



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FORMADOS A PARTIR
DO AMIDO EXTRAÍDO DA FRUTA-DE-LOBO (*SOLANUM
LYCOCARPUM*).**

Thayane Candida Ribeiro

Orientador: Enio Nazaré de Oliveira Júnior

OURO BRANCO
Dezembro – 2014



**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FORMADOS A PARTIR
DO AMIDO EXTRAÍDO DA FRUTA-DE-LOBO (*SOLANUM
LYCOCARPUM*).**

Thayane Candida Ribeiro

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado em cumprimento às
exigências do Curso de Bacharelado em
Engenharia de Bioprocessos da
Universidade Federal de São João del Rei.

Orientador: Enio Nazaré de Oliveira
Júnior

OURO BRANCO
Dezembro - 2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS**

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FORMADOS A PARTIR
DO AMIDO EXTRAÍDO DA FRUTA-DE-LOBO (*SOLANUM
LYCOCARPUM*).**

Thayane Candida Ribeiro

A Banca Examinadora, composta pelos membros abaixo, avaliou este TCC:

Enio Nazaré de Oliveira Júnior – Orientador

Marília Magalhães Golçalves – Examinador 1

Alessandra Costa Vilaça – Examinador 2

Ouro Branco, ____/____/____

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar todo o meu caminho intercedendo em todas as minhas decisões e por me conceder a força e coragem durante toda esta caminhada.

Ao Prof. Dr. Enio Nazaré de Oliveira Júnior pela orientação e esclarecimentos necessários para execução trabalho, pela oportunidade de aprendizado e confiança depositada. Pela dedicação e paciência, por não medir esforços e ajudar-me, seja fim de semana ou feriado e pelo incentivo concedido durante toda a pesquisa.

As minhas amigas Ariane, Mariana e Tatiana que estiveram comigo durante toda a execução deste trabalho e toda a graduação. Essa conquista é nossa! Foi com vocês que compartilhei todas as minhas angústias, tristezas, felicidades e alegrias durante todos esses 5 anos. Eu não estaria aqui sem vocês.

À todos os professores do Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos – DQBIO por permitirem a utilização dos equipamentos e recursos.

À Universidade Federal de Lavras pelo apoio nas análises realizadas.

Aos técnicos de laboratório, pela pronta ajuda e disposição para me auxiliar durante as análises.

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FORMADOS A PARTIR DO AMIDO EXTRAÍDO DA FRUTA-DE-LOBO (*SOLANUM LYCOCARPUM*).

RESUMO

As embalagens produzidas a partir de polímeros sintéticos vêm causando grande impacto ambiental em virtude do seu tempo de decomposição na natureza. Uma das alternativas para redução deste impacto, que vem ganhando destaque atualmente é a produção de embalagens biodegradáveis a partir de polímeros naturais como o amido. O amido é o carboidrato de reserva mais abundante encontrado em diversas plantas, dentre elas a fruta-de-lobo. O objetivo deste trabalho foi extrair o amido presente na fruta-de-lobo, caracterizá-lo e utilizá-lo na produção de filmes biodegradáveis. O rendimento de amido obtido foi de 2,25 g de amido/100g de polpa fresca, e o mesmo apresentou grau de pureza elevado (73,8% m/v). Os grânulos de amido apresentaram forma esférica, e pouco danificados, em virtude da metodologia empregada na extração. O amido extraído apresentou baixo poder de inchamento (PI) e índice de solubilidade (IS), indicando que o mesmo apresenta baixa absorção de água e baixa solubilidade. Após a caracterização do carboidrato, os filmes foram elaborados através da técnica de *casting* empregando 2% de amido e variando as concentrações de glicerol (5%, 12,5% e 20% em relação a massa do amido). Entretanto, para realizar a caracterização dos filmes, utilizou-se apenas os filmes com 12,5 % e 20% de glicerol, devido à rigidez e dificuldade de manuseio dos filmes formados com 5% do agente plastificante. Os parâmetros analisados foram a espessura, gramatura, solubilidade, umidade, propriedades de barreira e propriedades mecânicas. As espessuras dos filmes de amido de 12,5 e 20% de glicerol foram de $0,0771 \pm 0,00794$ mm e $0,088 \pm 0,00516$ mm respectivamente. A umidade, propriedades de barreira e propriedades mecânicas também aumentaram com o aumento da concentração do glicerol. Já a solubilidade dos filmes não sofreu influência significativa do agente plastificante, apresentando valor médio de 22,58 %. De maneira geral, os filmes elaborados apresentaram boa flexibilidade, uniformidade e facilidade de manuseio, indicando que o amido da fruta-de-lobo é uma alternativa interessante para formação de filmes biodegradáveis.

SUMÁRIO

RESUMO	iv
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Polímeros.....	3
3.1.1 Polímeros Biodegradáveis	4
3.2 Amido.....	5
3.2.1 Amilose.....	8
3.2.2 Amilopectina	9
3.2.3 Componentes Menores	10
3.2.4 Propriedades do Amido	10
3.2.4.1 Poder de Inchamento e Índice de solubilidade	11
3.2.4.2 Gelatinização e Retrogradação	11
3.3 Filmes Biodegradáveis.....	13
3.3.1 Agentes plastificantes	14
3.3.2 Caracterização dos filmes	16
3.3.2.1 Espessura.....	16
3.3.2.2. Gramatura.....	17
3.3.2.3 Solubilidade em água	17
3.3.2.4 Permeabilidade a vapor de água	17
3.3.2.5 Propriedades Mecânicas	18
3.4 Fruta-de-lobo	20
3.4.1 Composição química	21

4 MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 Procedência e Colheita dos Frutos	22
4.2 Extração do amido	23
4.3 Composição centesimal do Amido	23
4.4 Microscopia Óptica	23
4.5 Poder de Inchamento (PI) e índice de solubilidade (IS).....	23
4.6 Elaboração dos Filmes Biodegradáveis	24
4.7 Caracterização dos Filmes Biodegradáveis	25
4.7.1 Aparência e Transparência.....	25
4.7.2 Teor de Umidade	25
4.7.3 Solubilidade em água	25
4.7.4 Gramatura	26
4.7.5 Espessura.....	26
4.7.6 Permeabilidade à vapor de água	26
4.7.7 Propriedades mecânicas	28
4.7.8 Análise Estatística	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1 Amido.....	28
5.2 Microscopia Óptica	29
5.3 Poder de Inchamento e Índice de Solubilidade	30
5.4 Caracterização dos Filmes Biodegradáveis	31
5.4.1 Aparência e Transparência.....	32
5.4.2 Parâmetros gerais dos Filmes	33
5.4.2.1 Espessura.....	34
5.4.2.2 Gramatura.....	34
5.4.2.3 Umidade	35
5.4.2.4 Solubilidade	35

5.4.3 Permeabilidade ao vapor de água	36
5.4.4 Propriedades mecânicas	37
6 CONCLUSÃO	38
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39
Anexo 1.....	44

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Aplicações Industriais do Amido (Adaptado de LIU, 2005.)	7
TABELA 2 -Comparação dos nutrientes entre diversos frutos maduros.	22
TABELA 3 - Composição Centesimal do Amido	29
TABELA 4 – Parâmetros gerais dos Filmes	34
TABELA 5 - Propriedades de Barreira - Pva e TPva	36
TABELA 6 - Propriedades mecânicas dos filmes	37

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- Representação esquemática do Grânulo de Amido (FUJINOMOTO, 2011)	6
FIGURA 2- Estrutura da Amilose (Adaptado de LIU, 2005).....	8
FIGURA 3- Estrutura da Amilopectina (Adaptado de LIU, 2005).....	9
FIGURA 5- Diferentes combinações de amido, água e temperatura que influenciam o comportamento do amido. (Adaptado de ELIASSON A. C.,2006)	12
FIGURA 6- Influência do tratamento hidrotérmico com excesso de água sobre o estado do amido (VICENTIN, 2003).....	13
FIGURA 7— Estrutura do Glicerol (SILVA, 2011).....	15
FIGURA 8- Espécie vegetal <i>Solanum lycocarpum</i> St. Hil.	21
FIGURA 9- Teste de permeabilidade ao vapor de água (Pva): (a) Dessecador com células de permeação acondicionadas e (b) Célula de permeação (MOTA, 2009).	27
FIGURA 10- Micrografia Óptica do amido extraído da Fruta-de-Lobo.....	29
FIGURA 11- Poder de Inchamento do amido da fruta-de-lobo.....	30
FIGURA 12 - Índice de Solubilidade do amido da Fruta-de-lobo.....	31
FIGURA 13 - Filmes de Amido (5 % de Glicerol).....	31
FIGURA 14 - Filmes de Amido (12,5% de Glicerol).....	32
FIGURA 15 - Filmes de Amido (20% de Glicerol).....	32
FIGURA 16- Análise visual dos filmes de amido	33

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos de maneira geral, são muito utilizados e apresentam diversas características como baixo custo, fácil processamento, alta aplicabilidade e durabilidade, sendo essa última a principal desvantagem de sua utilização (SILVA, 2011).

Ao longo dos anos, o mundo tem se deparado com sérios problemas ambientais ocasionados pelo descarte dos polímeros sintéticos que, por sua vez, necessitam de 100 a 450 anos para se degradarem, interferindo nos processos de compostagem e de estabilização biológica (DEBIAGI et al., 2012).

Existem vários procedimentos capazes de reduzir os impactos causados pelos polímeros sintéticos como: reciclagem, incineração com reaproveitamento de energia produzida e aterros sanitários. Entretanto, a alternativa que vem ganhando maior destaque atualmente é a substituição desses polímeros por materiais com maior caráter biodegradável. Dessa forma, várias pesquisas estão sendo realizadas para incrementar e/ou desenvolver materiais que apresentam essa característica. (DEBIAGI et al., 2012; LAZAREVIC et al., 2010; RÓZ, 2003).

Dentre os materiais promissores para esse fim encontram-se os polímeros naturais como o amido, pectina, celulose entre outros que são produzidos por organismos vivos ou sintetizadas a partir de matéria-prima biológica. A vantagem de utilizá-los em substituição aos polímeros convencionais é que eles são gerados por fontes naturais renováveis e são frequentemente biodegradáveis e não tóxicos (SANTOS, 2009; BASTOS, 2007).

Esses biopolímeros podem ser utilizados para elaborar filmes que atuam como barreira a elementos externos, protegendo o produto de danos físicos e biológicos, ou seja, funcionam como embalagens biodegradáveis (PETRIKOSKI, 2013).

Existem dois tipos de filmes biodegradáveis: as coberturas e os filmes. A primeira é caracterizada quando se aplica diretamente nas superfícies dos alimentos. Já os filmes são capazes de formar estruturas próprias independentes. A grande vantagem desses compostos é que eles se decompõem num período máximo de seis meses e assim não se acumulam no ambiente (SANTOS, 2009).

O polímero biodegradável que mais se destaca no desenvolvimento de filmes é o amido já que ele se encontra em abundância na natureza, possui baixo custo, apresenta muitas possibilidades de modificação química, física ou genética e origina filmes e revestimentos resistentes. O amido é composto por dois tipos de polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, sendo a primeira a responsável pela formação desses filmes (JACOB, 2006; PETRIKOSKI, 2013; TEIXEIRA, 2007; VAN SOEST e VLIEGENTHART 1997;).

O filme de amido já vem sendo estudado há muito tempo e apresenta potencial de aplicação nos setores alimentício, agrícola, farmacêutico e em outros setores onde a biodegradabilidade é requerida. Seu emprego se dá em elaboração de sacos de lixo, filmes para proteger alimentos, fraldas descartáveis, preparação de cápsulas, na substituição do isopor entre outros (PETRIKOSKI, 2013).

A utilização de um filme está relacionada com as propriedades de solubilidade, espessura e propriedades mecânicas adequadas que vão depender do polímero, do processo de obtenção, modo de aplicação, condicionamento entre outros (SANTOS, 2009).

Há várias fontes de amidos e são inúmeras as plantas espalhadas pelo ambiente que o possuem. Os alimentos mais utilizados como fonte rica em amido são o milho, arroz, mandioca e outros. Entretanto, estudos anteriores relataram que, o *Solanum lycocarpum* conhecido vulgarmente como lobeira ou fruto-do-lobo, é uma fruta rica em amido podendo então ser utilizada para formular os filmes biodegradáveis (ROZ, 2003; SANTOS, 2009).

Atualmente, ainda não há muitas pesquisas relacionadas à utilização do amido natural da fruta-de-lobo na elaboração de filmes biodegradáveis. Nesse contexto, o presente trabalho propôs produzir e caracterizar esses filmes, trazendo um produto ao mercado que visa reduzir impactos ambientais causados por embalagens de origem petroquímica.

