, em função da concentração de amido de milho modificado: 2% de amido e 3% de amido.

O teor de água para os filmes finos com 2% de amido de milho modificado aumentou linearmente, de acordo com o aumento da concentração de parafina. Já para o filme com 3% de amido aumentou o valor do teor de água até a concentração de 2% de parafina, em seguida diminuiu. Para a interação com 4% de amido *versus* concentração de parafina não houve matematicamente nenhuma equação que se ajustasse, sendo os valores observados na Tabela 2.

Em geral, à medida que aumentou a concentração de parafina, o teor de água tendeu a aumentar, com exceção da concentração 3% de parafina para os filmes com 3% e 4% de amido de milho modificado.

TABELA 2 Valores médios* observados para o efeito da concentração de parafina, sob o teor de água, dos filmes finos com 20% e glicerol em função da concentração de amido de milho modificado: 4% de amido.

Concentração da parafina (%)	Teor de água (%) dos filmes finos com 20% de glicerol e 4% de amido de milho modificado
0	8,721
1	8,731
2	10,039
3	9,293

* média de 3 observações

Esse comportamento em relação ao teor de água dos filmes finos de amido de milho nativo e modificado foi semelhante ao encontrado por Silva (2005) em seu experimento com fécula de mandioca, onde o aumento da concentração de amido influenciou no teor de água, sugerindo que a concentração de amido resultou em mais grupos hidrofílicos susceptíveis à interação com a água, pois, há maior quantidade de amido, conseqüentemente, absorvendo mais água.

4.2.2 Capacidade de absorção de água

Pela análise de variância para capacidade de absorção de água pode-se observar que houve efeito significativo ($p < 0,05$) (Tabela 1A, Anexo A) e para interação concentração de amido *versus* concentração de parafina, conforme Tabela 2A do Anexo 1A, porém os dados não se ajustaram adequadamente a um modelo matemático sendo apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 Valores médios* observados para o efeito da concentração de parafina, sob a capacidade de absorção de água (%) dos filmes finos, com 20% de glicerol, em função da concentração de amido de milho nativo: 2% de amido; 3% de amido; e, 4% de amido.

Concentração da parafina (%)	Capacidade de absorção de água (%) dos filmes finos, com 20 % de glicerol e 2%, 3% e 4% de amido de milho nativo		
	2 %	3 %	4 %
0	448,123	409,104	329,561
1	390,539	422,978	329,140
2	433,062	355,305	362,158
3	398,308	398,268	343,635

* média de 3 repetições

Mesmo na ausência de um modelo matemático, observou-se tendência da diminuição da capacidade de absorção de água dos filmes de amido de milho nativo, conforme o acréscimo de parafina na constituição dos mesmos.

Comparando os resultados com o trabalho de Bengtsson et al. (2003), verificou-se que o valor encontrado é bem maior do que em seu experimento

com filme com 3% de fécula de batata, o qual apresentou 63% de capacidade de absorção de água.

Para os filmes finos de amido de milho modificado, não foi possível coletar resultados dessa análise, pois, os filmes finos se desintegraram, porém, foi verificada rápida absorção de água.

A análise de RVA (item 4.1.3) comprova tal fato, pois, para que ocorresse a viscosidade máxima, o tempo consumido para a gelatinização dos grânulos de amido de milho modificado foi menor do que o amido de milho nativo desse experimento e do amido de milho estudado por Daiuto & Cereda (2006), comprovando assim, a ocorrência de alguma modificação na estrutura desse amido.

4.2.3 Solubilidade dos filmes finos em água

De acordo com a análise de variância, para a solubilidade dos filmes finos de amido de milho nativo em água, não houve diferença significativa ($p \geq 0,05$) (Tabela 1A, Anexo A) e para interação concentração de amido *versus* concentração de parafina. Nem para a concentração de amido e para concentração de parafina consideradas isoladamente não houve efeito significativo ($p \geq 0,05$) (Tabela 1A, Anexo A). A média geral foi de 99,996%, ou seja, os filmes finos de amido de milho nativo com 20% de glicerol, nas diferentes concentrações de amido de milho e de parafina apresentaram-se, praticamente, com 100% de solubilidade em água.

Houve efeito significativo ($p < 0,05$) (Tabela 1B, Anexo B) para a interação concentração de amido *versus* concentração de parafina (Tabela 2B, Anexo B), quando foi estudada a solubilidade dos filmes finos de amido de milho modificado. Porém, somente para o filme com 4% de amido de milho modificado foi significativo (Figura 22); os demais filmes com 2% de amido e

3% de amido não tiveram efeito significativo ($p \geq 0,05$), tendo seus valores médios alcançado praticamente 100% de solubilidade.

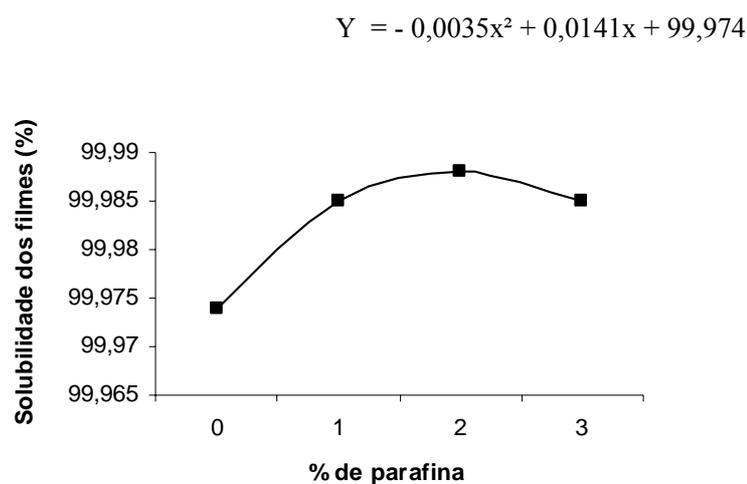


FIGURA 22 Efeito da concentração da parafina sob a solubilidade dos filmes finos em água com 20% de glicerol em função de 4% de amido de milho modificado.

Esses valores encontrados são maiores em relação ao experimento de Fernandes (2008), com de fécula de batata variando entre 42% e 56% de solubilidade e ao experimento de Silva (2005) com amido de milho que ficou com 0,02%. De acordo com Fakhouri et al. (2007), essa propriedade direciona a aplicação do filme fino como embalagem de produtos alimentícios. Potenciais aplicações requerem insolubilidade em água para garantir a integridade do produto. Em alguns casos, a sua total solubilização em água pode ser benéfica, como nos produtos semiprontos destinados ao preparo sob cozimento. Quando o

alimento, entretanto, é líquido ou então exsuda uma solução aquosa, os filmes finos de elevada solubilidade não são indicados.

4.2.4 Espessura

Houve efeito significativo para a espessura ($p < 0,05$) (Tabela 1A, Anexo A) e para a interação concentração de amido *versus* concentração de parafina (Tabela 2A, Anexo A) dos filmes finos de amido de milho nativo. Foi realizado o desdobramento da variável concentração de parafina, conforme a Figura 23.

Para os filmes com 3% e 4% de amido de milho nativo, os dados não se ajustaram adequadamente a um modelo matemático sendo, portanto, apresentados na Tabela 4. Já para os filmes com 2% de amido, houve um aumento de acordo com a concentração de parafina, porém, tendo seu menor valor na concentração 1%.

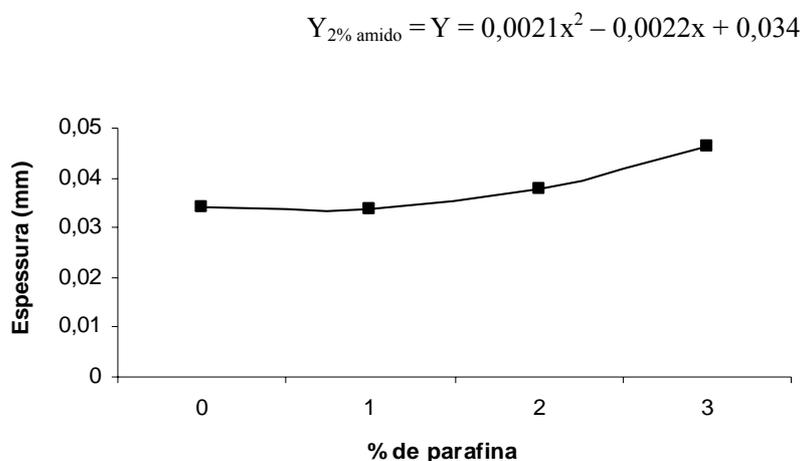


FIGURA 23 Efeito da concentração da parafina sob a espessura dos filmes finos com 20% de glicerol em função de 2% de amido de milho nativo.

TABELA 4 Valores médios* observados para o efeito da concentração de parafina, sob a espessura (mm), dos filmes finos com 20% e glicerol em função da concentração de amido de milho nativo: 3% e 4% de amido.

Concentração da parafina (%)	Espessura (mm) dos filmes finos com 20% de glicerol	
	3 % de amido de milho nativo	4 % de amido de milho nativo
0	0,051	0,058
1	0,054	0,063
2	0,051	0,058
3	0,055	0,057

* média de 3 observações

Houve efeito significativo para os filmes finos de amido de milho modificado ($p < 0,05$) sendo a análise de variância representada na Tabela 1B, Anexo B. Foi realizada a interação concentração de amido *versus* concentração de parafina (Tabela 2B, Anexo B). Com 2% de amido de milho modificado para os filmes finos, não houve efeito significativo ($p \geq 0,05$), sendo o valor médio de 0,029 mm. Já os valores para os filmes com 3% e 4% de amido de milho modificado estão apresentados na Figura 24.

$$Y_{3\% \text{ amido}} = Y = 0,0028x + 0,045$$

$$Y_{4\% \text{ amido}} = Y = 0,0032x + 0,049$$

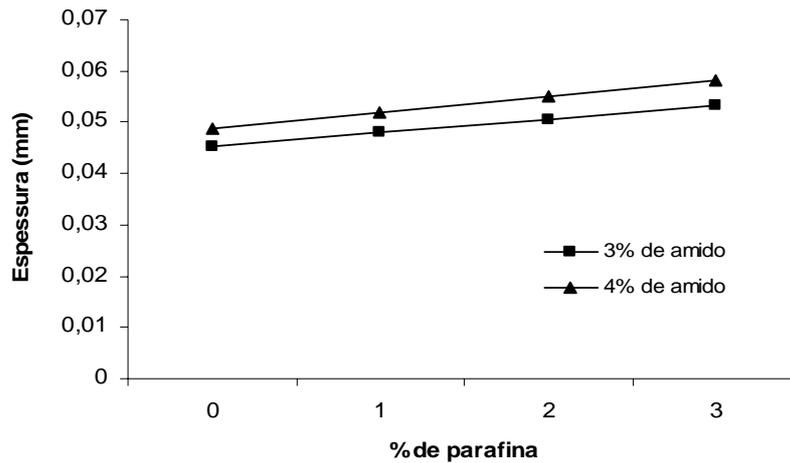


FIGURA 24 Efeito da concentração da parafina, sob a espessura dos filmes finos com 20% de glicerol, em função da concentração de amido de milho modificado: 3% e 4% de amido.

Os filmes finos de amido modificado apresentaram, em geral, espessuras menores do que os filmes finos de amido de milho nativo.

Henrique et al. (2008) relatam que a espessura é um parâmetro que influencia as propriedades dos filmes e, quando controlada, permite a uniformidade do material e a validade das comparações entre suas propriedades. Os filmes de amidos de mandioca modificados sob diferentes concentrações apresentaram variação de espessura entre 0,06 e 0,12 mm. Esses valores são maiores do que os encontrados neste presente trabalho.

4.2.5 Gramatura

A análise de variância da gramatura para os filmes finos de amido de milho nativo demonstrou que houve diferença significativa ($p < 0,05$) (Tabela 1A, Anexo A) e para a interação concentração de amido *versus* concentração de parafina. (Tabela 2A, Anexo A). Foi realizado o desdobramento da variável concentração de parafina, conforme a Figura 25. A interação 2% de amido *versus* concentração de parafina não apresentou diferença significativa ($p \geq 0,05$), tendo seu valor médio de $47,798 \text{ g.m}^{-2}$.

