

**FRRJ**

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**DISSERTAÇÃO**

**Caracterização Físico-Química de Filmes  
Biodegradáveis de Farinha de Mandioca e Proteína  
de Soja por Extrusão**

**Juan Antonio Ruano Ortiz**

**2009**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DE ALIMENTOS**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS DE FARINHA DE MANDIOCA E PROTEÍNA DE  
SOJA POR EXTRUSÃO**

**JUAN ANTONIO RUANO ORTIZ**

*Sob a orientação do Professor*  
**Dr. José Luis Ramirez Ascheri**

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Ciências** no programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Área de Concentração em Tecnologia de Alimentos

Seropédica, RJ  
Março de 2009

664.72272

R894c

T

Ruano Ortiz, Juan Antonio, 1983-

Caracterização físico-química de filmes biodegradáveis de farinha de mandioca e proteína de soja por extrusão / Juan Antonio Ruano Ortiz - 2009.

86 f. : il.

Orientador: José Luis Ramirez Ascheri.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Bibliografia: f. 79-86

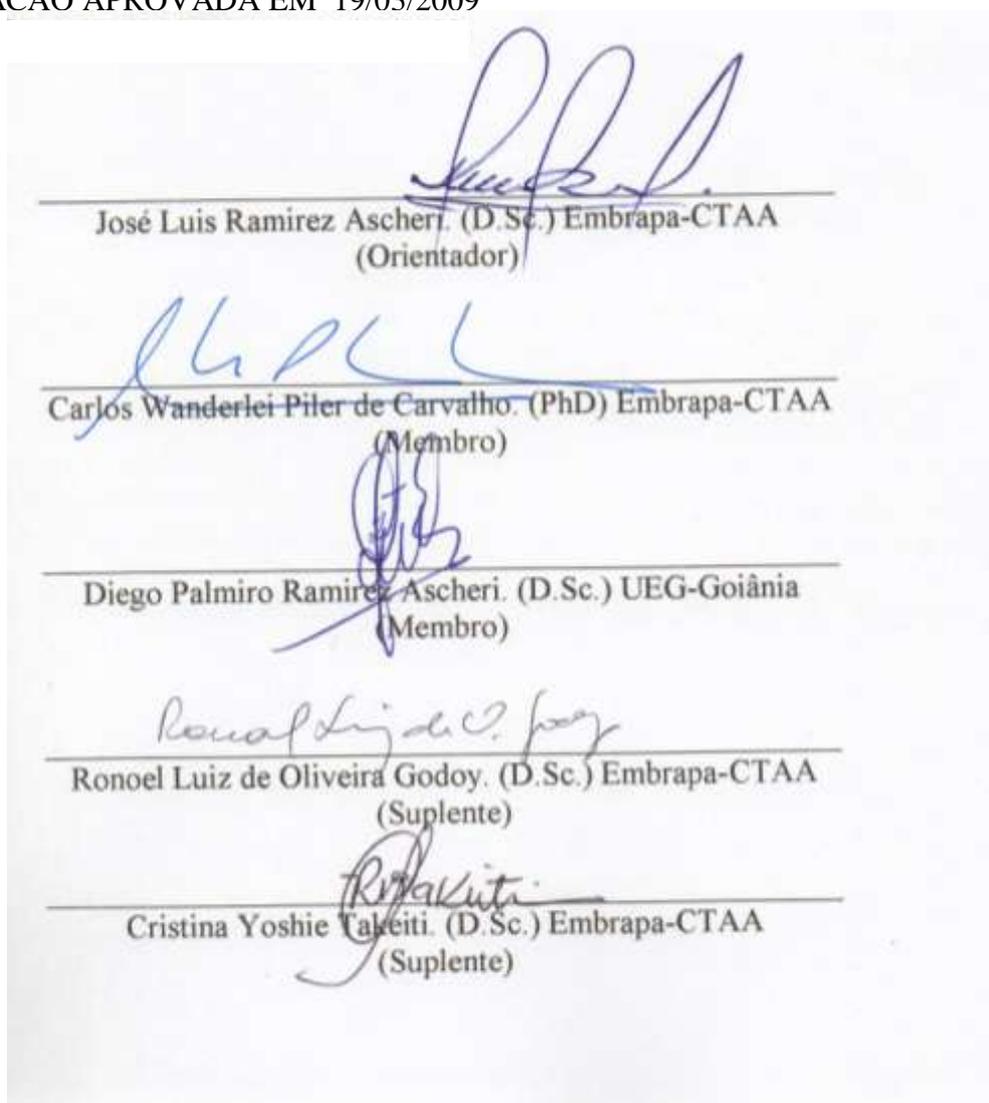
1. Farinha de mandioca - Extrusão - Teses. 2. Proteínas de soja - Extrusão - Teses. 3. Filmes plásticos - Embalagens - Teses. 4. Matéria - propriedades - Teses. I. Ramirez Ascheri, José Luis, 1955-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE  
ALIMENTOS**