2 OBJETIVO

Elaborar e caracterizar filmes biodegradáveis de amido, extraído de fruto-de-lobo, com adição de glicerol como agente plastificante, em concentrações de 5, 12,5 e 20% (m/m) em relação à massa de amido adicionada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) um polímero pode ser definido como “Uma molécula de massa molar relativa elevada, cuja estrutura compreende essencialmente a repetição múltipla de unidades derivadas, efetiva ou conceitualmente, a partir de moléculas de massa molar relativa baixa”.

Em alguns casos, especialmente para polímeros sintéticos que apresentam alta massa molar, a adição ou remoção de uma ou algumas unidades monoméricas tem efeito desprezível sobre as propriedades moleculares. Porém, no caso de certas macromoléculas, a adição ou remoção pode interferir significativamente nas propriedades moleculares (IUPAC, 1996).

Nem todos os compostos de baixa massa molar são capazes de formar polímeros. Para que haja a polimerização é necessário que as pequenas moléculas se liguem entre si para formar a cadeia polimérica. Logo, cada monômero deverá ser capaz de combinar com outros dois monômeros para ocorrer a reação de polimerização (CANEVAROLO Jr., 2006).

Existem outras formas de classificação de polímeros baseados em diferentes aspectos como no método de preparação dos polímeros, na estrutura química da cadeia formada, no comportamento mecânico, no número de monômeros, e outros. Porém, os tipos de classificações dos polímeros mais utilizados pelas indústrias se baseiam na origem e na solubilidade e/ou fusibilidade do polímero (CANEVAROLO Jr., 2006; SILVA e SILVA, 2003).

Quanto a origem, os polímeros podem ser classificados em naturais ou sintéticos. Polímeros sintéticos são obtidos industrialmente a partir de moléculas de baixa massa molar, enquanto os polímeros naturais são aqueles encontrados na natureza. Como exemplo de polímeros naturais, têm-se proteínas, polissacarídeos, polinucleotídeos, gomas, resinas e outros (LUCAS et al., 2001).

Quanto à solubilidade e/ou fusibilidade do polímero podem ser classificados em termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros termoplásticos são aqueles que se

fundem sob ação do calor e adquirem sua forma definitiva após o resfriamento através da solidificação, tornando esse processo reversível. Os polímeros termorrígidos, também chamados de termo fixos, são aqueles que se fundem por aquecimento e sofrem reações químicas formando ligações cruzadas intermoleculares. Dessa forma, o material se torna infusível e insolúvel depois de moldado, fazendo com que o processo se torne irreversível (CANEVAROLO Jr., 2006; LUCAS et al., 2001).

3.1.1 Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis representam um campo emergente da ciência e tecnologia. O termo tem sido reconhecido por um longo tempo, como alternativa para superar a limitação dos recursos petroquímicos no futuro. Várias enzimas e microrganismos têm sido identificados para degradar um grande número de polímeros biodegradáveis como por exemplo, celulose, quitina, amido, colágeno e outros polipeptídeos. (AVÉROUS L. e POLLET E., 2012; CHANDRA e RUSTGI, 1998; MOTA, 2009)

A biodegradação é um processo natural pelo qual os produtos químicos orgânicos no ambiente são transformados em compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos por meio de ciclos elementares tais como os ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre. O processo ocorre como resultado da ação enzimática ou de organismos vivos e, em condições normais de umidade, temperatura e pressão, sendo rápida, além de não provocar danos ambientais. (AVÉROUS L. e POLLET E., 2012; CHANDRA e RUSTGI, 1998; MOTA, 2009).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados como naturais e sintéticos. Os polímeros naturais são formados durante o ciclo de um organismo vivo e, geralmente envolve reações catalisadas por enzimas. O metabolismo envolvido geralmente é complexo já que o processo ocorre dentro das células. Já os polímeros sintéticos podem sofrer hidrólise em sua cadeia principal (MOTA, 2009; TEIXEIRA, 2007;).

Atualmente, existem métodos capazes de tornar polímeros biodegradáveis através de modificações nas estruturas dos polímeros originais. Estas incluem grupos funcionais na cadeia principal como grupos éster e carbonila para que os

mesmos possam sofrer clivagem na cadeia por hidrólise química e por reações fotoquímicas. Outra alternativa é adicionar polímeros biodegradáveis aos polímeros sintéticos para que o biodegradável seja decomposto pelo microrganismo e o sintético fique mais exposto acelerando a sua degradação (CHANDRA e RUSTGI, 1998; MOTA, 2009; TEIXEIRA, 2007).

Os polímeros biodegradáveis ainda têm participação mínima no mercado internacional. (AVÉROUS L. e POLLET E., 2012). Apesar da vantagem de sua aplicação quanto à preservação do meio ambiente, os plásticos biodegradáveis são mais caros, além de serem menos flexíveis, o que justifica a sua baixa aplicabilidade em grande escala nas indústrias para substituir em grande parte os materiais convencionais de plástico (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

Uma exceção à essa limitação é o amido, que por sua vez apresenta alta disponibilidade e renovabilidade. Quando convertido em material termoplástico, o amido preserva seu caráter biodegradável e por isso é considerado uma alternativa viável para substituição dos polímeros sintéticos em situações onde longos períodos de uso não são necessários. Este polímero é relativamente barato e pode ser aceito no mercado com custos e propriedades bem estabelecidos. O material biodegradável tem sido alvo de diversos estudos acadêmicos e de alguns setores industriais já que o mesmo tem sido considerado como uma das opções mais econômicas para a produção de plásticos biodegradáveis (JACOB, 2006; TEIXEIRA, 2007; VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997).

As aplicações de polímeros biodegradáveis atualmente abrangem três áreas principais: médica, agrícola e indústria de alimentos. Na indústria médica os polímeros têm sido utilizados para formar fios cirúrgicos utilizados quando há perda de integridade estrutural, enxertos vasculares, peles artificiais e outros. Na agricultura os polímeros são empregados em recipientes de plantio e fertilizantes enquanto na indústria de alimentos pode-se utilizar na produção de embalagens e filmes comestíveis (AVÉROUS L. e POLLET E., 2012; CHANDRA e RUSTGI, 1998)

3.2 Amido

O amido é um carboidrato de reserva mais abundante encontrado nas plantas vegetais. No seu estado nativo é principalmente encontrado na forma de pequenos

grânulos, de tamanhos diversos, semicristalinos e insolúveis em água a temperatura ambiente. Sua morfologia depende diretamente da origem botânica das plantas e das características impostas ao seu redor. O amido é comumente extraído de cereais (milho, trigo, arroz) e tubérculos (batata, mandioca e outros) (AVÉROUS L. e POLLET E., 2012; CHANDRA e RUSTGI, 1998; MOTA, 2009; SANTOS, 2011; TEIXERA, 2007).

O amido é composto basicamente por dois tipos de polímeros de glicose: amilose e amilopectina, que apresentam estruturas e funcionalidades distintas como a massa molar, grau de polimerização, e disposição dos mesmos no interior do grânulo. A proporção dessas frações influencia diretamente nas características e funcionalidades do polissacarídeo (FENIMAN, 2004; MALI et al., 2010; MOTA, 2009).

Nas plantas, o amido está disposto em formas de grânulos formados por anéis concêntricos que se intercalam entre áreas amorfas, semicristalinas e cristalinas (Figura 1). Através das análises da região semicristalina, foi observado que a mesma possui uma organização lamelar, formadas por regiões cristalinas e amorfas alternadas. A camada amorfa é composta pela amilose e pelos pontos de ramificação da amilopectina. Já a camada cristalina é formada por hélices duplas formadas por ramificações externas da amilopectina (FUJIMOTO, 2011; MALI et al., 2010).

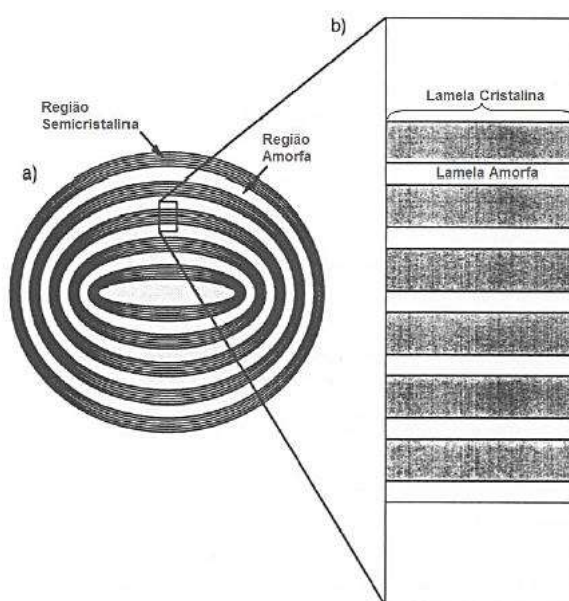


FIGURA 1- Representação esquemática do Grânulo de Amido (FUJINOMOTO, 2011)

A síntese do amido ocorre dentro das células especificamente em uma organela sub-celular específica: o amiloplasto. Dentro do amiloplasto, são encontradas enzimas capazes de sintetizar a amilose e a amilopectina a partir da sacarose fornecida através da fotossíntese. No entanto, a via de síntese de amido não está completamente compreendida (FENIMAN, 2004; LIU, 2005; SANTOS, 2009).

O amido é considerado uma das matérias-primas mais importantes no setor industrial (Tabela 1). Na sua forma granular nativo, amido apresenta aplicações limitadas. Entretanto, através de modificações químicas e físicas, o amido pode ser aplicado em vários produtos industriais, incluindo ingredientes alimentares, setores têxteis e plásticos à base de amido (LIU, 2005).

TABELA 1 - Aplicações Industriais do Amido (Adaptado de LIU, 2005.)

Industria	Aplicação do Amido/Amido modificado
Alimentos	Modificador de viscosidade, filme comestível, agente de revestimento
Papel e Cartão	Encadernação, colagem e revestimento
Textil	Dimensionamento, acabamento e impressão
Farmacêutica	Diluyente, encapsulamento
Extração de Petróleo	Modificador de Viscosidade
Detergente	Surfactantes, agente de suspensão, agentes clareadores e ativadores de branqueamento
Agroquímicos	Coberturas, pesticidas, revestimentos de sementes
Plásticos	Embalagens de alimentos, material biodegradável
Cosmético	Pó fácil e Talcos
Purificação	Floculante

3.2.1 Amilose

A amilose (Figura 2) pode ser definida como uma molécula linear formada por unidades de glicose unidas por ligações α -(1 $\rightarrow$ 4), com massa molar de 10^5 a 10^6 (g/mol) e um número de moléculas de resíduo de glicose por molécula que varia de 500 a 5000. Apesar da amilose ser considerada essencialmente linear, segundo Whistlere BeMiller (1999) e Buléon et al., (1998), pode ocorrer a presença de algumas ramificações, com ligações α -(1 $\rightarrow$ 6) em 0,3 a 0,5% do total de ligações na molécula (FENIMAN, 2004; MOTA, 2009).

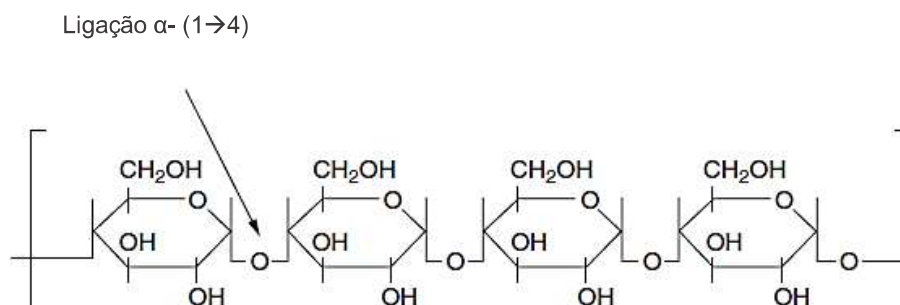


FIGURA 2- Estrutura da Amilose (Adaptado de LIU, 2005).

O teor de amilose nos grânulos de amido depende da fonte de origem, mas, geralmente, a mesma representa cerca de 20-30% do amido total. O amido de milho contém cerca de 25-28% de amilose, enquanto o de mandioca possui apenas 17% (WEBER, 2009).

Devido à sua estrutura linear, e a presença de vários grupos hidroxila ao longo das cadeias de polímeros, as moléculas de amilose tendem a se orientar de forma paralela aproximando uma da outra a ponto de permitir a ligação de hidrogênio entre as cadeias adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero para a água é reduzida e a solução torna-se opaca (LIU, 2005).