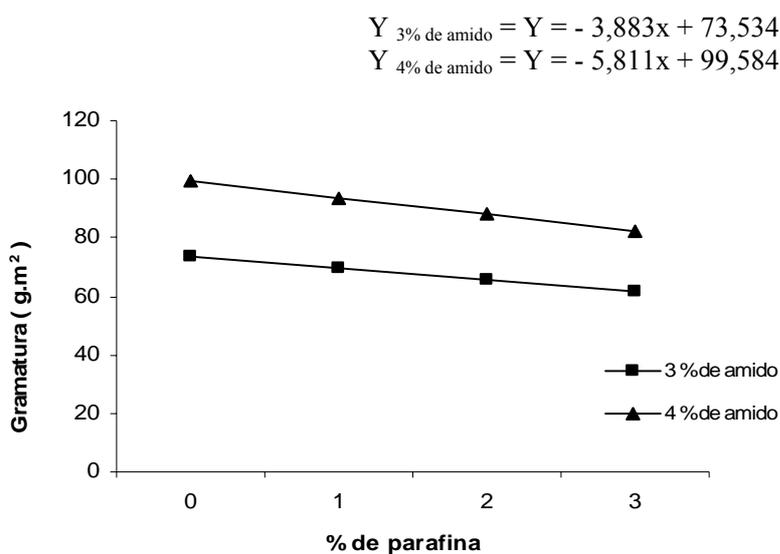


FIGURA 25 Efeito da concentração da parafina, sob a gramatura dos filmes finos com 20% de glicerol, em função da concentração de amido de milho nativo: 3% e 4% de amido.

Os filmes finos produzidos com 2% de amido de milho nativo e 20% de glicerol apresentaram menor gramatura que os demais tratamentos.

À medida que se aumentou a concentração de parafina, a gramatura dos filmes finos de amido de milho nativo foi diminuída. Esse resultado está relacionado à densidade, uma vez que a parafina tem menor densidade quando comparada ao amido.

Esse fato pode ter ocorrido porque os filmes foram elaborados com base no volume do gel formado por amido+glicerol+parafina, sendo mantido o mesmo volume de gel para todos os tratamentos, porém, a densidade dos mesmos é variável. A densidade da parafina é menor do que a do amido, o que refletiu em menor gramatura nos filmes com maior proporção desse elemento.

A análise de variância para a variável gramatura dos filmes finos de amido de milho modificado demonstrou que não houve diferença significativa ($p \geq 0,05$) (Tabela 1B, Anexo B) para a interação concentração de amido *versus* concentração de parafina, sendo o valor médio de $60,191 \text{ g.m}^{-2}$, o mesmo ocorreu, quando se estudou o efeito isolado da parafina, obtendo-se valor médio de $60,206 \text{ g.m}^{-2}$. Já a variável percentagem de amido foi significativa ($p < 0,05$) (Tabela 1B, Anexo B), sendo representado na Figura 26.

À medida que houve o aumento da concentração de amido de milho modificado, o valor para gramatura aumentou. O mesmo ocorreu com Silva (2005) que, em seu experimento com filmes de amido de milho, os valores encontrados ficaram entre 25 g.m^{-2} e 65 g.m^{-2} .

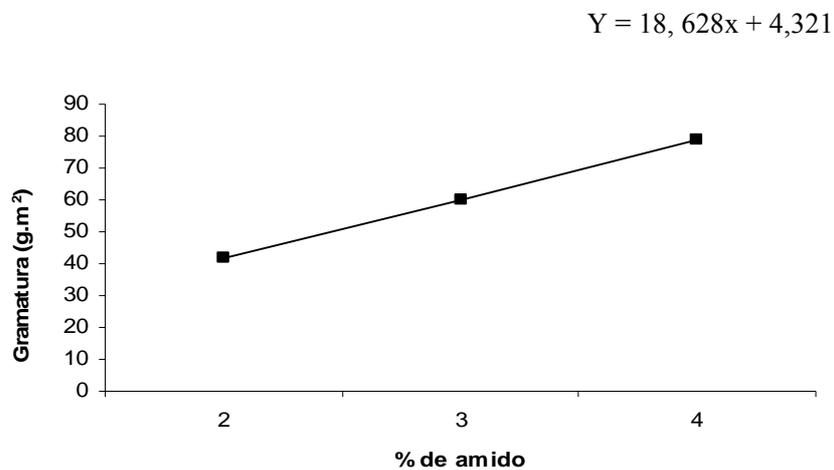


FIGURA 26 Efeito da concentração da variável amido de milho modificado sob a gramatura dos filmes finos

4.2.6 Calorimetria diferencial de varredura

Nas Tabelas 5 e 6 podem ser vistos os parâmetros da análise de DSC encontrados para os filmes finos de amido de milho nativo e modificado.

O aumento na concentração de parafina pouco afetou os parâmetros avaliados para a variável DSC.

TABELA 5 Valores observados, para o efeito da concentração de parafina, sob a calorimetria diferencial de varredura, dos filmes finos de amido de milho nativo

Filmes finos com 20% glicerol			Parâmetros da análise de calorimetria				
AMN (%)	Parafina (%)	Tratamento	Tg (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)*	Tc (°C)*	ΔH_m (J g ⁻¹)	Tm (°C)
2	0	1	-3,35	nd	nd	2,59	138,46
2	1	2	-5,39	0,78	59,46	8,45	145,52
2	2	3	-3,34	0,06	58,28	7,68	146,26
2	3	4	-4,61	0,62	59,75	3,63	145,32
3	0	5	-4,18	nd	nd	5,13	147,46
3	1	6	-4,84	0,44	61,57	11,89	146,31
3	2	7	nd	nd	60,84	nd	nd
3	3	8	-4,30	1,68	59,05	4,57	145,71
4	0	9	-5,02	1,68	65,03	5,79	147,59
4	1	10	-4,96	1,63	59,53	5,62	148,56
4	2	11	-9,52	1,02	57,63	2,46	148,87
4	3	12	-4,53	2,73	59,85	4,88	140,28

AMN = amido de milho nativo

n.d: não disponível; Tg: temperatura de transição vítrea; ΔH_c : entalpia de perda de cristalinidade do amido remanescente; Tc: temperatura inicial de perda de cristalinidade do amido; ΔH_m : entalpia de fusão; Tm: temperatura fusão.

TABELA 6 Valores observados, para o efeito da concentração de parafina, sob a calorimetria diferencial de varredura, dos filmes finos de amido de milho modificado

Filmes finos com 20% glicerol			Parâmetros da análise de calorimetria				
AMM (%)	Parafina (%)	Tratamento	Tg (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	Tc (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	Tm (°C)
2	0	1	-4,33	0,87	60,26	5,37	143,34
2	1	2	-4,45	0,85	59,48	2,92	142,24
2	2	3	-4,38	0,90	60,25	3,43	139,17
2	3	4	-4,00	2,57	61,38	6,33	140,50
3	0	5	-4,25	1,87	61,68	3,48	140,50
3	1	6	-4,45	nd	nd	nd	nd
3	2	7	-5,92	1,26	59,43	3,86	141,38
3	3	8	-5,55	0,29	57,64	3,64	135,33
4	0	9	-5,15	2,83	59,55	4,08	143,85
4	1	10	-5,01	nd	nd	4,89	139,73
4	2	11	-4,28	5,04	59,43	4,79	142,40
4	3	12	-2,10	4,93	58,64	4,42	146,98

AMM = amido de milho modificado

n.d: não disponível; Tg: temperatura de transição vítrea; ΔH_c : entalpia de perda de cristalinidade do amido remanescente; Tc: temperatura inicial de perda de cristalinidade do amido; ΔH_m : entalpia de fusão; Tm: temperatura fusão.

A Tg (temperatura de transição vítrea) aumenta com o aumento do peso molecular de um soluto e diminui com o aumento de plastificante tal como a água. Para uma maior Tg é esperado que nos filmes tenham a maior concentração de amido e, conseqüentemente, menor concentração de água. Desse modo pode-se dizer que a Tg está relacionada com a concentração de amido.

O maiores valores para a Tg foram para os tratamentos 1 e 3, referentes aos filmes finos de amido de milho nativo e tratamento 12 referente ao filme fino de amido de milho modificado, pois, sugeriu-se que, durante a elaboração dos filmes finos, o amido não gelatinizou por completo e que na retrogradação houve uma maior formação de regiões cristalinas.

Para a maioria dos tratamentos, a temperatura de cristalização dos filmes finos de amido de milho nativo variou entre 57,75°C a 61,57°C, porém, o maior valor (65,03°C) da Tc (temperatura de cristalização) foi para o tratamento 9. Em relação aos filmes finos de amido de milho modificado, a temperatura de cristalização variou entre 57,64°C a 61,68°C, porém, os maiores valores da Tc foram para os tratamentos 4 e 5. À medida em que a temperatura aumenta, um sólido amorfo se torna menos viscoso. Em algum momento as moléculas podem obter liberdade suficiente do movimento para espontaneamente organizar-se em uma forma cristalina (Dean, 1995 citado por Reis, 2007). O tratamento que gastou mais energia para que essa cristalização ocorresse foi o tratamento 12 para os filmes finos de amido de milho nativo e tratamento 11 para os filmes finos de amido de milho modificado.

De acordo com Le Bail (2001, citado por Matuda, 2004), em uma mistura de amido e água a faixa de temperatura entre 120°C e 140°C está relacionada com a fusão da amilose retrogradada. Sendo assim, o tratamento 10 e 11 tiveram a maior temperatura de fusão para os filmes finos de amido de milho nativo e o tratamento 12 para os filmes finos de amido de milho modificado, porém, o maior gasto de energia para a fusão ficou para o tratamento 6 em relação aos filmes finos de amido de milho nativo e para o tratamento 4 referente aos filmes finos de amido de milho modificado.

4.2.7 Propriedades mecânicas

4.2.7.1 Força de ruptura e deformação

Para a variável força de ruptura (N) dos filmes finos de amido de milho nativo houve efeito significativo ($p < 0,05$) (Tabela 3A, Anexo A) e para a interação concentração de amido *versus* concentração de parafina (Tabela 4A, Anexo A). Foi realizado o desdobramento da variável concentração de parafina. A interação 2% de amido e 4% de amido *versus* concentração de parafina não apresentou diferença significativa ($p \geq 0,05$), sendo seus valores médios de 12,634 N e 20,231 N, respectivamente. Já a interação 3% de amido *versus* concentração de parafina está representada na Tabela 7, pois, os dados obtidos não se ajustaram adequadamente aos modelos matemáticos propostos.

Nessa análise a concentração do amido influenciou mais do que a concentração da parafina, sendo que os filmes com 3% de amido exigiram menor força de ruptura do que os filmes com 4% de amido e menor força do que os filmes com 2% de amido de milho nativo. Ainda em relação aos filmes com 3% de amido, a parafina diminuiu a resistência dos mesmos. Também foi observado que os filmes com maior espessura apresentaram maior resistência à ruptura.

A variável deformação relativa na carga máxima para os filmes finos de amido de milho nativo não foi significativa ($p \geq 0,05$) (Tabela 3A, Anexo A), sendo a média geral de 0,60%.

Quando comparado o resultado da deformação aqui encontrado com os resultados de Silva (2005), para filme à base de amido de milho, pode-se verificar que os valores são maiores (0,01% a 0,014%). Isso devido ao uso do glicerol que confere uma maior flexibilidade.

TABELA 7 Valores médios*, observados para a força de ruptura (N), dos filmes finos com 20% e glicerol em função da concentração de amido de milho nativo: 3% de amido.

Concentração da parafina (%)	Força de ruptura (N) dos filmes finos com 20% de glicerol e 3% de amido de milho nativo
0	20,702
1	21,516
2	14,738
3	16,484

* média de 10 observações

A variável força de ruptura (N) para os filmes finos de amido de milho modificado teve a interação concentração de amido *versus* concentração de parafina não significativa ($p \geq 0,05$) (Tabela 3B, Anexo B), sendo o valor médio de 15,102 N. Com isso, foram avaliados os parâmetros isoladamente. A variável percentagem de parafina também não foi significativa (Tabela 4B, Anexo B) tendo o mesmo valor registrado para a interação; já a variável percentagem de amido está representada na Figura 27.