**JUAN ANTONIO RUANO ORTIZ**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 19/03/2009



## DEDICATÓRIA

À Deus, por ter me abençoado com a existência dos meus pais Dora Lucrecia de Fátima Ortiz Cabrera e Juan Antonio Ruano Orellana, que sempre me apoiaram na busca de novas metas e com muito amor souberam guiar meus passos pelo caminho da vida.

Aos meus avôs Edna Alicia Orellana Villareal, Dora Cabrera Palma, Gustavo Ortiz Marroquin e Otto Rolando Ruano Reyes pelo inesgotável carinho e preocupação durante toda minha vida.

Aos meus queridos irmãos Luz Andréa e Rodrigo Jose pela confiança, apoio e exemplo.

Aos meus afilhados Luis Antonio, Camila e Maria Jose pelo amor que sempre recebi de vocês, apesar das suas poucas idades.

A minha família brasileira que amo, Sueli, Patrícia, Ana, Alfredo Junior e Pedro Henrique. Sempre vou levar vocês no meu coração.

A minha querida família que sempre confiou em mim.

A todos os meus amigos brasileiros que Deus me permitiu encontrar durante estes anos maravilhosos neste belo país.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pelas oportunidades e forças que tem me dado para superar todos os obstáculos, para seguir crescendo como ser humano e profissional.

Ao CNPq pelo apoio através do programa de bolsistas PEC-PG.

À Embrapa Agroindústria de Alimentos e a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade concedida para realização do curso e pelas instalações cedidas para a execução deste trabalho.

Ao Dr. José Luis Ramirez Ascheri pela orientação, motivação e total apoio na minha vida profissional, pela amizade, atenção, paciência e profissionalismo que o fazem uma pessoa exemplar.

Ao Dr. Carlos Wanderlei Piler de Carvalho, pela ajuda nas diferentes análises realizadas, pela sua amizade e exemplo durante estes anos.

À Dra. Arlene Gaspar da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, onde tudo começou, por ter me acolhido nesta faculdade e por ter lutado ao meu favor, pela amizade e o sentimento materno que sempre me transmitiu.

Ao Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri, pela orientação e realização das análises estatísticas, assim como pela amizade, carisma e apoio.

Ao Dr. Ronoel Luiz de Oliveira Godoy, pelas aulas de metodologia da pesquisa científica, simpatia, amizade e conselhos durante esta etapa importante da minha vida.

A os meus queridos amigos da Rural Carla Teba e família, Geisa Rocha, Juarez Vicente e família, Cristiane, Thiago, Jonas Tereza, Ronan Pádua e família, Jon, Maria Rosa, Giselle Lara, Fernanda Trevassos, Ceara, Henrique, Marquinho, Lais Vilela, Família dos Santos Vilar, Galzerano, Gabriela Samico, Thais, Gislene Bremer, Julia Hauck, Monique Ribeiro, Sidney Pacheco, Isabel Lima, Marcos e Cristiana, Leandro Galzerano, Cesar Kruger, Radisson Nascimento, Roberto Assis, Arley, Leonardo Marinho, Alexandre, pelos momentos de alegria, por terem compartilhado ruins e bons momentos e por ter me suportado quando não tinham por que fazê-lo. Muito sucesso amigos, vou levar sempre vocês no meu coração.

Ao GOU pelas forças e por ter me ensinado um novo caminho e uma nova vida cheia do amor e da graça de Deus.