A amilose apresenta estrutura enrolada em hélice dupla, encerrando cerca de 6 unidades de glicose em cada passo. No interior da hélice se encontram os átomos de hidrogênio, e na parte externa da hélice se encontra os grupos hidroxilas. (ELIASSON, 2006; FENIMAN, 2004; MOTA, 2009).

A amilose é a principal responsável pelo processo de retrogradação, uma das mais importantes propriedades deste polissacarídeo. O comprimento das cadeias

dessas moléculas está relacionado com a facilidade de retrogradação, sendo que moléculas muito grandes ou muito curvas apresentam dificuldade em se reassociar, reduzindo assim a velocidade de retrogradação (PERONI, 2003).

3.2.2 Amilopectina

A amilopectina é uma molécula altamente ramificada, formada por unidades de glicose unidas por ligações α -(1 $\rightarrow$ 4) e α -(1 $\rightarrow$ 6) e com massa molar de 10^6 a 10^9 (g/mol). Geralmente apresenta uma ramificação a cada 20 a 25 unidades de glicose (Figura 3). A proporção de amilopectina é variável e depende da origem botânica das plantas, mas essa molécula apresenta em média 70 a 85% do amido (LIU, 2005; SANTOS, 2009).

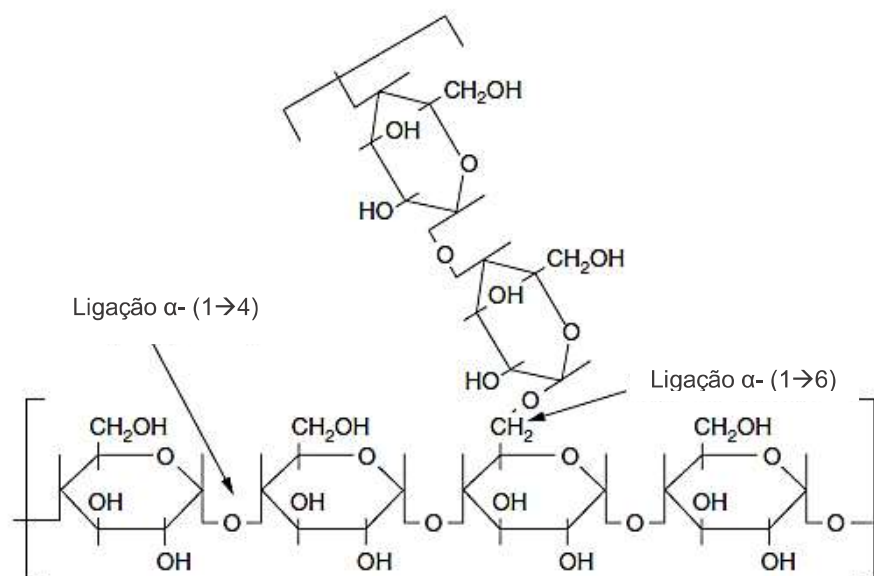


FIGURA 3- Estrutura da Amilopectina (Adaptado de LIU, 2005).

Na Figura 4, pode-se observar que a molécula de amilopectina é formada por uma cadeia principal C, que possui um grupamento final não redutor e numerosas ramificações, chamadas de cadeias B, nas quais o terceiro tipo de cadeia, as cadeias A, são fixadas (BUÈLON, 1998; FENIMAN, 2004; LIU, 2005; SANTOS, 2009).

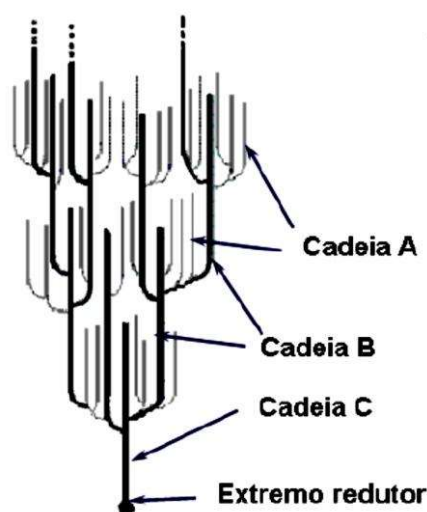


FIGURA 1- Estrutura Ramificada da Amilopectina (Adaptado de SANTOS, 2009)

Durante o aquecimento, a amilopectina absorve muita água sendo a principal molécula responsável pela expansão do grânulo de amido. Dessa forma, os grânulos ricos em amilopectina são mais fáceis de serem dissolvidos em água a 95°C dos que os que contêm muita amilose. As moléculas de amilopectina não tem tendência à recristalização, devido ao seu aumento esférico e, portanto, possuem elevado poder de retenção de água (FENIMAN, 2004; RIBEIRO, 2006).

3.2.3 Componentes Menores

Os componentes presentes, além da amilose e amilopectina são denominados de componentes menores. Pode-se encontrar teores mínimos de proteínas, lipídeos, fibras e alguns minerais. Apesar desses componentes estarem presentes em pequenas quantidades, eles podem interferir significativamente nas propriedades físico-químicas do amido (ELIASSON, 2006; SANTOS, 2009).

3.2.4 Propriedades do Amido

O amido tem sido aplicado em diversas áreas devido o mesmo ser considerado um produto de grande potencial. Dessa forma, faz-se necessário o

conhecimento de suas propriedades. A escolha do amido deve se basear na propriedade funcional, pois ele causa grande influência nas propriedades funcionais do produto final (OLIVEIRA, 2011; MATSUGUMA, 2006; MENDES, 2011).

3.2.4.1 Poder de Inchamento e Índice de solubilidade

O amido, apesar de ser insolúvel em água fria, pode reter uma determinada quantidade de água quando o mesmo é submetido ao aquecimento. A estrutura cristalina é rompida em razão do relaxamento das pontes de hidrogênio, e as moléculas de água se interagem com os grupos hidroxilas da amilose e amilopectina. Consequentemente, ocorre o aumento no tamanho dos grânulos, devido ao inchamento e uma parcial solubilização do amido (MATSUGUMA, 2006; MENDES, 2006;)

O poder de inchamento (PI), é uma medida da capacidade de hidratação dos grânulos, e pode ser determinado pelo aquecimento da amostra de amido em excesso de água, sendo definido como o peso do sedimento inchado por grama de amido. Já a solubilidade é determinada na mesma suspensão; expressa como a porcentagem (em peso) da amostra de amido que é dissolvida após aquecimento (LEACH; McCOWEN; SCHOCH, 1959).

Leach, McCowen e Schoch (1959), estudaram o poder de inchamento e a solubilidade de diversos tipos de amido, em várias temperaturas entre 50 e 95°C. Através dos resultados, os autores concluíram que essas propriedades dependem diretamente da espécie do amido analisado.

3.2.4.2 Gelatinização e Retrogradação

A gelatinização pode ser definida como a transformação irreversível do amido granular em uma pasta viscoelástica, quando estes são aquecidos na presença de água. O processo envolve o rompimento da ordem molecular dos grânulos de amido e, consequentemente a perda da cristalinidade (MALI et al., 2010; OLIVEIRA, 2011).

No entanto, como ilustrado na Figura 5, nem todas as combinações de amido, água e variação da temperatura resulta no processo de gelatinização. É necessário, manter certo teor de água, a temperaturas mais elevadas, que variam de acordo

com o tipo de amido utilizado. Amidos com maior conteúdo de amilose apresentam mais regiões amorfas e menos regiões cristalinas, dessa forma, menores valores de temperaturas são necessários para promover a gelatinização (ELIASSON A. C., 2006; DENARDIN, SILVA, 2009).

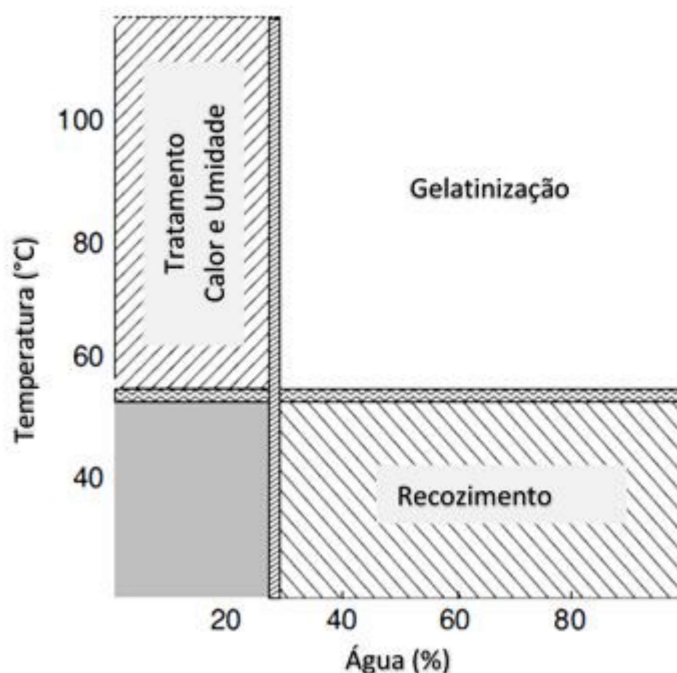


FIGURA 4-Diferentes combinações de amido, água e temperatura que influenciam o comportamento do amido. (Adaptado de ELIASSON A. C.,2006)

A gelatinização envolve dois estágios. O primeiro, envolve o intumescimento do amido e um baixo nível de solubilização, que ocorre em torno da temperatura de 60 a 75°C. O intumescimento é uma propriedade da amilopectina, enquanto a amilose e os lipídeos inibem o fenômeno. O segundo estágio da gelatinização ocorre em torno de 90 °C, onde os grânulos incham e se rompem, levando a uma solubilização mais ou menos completa (30 a 60%) (BERTOLINI, 2010; MENDES, 2011).

Após o processo de gelatinização, as moléculas de amido, em especial as moléculas de amilose, tendem a se orientar paralelamente, se reassociando através pontes de hidrogênio, causando a formação de cristais favorecendo uma estrutura mais ordenada. Este processo de cristalização das cadeias de amido recebe o nome

de retrogradação (MALI et. al., 2010; MATSUGUMA, 2006; MOTA, 2009; SANTOS, 2009).

A retrogradação da amilose e da amilopectina apesar de ocorrer em processos cinéticos diferentes, apresentam estágios comuns: interações das cadeias; alongamento da hélice por quebra das pontes intramoleculares; perda das pontes de água; cristalização e a reorientação das moléculas em forma de redes interconectadas. A retrogradação e a gelificação da amilose (Figura 6) são rápidas, enquanto para a amilopectina, esses processos são mais lentos e dependem da concentração do amido e temperatura de armazenamento (PUTAUX et. al., 2000; SANTOS, 2011; SANTOS, 2009).

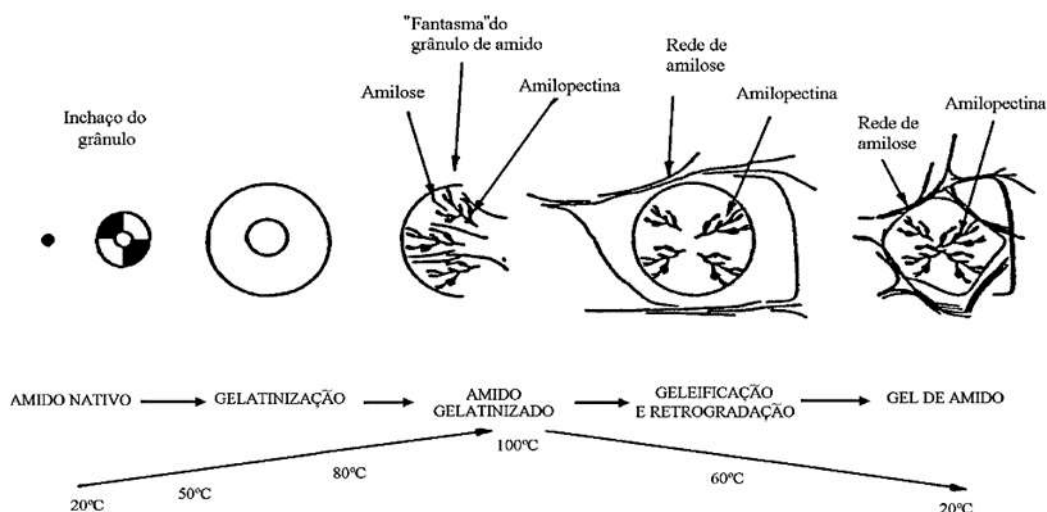


FIGURA 5- Influência do tratamento hidrotérmico com excesso de água sobre o estado do amido (VICENTIN, 2003).