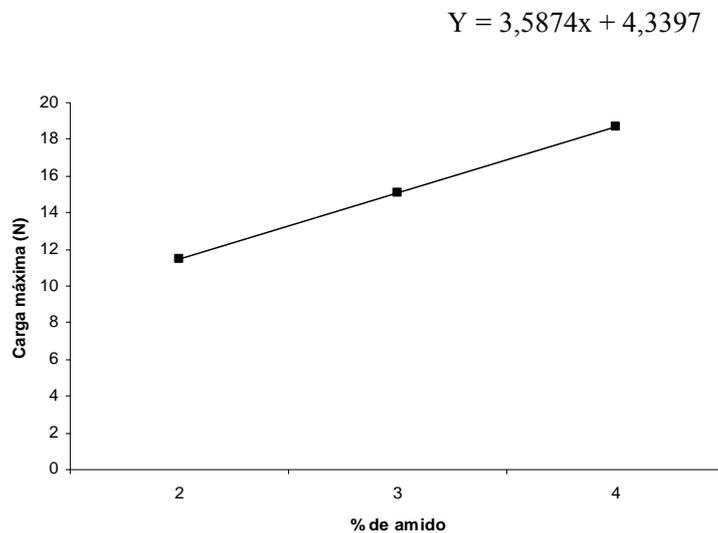


FIGURA 27 Efeito da concentração da variável amido sob a força de ruptura dos filmes finos de amido de milho modificado

À medida que aumentou a concentração de amido, a força de ruptura (N) empregada nos filmes foi maior. Esse mesmo comportamento foi verificado para a espessura (item 4.2.4). Isso significa que quanto maior foi a espessura maior foi a força empregada para romper os filmes.

Para a variável deformação relativa na carga máxima à interação concentração de amido *versus* concentração de parafina para os filmes finos de amido de milho modificado obteve significância ($p < 0,05$) (Tabela 3B, Anexo B). Os filmes com 3% e 4% de amido não tiveram efeito significativo ($p \geq 0,05$) (Tabela 4B, Anexo B), sendo os valores médios de 0,448% e 0,457%, respectivamente. Já os filmes com 2% de amido estão representados na Figura 28.

$$Y = -0,0807x + 0,6454$$

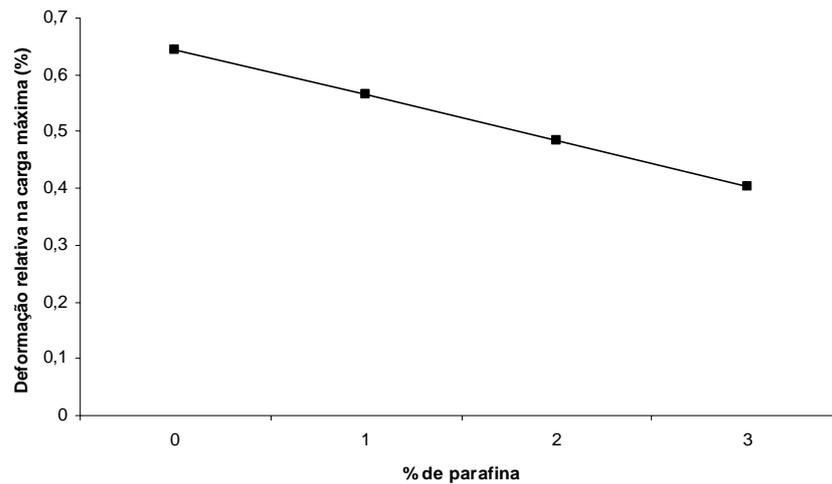


FIGURA 28 Efeito da concentração da parafina, sob a deformação dos filmes finos com 20% de glicerol, em função da concentração de amido de 2 % de amido de milho modificado.

A deformação relativa dos filmes finos na carga máxima (%) para 2 % de amido diminuiu linearmente à medida que se aumentou a concentração de parafina. Esse comportamento está relacionado com a força gasta na deformação, indicando que os filmes com maior resistência deformam menos.

Na Figura 29 é apresentado o parâmetro tensão (MPa) *versus* deformação (%) de cada tratamento dos filmes finos de amido de milho nativo.

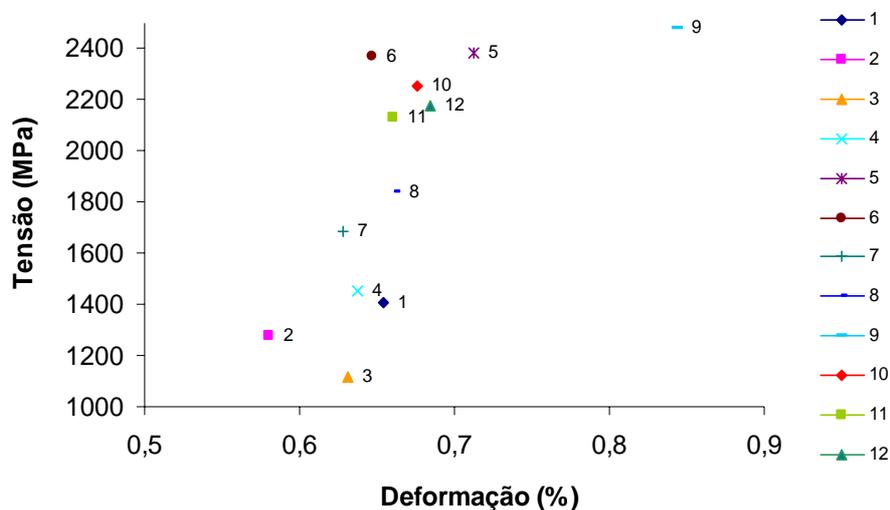


FIGURA 29 Representação gráfica do parâmetro tensão (MPa) *versus* deformação (%) para cada tratamento dos filmes finos de amido de milho nativo: 1) 2% de amido e 0% de parafina; 2) 2% de amido e 1% de parafina; 3) 2% de amido e 2% de parafina; 4) 2% de amido e 3% de parafina; 5) 3% de amido e 0% de parafina; 6) 3% de amido e 1% de parafina; 7) 3% de amido e 2% de parafina; 8) 3% de amido e 3% de parafina; 9) 4% de amido e 0% de parafina; 10) 4% de amido e 1% de parafina; 11) 4% de amido e 2% de parafina; 12) 4% de amido e 3% de parafina.

Os filmes finos de amido de milho nativo dos tratamentos 1, 2, 3 e 4 tiveram simultaneamente menor valor de tensão (MPa) e menor deformação (%). Esses filmes apresentaram menor espessura (item 4.2.4) quando comparados com os demais tratamentos com esse mesmo amido.

Na Figura 30 é apresentado o parâmetro tensão (MPa) *versus* deformação (%) de cada tratamento dos filmes finos de amido de milho modificado.

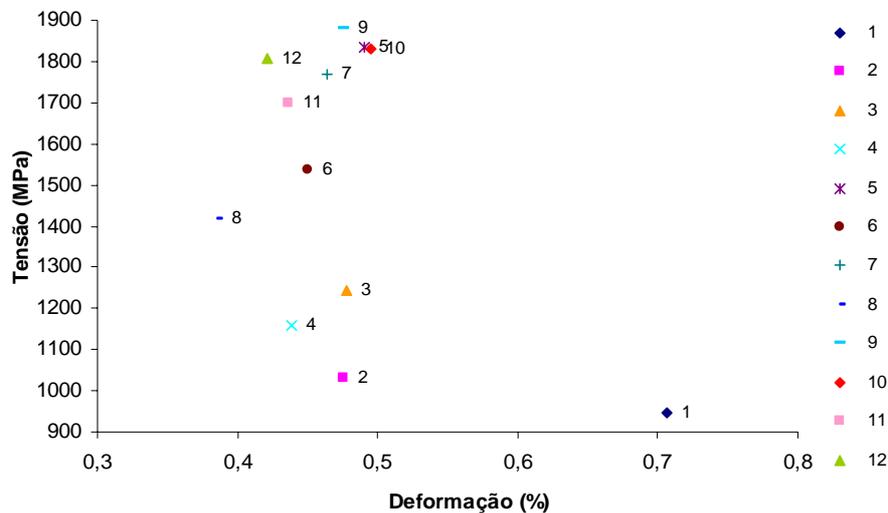


FIGURA 30 Representação gráfica do parâmetro tensão (MPa) *versus* deformação (%) para cada tratamento dos filmes finos de amido de milho modificado: 1) 2% de amido e 0% de parafina; 2) 2% de amido e 1% de parafina; 3) 2% de amido e 2% de parafina; 4) 2% de amido e 3% de parafina; 5) 3% de amido e 0% de parafina; 6) 3% de amido e 1% de parafina; 7) 3% de amido e 2% de parafina; 8) 3% de amido e 3% de parafina; 9) 4% de amido e 0% de parafina; 10) 4% de amido e 1% de parafina; 11) 4% de amido e 2% de parafina; 12) 4% de amido e 3% de parafina.

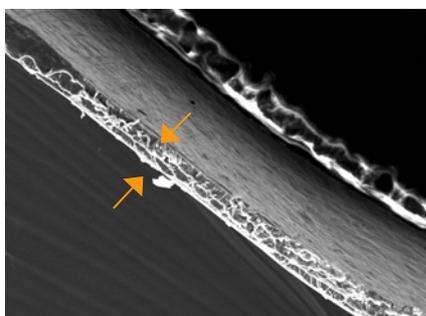
Os tratamentos 2, 3 e 4, referentes aos filmes finos de amido de milho modificado, tiveram simultaneamente menor valor de tensão (MPa) e deformação (%), em comparação aos demais filmes de amido modificado. Esses filmes também apresentaram menor espessura (item 4.2.4) quando comparados com os demais tratamentos.

Em geral, os filmes finos elaborados com amido de milho modificado apresentaram menor deformação e menor tensão do que os filmes com amido de milho nativo.

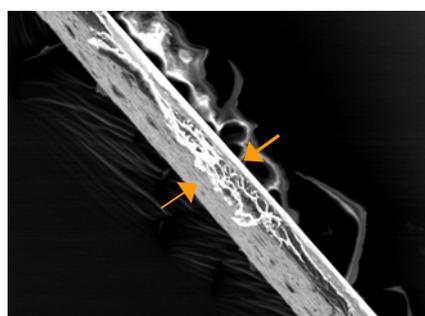
4.2.8 Caracterização morfológica

4.2.8.1 Microscopia eletrônica de varredura

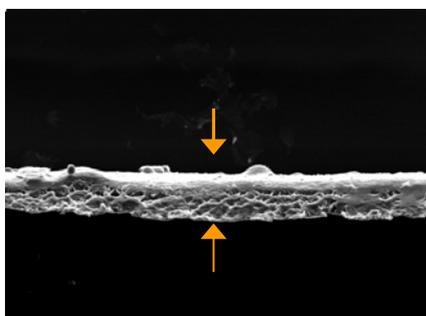
Na Figura 31 são apresentadas fotomicrografias do corte transversal, indicado por setas, dos filmes finos à base de amido de milho nativo, utilizando o aumento de 500x.



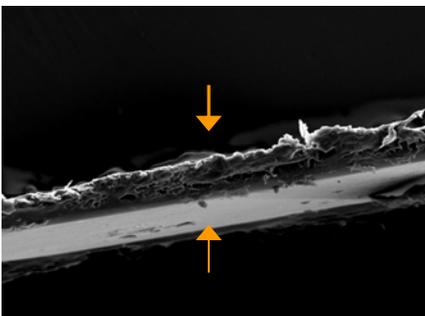
(a) 2% de amido, 0% de parafina



(b) 2% de amido, 1% de parafina



(c) 2% de amido, 2% de parafina

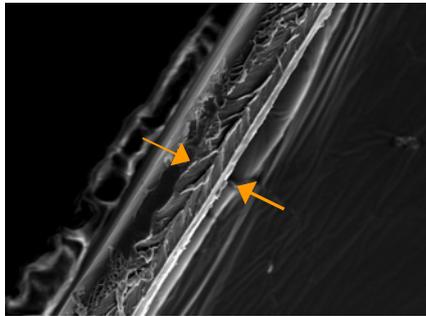


(d) 2% de amido, 3% de parafina

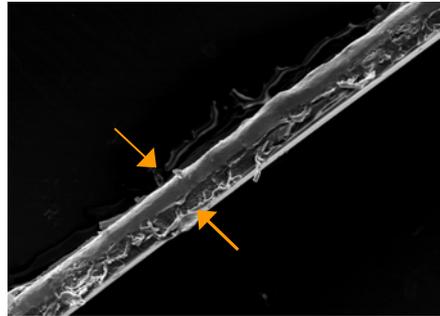
FIGURA 31 Fotomicrografia da interação concentração de amido *versus* concentração de parafina nos filmes finos de amido de milho nativo.

(...continua...)