“Creio em mim mesmo. Creio-nos que trabalham comigo, creio nos meus amigos e creio na minha família. Creio que Deus me emprestará tudo que necessito para triunfar contanto que eu me esforce para alcançar, com meios lícitos e honestos. Creio nas orações e nunca fecharei meus olhos para dormir, sem pedir antes a devida orientação a fim de ser paciente com os outros e tolerante com os que não acreditam no que eu acredito. Creio que o triunfo é resultado de esforço inteligente, que não depende da sorte, da magia, de amigos, companheiros duvidosos ou de meu chefe. Creio que tirarei da vida exatamente o que nela colocar. Serei cauteloso quando tratar os outros, como quero que eles sejam comigo. Não caluniarei aqueles que não gosto. Não diminuirei meu trabalho por ver que os outros o fazem. Prestarei o melhor serviço de que sou capaz porque jurei a mim mesmo triunfar na vida, e sei que o triunfo é sempre resultado do esforço consciente e eficaz. Finalmente, perdorei os que me ofendem, porque compreendo que às vezes ofendo os outros e necessito de perdão.”

Gandhi

## RESUMO

RUANO ORTIZ, Juan Antonio. **Caracterização físico-química de filmes biodegradáveis de farinha de mandioca e proteína de soja.** 2009. 86p. Dissertação (Mestrado Ciência e Tecnologia de Alimentos). Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

As preocupações ambientais associadas à grande disposição de materiais plásticos têm promovido a investigação de alternativas para substituição ao plástico comum. Em função do exposto, no presente trabalho utilizou-se farinha de mandioca misturada com diferentes proporções de proteína soja e glicerol para elaborar filmes biodegradáveis por extrusão termoplástica. Foram analisadas as variáveis: percentual protéico de soja, teor de umidade e percentual de glicerol num delineamento estatístico aplicado a metodologia de superfície de resposta para obter modelos matemáticos preditivos. As variáveis resposta foram permeabilidade ao vapor de água (PVA), pressão de saída na extrusora (MPa), vazão (Kg/h), espessura dos filmes (mm), força na perfuração (N), deformação na perfuração (%), tensão na tração (N), deformação na tração (%), módulo de elasticidade, ISA (%), IAA (g gel/g), cor (L, a, b), viscosidade máxima a frio (Cp), viscosidade máxima (Cp), viscosidade mínima (Cp), breakdown (Cp), viscosidade final (Cp) e setback (Cp). As matérias-primas foram caracterizadas quanto a sua composição centesimal. De acordo com análise de variância ( $P < 0,05$ ) observou-se que o efeito linear do teor de água e o percentual de soja foram significantes com respeito ao PVA. Para a pressão de saída na extrusora, o teor de água foi a variável mais significativa, seguida do glicerol, e da vazão. Achou-se um efeito inversamente significativo na interação teor de água e glicerol. Com relação à espessura dos filmes, encontrou-se maior significância por parte do teor de água tanto na forma linear como quadrática seguido pela proteína de soja e teor de glicerol. Para a força na perfuração todas as variáveis foram significativas. Enquanto para deformação na perfuração a interação entre glicerol e teor de água e a interação proteína de soja e teor de água foram inversamente significativas, nenhuma das variáveis independentes foi significativa para a tensão na tração. Com respeito às interações das variáveis independentes na deformação na tração, encontrou-se uma significância inversa. No cálculo de módulo de elasticidade novamente a interação entre glicerol e teor de água e a interação proteína de soja e teor de água foram significativas de forma diretamente proporcional. No ISA, a maior significância foi dada pela proteína se soja, seguida pelo glicerol. Com respeito ao IAA, não se achou significância das variáveis independentes. Para cor, unicamente no parâmetro *b*, o glicerol quadrático apresentou uma significância inversa. Na análise de reologia do amido, observou-se que glicerol linear e teor de água linear e quadrático foram significantes com relação à viscosidade máxima a frio. As interações entre glicerol e teor de água e a interação proteína de soja e teor de água foram inversamente proporcionais nas viscosidades máxima, mínima e final. A interação teor de água e proteína de soja apresentou significância com respeito ao breakdown e setback. O fato das concentrações de proteína e glicerol apresentarem valores não significativos ou em menor proporção em comparação com o teor de água quanto ao seu efeito nas variáveis dependentes analisadas, pode ser devido a que no modelo proposto as concentrações tenham sido insuficientes. Porém, a adição do glicerol em maiores percentagens, nestas condições, compromete extremamente sua extrusabilidade.