O fenômeno da retrogradação auxilia na estimativa da estabilidade do gel de amido na estocagem. Amidos que tendem a retrogradar aumentam a opacidade durante a estocagem, dessa forma, a determinação da retrogradação pode ser realizada através da medida da transmitância do gel de amido durante a estocagem sob refrigeração (OLIVEIRA, 2011).

3.3 Filmes Biodegradáveis

Filmes biodegradáveis são produzidos a partir de polímeros de origem biológica utilizado para envolver produtos, atuando como barreira a elementos

externos e prevenindo danos físicos ou biológicos, aumentando assim a vida útil do material (MOTA, 2009; PETRIOSKI, 2013).

Os filmes, geralmente, consistem em três principais componentes: o solvente (água, etanol, água/etanol, entre outros), o agente plastificante (glicerol, sorbitol, etc.) e um polímero de elevada massa molar (celulose, amido, proteínas). A escolha desses componentes, bem como suas concentrações, influencia diretamente nas propriedades funcionais como a rigidez, dureza, permeabilidade, flexibilidade e fragilidade dos filmes formados (MAHMOUD e SAVELLO, 1992; MOTA, 2009; VICENTINI 2003).

Os filmes são geralmente preparados pelo método “*casting*” onde a solução filmogênica é depositada numa superfície apropriada e posteriormente submetida à secagem. O preparo consiste em duas etapas: a primeira é a solubilização da macromolécula no solvente, ao qual podem ser incorporados diversos aditivos como os agentes plastificantes; na segunda etapa, a solução filme formadora é espalhada sobre um suporte e, usualmente, submetida à secagem (MALI et. al, 2010; MOTA, 2009)

A utilização de filmes como embalagens para alimentos e ou como recobrimento em vegetais, apresenta várias vantagens como: 1) são comestíveis; 2) protegem pequenos pedaços ou porções de alimentos; e 3) pode ser usado no interior de um alimento heterogênea, fornecendo uma barreira entre os componentes (MAHMOUD e SAVELLO, 1992).

3.3.1 Agentes plastificantes

Apesar dos grandes avanços obtidos nos estudos envolvendo filmes biodegradáveis, é necessário que algumas características desses produtos sejam melhoradas a fim de que seu uso seja efetivamente difundido e aplicável. Para aperfeiçoar suas propriedades mecânicas (como a flexibilidade) e de barreira, como a solubilidade, pode se realizar à incorporação de aditivos. Esses aditivos atuarão como plastificantes, proporcionando maior elasticidade aos filmes devido à redução de forças intermoleculares que é formada entre as cadeias, proporcionando a esses materiais melhoria nas suas propriedades (MALI et. al., 2010; MAHMOUD e SAVELLO, 1992; SCHLLEMER, 2013)

As características desejadas de um plastificante são, baixa volatilidade e migração para superfície; alta resistência à extração por água, óleos e solventes; baixa toxicidade e resistência térmica (NUNES e RODOLFO Jr, 2006; SANTOS, 2009). Além disso, o agente plastificante deve ser apresentar solubilidade tanto com o polímero quanto o solvente, ou seja, deve existir uma similaridade de forças intermoleculares entre os componentes (MAHMOUD e SAVELLO, 1992; MOTA, 2009).

A concentração do agente plastificante geralmente é baixa, variando entre 10 a 60 g/100 g de polímero, dependendo da rigidez desejável do filme. Entretanto, dependendo da concentração em que são empregados, podem provocar um efeito chamado antiplastificante (ao invés de aumentar a flexibilidade e hidrofiliidade, causam um efeito contrário). Geralmente, isto ocorre quando são empregados em pequenas concentrações de plastificante (abaixo de 20%), o plastificante é capaz de interagir com a matriz polimérica, mas não está em quantidade suficiente para aumentar a mobilidade molecular (MALI et. al., 2010; MOTA, 2009; SANTOS, 2009).

Os plastificantes mais utilizados na elaboração de filmes e coberturas são os mono, di e oligossacarídeos (glicose, sacarose), polióis (glicerol, sorbitol, derivados da glicerina e glicerois) e lipídios (ácidos graxos saturados, monoglicerídeos e derivados de éster, fosfolipídios e surfactantes) (DIAS, 2008; MALI et. al., 2010; MOTA, 2009; SANTOS, 2009).

Dentre os plastificantes citados, nesse trabalho, destaca-se o propano-1,2,3-triol também conhecido como glicerol ou glicerina (Figura 7). O glicerol é um composto orgânico líquido a temperatura ambiente, higroscópico, viscoso, e solúvel em água. Estas propriedades fazem do glicerol um plastificante adequado para o uso com um compatível com polímeros em solução aquosa (MALI et. al., 2010; PETRIOSKI, 2013; SANTOS, 2009).

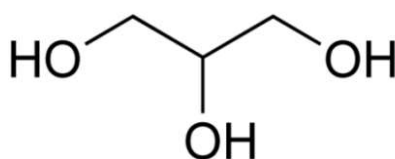


FIGURA 6— Estrutura do Glicerol (SILVA, 2011)

3.3.2 Caracterização dos filmes

A utilização de filmes em embalagens para alimentos e recobrimento em vegetais depende de suas características e propriedades (espessura, teor de umidade, solubilidade, permeabilidade a vapor d'água e propriedades mecânicas) que estão relacionadas com o tipo de polímero utilizado, do processo de obtenção e modo de aplicação do filme (MAHMOUD e SAVELLO, 1992; PETRIOSKI, 2013; SANTOS, 2009; SILVA, 2011).

A metodologia empregada na determinação das propriedades dos filmes é semelhante aos métodos clássicos aplicados aos materiais sintéticos. Entretanto, a mesma foi adaptada às características dos filmes, em razão à sua grande sensibilidade à umidade relativa e à temperatura (SANTOS, 2009).

3.3.2.1 Espessura

A espessura pode ser definida como a distância perpendicular entre as duas superfícies principais do material e é considerada um parâmetro importante na elaboração de filmes, já que o mesmo influencia diretamente nas propriedades mecânicas e nas propriedades de barreira do material (MALI et. al., 2010; PETRIOSKI, 2013; SILVA, 2011).

O controle desse parâmetro é essencial para manter a uniformidade do filme, a repetibilidade da medida de suas propriedades e a validade das comparações entre o material (HENRIQUE et. al., 2008). Em processos de produção de filmes que envolvem a técnica de *casting*, é muito difícil manter o controle da espessura quando se trabalha com soluções viscosas, pois o espalhamento da solução nas placas é prejudicado (MALI et. al., 2010; PETRIOSKI, 2013; SILVA, 2011).

A espessura é um parâmetro que depende de vários fatores, na literatura é encontrada uma ampla faixa de variação para filmes biodegradáveis. Por exemplo, Santos (2009) obtiveram espessuras que variaram de 0,047 a 0,072 mm para filmes produzidos a partir do amido da fruta-de-lobo variando as concentrações do agente plastificante. Já Mota (2009) obteve espessuras superiores, que variaram de 0,208 a 0,076 mm para filmes elaborados a partir da mistura do amido da fruta-de-lobo e do lírio-do-brejo variando também a concentração do agente plastificante.

3.3.2.2. Gramatura

A gramatura dos filmes pode ser definida como a massa de uma determinada área do material, expressa em gramas por metro quadrado. Essa é uma característica muito importante devido a sua relação direta com as propriedades de resistência mecânica e de barreira, uma vez que quanto maior a gramatura, maior a resistência mecânica, e na maioria das vezes, maior a resistência a vapor de água (MOTA, 2004; SILVA, 2011)

3.3.2.3 Solubilidade em água

A solubilidade em água é uma importante propriedade dos filmes no que se refere às suas aplicações. Este parâmetro direciona a aplicação do material como embalagens. Filmes que apresentam alta solubilidade são interessantes para embalagens de alimentos desidratados que precisam sofrer uma hidratação prévia ao consumo. Em contrapartida, filmes que apresentam baixa solubilidade podem ser indicados para aplicações em embalagens que devem ser resistentes a água. (VICENTINI, 2003; SANTOS; 2009; SILVA 2011).

Segundo Muller et. al. (2008), a solubilidade pode indicar o comportamento do filme quando imerso em água ou quando é submetido ao contato com ambientes úmidos ou superfícies aquosas e é fortemente influenciada pelo tipo e concentração de amido, aditivos e plastificantes adicionados. Os autores, em seus estudos, constataram que o glicerol e os grupos –OH do sorbitol aumentam o teor de solubilidade dos filmes.

3.3.2.4 Permeabilidade a vapor de água

De acordo com a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), a permeabilidade ao vapor de água é definida como a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área através do filme, de espessura conhecida, induzida por um gradiente de pressão entre duas superfícies específicas, sob condições de temperatura definida.

A permeabilidade ao vapor de água vem sendo uma das propriedades mais discutidas em filmes hidrofílicos, devido a mesma ser influenciada pelas características do filme, pela concentração do plastificante e pela temperatura e umidade às quais se encontram expostos (DIAS, 2008; MULLER et. al., 2008; PETRIOSKI, 2013; SILVA, 2011).

A aplicação dos filmes em embalagem está diretamente relacionada a permeabilidade ao vapor de água. Filmes muito permeáveis, como é o caso dos filmes de amido, podem ser indicados para embalar vegetais frescos, enquanto os filmes pouco permeáveis podem ser utilizados para envolver produtos desidratados (MALI, et. al., 2010; SHEIBE, 2012).

Vários estudos relataram que o aumento no teor dos plastificantes aumentam a permeabilidade ao vapor de água. Esse aumento está relacionado à sua natureza hidrofílica, ocasionando um aumento da difusão da água no filme. Além disso, os plastificantes aumentam a flexibilidade do filme, o que também contribui para mobilidade da água na estrutura (ALVES, et. al., 2007; MATTA JÚNIOR, 2009; PETRIOSKI, 2013).

Os filmes de amido, normalmente apresentam baixa resistência à permeabilidade de vapores de água, devido às interações entre as hidroxilas presentes na cadeia polimérica do amido e da água. Portanto, o aumento da concentração de amido no filme irá elevar a permeabilidade aos vapores de água, devido à maior disponibilidade dos grupos hidrofílicos provenientes na sua estrutura (ALVES, et. al., 2007; PETRIOSKI, 2013).

3.3.2.5 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas influenciam na qualidade dos filmes e estão associadas a questões críticas como a produtividade, custo, perdas e segurança. Os filmes devem ser resistentes à ruptura e a abrasão, impedindo que o produto perca a sua integridade e proteção durante o manuseio e transporte do mesmo. Além disso, ele deve ser flexível o suficiente para resistir a eventuais deformações no produto embalado sem sofrer danos mecânicos (MOTA, 2009; SANTOS, 2009; SILVA, 2011;).

As propriedades mecânicas dependem diretamente da macromolécula, do solvente e do plastificante utilizado, bem como do processo de obtenção do filme. O

teor de plastificante, é capaz de alterar significativamente o perfil das propriedades mecânicas do filme já que o mesmo atua diminuindo as forças intermoleculares da macromolécula utilizada. À medida que se aumenta o teor do plastificante, os materiais tornam-se mais flexíveis e deformáveis (MALI et. al., 2010; PETRIOSKI, 2013; SILVA, 2011).

As duas propriedades mecânicas principais são a resistência à tração e a alongação. A resistência à tração é definida como a tração máxima desenvolvida pelo filme em um teste de tração. Já a alongação é a habilidade do filme em se estender (MOTA, 2009; SHEIBE, 2012; VICENTINI, 2003).

O ensaio de tração de um filme envolve a separação, geralmente em uma velocidade constante, de duas garras que se prendem as extremidades do corpo de prova, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material apresenta à deformação. A deformação é definida como o alongamento relativo do corpo de prova em relação ao seu comprimento original. Já o alongamento é o incremento do comprimento entre marcas produzido no corpo de prova pelo carregamento sob tração (DIAS, 2008; MOTA, 2009 SHEIBE, 2012).

De acordo com Mali et. al. (2010), os filmes biodegradáveis, quando comparados aos filmes sintéticos (polietileno de baixa e alta densidade) demonstram maiores alongamentos na ruptura. De acordo com os autores, os filmes de amido, que possuem maior teor de amilose apresentam menor alongamento que os demais.