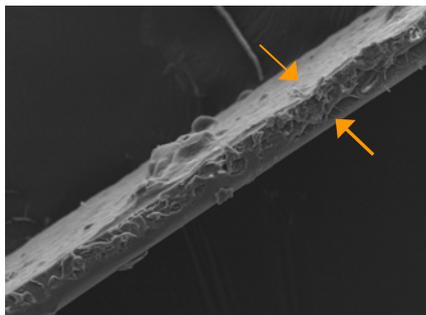
FIGURA 31, Cont.



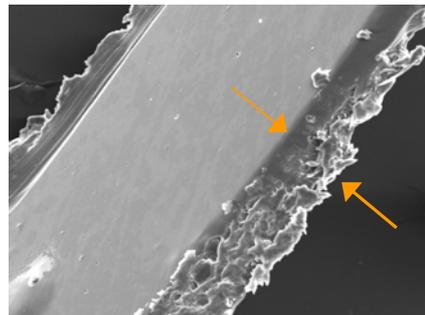
(e) 3% de amido, 0% de parafina



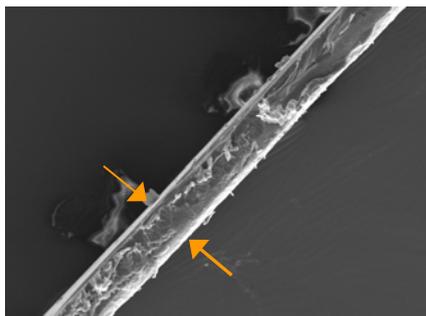
(f) 3% de amido, 1% de parafina



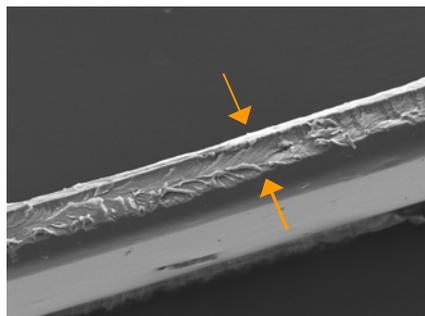
(g) 3% de amido, 2% de parafina



(h) 3% de amido, 3% de parafina

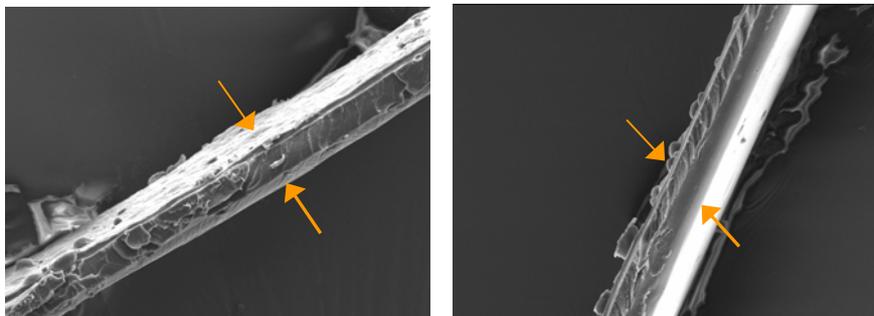


(i) 4% de amido, 0% de parafina



(j) 4% de amido, 1% de parafina

FIGURA 31, Cont.

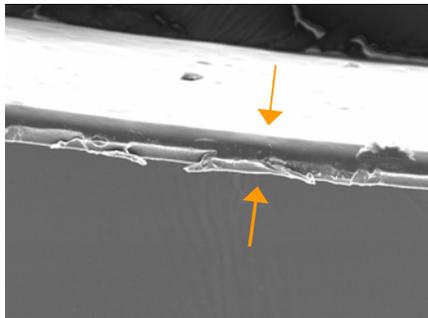


(k) 4% de amido, 2% de parafina

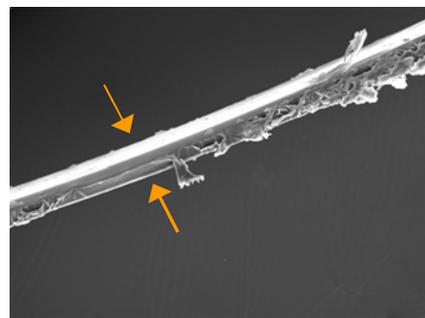
(l) 4% de amido, 3% de parafina

Os filmes finos de amido de milho nativo na concentração de 2% de amido visualmente apresentaram-se menos compactados do que os filmes com maiores concentrações desse amido. Pelas fotomicrografias não se observou nenhuma separação entre os componentes dos filmes, sugerindo que a interação amido, glicerol e parafina foi homogênea.

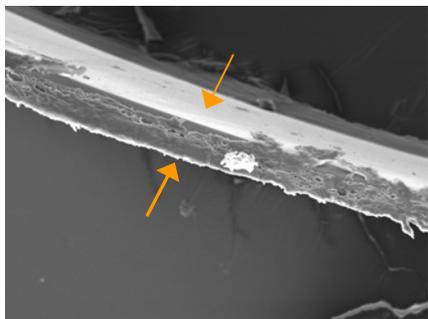
Na Figura 32 são apresentadas fotomicrografias do corte transversal, indicado por setas, dos filmes finos à base de amido de milho modificado, utilizando o aumento de 500x.



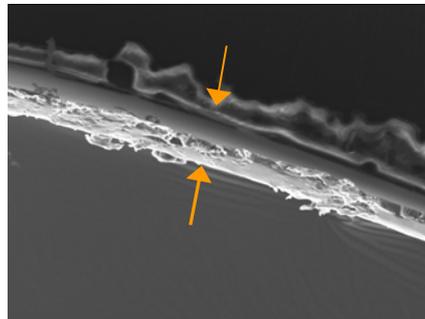
(a) 2% de amido, 0% de parafina



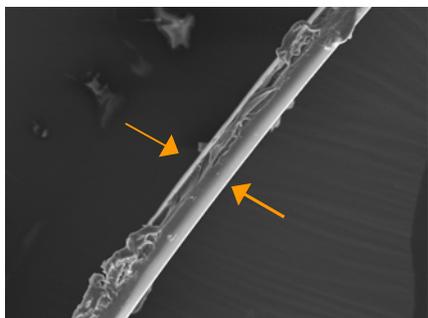
(b) 2% de amido, 1% de parafina



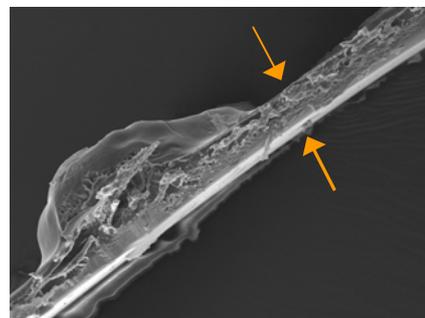
(c) 2% de amido, 2% de parafina



(d) 2% de amido, 3% de parafina



(e) 3% de amido, 0% de parafina

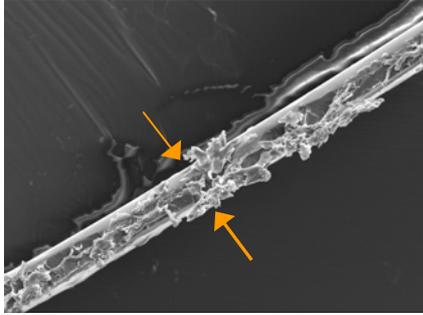


(f) 3% de amido, 1% de parafina

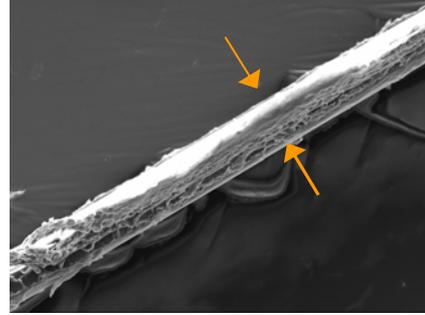
FIGURA 32 Fotomicrografia da interação concentração de amido *versus* concentração de parafina nos filmes finos de amido de milho modificado.

(...continua...)

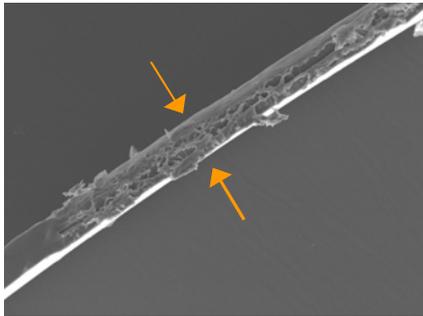
FIGURA 32, Cont.



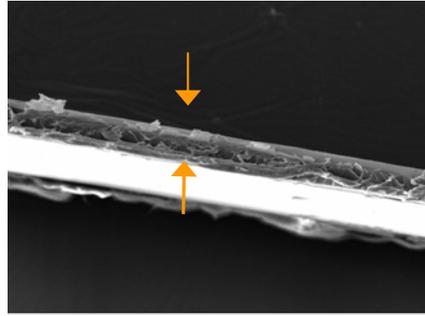
(g) 3% de amido, 2% de parafina



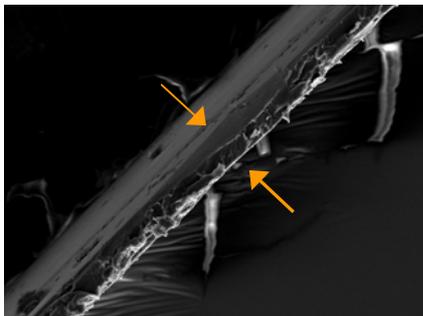
(h) 3% de amido, 3% de parafina



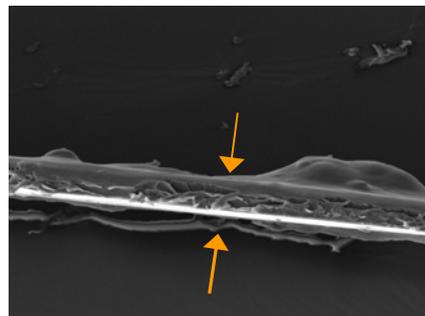
(i) 4% de amido, 0% de parafina



(j) 4% de amido, 1% de parafina



(k) 4% de amido, 2% de parafina



(l) 4% de amido, 3% de parafina

De maneira geral, os filmes com amido de milho modificado apresentaram aparência homogênea. Aparentemente, à medida que se aumentou a concentração de amido nos filmes, a textura dos mesmos mostrou-se mais compacta, denotando maior interação entre amido, glicerol e parafina.

As Figuras 32f e 32l, porém, apresentaram superfície rugosa com partículas resultantes da dissolução parcial dos grânulos de amido e que lembram os grânulos originais, recebendo a denominação de imagem ou fantasma (Thiré et al., 2003; Silva, 2005).

Já a Figura 32h teve ligeiros espaços vazios entre a matriz formada, devido ao processo de elaboração dos filmes (mistura da suspensão a alta rotação, favorecendo a formação de micro bolha de ar).

Pela observação das fotomicrografias pode-se perceber que os filmes finos de amido de milho modificado apresentaram menor espessura do que os filmes de amido de milho nativo, o que pode ser comprovado pelos resultados da análise de espessura realizada (item 4.2.4).

4.2.9 Propriedades ópticas

4.2.9.1 Cor

Para a variável cor dos filmes finos de amido de milho nativo e modificado foram realizadas leituras, conforme o modelo de cor CIELab e obtidos os parâmetros L, a* e b* e o ângulo h°, respectivamente. Estatisticamente esses valores apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) (Tabela 3A Anexo A), no entanto, para maior entendimento dos resultados suas médias estão representadas na Tabela 8 e 9, respectivamente.

TABELA 8 Valores médios* observados para o efeito da concentração de parafina, sob os parâmetros da cor (L, a* e b*) e ângulo h°, dos filmes finos com amido de milho nativo e 20% de glicerol em função da concentração de amido: 2%, 3% e 4% de amido.

Concentração da parafina (%)	Cor dos filmes finos de amido de milho nativo com 20 % de glicerol			
	L	a*	b*	h°
0	91,490	1,618	-2,682	- 42,986
1	91,467	1,647	-2,738	- 42,463
2	91,300	1,624	-2,774	- 43,212
3	91,365	1,629	-2,707	- 42,802

*média de 3 repetições

TABELA 9 Valores médios* observados para o efeito da concentração de parafina, sob os parâmetros da cor (L, a* e b*) e ângulo h°, dos filmes finos com 20% e glicerol em função da concentração de amido de milho modificado: 2%, 3% e 4% de amido.

Concentração da parafina (%)	Cor dos filmes finos de amido de milho modificado com 20 % de glicerol			
	L	a*	b*	h°
0	91,170	1,827	-3,051	- 39,328
1	91,237	1,810	-2,979	- 39,472
2	91,120	1,817	-2,961	- 39,262
3	91,309	1,840	-3,018	- 38,950

*média de 3 repetições

De acordo com o modelo de cor CIELab, tanto os filmes finos elaborados com amido de milho nativo quanto os com amido de milho modificado, em todos os tratamentos, encontraram-se no 4º quadrante e apresentando luminosidade próxima ao branco (Figura 33).

A cor encontrada por Henrique et al. (2007), em seu experimento com filmes com suspensões gelificadas de 3% de fécula natural modificada de mandioca, incluindo carboximetilamido (CMA) baixa viscosidade e 3% de fécula natural de mandioca modificada esterificada, também, foi observada no 4º quadrante, sendo os valores para L (76,09), a* (0,25) e b* (-0,02); e, L (96,42), a* (0,20), e b* (-1,39), respectivamente.

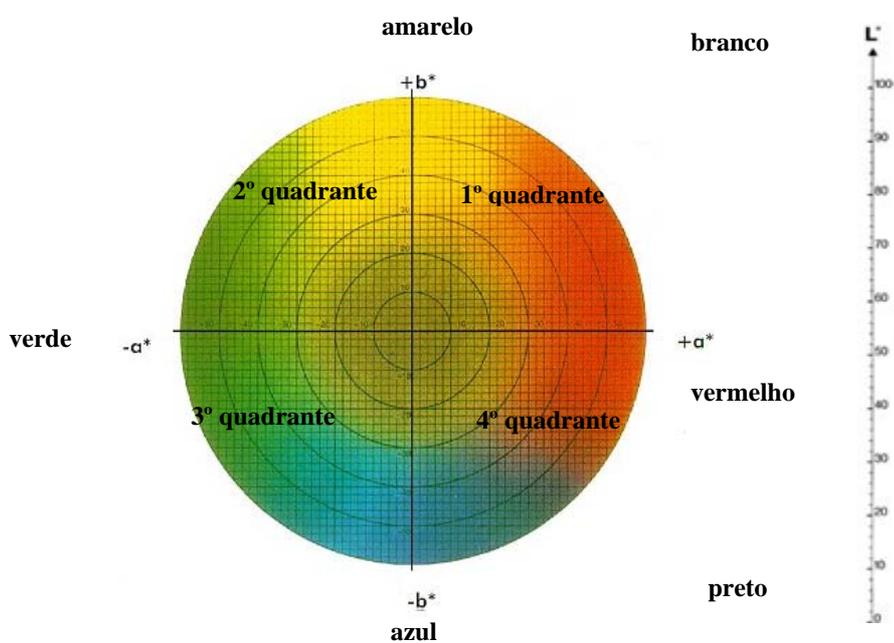


FIGURA 33 Modelo de cor CIELab utilizado para observação da cor dos filmes de amido de milho nativo e modificado utilizando os valores de L, a* e b*

4.2.9.2 Brilho

De acordo com a análise de variância para brilho dos filmes finos de amido de milho nativo, pode-se observar que houve efeito significativo ($p < 0,05$) (Tabela 5A, Anexo A) e para a interação concentração de amido *versus* concentração de parafina foi desdobrada na Tabela 6A, Anexo A. A interação 2% de amido foi significativa, porém, matematicamente não houve uma equação que se ajustasse (Tabela 10); já a interação 3% e 4% de amido de milho nativo encontram-se na Figura 34.

TABELA 10 Valores médios* observados para o efeito da concentração de parafina, sob o brilho, dos filmes finos com 20% de glicerol em função da concentração de amido de milho nativo: 2% de amido.

Concentração da parafina (%)	Brilho (%) dos filmes finos com 20% de glicerol e 2% de amido de milho nativo
0	7,317
1	9,300
2	8,150
3	8,217

* média de 3 observações

$$Y_{3\% \text{ de amido}} = Y = -0,445x^2 + 1,0058x + 10,998$$

$$Y_{4\% \text{ de amido}} = Y = 0,703x + 7,345$$

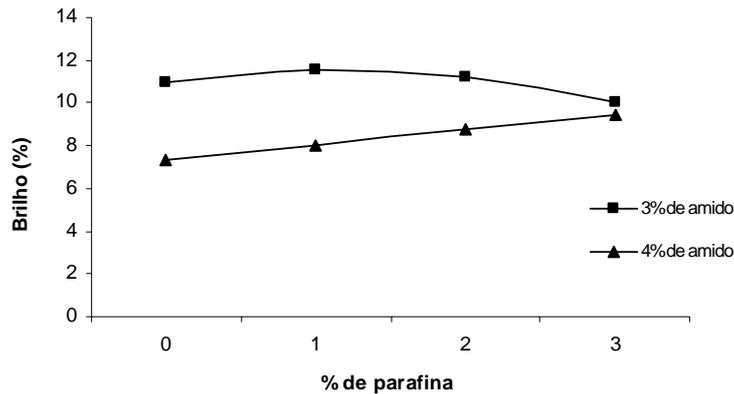


FIGURA 34 Efeito da concentração da parafina sob o brilho dos filmes finos com 20% de glicerol em função de 3% e 4% de amido de milho nativo.

De acordo com a análise de variância para o brilho dos filmes finos de amido de milho modificado, a interação concentração de amido *versus* concentração de parafina foi significativa ($p < 0,05$) (Tabela 5B, Anexo B) e a significância das interações realizadas estão na Tabela 6B, Anexo B. A interação 2% e 3% de amido foram significativas, porém, matematicamente não houve uma equação que se ajustasse (Tabela 11); já a interação 4% de amido de milho modificado encontra-se na Figura 35.

TABELA 11 Valores médios* observados para o efeito da concentração de parafina, sob o brilho (%), dos filmes finos com 20% e glicerol em função da concentração de amido de milho modificado: 2% e 3% de amido.

Concentração da parafina (%)	Brilho (%) dos filmes finos com 20 % de glicerol	
	2 % de amido	3 % de amido
0	18,417	47,800
1	68,600	60,917
2	47,083	36,100
3	62,200	67,433

* média de 3 observações

Os valores registrados para os filmes finos de amido de milho nativo foram menores do que encontrados para os filmes finos de amido de milho modificado.

Os valores registrados, para a variável brilho, foram semelhantes aos encontrados por Fernandes (2008), em seu experimento com fécula de batata, onde seus valores ficaram entre 42% e 51%. Para essa análise a concentração da parafina influenciou a capacidade do filme refletir a luz incidente

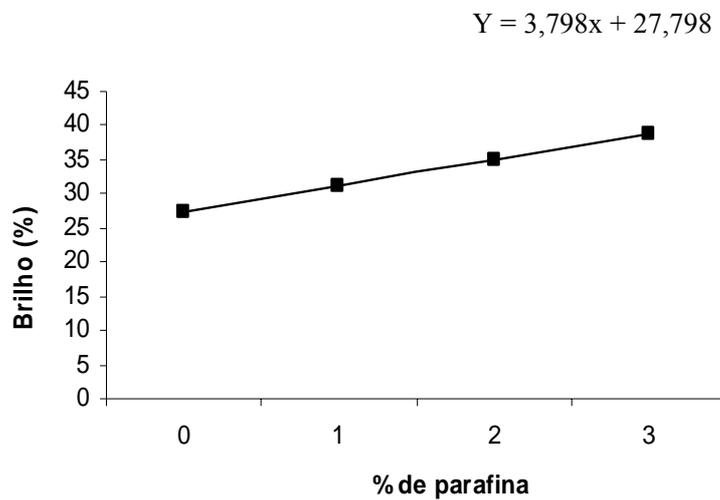


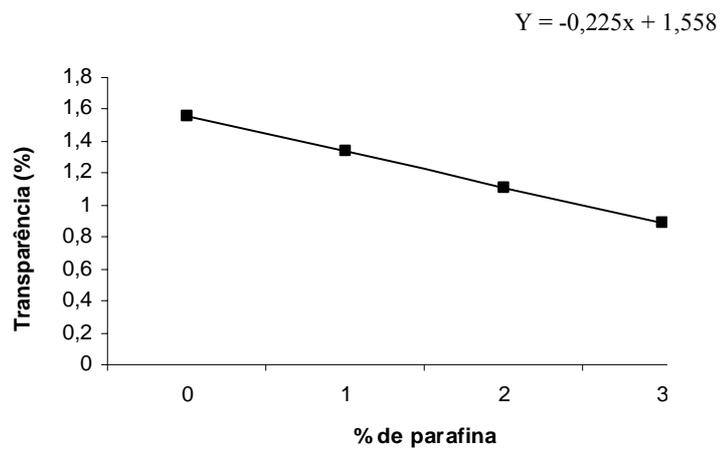
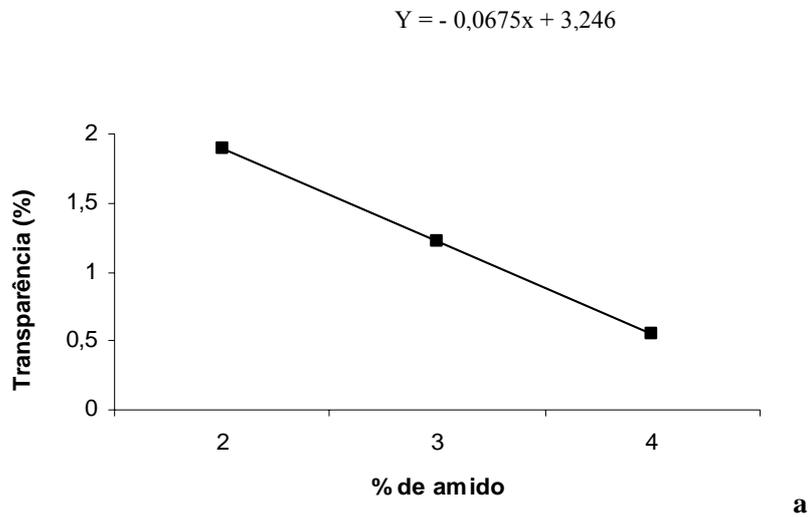
FIGURA 35 Efeito da concentração da parafina sob o brilho dos filmes finos com 20% de glicerol em função 4% de amido de milho modificado.

4.2.9.3 Transparência

Todas as amostras de filmes finos à base de amido de milho nativo para essa variável tiveram o valor de 0,1 %. Esse valor baixo favorece a opacidade.

A transparência (baixa opacidade) é importante em situações onde o produto embalado deva ser visto (Henrique et al., 2007).

A análise de variância, para a variável transparência dos filmes finos de amido de milho modificado e para a concentração de amido *versus* concentração de parafina não apresentou efeito significativo ($p \geq 0,05$) (Tabela 6B, Anexo B), sendo o valor médio de 1,221%. Com isso, as variáveis percentagem de amido e percentagem de parafina foram analisados separadamente (Figura 36a e 36b).



b

FIGURA 36 a) Efeito da concentração da variável amido sob a transparência dos filmes finos de amido de milho modificado; b) efeito da concentração da variável parafina sob a transparência dos filmes finos de amido de milho modificado.

À medida que se aumentou a concentração de parafina adicionada aos filmes finos de amido de milho modificado a transparência dos mesmos diminuiu. Esse comportamento também foi observado quando a concentração de amido dos filmes foi aumentada.

De acordo com Ferreira (1991 citado por Henrique et al., 2007), a transparência é avaliada pela transmissão da luz, fazendo então a leitura da luz transmitida.

4.2.9.4 Opacidade

A análise de variância para a opacidade dos filmes finos de amido de milho nativo demonstrou que houve efeito significativo ($p < 0,05$) (Tabela 5A, Anexo A) e para a interação concentração de amido *versus* concentração de parafina (Tabela 6A, Anexo A). Foi realizado o desdobramento da variável concentração de parafina, conforme a Figura 37.