A tensão (σ) é a razão entre a carga ou força de tração (F) e a área de seção transversal inicial do corpo de prova (A), (Equação 1) expressa em Pa (MOTA, 2009).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

A deformação (ϵ) dos filmes é adimensional e é determinada pela equação abaixo (MOTA, 2009):

$$\epsilon = \ln \frac{L}{L_0} \quad (2)$$

Onde: L e L_0 são os comprimentos de alongação do filme durante o experimento e o comprimento inicial do filme, respectivamente.

O módulo de elasticidade (E) ou módulo de Young é a razão entre a tensão e a deformação correspondente (MOTA; 2009).

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3)$$

3.4 Fruta-de-lobo

A *Solanum Lycocarpum* St. Hill., conhecida popularmente como fruta-de-lobo ou lobeira, é uma espécie vegetal da família *Solanacea* capaz de crescer e se desenvolver em condições ambientais desfavoráveis como solos ácidos e pobres em nutrientes. Típica do cerrado brasileiro, a lobeira é capaz de resistir a períodos prolongados de seca e ciclos anuais de corte e queima, apresentando ampla distribuição em áreas que sofreram grande influência antrópica (CAMPOS, 1994; LORENZI e MATOS, 2002; OLIVEIRA-FILHO e OLIVEIRA, 1988).

As árvores da espécie variam no tamanho, podendo crescer como grandes arbustos ou pequenas árvores de 3-5 m de altura, apresentando uma coroa aberta e redonda, com espinhos grandes sobre os ramos. Os frutos são verdes e globulares, com 8-13 cm de diâmetro, envoltos por uma polpa carnosa com várias sementes. Quando maduros, os mesmos exibem polpa amarelada e são extremamente aromáticos (OLIVEIRA JÚNIOR, et. al., 2003). Cada planta pode portar cerca de 40 a 100 frutas, cuja massa por fruto varia 400-900 g (SILVA *et al.*, 1994) com época de colheita de julho a janeiro. A espécie floresce e frutifica em todos os meses do ano, sendo que em épocas chuvosas, a fluorescência é maior (OLIVEIRA-FILHO e OLIVEIRA, 1988).

A fruta-de-lobo é frequentemente consumida pelos lobos-guarás (*Chrysocyon brachyurus*) maior canídeo Sul-Americano, sendo considerado o fruto mais importante da sua dieta (DIETZ 1984; RODRIGUES et al., 2007). O lobo guará é capaz de consumir a fruta sem danificar as sementes e acabam defecando-as em locais abertos, como beiras de estradas, atuando assim como principal agente dispersor dessas sementes a longa distância (MARTINS; MOTTA JUNIOR, 2000).

Segundo Corrêa et al., (2000), a vida do fruto, de maneira geral, apresenta três fases distintas: desenvolvimento, maturação e senescência. A fase de maturação envolve muitas mudanças metabólicas de síntese e degradação de vários compostos.



FIGURA 7-Espécie vegetal *Solanum lycocarpum* St. Hil.

3.4.1 Composição química

Vários compostos podem ser encontrados na fruta-de-lobo como água (principal contribuinte na massa dos frutos), açúcares (sacarose, glicose e frutose), ácidos (cítrico, málico, tartárico e oxálico), ânions e cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{1+} , Cl^{1-} , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$, HPO_4^{2-}), álcoois, ésteres, alcalóides, glicosídeos, fenóis, aminoácidos, vitaminas, terpenos, lipídeos, etc. O fruto da lobeira apresenta quantidade significativa de amido e durante a maturação do fruto, o amido é degradado em açúcares solúveis que, por sua vez, contribuem efetivamente para o sabor adocicado do fruto. (AWAD, 1993).

Mota (2009) analisando o amido extraído da lobeira, encontrou as seguintes composições: umidade 7,12%, cinzas 0,19%, lipídeos 0,07%, proteínas 0,32% e amido 99,39%.

Oliveira Junior et al., (2002) analisou os nutrientes da fruta-de-lobo durante o amadurecimento, dentre elas a sacarose, açúcares solúveis totais, vitamina C, fósforo, e ferro em 100 g de polpa fresca (Tabela 2). Os teores da fruta-de-lobo quando comparados com outros frutos como laranja, banana e manga apresentaram valores equivalentes ou superiores do fruto em questão, concluindo que, a lobeira representa uma alternativa como fonte nutricional e funcional, devido ao alto teor de vitamina C.

No que diz respeito à toxicidade da fruta-de-lobo, Oliveira Júnior (2002) observou que os teores de polifenóis (mg de ácido tânico/100 g de polpa fresca) encontrados na fruta-de-lobo madura (51,19) são muito menores que os teores

encontrados em frutos maduros de ameixa (390), de banana (110) e de goiaba (520). Portanto, os níveis de fenóis encontrados na fruta-de-lobo estão abaixo do nível considerado nocivo à saúde, que é acima de 1 % (CORRÊA *et al.*, 2000).

TABELA 2- Comparação dos nutrientes entre diversos frutos maduros

	g/100 g de polpa fresca		mg/100 g de polpa fresca			
Frutos	AST ¹	Sacarose ¹	Vitamina C ²	Cálcio	Fósforo	Ferro
Abacaxi	13,5	5,8	61	18	8	0,5
Banana	15,4	2,0	14	15	26	2,0
Figo	15,6	1,5	4	50	30	0,5
Fruta-de-lobo	11,0	8,6	85	0	35,5	1,2
Goiaba	5,6	1,3	218	22	26	0,7
Laranja	9,6	4,6	59	34	20	0,7
Manga	21,0	14,4	53	12	12	0,8
Mamão	8,4	1,1	46	20	13	0,4
Pêssego	5,3	3,9	6	9	24	4,4
Tangerina	1,9	4,9	-	-	-	-
Tomate	2,5	0,1	23	7	24	0,6
Uva	18,5	2,5	-	-	-	-

¹Açúcares solúveis totais AST e Sacarose (g de glicose/100 g de polpa fresca)

²(mg de ácido ascórbico/ 100 g de polpa fresca)

Fonte: Oliveira Junior (2002).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Procedência e Colheita dos Frutos

Os frutos da espécie vegetal *Solanum lycocarpum* St. Hil. utilizados foram colhidos de plantas nativas encontradas em pastagens no município de Ouro Branco, Minas Geras, que está situado a 1.052m de altitude e tem como coordenadas geográficas -43,69° de latitude Sul e -20,52° de longitude oeste (IBGE, 2012).

As amostras foram selecionadas de acordo com os seguintes critérios: estágio de maturação, tamanho, consistência, cor da casca, pedúnculo totalmente preso e ausência de injúrias provocadas por insetos ou choques mecânicos.

Após a etapa de colheita e seleção, os frutos foram embalados em sacos de plástico e encaminhados para o Laboratório Biotecnológico do Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos localizado na Universidade Federal de São João Del Rei no Campus Alto Paraopeba.

4.2 Extração do amido

Os frutos foram lavados com água destilada, descascados, tendo suas polpas picadas e moídas em um multiprocessador. Uma solução de metabissulfito de sódio (5 g/L), foi previamente preparada e utilizada em uma proporção de 0,5 kg de matéria-prima/ L de solução para prevenir o escurecimento do amido.

Em seguida, o material foi seco à 55°C em uma estufa até obter massa constante. A polpa seca foi moída novamente e posteriormente, o amido contido na polpa foi extraído por peneiragem sucessiva usando peneiras com abertura entre 6 e 100 mesh utilizando 10 vibrações por minuto durante 10 minutos.

Após a extração do amido, realizou-se lavagens sucessivas com solução de NaOH (0,05 M) e com álcool etílico absoluto, respectivamente, com o objetivo de retirar os resíduos orgânicos. Posteriormente, o amido foi submetido à secagem em estufa a 45°C até massa constante.

4.3 Composição centesimal do Amido

O amido foi caracterizado quanto ao teor de água, cinzas, extrato-etéreo, proteínas solúveis e amido (AOAC, 2000).

4.4 Microscopia Óptica

Micrografias dos grânulos do amido foram realizadas para avaliação da sua morfologia e análise visual de amido danificado segundo a técnica descrita por Vigneau et al., (2000), com algumas modificações. Para este fim, amostras de amido foram coletadas e misturadas, sobre lâmina de vidro, com uma gota de lugol e, posteriormente, coberta com lamínula. As lâminas foram observadas em microscópio óptico.

4.5 Poder de Inchamento (PI) e índice de solubilidade (IS)

O PI e o IS do amido foram determinados nas temperaturas de 50, 65, 80 e 95°C de acordo com o método descrito por Scoch e Leach(1964), com algumas modificações. Uma massa de 0,2 g de amido foi adicionada juntamente com de água destilada em tubos falcon de 15 mL, previamente tarados, até obter peso total de 10 g. A suspensão foi agitada algumas vezes e levada ao banho, onde permaneceu durante 30 minutos. Posteriormente, os tubos foram fechados, invertidos várias vezes para a homogeneização, e centrifugados por 15 min a 3200 rpm.

O poder de inchamento foi determinado através da Equação 4:

$$\text{Poder de Inchamento (PI)} = \frac{\text{massa final de amido intumescido} - \text{massa inicial do amido}}{\text{massa inicial de amido}} \quad (4)$$

Para determinação do peso de amido solúvel foi utilizado uma alíquota de 5 mL do sobrenadante que foi colocada em tubos de ensaio previamente tarados em estufa a 105 ° C por 23 horas.

O Índice de Solubilidade em porcentagem foi calculado através da Equação 5:

$$\text{Índice de Solubilidade (IS)} = \frac{\text{massa soluvel}}{\text{massa inicial de amido}} \times 100\% \quad (5)$$

4.6 Elaboração dos Filmes Biodegradáveis

Os filmes foram elaborados baseando-se na técnica de *casting*. Soluções filmogênicas foram preparadas com dois gramas de amido para 100g de água destilada com concentrações de glicerol que variaram de 5; 12,5 e 20% em relação à massa de amido.

Em estudos anteriores realizados por Mota (2009) sobre o perfil de viscosidade do amido da fruta-de-lobo, percebeu-se que a viscosidade máxima atingida foi entre 90 e 95°C. Portanto, as soluções filmogênicas foram submetidas ao aquecimento em banho-maria com agitação constante até temperatura de 95 °C para ocorrer a completa gelatinização dos amidos.

Em seguida, 130 mL da solução filmogênica foram aplicadas em bandejas de acrílico para posterior secagem a 25°C por 6 dias.

4.7 Caracterização dos Filmes Biodegradáveis

4.7.1 Aparência e Transparência

Após a elaboração dos filmes, foram realizadas análises visuais e táteis para selecionar aqueles que apresentavam homogeneidade (avaliação quanto à presença de partículas insolúveis e coloração uniforme), continuidade (sem a presença de rupturas ou zonas quebradiças) e possibilidade de manuseio (facilidade em retirar os filmes das placas). Os filmes que não apresentaram tais características foram descartados (MOTA, 2009).

Para analisar a transparência do material, utilizou-se um plano de fundo escuro, no qual os filmes biodegradáveis foram colocados para que se visualizasse a passagem de luz através dos filmes.

4.7.2 Teor de Umidade

Para a determinação de umidade dos filmes uma amostra referente à 4 cm² de filme foi pesada utilizando-se balança analítica, com precisão de 0,0001g. Posteriormente, a amostra foi colocada em estufa a 105°C por 12 horas e a umidade foi calculada através da Equação 6: (MOURA, 2008)

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

m_i = massa inicial pesada

m_f = massa final pesada após a secagem

4.7.3 Solubilidade em água

Uma amostra referente à 4 cm² de filme foi colocada em estufa à 105°C por 24 horas. Em seguida, a amostra foi pesada e mergulhadas em 80 mL de água destilada. Agitou-se lentamente o sistema por 24 horas, a 25°C e 50 rpm. Após este período, as amostras foram retiradas da água e secas à 105°C por 24h em estufa

para determinar o peso do material que não foi solubilizado. A solubilidade foi expressa pela porcentagem do material seco através da Equação 7(VICENTINI, 2003):

$$\text{Material seco solubilizado (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

m_i = o peso inicial do material seco (g).

m_f = o peso do material seco não solubilizado (g).

4.7.4 Gramatura

A gramatura foi medida através da razão entre quantidade de filme utilizada para ocupar uma área conhecida do suporte.

$$\text{Gramatura} = 10000 \times \frac{P}{a} \quad (8)$$

P = massa da amostra (g)

a = área da amostra (cm²)

4.7.5 Espessura

A espessura do filme foi analisada com auxílio de um micrômetro, considerando-se a espessura dos filmes como uma média aritmética entre cinco leituras realizadas em pontos diferentes do material.