Os filmes finos de amido de milho nativo tenderam a aumentar o valor de opacidade conforme a concentração de parafina, principalmente, no filme com 4% de amido. Os valores de opacidade encontrados por Fakhouri et al. (2007), em seu experimento com filme de gelatina e diferentes fontes de amido nativo foram: 11,46% (trigo); 40,04% (sorgo); 29,9% (batata) e 19,87% (arroz). Somente o filme de gelatina com o amido de trigo teve o valor semelhante ao encontrado nesse experimento. Silva et al. (2007) ressaltam que, durante o processo de gelatinização do amido, ocorre mudança na coloração devido à perda da estrutura e cristalinidade dos grânulos de amido, tornando-se gel com certa opacidade.

$$Y_{2\% \text{ de amido}} = Y = 0,26x + 11,199$$

$$Y_{3\% \text{ de amido}} = Y = 0,219x + 11,169$$

$$Y_{4\% \text{ de amido}} = Y = 0,868x + 11,479$$

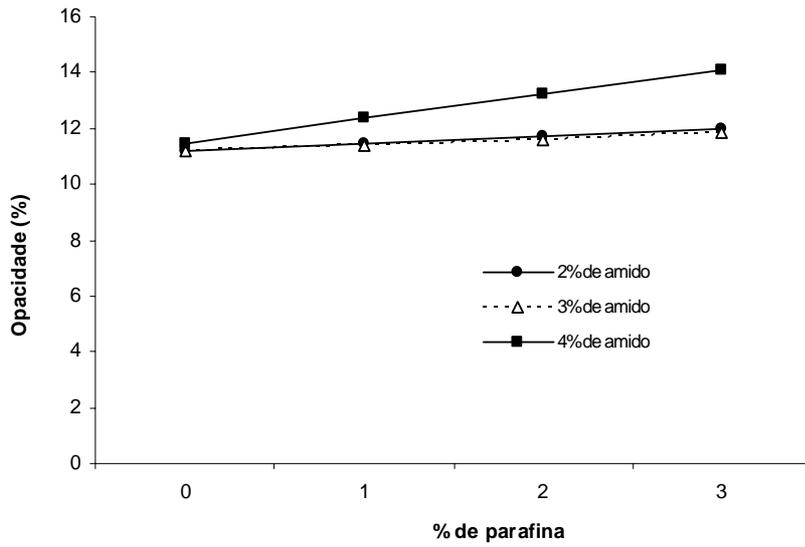


FIGURA 37 Efeito da concentração da parafina sob a opacidade dos filmes finos com 20% de glicerol em função da concentração de amido de milho nativo: 2% , 3% e 4% de amido.

A análise de variância para opacidade dos filmes finos de amido de milho modificado demonstrou que houve efeito significativo ($p < 0,05$) (Tabela 5B, Anexo B) e para a interação concentração de amido *versus* concentração de parafina (Tabela 6B, Anexo B). O filme com 2% de amido de milho modificado está apresentado na Figura 38. Já o filme com 3% de amido não foi significativo ($p \geq 0,05$), ficando com média geral de 10,525%. Para o filme com 4% de amido não houve matematicamente uma equação que se ajustasse, sendo, portanto, os valores apresentados na Tabela 12.

$$Y = 0,0971x^2 - 0,205x + 10,66$$

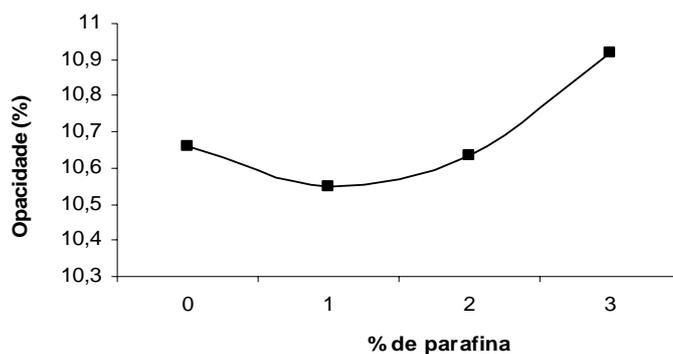


FIGURA 38 Efeito da concentração da parafina sob a opacidade dos filmes finos com 20% de glicerol em função 2% de amido de milho modificado.

Os filmes finos com 2% de amido de milho modificado tenderam a aumentar o valor da opacidade, à medida que se adicionou parafina, confirmando assim, a análise de transparência (item 4.2.9.3), uma vez que a opacidade é o inversamente proporcional à transparência.

No experimento de Fernandes (2008), com filme biodegradável à base de fécula de batata, a opacidade não foi influenciada pela concentração de glicerol, tendo um valor médio de 10,10% para a variável opacidade. Esse valor foi compatível aos valores desse experimento.

TABELA 12 Valores médios*, observados para o efeito da concentração de parafina, sob a opacidade dos filmes finos com 20% de glicerol em função da concentração de amido de milho modificado: 4% de amido.

Concentração da parafina (%)	Opacidade dos filmes finos com 20 % de glicerol e 4 % de amido de milho modificado
0	10,789
1	10,545
2	10,822
3	10,511

* média de 3 observações

De acordo com López et al. (2008), a opacidade é uma propriedade crítica se o filme for utilizado como uma superfície de revestimento alimentar. Isso quando o valor encontrado for alto e comprometendo, assim, a transparência do mesmo.

A opacidade é uma propriedade de fundamental importância e determina o tipo de utilização. Baixos valores de opacidade indicam um filme transparente. Um aumento na espessura do filme causa um aumento da opacidade do mesmo (Gontard et al., 1991 citado por L Fernandes, 2008)

4.2.9.5 Difusão

Houve efeito significativo para a difusão dos filmes finos de amido de milho nativo ($p < 0,05$) (Tabela 5A, Anexo A) e para a interação concentração de amido *versus* concentração de parafina. (Tabela 6A, Anexo A). Foi realizado o desdobramento da variável concentração de parafina, conforme a Figura 39.

Para os filmes finos com 3% e 4% de amido de milho nativo, os dados não se ajustaram adequadamente a um modelo matemático sendo, portanto,

apresentados na Tabela 13. Já os filmes finos com 2% de amido de milho nativo aumentaram de acordo com o aumento da concentração de parafina.

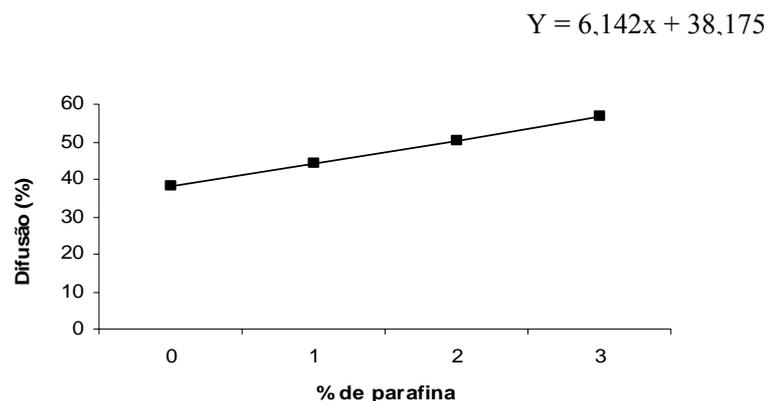


FIGURA 39 Efeito da concentração da parafina sob a difusão dos filmes finos com 20% de glicerol em função da concentração de amido de milho nativo: 2% de amido.

TABELA 13 Valores médios*, observados para o efeito da concentração de parafina, sob a difusão (%) dos filmes finos com 20% glicerol em função da concentração de amido de milho nativo: 3% e 4% de amido.

Concentração da parafina (%)	Difusão (%) dos filmes finos com 20 % de glicerol	
	3 % de amido	4 % de amido
0	41,550	58,250
1	45,150	44,700
2	41,233	53,167
3	48,850	50,983

* média de 3 observações

O valor da difusão dos filmes finos com 2% e 3% de amido de milho nativo tendeu a aumentar de acordo com o aumento da concentração de parafina. Os valores aqui registrados, quando comparado com os valores de 10% a 26% do experimento de Fernandes (2008) são maiores, resultando em filmes mais amorfos, pois, de acordo com o mesmo autor, essa variável está relacionada com a morfologia dos filmes, uma vez que filmes mais cristalinos apresentam menores valores de difusão, enquanto filmes mais amorfos apresentam maiores valores de difusão.

A análise de variância da difusão para os filmes finos de amido de milho modificado demonstrou que houve efeito significativo ($p < 0,05$) (Tabela 5B, Anexo B) e para a interação concentração de amido *versus* concentração de parafina, conforme Tabela 6B, Anexo B (Figura 40).

Os valores da difusão, dos filmes finos de amido de milho modificado, para as concentrações de 2% e 4% de amido aumentaram linearmente, de acordo com o aumento da concentração de parafina, com exceção dos filmes elaborados com 3 % de amido. Esses resultados são menores quando comparados com os filmes finos de amido de milho nativo.

$$Y_{2\% \text{ amido}} = Y = 2,275x + 2,692$$

$$Y_{3\% \text{ amido}} = Y = -1,571x^2 + 4,821x + 3,888$$

$$Y_{4\% \text{ amido}} = Y = 4,748x + 3,998$$

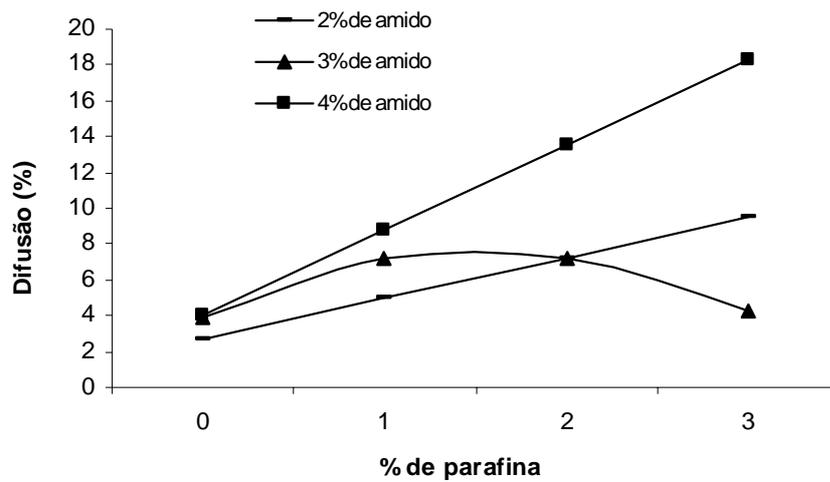


FIGURA 40 Efeito da concentração da parafina sob a difusão dos filmes finos com 20% de glicerol em função da concentração de amido de milho modificado: 2%, 3% e 4% de amido.

5 CONCLUSÕES

- ✓ Quanto às propriedades de pasta, o amido de milho modificado apresenta maior viscosidade máxima no aquecimento e gelatiniza-se à menor temperatura que o amido de milho nativo.
- ✓ As análises microscópicas e de difração de raios-X não detectaram nenhuma diferença entre o amido de milho modificado em relação ao amido de milho nativo.
- ✓ Com base na técnica do biospeckle laser, o tempo de secagem dos filmes finos de amido de milho modificado foi menor do que dos filmes de amido de milho nativo.
- ✓ Tanto o amido de milho nativo quanto o amido de milho modificado podem ser usados na elaboração de filmes finos.
- ✓ Os filmes finos de amido de milho nativo têm alta capacidade de absorção de água e os filmes finos de amido de milho modificado se desintegram na água de forma rápida.
- ✓ Tanto os filmes finos de amido de milho nativo como os filmes finos de amido de milho modificado apresentam praticamente 100% de alta solubilidade em água.
- ✓ O teor de água, a espessura e a força para romper os filmes finos de amido de milho nativo aumentam de acordo com o aumento da concentração da parafina.
- ✓ A espessura, o teor de água e a gramatura dos filmes finos de amido de milho modificado tendem a aumentar à medida que se adiciona a parafina, conseqüentemente, a força para romper esses filmes também é maior e a deformação é menor.

- ✓ Os filmes finos de amido de milho nativo com 2% de amido e com 2% de amido + 2% de parafina e o filme fino com 4% de amido de milho modificado + 3% de parafina apresentam os maiores valores de transição vítrea.
- ✓ O brilho, a opacidade e a difusão tendem a aumentar conforme o aumento da concentração da parafina para os filmes finos com amido de milho nativo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEONI, A. C. C.; JACOMINO, A. P.; ROSA, A. S. recobrimento de laranja 'Pêra' com filme de concentrado associado protéico de soro de leite a plastificantes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.41, n.8, p.1221-1226, ago. 2006.