4.7.6 Permeabilidade à vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes fabricados foi determinada através de um método gravimétrico. Em frascos de 50 mL foram colocados 10 g de sílica gel azul e os mesmos foram lacrados com os filmes de amido e colocados dentro de um dessecador no qual continha 200 mL de solução salina de cloreto de cálcio 10% (m/v) que garantiu umidade relativa de 75%. Após este procedimento, foi feito vácuo dentro do dessecador e o mesmo foi levado a uma Estufa Incubadora

Refrigerada tipo BOD a temperatura de 25°C. Durante três dias as amostras foram retiradas e pesadas, e um novo vácuo era realizado.

Para cálculo da permeabilidade ao vapor de água (Figura 9), considerou-se o valor de 20,9 mm de diâmetro do frasco.

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPva, em $\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) e a permeabilidade (Pva, em $\text{g mm h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{kPa}^{-1}$) foram calculadas utilizando as Equações (8) e (9), respectivamente.

$$TP_{va} = \frac{g}{tA} (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}) \quad (8)$$

$$P_{va} = \frac{g \varepsilon}{tA \Delta P} (\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}) \quad (9)$$

Onde:

A = área exposta do filme (m^2);

ε = espessura do filme (mm);

ΔP = diferença de pressão entre os dois lados do filme = S ($R_1 - R_2$)

S = Pressão de vapor saturado na temperatura do teste = 2809 kPa

R_1 = Umidade Relativa do lado externo do filme (75%)

R_2 = Umidade Relativa do lado interno do filme (0%)

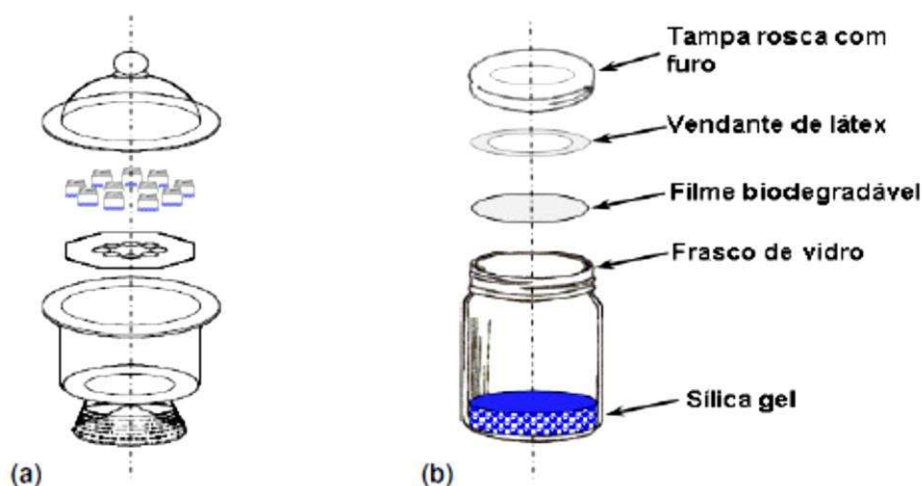


FIGURA 8- Teste de permeabilidade ao vapor de água (Pva): (a) Dessecador com células de permeação acondicionadas e (b) Célula de permeação (MOTA, 2009).

4.7.7 Propriedades mecânicas

As principais propriedades mecânicas dos filmes como a resistência à tração (RT) e o alongamento na ruptura (AL) foram determinadas conforme método padrão D882-02 (ASTM, 2002), em um analisador de textura (Stable Microsystems, modelo TATX2i, Inglaterra) com célula de carga de 1 kN. As amostras de filmes foram cortadas em tiras (100 × 25 mm) e a separação inicial entre as garras foi de 50 mm com velocidade de 50 mm/min.

A resistência à tração (RT, MPa) foi calculada dividindo a carga máxima pela área da seção transversal do filme. Já o alongamento na ruptura (AL) foi calculado pela relação percentual entre o alongamento do corpo de prova e seu comprimento inicial padrão (50 mm), na ruptura.

4.7.8 Análise Estatística

Todos os experimentos foram realizados em triplicatas e os resultados foram avaliados através da análise de variância a 5% de probabilidade, sendo os modelos selecionados mediante o coeficiente de determinação, testados pelo teste de Tukey.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Amido

O rendimento do amido extraído foi de 2,25 gramas de amido por 100 gramas de fruto-do-lobo em base úmida, inferior ao encontrado por Santos 2009 (5,85 g de amido/100 g de polpa fresca). A diferença nos rendimentos pode ser justificada em razão das diferentes condições sazonais em que os frutos estavam submetidos e a metodologia empregada nas extrações.

Oliveira Júnior et. al., 2004, aplicando uma metodologia diferente, encontrou valores maiores de amido presentes no fruto verde (19,53 g de amido/100 g de polpa fresca) e valores menores para frutos maduros (1,82 g de amido/100 g de polpa fresca). Dessa forma, os frutos selecionados para elaboração dos filmes foram caracterizados quanto à maturação como semi-maduros.

De acordo com a Tabela 3, a purificação do amido foi bem sucedida, uma vez que possui baixos teores de outros constituintes químicos e, aproximadamente, 73,80 % de amido e fibras em sua composição.

TABELA 3 - Composição Centesimal do Amido extraído da Fruta-de-lobo

Análises	Composição Química (%)
	Amido da Fruta de Lobo
Umidade	$17,17 \pm 0,07$
Cinzas	$3,87 \pm 0,084$
Proteínas Solúveis	$0,095 \pm 0,0037$
Extrato etéreo	$5,065 \pm 3,44$
Amido + Fibras	$73,80 \pm 0,07$

5.2 Microscopia Óptica

As análises de imagens dos grânulos de amido da fruta-de-lobo foram realizadas através do microscópio óptico com aumento (1000x). As imagens mostram que os grânulos de amido apresentaram formato esférico, e alguns deles se encontram danificados (Figura 10). Os danos podem ser oriundos do processo de extração do amido, principalmente na etapa de moagem, ou até mesmo no tempo de estocagem.

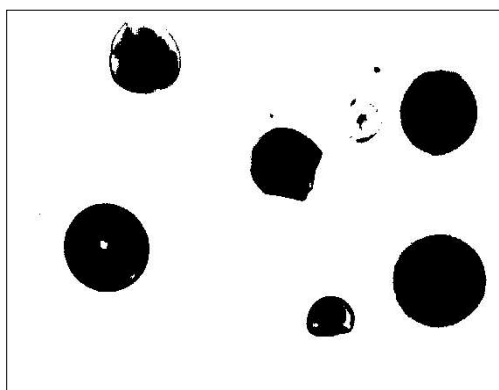


FIGURA 9- Micrografia Óptica do amido extraído da Fruta-de-Lobo

5.3 Poder de Inchamento e Índice de Solubilidade

A capacidade de hidratação dos grânulos é analisada através da determinação do poder de inchamento realizada através do peso do grânulo de amido intumescido (inchado ou expandido) e de sua água oclusa. O intumescimento causa um aumento na solubilidade, transparência e viscosidade da pasta de amido (MATSUGUMA, 2006; SANTOS, 2009).

O amido extraído da fruta-de-lobo apresentou teor médio de inchamento de 6,448; 6,614; 7,307 e 9,237 para as temperaturas de 50, 65, 80 e 95°C respectivamente (Figura 11). Santos (2009), analisando o poder de inchamento do amido da fruta-de-lobo encontrou maior poder de inchamento à 90°C (8,97 g/g), mostrando coerência nos resultados obtidos.

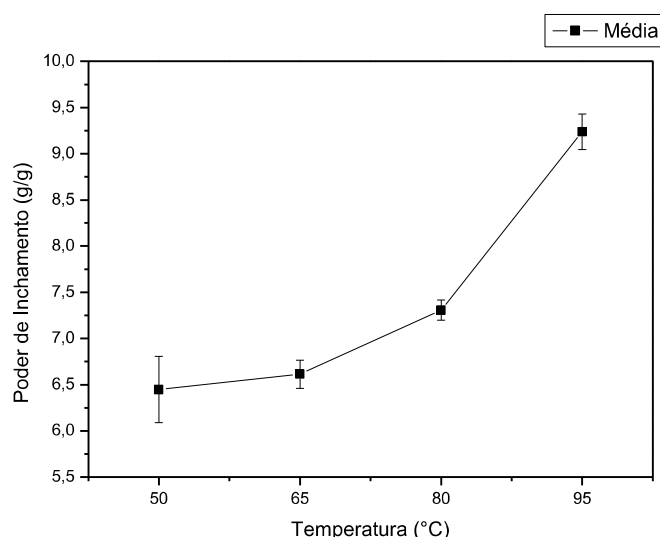


FIGURA 10- Poder de Inchamento do amido extraído da fruta-de-lobo

Peroni (2003), estudando poder de inchamento de diversas fontes de amido encontrou menores valores para o gengibre (11,39 g/g à 95°C) e maiores valores para a mandioca (78,33 g/g à 90°C). A comparação dos valores de PI do amido da fruta-de-lobo com os valores obtidos a partir do amido de outras fontes indica que o amido da fruta-de-lobo apresenta um poder de inchamento limitado, ou seja, apresenta baixa absorção de água e baixa solubilidade.

Os índices médios de solubilidade do amido da fruta-de-lobo variaram entre 4,083 % (50°C) e 6,25% (95°C) (Figura 12). Santos (2009) encontrou maior índice de solubilidade do amido da fruta de lobo à 90 °C (6,14%). Peroni (2003) estudando

outras fontes de amido, encontrou maior índice de solubilidade no amido de mandioca (30,47% à 90°C) e menor índice para o amido do gengibre (2,13% à 95°C).

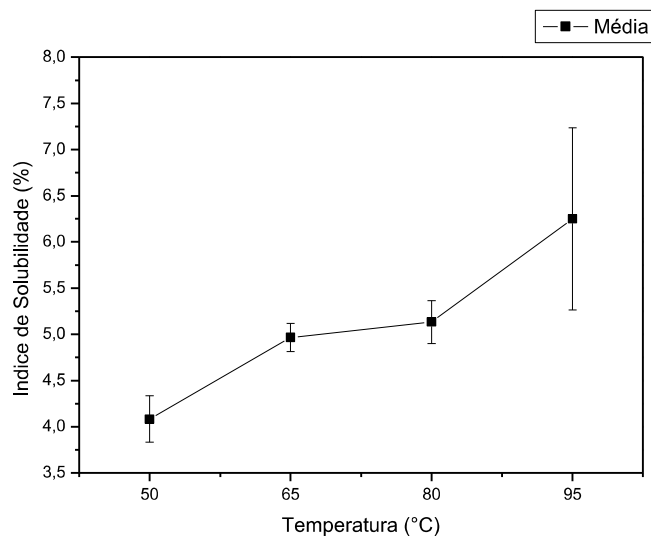


FIGURA 11 - Índice de Solubilidade do amido extraído da Fruta-de-lobo

5.4 Caracterização dos Filmes Biodegradáveis

Após a elaboração dos filmes de amido da fruta-de-lobo, das três concentrações de glicerol inicialmente estudadas (5; 12,5 e 20% em relação à massa de amido), apenas as de 12,5% e 20% foram escolhidas para a sequência do trabalho. A escolha pode ser justificada pelo fato de que os filmes de amido com concentração de glicerol de 5% apresentavam-se muito rígidos, quebradiços e sem elasticidade. A concentração do agente plastificante de 5% aplicada, não foi suficiente para interromper a formação da dupla hélice da amilose com os fragmentos da amilopectina e formar um filme mais flexível (Figura 13).



FIGURA 12 - Filmes de Amido (5 % de Glicerol)



FIGURA 13 - Filmes de Amido (12,5% de Glicerol)



FIGURA 14 - Filmes de Amido (20% de Glicerol)

5.4.1 Aparência e Transparência

Os filmes de amido que continham 5 % de glicerol, apesar de terem boa aparência, não apresentaram facilidade de manuseio, inviabilizando a realização de testes de caracterização do filme.

Já os filmes de amido que apresentavam 12,5 e 20% de glicerol em sua composição apresentaram boa aparência, uniformidade e fácil manuseio, permitindo sua remoção de maneira íntegra das placas de acrílico. Ambos apresentaram boa flexibilidade, mas os filmes que eram elaborados com maior concentração do glicerol, apresentavam maior flexibilidade que os demais (Figura 16)..