AMANTE, E. R. **Caracterização de Amidos de Variedades de Mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) e de Batata-doce (*Ipomoea batatas*)**. 1986. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

ANTUNES, A.J. **Filmes comestíveis e biodegradáveis**. 2003. Disponível em: <http://www.unopar.br/artigos/ArtArtigos000?arti_cd=0000000364>. Acesso em: 15 out. 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA..Resolução nº 12, de 24 de julho de 1978. Aprova Normas Técnicas Especiais, do Estado de São Paulo, revistas pela Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, relativas a alimentos (e bebidas), para efeito em todo território brasileiro. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 24 jul. 1978. Disponível em: < http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_amidos.htm>. Acesso em: 11 jan. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA.. Resolução nº 386 de 5 de Agosto de 1999. Aprova o "Regulamento técnico sobre aditivos utilizados segundo as boas práticas de fabricação e suas funções", contendo os procedimentos para consulta da tabela e a tabela de aditivos utilizados segundo as boas práticas de fabricação. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 5 ago. 1999.Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/aditivos_alimentares.htm>. Acesso em: 20 mar 2008.

ARIZAGA, R.; CAP, N.; RABAL, H. J. Speckle time evaluation characterization by cocorrence matrix analysis. **Optics & Laser Technology**, Oxford, v.31, n.2, p.163-169, Mar. 1999.

ARRUDA, P. V. de; RODRIGUES, R. de C. L. B.; FELIPE, M. das G. de A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, São Paulo, n.26, p. 56-62, dez. 2006, jan. 2007.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of the Association of the Agricultural Chemists**. 17.ed. Washington, 2000. v.2.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Method: D882-00. In: _____. **Annual book of ASTM standards**. Philadelphia: ASTM, 2000. p.160-168.

BASTIOLI, C. Global status of the production of biobased packaging materials. In: THE FOOD BIO-PACK CONFERENCE, 2000, Copenhagen. **Proceedings...** Copenhagen: CPL, 2000, p. 2-7.

BENGTSSON, M.; KOCH, K.; GATENHOLM, P. Surface octanoylation of high-amylose potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 54, n.1, p. 1-11, Oct. 2003.

BENINCA, C.; DEMIATE, I. M.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal Behavior of Corn Starch Granules Modified by Acid Treatment at 30 and 50°C. **Ecletica Química**, São Paulo, v.33, n.3, p.13-18, 2008.

BLANSHARD, J.M.V. Starch granule structure and function: a physicochemical approach In: GALLIARD, T. (Ed.). **Starch properties and potential: critical reports on applied chemistry**. London: Society of Chemical Industry, 1987. v. 13, p. 16-54.

BRAGA, R. A. **“Bio-Speckle: uma contribuição para o desenvolvimento de uma tecnologia aplicada à análise de sementes**. 2000. 117p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BRAGA, R. A.; FABBRO, I. M. D.; BOREM, F. M.; RABELO, G. F.; ARIZAGA, R.; RABAL, H. J.; TRIVI, M. R. Assessment of Seed Viability by Laser Speckle Techniques. **Biosystems Engineering**, San Diego, v. 83, p. 287-294, Nov. 2003.

BRAGA, R. A.; SOUZA, A. DE; VIEIRA, M. DAS G. G. C.; PINHO, E. V. DE R.V.; RABAL, H. J.; FABBRO, I. M. D. Potencial do bio-speckle laser para avaliação da viabilidade de sementes **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.25, n.3. p. 645-649, maio/jun. 2001.

BRASIL. Resolução nº 12, de 24 de julho de 1978. Normas Técnicas Relativas a Alimentos e Bebidas (produtos amiláceos e derivados incluídos). **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 24 jul. 1978.

CARVALHO, R. V. de; ASCHERI, J. L. R.; CAL-VIDAL, J. Efeito dos Parâmetros de Extrusão nas Propriedades Físicas de Pellets (3G) de Misturas de Farinhas de Trigo, Arroz e Banana. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras. v. 26, n. 5, p.1006-1018, set./out. 2002.

CASARIN, S. A. **Desenvolvimento e caracterização de blendas e de compostos empregando polímeros biodegradáveis**. 2004. 131p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

CEREDA, M.P. Amidos modificados. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.30, n.1, p.28-30, jan/jun. 1996.

CEREDA, M. P. Importância das tuberosas tropicais. In: CEREDA, M. P. **Agricultura: tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. p. 1-16. (Série Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, 2).

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 23, n. 7, p. 1273- 1335, July 1998.

CIACCO, C.F.; CRUZ, R. **Fabricação de amido e sua utilização**. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, [1982]. 152p.

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

DAIUTO, E. R.; CEREDA, M. P. Características físicas e avaliação energética de géis de fécula de tuberosas submetidos ao estresse de esterilização. **Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 21, n.2, 2006, p. 45-60.

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

FERNANDES, J. de C. **Produção e caracterização de filme biodegradável obtido a partir de fécula de batata (*solanum tuberosum* L.) em diferentes concentrações de glicerol**. 2008. 40 p. T CC (Graduação em Química) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

FERNANDES, M. S.; WANG, S. H., ASCHERI, J. L. R. OLIVEIRA, M. F.; COSTA, S. A. J. Efeito da temperatura de extrusão na absorção de água, solubilidade e dispersibilidade da farinha pré-cozida de milho-soja (70:30). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.23, n.2, p. 234-239, maio/ago. 2003.

FERREIRA, D. F. **Sisvar – Sistema de análises de variância para dados balanceados**: program de análises estatísticas e planejamento de experimentos, versão 4.3. Lavras: UFLA/DEX, 2000. Software.

FERREIRA, V. L. P. **Colorimetria em alimentos**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1991. 43 p.

FLINT, O. **Food Microscopy: a manual of practical methods, using optical microscopy**. Oxford: BIOS Scientific, 1994. 125p.

FRANCO, C.M.L.; DAIUTO, E.R.; DEMIATE, I.M.; CARVALHO, L.J.C.B.; LEONEL, M.; CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.; SARMENTO, S.B.S. In: CEREDA, M.P. (Coord.). **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. 224p (Série Cultura de Tuberosas Amiláceas Latino-Americanas, 1).

FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P. VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. Propriedades Gerais do Amido. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Propriedades Gerais do Amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. Cap. 6, 221 p. (Série: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, 1).

GENTILI, D. O.; KHALIL, C. N.; LUCAS, E. F. Avaliação de aditivos poliméricos à base de éster fosfórico como modificadores da cristalização de parafina **Polímeros**, São Carlos, v.14, n.4, p. 283-288, 2004.

GONTARD, N. **Films et enrobages comestibles**: etude et amelioration des propriétés filmogène du gluten. 1991, 174p. Thèse (Docteur en Biochimie) – Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.

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

GRASSELLI, C. da S. **Isolamento, caracterização físico-química e avaliação do efeito do polvilho do fruto da lobeira (*Solanum lycocarpum* St. Hill) na glicose e lipídeos sanguíneos**. 2001. 111p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

GUILBERT, S.; BIQUET, B. Películas y envolturas comestibles. In: BUREAU, G.; MULTON, J. L. **Embalaje de los alimentos de gran consumo**. Zaragoza: Acribia, 1995. Cap. 22, 331-371 p.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; DUPUY, N. Análise de Cor, Transparência e Infravermelho dos Filmes de Fécula Modificada de Mandioca. **Agronomia Tropical**, Macary, v. 57, n. 1, p. 25-30, 2007.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n.1, p. 66-77, jan./mar. 2008.

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

ICC - INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR CEREAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. **Official Methods of the International Association of Cereal Science and Technology**. Schwechat, 1995.

JACOMINO, A. P.; MINAMI, K.; FILHO, J. A. S.; KLUGE, R. A. Processos de proteção dos garfos na enxertia da mangueira **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 57, n.1, p.105-108, jan./mar. 2000.

JORNAL GAZETA MERCANTIL. Mandioca Pega Carona nos Grãos. São Paulo, 29 nov. 2007. Disponível em:
<<http://www.seagri.ba.gov.br/noticias.asp?prt=true&qact=view¬id=12586>>. Acesso em: 27 Janeiro 2009.

- KARAPANTSIONS, T. D.; SAKONIDOU, E. P.; RAPHAELIDES, S. N. Electrical conductance study of fluid motion and heat transport during starch gelatinization. **Journal of Food Science**, Chicago, v.65, n.1, p.145-150, Jan./Feb. 2000.
- KROCHTA, J.M.; MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, Chicago, v. 51, n. 2, p. 60-74, Feb. 1997.
- LEACH, H.W. **Gelatinization of starch**. In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F. Starch: chemistry and technology. New York: Academic, 1965. v.1, p.289-307.
- LEVESQUE, G. Utilization des derives de L` amidon dans les biomatériaux. In: Colloque Biomatériaux en Agriculture, 2001, Auray. **Proceedings...** Auray: [s.n.], 2001. 1 CD-ROM.
- LIMBERGER, V. M. **Modificação física e química do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos**. 2006. 78p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
- LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. A.; ZARITZKY, N. O. Film forming capacity of chemically modified corn starches. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 73, n.4, p. 573–581, Sept. 2003.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros**: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-Papers, 2001. 366p.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v.56, n.2, p.129-135, June 2004.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v.75, n. 4, Aug. 2006. p. 453-460.
- MARTINS, J. Amigo da prensa. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v.33, n.196, p.42-43, ago. 2003.

MATUDA, T. G. **Análise térmica da massa de pão francês durante os processos de congelamento e descongelamento:** otimização do uso de aditivos. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

MATSUGUMA, L. S. **Caracterização do amido de mandioca nativa e modificada por oxidação.** 2006. 112p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

MEDCALF, D. J.; GILLES, K. A. Wheat starches. comparison of physicochemical properties. **Cereal Chemistry**, St Paul, v. 42, n. 6, p. 558-568, 1965.

MOSCA, J. L.; VICENTINI, N. M. **Embalagens utilizadas na conservação pós-colheita de frutas e hortaliças *in natura*.** Jaboticabal: Funep, 2000. 21p.

NABESHIMA, E. H.; EL-DASH, A. A. Modificação Química da Farinha de Arroz como Alternativa para o Aproveitamento dos Subprodutos do Beneficiamento do Arroz. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 22, n. 1, p. 107-120, jan./jun. 2004.

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

PATURAU, J.M. **By-products of cane sugar industry:** an introduction to their industrial utilization. New York: Elsevier, 1969. p. 169-188 e 215-219.

PEREIRA, J.; CIACCO, C. F.; VILELA, E. R.; TEIXEIRA, A. L. de S. Féculas Fermentadas na Fabricação de Biscoitos: Estudo de Fontes Alternativas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 19, n. 2, p.287-293, maio/ago. 1999.

RABAL, H. J.; BRAGA, R. A. **Dynamic laser speckle and application.** New York: Taylor & Francis CRC, 2008. v. 1. 272p.

RAEMY, A.; LAMBELET, P. Thermal behavior of foods. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v.193,p. 417-439, Dec. 1991.

REIS, K. C. dos. **Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (phb-hv)/corn starch blend films.** 2007. 57 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

ROY, S.; WELLER, C. L.; GENNADIOS, A. Physical and molecular properties of wheat gluten films cast from heated film-forming solutions. **Journal of Food Science**, Chicago, v.64, n.1, p. 57-60, Jan./Feb. 1999.

RYU, S. Y.; RHIM, J. W.; ROH, H. J.; KIM, S.S. Preparation and physical properties of zein-coated high-amylose corn starch film. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, Lund, v.35, n.8, p.680-686, 2002.

SANGGIN, J. M. R. **Revestimentos biodegradáveis para conservação do coco ‘anão verde’**. 2007. 200p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SCHOCH, T. J.; LEACH, W. H. **Determination of absolute density; liquid displacement**. In: WHISTLER, R. L.; WOLFROM, M. L.(Ed.). **Methods in carbohydrates chemistry**. New York: Academic, 1964. v. 4. p. 101, 1994.

SHAW, N.B.; MONAHAN, F.J.; O’RIORDAN, E.D.; O’SULLIVAN, M. Physical properties of WPI films plasticized with glycerol, xylitol, or sorbitol. **Journal of Food Science**, Chicago, v.67, n.1, p.164-167, Jan./Feb. 2002.

SILVA, W.A. **Elaboração e caracterização de biofilmes obtidos de diferentes fontes de amido**. 2005. 80p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

SILVA, W. A. da; PEREIRA, J.; CARVALHO, C. W. P. de; FERRUA, F. Q. Determinação da cor, imagem superficial topográfica e ângulo de contato de biofilmes de diferentes fontes de amido. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.31, n.1, p.154-163, jan./feb. 2007.

SMITH, R. J. Determination of absolute density. Air displacement. In: WHISTLER, R. L.; WOLFROM, M.L. (Ed.). **Methods in carbohydrate chemistry**. New York: Academic, 1964. v.4, p. 103-106.