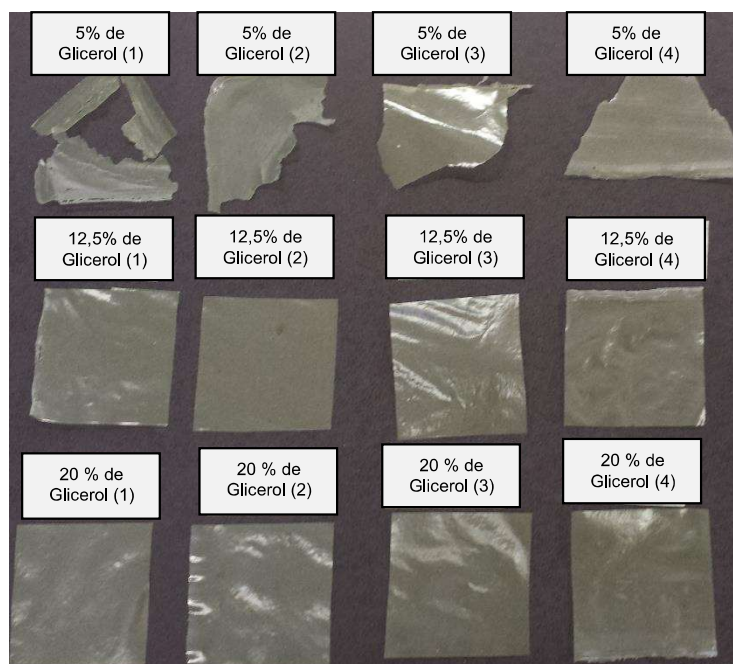


FIGURA 15- Análise visual dos filmes de amido

Observou-se que as amostras são um pouco opacas, pois apresentaram coloração levemente esverdeada. Essa característica de opacidade, visualmente confirmada, pode estar baseada no fenômeno de cristalinidade em polímeros, como foi observado por Sebio (2003), ou por alguma reação química do amido com algum componente químico utilizado no experimento.

Quando à homogeneidade, os filmes apresentaram poucas partículas insolúveis visíveis ao olho nu. Essa característica pode estar relacionada com a metodologia empregada, que não foi totalmente eficaz na solubilidade do amido durante a gelatinização.

5.4.2 Parâmetros gerais dos Filmes

A aplicação dos filmes como embalagens para alimentos depende diretamente das características do mesmo, como a espessura, gramatura, umidade e solubilidade. Essas características dependem diretamente do tipo de polímero utilizado no filme, no processo de obtenção do mesmo, e das metodologias empregadas durante a elaboração (VICENTINI, 2003).

Os filmes de amido de 12,5 e 20% de glicerol foram caracterizados quanto à espessura, gramatura, umidade e solubilidade, cujo valores médios estão descritos na Tabela 4. Em todos os parâmetros analisados, foram observadas diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre os tratamentos, confirmadas pelo teste de Tukey (Apêndice 1).

TABELA 4—Parâmetros gerais dos Filmes elaborados a partir do Amido da Fruta-de-Lobo.
Filmes de Amido

Parâmetro	Filmes de Amido	
	12,5 % de Glicerol	20% de Glicerol
Espessura (mm)	$0,0771 \pm 0,00794^a$	$0,088 \pm 0,00516^b$
Gramatura (g.cm^{-2})	$0,00625 \pm 0,000537^a$	$0,00739 \pm 0,000423^b$
Umidade (%)	$10,36 \pm 0,365^a$	$11,42 \pm 0,77^b$
Solubilidade (%)	$22,501 \pm 1,636^a$	$22,662 \pm 2,990^a$

^{a-b} Médias na mesma linha com diferentes sobrescritos diferem significativamente a $p \leq 0,05$ de acordo com o teste de Tukey.

5.4.2.1 Espessura

A espessura dos filmes elaborados com diferentes concentrações de glicerol variou significativamente (Anexo 1) de $0,0771 \pm 0,00794$ à $0,088 \pm 0,00516$ mm, sendo o de menor espessura o filme de concentração de glicerol de 12,5% e, o de maior espessura o de 20% de glicerol. Mota (2009) e Santos (2009), analisando filmes formados a partir do amido da fruta de lobo, também observaram o aumento da espessura com o aumento da porcentagem do plastificante empregado.

O emprego do processo de *casting* pode causar a variação da espessura dos filmes, pois os filmes são secos em suportes, gerando filmes não homogêneos de espessuras diferentes dependendo da massa aplicada (MOTA, 2009; MALI, 2002). O controle desse parâmetro permite avaliar a uniformidade dos filmes. Conhecendo a espessura, é possível obter informações sobre resistência mecânica e algumas propriedades de barreira do material (MOTA, 2009).

5.4.2.2 Gramatura

De acordo com Silva (2011), a gramatura dos filmes, definidos como o peso de uma determinada área do material, está diretamente relacionada à resistência mecânica e barreira dos filmes, sendo que maiores gramaturas oferecem maiores resistências aos filmes.

Os filmes de amido elaborados com 12,5% de glicerol apresentaram espessura média de $0,00625 \pm 0,000537 \text{ g} \times \text{cm}^{-2}$, enquanto os filmes com 20% de glicerol apresentaram $0,00739 \pm 0,00423 \text{ g} \times \text{cm}^{-2}$.

5.4.2.3 Umidade

Os teores médios de umidade dos filmes de amido elaborados com 12,5 e 20% de glicerol foram respectivamente $10,36 \pm 0,365 \%$ e $11,42 \pm 0,77 \%$, indicando um aumento no teor de água dos filmes com o aumento da concentração de glicerol aplicada.

Santos (2009) e Vicentini (2003), observaram o mesmo comportamento da umidade em relação à concentração do plastificante. Santos (2009), analisando o filme de amido da fruta-de-lobo, encontrou umidade de 17,78% para filmes com concentração de 5%, e de 21,35% para filmes com 20% de glicerol. Vicentini (2003), analisando filmes de fécula de mandioca, verificou um comportamento análogo, em que a umidade aumentava com o aumento da concentração do plastificante utilizado, variando de 14,5% para filmes com 20% de plastificante até 18,4% para filmes com 40% de plastificante.

5.4.2.4 Solubilidade

De acordo com Vicentini (2003), a solubilidade do filme em água indica a sua integridade em ambientes com alta umidade ou ambientes aquosos. Uma alta solubilidade portanto indica uma baixa resistência do material à água.

A solubilidade dos filmes de amido com 12,5 e 20% de glicerol estudados, apresentou valores de $22,501 \pm 1,636 \%$ e $22,662 \pm 2,990 \%$ respectivamente. Analisando estes valores, observa-se que o aumento da concentração de glicerol não causou alterações significativas na solubilidade dos filmes, e, provavelmente

não causou modificações intensas nas interações entre as moléculas de amido, não influenciando nesse parâmetro.

Santos (2009) analisando filmes de amido da fruta de lobo verificou a influência da concentração de glicerol na solubilidade. Já Mali (2002), analisando filmes de amido de cará utilizando glicerol como plastificante, encontrou solubilidade média de 25%.

5.4.3 Permeabilidade ao vapor de água

O ganho de peso das células de permeabilidade apresentou comportamento linear desde o início dos ensaios até o fim dos mesmos (APÊNDICE 1). As moléculas do permeante adsorvida do lado externo da amostra, passou por dessorção para o lado interno da amostra do filme devido à existência de um gradiente de concentração. Esse comportamento foi observado por Sebio (2003) e Mota (2009).

Na Tabela 5 são apresentados os valores da taxa de permeabilidade bem como a permeabilidade ao vapor de água para os filmes de amido com 12,5 e 20% de glicerol.

Os filmes elaborados com 20% de glicerol, apresentaram maior taxa de permeabilidade ($25,8 \pm 0,0018257 \text{ g} \times \text{m}^2 \times \text{h}^{-1}$) e permeabilidade ao vapor de água ($0,00107 \pm 7,8673 \times 10^{-6} \text{ g} \times \text{mm} \times \text{m}^2 \times \text{h}^{-1} \times \text{kPa}^{-1}$), devido ao caráter hidrofílico do agente plastificante.

TABELA 5 - Propriedades de barreira dos filmes de amido: permeabilidade ao vapor de água (PVA) e Taxa de transmissão de vapor de água (TTVA)

Parâmetro	Filmes de Amido	
	12,5 % de Glicerol	20% de Glicerol
Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	$9,01206 \times 10^{-4} \pm 1,4313 \times 10^{-5} \text{ a}$	$0,00107 \pm 7,8673 \times 10^{-6} \text{ b}$
Taxa de transmissão de vapor de água (TTVA)	$25,5 \pm 0,040825 \text{ a}$	$25,8 \pm 0,0018257 \text{ b}$

^{a-b} Médias na mesma linha com diferentes sobrescritos diferem significativamente a $p \leq 0,05$ de acordo com o teste de Tukey.

Mota (2009) encontrou valores maiores de permeabilidade de vapor de água para amido de fruta-de-lobo com 20% de glicerol ($2,095 \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$). Porém, deve-se tomar cuidado com as comparações, pois as condições de análises empregadas foram diferentes (espessura, temperatura, pressão, umidade relativa) e, dessa forma, são variáveis para os trabalhos.

Mota (2009), assim como no presente trabalho, observou que a permeabilidade aumentava com o aumento da concentração do plastificante, pois o glicerol, por apresentar moléculas menores, facilita sua entrada na rede polimérica formada pelo gel de amido através dos espaços intermoleculares. Consequentemente a rede se torna densa, com aumento de volume, facilitando a difusão das moléculas do permeante.

5.4.4 Propriedades mecânicas

Resistência à tração (RT) e alongamento são parâmetros mais frequentemente utilizados para descrever as propriedades mecânicas de filmes. A RT é a força de tensão máxima que um filme pode sustentar. O alongamento mostra a capacidade que o filme possui de esticar antes do rompimento (ASTM, 2008).

De acordo com Petrikoski (2013) para filmes produzidos com amido, são esperados valores de resistência à tração na ordem de mega pascais. Os filmes de amido da fruta-de-lobo com adição de 12,5 % e 20 % de glicerol como plastificantes, apresentaram aumento significativo para as propriedades mecânicas de resistência à tração (RT) e alongamento (AL) com aumento da concentração do agente plastificante a $p \leq 0,05$ (Tabela 6).

TABELA 6 - Propriedades mecânicas dos filmes

Parâmetro	Filmes de Amido	
	12,5 % de Glicerol	20% de Glicerol
Resistência à Tração (MPa)	$23,49 \pm 3,12^a$	$25,39 \pm 2,44^b$
Alongamento (%)	$1,17 \pm 0,28^a$	$1,39 \pm 0,49^b$
Módulo de Elasticidade	20,077	18,266

^{a-b} Médias na mesma linha com diferentes sobrescritos diferem significativamente a $p \leq 0,05$ de acordo com o teste de Tukey.

O aumento da concentração de glicerol provocou melhora nas propriedades viscoelásticas do filme, já que o mesmo apresentou maior resistência a tração (RT) e alongamento (AL) com o incremento do agente plastificante.

Experimentos futuros com porcentagens maiores de glicerol serão testados com o objetivo de obter filmes a base de amido extraído da fruta-de-lobo com maiores resistências à tração e alongamento.

6 CONCLUSÃO

Os filmes elaborados a partir de materiais biodegradáveis vêm adquirindo grande importância, pois os mesmos reduzem a quantidade de resíduos plásticos no ambiente, além de proporcionarem vários benefícios como: incentivo ao cultivo de recursos renováveis; conservação de recursos fósseis; desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para o futuro; redução na dependência de importação de matérias-primas, uso de sobras e resíduos da produção de alimentos.

A Fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum*) têm sido considerada uma fonte interessante de amido para a elaboração de filmes que, de maneira geral, apresentaram boa aparência para as análises. Foi verificada influência significativa ($p < 5\%$) pela adição de glicerol na maioria dos parâmetros analisados, gramatura, espessura, umidade, permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas, desta forma, os filmes a base de amido extraído da fruta-de-lobo apresentam uma alternativa interessante para possíveis aplicações como embalagens biodegradáveis de alimentos e na indústria farmacêutica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, V.D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M.V.E. **Effects of glycerol and amylose enrichment on cassava starch films properties**. Journal of Food Engineering, Kidlington Oxford, v.78, p.941-946, 2007

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the association of official agriculture chemists**. 17th ed. Washington:AOAC, 2000. 1094 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard test method for tensile properties of plastic (metric)**, D638M-93. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. 1993.

AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**, D882-02. Philadelphia, 2002. 10 p. 2002

AVÉROUS L. POLLET E., **Biodegradable Polymers** In Environmental Silicate Nano-biocomposites. Eds L. Avérous and E. Pollet, Springer-Verlag (London), 2012 Chap. 2, pp. 13-40

AWAD, M. **Fisiologia pós-colheita de frutos**. São Paulo: Nobel, 1993. 114 p.

BASTOS, V. D. **Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos**. Revista do BNDES, Rio de Janeiro, V. 14, N. 28, P. 201-234, dez. 2007.

BERTOLINI, A. C. **Starches: Characterization, Properties and Applications**. CRC Press: USA, 2010.

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

CAMPOS, J. M. **O eterno plantio – um reencontro com a natureza**. São Paulo: Pensamento, 1994. 250p.

CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos Polímeros** 2ª Edição "Sebastião V. Canevarolo Jr. Editora Artliber, 2006

CHANDRA, R, e RUSTGI, H. (1998). **Biodegradable polymers**. *Progress in Polymer Science*, 23, 1273-1335.

CORRÊA, A. D.; ABREU, C. M. P.; SANTOS, C. D.; RIBEIRO, L. J. **Determinação de alguns constituintes químicos de interesse nutricional da fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil.)**. *Ciências agrotécnicas*, Lavras, v.24, n.1, p. 130-135, jan./mar. 2000.

DEBIAGI, F.; IVANO L. R. P. F. M.; NASCIMENTO, P. H. A.; MALI, S.; **Embalagens biodegradáveis de amido reforçadas com fibras lignocelulósicas provenientes de resíduos agroindustriais**- Biochemistry and Biotechnology Reports, v1, n2, p57, 2012.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. **Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas**. Cienc. Rural, Santa Maria , v. 39, n. 3, Junho 2009 .

DIAS, A.B. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**. 2008. 116 p. (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina , Florianópolis, 2008.

DIETZ, J. M. 1984. **Ecology and social organization of the Maned Wolf (Chrysocyonbrachyurus)**, Smithsonian Contributions to Zoology 392:1-51.

ELIASSEN A. C. **Carbohydrates in food**. 2006. Food science e technology. 2nd ed. Boca Raton ,Fla. : Taylor e Francis. 521 p.2006.

FENIMAN, C. M. **Caracterização de raiz de mandioca (Manihotesculenta Crantz) do cultivar JAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita**. 2004. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Piracicaba, jul. 2004.

FUJIMOTO D. E. **Produção de Nanocompósitos Poli(3-Hidroxibutirato)/Nanopartículas obtidas a partir de subproduto da indústria amilácea**. 2011. Projeto de Graduação – Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. **Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**. Quím. Nova, São Paulo, v. 29, n. 4, Julho 2006 .

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, p. 231-240, mar. 2008.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) – **Glossary of basic terms in polymer science Recommendations**, 1996.

JACOB, Ricardo Frascischetti. **Estudo das propriedades das blendas de amido termoplástico e látex natural**. São Carlos, 2006. Tese (Doutorado em Ciências – Físico-químicas). Instituto de Química de São Paulo da Universidade de São Paulo.

JUAREZ, K. M., e J. MARINHO-FILHO. 2002. **Diet, habitat use, and home ranges of sympatric canids in Central Brazil**, Journal of Mammalogy 83:925-933.

LAZAREVIC, D.; Aoustin, E.; BUCLET, N.; BRANDT, N. **Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results**

and uncertain ties in a lifecycle perspective. Resources ,Conservation and Recycling, v.55, p. 246–259, 2010.

LEACH, H.W.; McCOWEN, L.D.; SCHOCH, T.J. **Structure of starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches.** Cereal Chemistry, v.36, n.6, p.534-544, 1959.

LIU, Q. Starch Modifications and Applications. In: CUI, S. W (Ed.). **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications**, CRC Press, 2005. cap. 7 e 8, p. 310-406.

LORENZI, H., e MATOS, A. F. J. (2002). **Plantas Medicinais no Brasil: Nativas e Exóticas.** Nova Odessa: SP, Instituto Plantarum.

LUCAS, E. F. ; SOARES, B. G. ; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de massa molar e análise térmica.** Registro na Biblioteca Nacional: N° 219.603, livro 384, folha 263. Editora e-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001.

MALI, S. **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará.** 2002. 150p. Londrina, 2002. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. **Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização.** Semina: Ciências Agrárias, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010b.

MATTA-JUNIOR, M. D. **Caracterização de filmes obtidos a partir do amido de ervilha (Pisumsativum) associado à goma xantana e glicerol.** 2009.113 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, 2009.

MARTINS, K.; MOTTA JUNIOR, J. C. **The maned wolf, Chrysocyonbrachyurus (Mammalia: Canidae), as seed disperser of Solanum lycocarpum (Solanaceae) in Southe as tern Brazil: a test with captive animals.** 3rdInternationalSymposium-Workshop on Frugivores and Seed Dispersal. Resumo, São Pedro, p. 217. 2000.

MATSUGUMA, L.S. **Caracterização do amido de mandioquinha salsa (Arracaciaxanthorrhiza) nativo e modificado por oxidação.** 2006. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

MENDES, M.L.M. **Caracterização para fins industriais dos amidos nativo e modificado extraídos de amêndoas de sementes de manga, variedade “Tommy Atkins”.** 2011. 131 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

MOTA, L. R. **Controle de qualidade de embalagens flexíveis para biscoitos.** Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Alimentos), Universidade Católica de Goiás, Departamento de Matemática e Física, Goiânia:Goiás, Maio, 2004

MOTA, R. D. P. **Elaboração e Caracterização de Filmes Biodegradáveis Através de Blenda Polimérica de Amido de Lírio-Do-Brejo (*Hedychium Coronarium*) e de Amido de Fruto-Do-Lobo (*Solanum Lycocarpum St. Hill*).** 2009. 116p, Dissertação: (Mestrado em Ciências Moleculares). Universidade Estadual de Goiás. Anápolis 2009.

MOURA, W.S. **Extração e Caracterização da Fécula do *Hedychium Coronarium* Elaboração de Filmes Biodegradáveis.** 2008. 80p, Dissertação: (Mestrado em Ciências Moleculares) Universidade Estadual de Goiás. Anápolis 2008.

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

NUNES, L.R.; RODOLFO Jr. **Tecnologia do PVC.** São Paulo: Proeditores/Braskem, 2006

OLIVEIRA, D. C. de. **Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca (*Manihotesculenta*Crantz).** 2011. 141f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

OLIVEIRA FILHO, A. T.; OLIVEIRA, L. C. A. **Biologia floral de uma população de *Solanum lycocarpum* St Hil. (solanaceae) em Lavras, MG.** Revista Brasileira de Botânica, São Paulo, v.11, n.1/2, p.23-32, dez. 1988.

OLIVEIRA JUNIOR, E. N. **Alterações pós-colheita da fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil.) durante o amadurecimento.** 2002. 71f. Tese (Mestrado em Agronomia)-Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG.

OLIVEIRA JÚNIOR, E.N.; SANTOS, C.D.; ABREU, C.M.P de; CORRÊA, A.D.; SANTOS, J.Z.L. **Alterações pós-colheita da “fruta-de-lobo” (*Solanum lycocarpum* St. Hil) durante o amadurecimento: análises físico-químicas, químicas e enzimáticas.** Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal, v.26, n.3, p.410-413, 2004.

PERONI, F.H.G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas.** 2003.118f.Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, São José do Ri o Preto.

PETRIKOSKI, A. P. **Elaboração de filmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia.** 2013. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de

Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco/PR, 2013.

PUTAUX, J. L., BÚLEON, A., CHANZY, H., 2000, "**Network Formation in Dilute Amylose and Amylopectin Studied TEM**", *Macromolecules*, v. 33, pp.6416-6422.

RIBEIRO, A. P. L. **Efeito das modificações químicas (acidificação e oxidação) sobre as propriedades funcionais do amido de mandioca (*Manihotesculenta*, Crantz).** 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 94 pg. 2006

RODRIGUES, F. H. G., ET AL., 2007. **Feeding habits of the maned wolf (*Chrysocyonbrachyurus*) in the brazilian Cerrado**, *Mastozoologia Neotropica*

RÓZ, A. L. **O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. São Carlos , v. 13, n. 4, Dec. 2003.

SANTOS, A. E. F. **Estudos de Filmes Biodegradaveis de Milho Modificados por Plasma de SF₆, HMDSO e Acetileno.** 108f. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Rio de Janeiro, 2011.

SANTOS, A. P. **Extração e caracterização do amido do fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil.) e elaboração de filmes biodegradáveis.** Anápolis: Universidade Estadual de Goiás, Curso de Mestrado em Ciências moleculares, 2009.

SCHEIBE, A. S. **Produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras usando a técnica de tape-casting.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SCHLLEMER, M. A. **Preparação e caracterização de filmes à base de manípueira para imobilização de caulinita intercalada com uréia.** 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2013.

SILVA, E. M. **Produção e Caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão.** 2011. 43 f. Trabalho de Diplomação – Departamento de Engenharia Química. Escola Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS, 2011.

SILVA, A. L. B. B.; SILVA, E. O. da. **Conhecendo materiais poliméricos** 2003.86 f. Instituto de Ciências Exatas e da Terra - Departamento de Física Grupo de Pesquisa em Novos Materiais. Universidade Federal De Mato Grosso. Cuiabá – MT, 2003

SILVA, J.A.de.; SILVA, D. B.da.; JUNQUEIRA, N.T.V.; ANDRADE, L.R.M.de. **Frutas nativas dos cerrados.** Brasília: EMBRAPA, 1994. 166p

SCOCH, T. J.; LEACH, H. W. **Determination of absolute density-liquid displacement.** In: WHISTLER, R. L. (Ed). **Methods in carbohydrate chemistry.** New York: Academic Press, 1964. v. 4. p. 101-103.

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

VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. **Cristallinity in starch plastics: consequences for material properties.** Tibtech, v.15, p. 208-213, 1997.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita.** 2003. 198p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, Campus de Botocatu, Botocatu. 2003.

VIGNEAU, E.; LOISEL, C.; DEVAUX, M.F.; CANTONI, P. **Number of particles for the determination of size distribution from microscopic images.** Powder Technology, v.107, n.3, p.243-250, 2000.

WEBER, F.H.; COLLARES-QUEIROZ F.P.; CHANG, Y.K. **Caracterização físico química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.29, n.4, p.748-753, 2009.

WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N. **Carbohydrate chemistry for foods scientists.** Saint Paul: Eagan Press, 1999. 241p.

Anexo 1

TABELA 1 Resumos das análises de variância e os níveis de significância para Espessura do filme de amido com 12,5% e 20% de glicerol

Causas de Variação	GL	Quadrado médio
		Espessura
Concentração	1	5,9405E-4*
Resíduo	18	8,069E-4
Total	19	
Média Geral		0,08255
CV (%)		8,11

* Teste de F significativo a 5% de probabilidade.

TABELA 2 Resumos das análises de variância e os níveis de significância para Gramatura do filme de amido com 12,5% e 20% de glicerol

Causas de Variação	GL	Quadrado médio
		Gramatura
Concentração	1	5,2041E-6*
Resíduo	14	2,33767E-7
Total	15	
Média Geral		0,00682
CV (%)		7,086

* Teste de F significativo a 5% de probabilidade.

TABELA 3 Resumos das análises de variância e os níveis de significância para Umidade do filme de amido com 12,5% e 20% de glicerol

Causas de Variação	GL	Quadrado médio
		Umidade
Concentração	1	2,243*
Resíduo	6	0,3627
Total	7	
Média Geral		10,89197
CV (%)		5,529

* Teste de F significativo a 5% de probabilidade.

TABELA 4 Resumos das análises de variância e os níveis de significância para Solubilidade do filme de amido com 12,5% e 20% de glicerol

Causas de Variação	GL	Quadrado médio
		Solubilidade
Concentração	1	0,03845
Resíduo	4	5,80678
Total	5	
Média Geral		22,5815
CV (%)		10,67

TABELA 5 Resumos das análises de variância e os níveis de significância para Taxa de Trasmissão do vapor de água do filme de amido com 12,5% e 20% de glicerol

Causas de Variação	GL	Quadrado médio
		TPva
Concentração	1	0,18
Resíduo	6	0,1
Total	7	
Média Geral		25,65
CV (%)		12,33

TABELA 6 Resumos das análises de variância e os níveis de significância para Permeabilidade ao vapor de água do filme de amido com 12,5% e 20% de glicerol

Causas de Variação	GL	Quadrado médio
		Pva
Concentração	1	$5,80823 \times 10^{-8}$ *
Resíduo	6	$1,3336 \times 10^{-10}$
Total	7	
Média Geral		$9,8641 \times 10^{-4}$
CV (%)		11,71

* Teste de F significativo a 5% de probabilidade.