THIRÉ, R. M. S. M.; RIBEIRO, T. A. A.; ANDRADE, C. T. Effect of starch addition on compression-molded poly (3-hydroxybutyrate)/ starch blends. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.100, n.6, p.4338-4347, June 2006.

THIRÉ, R. M. S. M.; SIMÃO, R. A.; ARAÚJO, P. J. G.; ACHETE, C. A.; ANDRADE, C. T. Redução da hidrofobicidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polimerização por plasma. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.14, n.1, p.57-62, 2004.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. Practical guide for food industry. In: _____ . **Starches: practical guide to the food industry**. St. Paul: Eagan, 1999. 30p.

UNDERKOFER, L.A. Glycerol. In: UNDERKOFER, L.A.; HICKEY, R.J. (Ed.). **Industrial fermentation**. New York: Chemical, 1954. Cap. 8, p. 252-270.

VILELA, E.R.; FERREIRA, M.E. Tecnologia de produção e utilização do amido de mandioca. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.13, n.145, p.69-73, jan. 1987.

WOLFF, M. T. **Os avanços na proteção da biotecnologia no Brasil**. 2003. Disponível em: <http://www.ids.org.br/files/20030930_mtw.ppt>. Acesso em: 15 set. 2005.

YAMAZAKI, W. T. An alkali water relation test for the evaluation of cooking, baking potentialities of soft water wheat flour. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v.30, n.3, p. 242-246, 1953.

ZHANG, Y.-P.; LEWIS, R. N. A. H.; MCELHANEY, R. N. Calorimetric and spectroscopic studies of the thermotropic phase behavior of the *n*-saturated 1,2-diacylphosphatidylglycerols. **Biophysical Journal**, Bethesda, v.72, n.2, p.779–793, Feb. 1997.

ANEXOS

ANEXO A		Página
TABELA 1A	Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias para teor de água, capacidade de absorção de água, solubilidade em água, espessura e gramatura dos filmes finos em função do amido de milho nativo e parafina em várias concentrações e glicerol a 20% sobre o peso do amido.....	107
TABELA 2A	Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias para teor de água, capacidade de absorção de água, solubilidade em água, espessura e gramatura dos filmes finos, em função do desdobramento de percentagem de parafina dentro da codificação amido.....	108
TABELA 3A	Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias para carga máxima/ força, deformação relativa na carga máxima dos filmes finos e os parâmetros L*, a* e b*, em função do amido de milho nativo e parafina em várias concentrações e glicerol a 20% sobre o peso do amido.....	109
TABELA 4A	Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias para carga máxima/ força dos filmes finos, em função do desdobramento de percentagem de parafina dentro da codificação amido.....	110
TABELA 5A	Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias para brilho, opacidade e difusão para os filmes finos, em função do amido de milho nativo e	

	parafina em várias concentrações e glicerol a 20% sobre o peso do amido.....	111
TABELA 6A	Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias para brilho, opacidade e difusão para os filmes finos, em função do desdobramento de percentagem de parafina dentro da codificação amido..	112

TABELA 1A Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias para teor de água, capacidade de absorção de água, solubilidade em água, espessura e gramatura dos filmes finos em função do amido de milho nativo e parafina em várias concentrações e glicerol a 20% sobre o peso do amido.

Fontes de variação	GL	Quadrados médios				
		Teor de água	Capacidade de absorção de água	Solubilidade em água	Espessura	Gramatura
[] de amido	2	0,589611	19672,816393	0,000048 ns	0,001395	5576,605562
[] de parafina	3	2,013043	703,792299	0,000031 ns	0,000070	174,711305
[] de amido x [] de parafina	6	1,044459 *	2772,398686 *	0,000042 ns	0,000047 *	57,151530 *
Resíduo	24	0,035682	71,423155	0,000034	0,000003	11,381540
CV (%)		2,15	2,19	0,01	3,65	4,90

* significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.
ns não significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

TABELA 2A Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias para teor de água, capacidade de absorção de água, solubilidade em água para os filmes finos, espessura e gramatura para os filmes finos, em função desdobramento de percentagem de parafina dentro da codificação amido.

Fontes de variação	GL	Quadrados médios			
		Teor de água	Capacidade de absorção de água	Espessura	Gramatura
[] de parafina / 2% de amido	3	2,132482 *	2962,477866 *	0,000124 *	7,701829 ns
[] de parafina / 3% de amido	3	0,243057 *	2560,078642 *	0,000015 *	76,814279 *
[] de parafina / 4% de amido	3	1,726421 *	726,033164 *	0,000026 *	204,498255 *
Resíduo	24	0,035682	71,423155	0,000003	11,381540

* significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.
ns não significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

TABELA 3A Quadrados médios da ANOVA e respectivas significâncias para carga máxima/ força, deformação relativa na carga máxima dos filmes finos e os parâmetros L*, a* e b*, em função do amido de milho nativo e parafina em várias concentrações e glicerol a 20% sobre o peso do amido.

Fontes de variação	GL	Quadrados médios				
		Força	Deformação	L*	a*	b*
[] de amido	2	187,992088	0,019287 ns	0,245953	0,015233 *	0,134303 *
[] de parafina	3	18,306105	0,017396 ns	0,070822	0,001410 ns	0,014321 *
[] de amido x [] de parafina	6	12,145475 *	0,003493 ns	0,160953 *	0,000685 ns	0,006666 ns
Resíduo	24	3,606082	0,005960	0,041708	0,000769	0,003039
CV (%)		11,12	12,87	0,22	1,70	2,02

* significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

ns não significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

TABELA 4A Quadrados médios da ANOVA e respectivas significâncias para carga máxima/ força dos filmes finos, em função desdobramento de percentagem de parafina dentro da codificação amido.

Fontes de variação	GL	Quadrado médio
		Força
[] de parafina / 2% de amido	3	1,944341 ns
[] de parafina / 3% de amido	3	32,088466 *
[] de parafina / 4% de amido	3	8,564248 ns
Resíduo	24	3,606082

* significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

ns não significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

TABELA 5A Quadrados médios da ANOVA e respectivas significâncias para brilho, opacidade e difusão para os filmes finos, em função do amido de milho nativo e parafina em várias concentrações e glicerol a 20% sobre o peso do amido.

Fontes de variação	GL	Quadrados médios		
		Brilho	Opacidade	Difusão
[] de amido	2	27,590069	6,49917	153,219653
[] de parafina	3	3,139352	3,24069	90,348611
[] de amido x [] de parafina	6	1,653032 *	0,46286 *	138,060486 *
Resíduo	24	0,038472	0,037704	1,430069
CV (%)		2,13	1,62	2,49

* significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

TABELA 6A Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias brilho, opacidade e difusão para os filmes finos, em função desdobramento de percentagem de parafina dentro da codificação amido.

Fontes de variação	GL	Quadrados médios		
		Brilho	Opacidade	Difusão
[] de parafina / 2% de amido	3	1,984653 *	0,410874 *	241,159653 *
[] de parafina / 3% de amido	3	1,390208 *	0,340206 *	30,765208 *
[] de parafina / 4% de amido	3	3,070556 *	4,265561 *	94,544722 *
Resíduo	24	0,038472	0,037704	1,430069

* significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

ANEXO B	Página
TABELA 1B	Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias para teor de água, solubilidade em água, espessura e gramatura dos filmes finos em função do amido de milho nativo e parafina em várias concentrações e glicerol a 20% sobre o peso do amido.. 115
TABELA 2B	Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias para teor de água, solubilidade em água e espessura dos filmes finos, em função do desdobramento de percentagem de parafina dentro da codificação amido..... 116
TABELA 3B	Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias para carga máxima/ força, deformação relativa na carga máxima dos filmes finos e os parâmetros L*, a* e b*, em função do amido de milho nativo e parafina em várias concentrações e glicerol a 20% sobre o peso do amido..... 117
TABELA 4B	Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias para deformação relativa na carga máxima dos filmes finos, em função do desdobramento de percentagem de parafina dentro da codificação amido..... 118
TABELA 5B	Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias para brilho, transparência, opacidade e difusão para os filmes finos, em função do amido de milho nativo e parafina em várias concentrações e glicerol a 20% sobre o peso do amido..... 119
TABELA 6B	Quadrados médios da ANAVA e respectivas

significâncias para brilho, opacidade e difusão para os filmes finos, em função do desdobramento de percentagem de parafina dentro da codificação amido.... 120

TABELA 1B Quadrados médios da ANOVA e respectivas significâncias para o teor de água, solubilidade em água, espessura e gramatura para os filmes finos, em função do amido de milho modificado e parafina em várias concentrações e glicerol a 20% sobre o peso do amido.

Fontes de variação	GL	Quadrados médios			
		Teor de água	Solubilidade em água	Espessura	Gramatura
[] de amido	2	1,815160	0,000615	0,001915	4233,269748 *
[] de parafina	3	5,433548	0,000013	0,000077	49,012252 ns
[] de amido x [] de parafina	6	0,339993*	0,000095 *	0,000017 *	15,651829 ns
Resíduo	24	0,033079	0,000030	0,000002	18,628845
CV (%)		2,08	0,01	3,33	7,17

* significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

ns não significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

TABELA 2B Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias para o teor de água, solubilidade em água para os filmes finos, espessura e gramatura para os filmes finos, em função desdobramento de percentagem de parafina dentro da codificação amido.

Fontes de variação	GL	Quadrados médios		
		Teor de água	Solubilidade em água	Espessura
[] de parafina / 2% de amido	3	2,836659 *	0,000030 ns	0,000006 ns
[] de parafina / 3% de amido	3	2,114276 *	0,000048 ns	0,000049 *
[] de parafina / 4% de amido	3	1,162600 *	0,000125 *	0,000056 *
Resíduo	24	0,033079	0,000030	0,000002

* significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

ns não significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

TABELA 3B Quadrados médios da ANOVA e respectivas significâncias para carga máxima/ força, deformação relativa na carga máxima dos filmes finos e os parâmetros L*, a* e b*, em função do amido de milho modificado e parafina em várias concentrações e glicerol a 20% sobre o peso do amido.

Fontes de variação	GL	Quadrados médios				
		Força	Deformação	L*	a*	b*
[] de amido	2	169,467657 *	0,021200	0,092011	0,002086 ns	0,002419
[] de parafina	3	3,319661 ns	0,032202	0,060556	0,000410 ns	0,014600
[] de amido x [] de parafina	6	7,405828 *	0,011507 *	0,067222 *	0,001427 ns	0,011986 *
Resíduo	24	5,432177	0,003795	0,014356	0,000872	0,000944
CV (%)		15,43	12,94	0,13	1,61	1,02

* significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

ns não significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

TABELA 4B Quadrados médios da ANOVA e respectivas significâncias para deformação relativa na carga máxima dos filmes finos e os parâmetros L*, a* e b*, em função desdobramento de percentagem de parafina dentro da codificação amido.

Fontes de variação	GL	Quadrado médio
		Deformação
[] de parafina / 2% de amido	3	0,045655 *
[] de parafina / 3% de amido	3	0,006135 ns
[] de parafina / 4% de amido	3	0,003427 ns
Resíduo	24	0,003795

* significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

ns não significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

TABELA 5B Quadrados médios da ANOVA e respectivas significâncias para brilho, transparência, opacidade e difusão para os filmes finos, em função do amido de milho modificado e parafina em várias concentrações e glicerol a 20% sobre o peso do amido.

Fontes de variação	GL	Quadrados médios			
		Brilho	Transparência	Opacidade	Difusão
[] de amido	2	1367,508819	5,743125 *	0,096650	111,301111
[] de parafina	3	1402,989167	0,870625 *	0,035935	97,067477
[] de amido x [] de parafina	6	389,421319 *	0,180347 ns	0,066272 *	33,937407 *
Resíduo	24	1,334792	0,082778	0,024068	0,020625
CV (%)		2,57	23,57	1,46	1,89

* significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.
ns não significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

TABELA 6B Quadrados médios da ANAVA e respectivas significâncias para brilho, opacidade e difusão para os filmes finos, em função desdobramento de percentagem de parafina dentro da codificação amido

Fontes de variação	GL	Quadrados médios		
		Brilho	Opacidade	Difusão
[] de parafina / 2% de amido	3	1497,391389 *	0,075091 *	26,086875 *
[] de parafina / 3% de amido	3	583,629097 *	0,015155 ns	12,804097 *
[] de parafina / 4% de amido	3	100,811319 *	0,078232 *	126,051319 *
Resíduo	24	1,334792	0,024068	0,020625

* significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

ns não significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.