**Palavras-chave:** Extrusão, Modulo de Young, filmes biodegradáveis.

## ABSTRACT

RUANO ORTIZ, Juan Antonio. **Chemical and physical characterization of cassava flour and soy protein biofilm's**. 2009. 86p. Dissertation (M.Sc. in Food Science and Tecnology). Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

Environmental concerns associated with plastics disposal have promoted research into alternatives to replace the common plastic. Following this tendency, this research used cassava flour mixed with different rates of soybean protein and glycerol to produce biodegradable films by thermoplastic extrusion. Variables analyzed were: soybean protein, moisture and glycerol. The analysis was done by using a methodology that consists in surface response statistical design to obtain predictive mathematical models. The variables were response to water vapor permeability (WVP), output pressure extruder (MPa), flow rate (kg/h), the thickness film (mm), the penetration force (N), the penetration deformation (%), the traction tension (N), the tensile strain (%), elasticity modulus, Water Solubility Index (ISA, %), Water Absorption Index (IAA, g gel/g), color (L, a, b), maximum pasting viscosity at low temperature (Cp), maximum pasting viscosity (Cp), minimum pasting viscosity (Cp), breakdown pasting (Cp), final pasting viscosity (Cp) and Setback pasting (Cp). The raw materials were characterized for their proximate composition. The variance analysis showed that the water content and the soybean protein are significant linear with respect to the WVP ( $P < 0.05$ ). Pressure to exit from the extruder, the water content was the most significant variable, followed by glycerol, and the flow, thought to be a significant inverse effect on the interaction of water and glycerol content. With respect to the films thickness, there is great significance for the water content in both a linear and quadratic followed by the protein content of soybean and glycerol. For the penetration force all variables were significant. While penetration for deformation in the interaction between glycerol and water content and the interaction of soybean protein and water content were inversely significant, none of the independent variables was significant for the traction tension. With respect to the interactions of independent variables on the tensile deformation, there was a significant reverse. In the elasticity modulus calculation, the interaction between glycerol and water content and the interaction of soybean protein and water content were significant in direct proportion again. In WSI, the greatest significance was given by the soybean protein, followed by glycerol. With respect to WAI, there is not significance of independent variables. For color, only the parameter b, the glycerol showed a significant inverse square. In the starch rheology analysis, it was observed that glycerol and water content were significant linear and quadratic relationship with cold pasting viscosity. The interactions between glycerol and water content and the interaction of soybean protein and water content were inversely proportional in the maximum, minimum and final pasting viscosity. The water interaction and protein content of soybean showed significance with respect to the breakdown and Setback pasting. The fact that the protein concentrations and glycerol have values or not significant in a smaller proportion compared with the water content as to its effect on the dependent variables analyzed, may be due to the model proposed mergers have been insufficient. Therefore, the addition of glycerol at higher percentages undermines the “extrudibility”.

**Keywords:** Extrusion, Young Module, Biodegradable films.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Dimensões da rosca 3:1 utilizada	<b>20</b>
<b>Tabela 2</b>	Níveis codificados das variáveis independentes do experimento	<b>29</b>
<b>Tabela 3</b>	Delineamento completo do desenho experimental	<b>30</b>
<b>Tabela 4</b>	Caracterização química aproximada (% base seca) da farinha crua de mandioca integral e concentrado protéico de soja	<b>34</b>
<b>Tabela 5</b>	Resultados da permeabilidade ao vapor da água dos filmes extrusados	<b>35</b>
<b>Tabela 6</b>	Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada a Permeabilidade ao vapor da água, PVA (g.mm/m <sup>2</sup> h KPa) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca, em função do % de glicerol (X <sub>1</sub> ), % teor de água (X <sub>2</sub> ) e % de proteína de soja (X <sub>3</sub> )	<b>36</b>
<b>Tabela 7</b>	Parametros de extrusabilidade avaliados para os filmes extrusados	<b>38</b>
<b>Tabela 8</b>	Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada na Pressão de saída (MPa) e Vazão (Kg/h) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca, em função do % de glicerol (X <sub>1</sub> ), % teor de água (X <sub>2</sub> ) e % de proteína de soja (X <sub>3</sub> ).	<b>39</b>
<b>Tabela 9</b>	Resultados da espessura e das propriedades mecânicas (Perfuração) dos filmes extrusados.	<b>43</b>
<b>Tabela 10</b>	Resultados das propriedades mecânicas (Tração) e Modulo de elasticidade dos filmes extrusados.	<b>44</b>
<b>Tabela 11</b>	Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada na Espessura (mm) e das Propriedades Mecânicas (Perfuração) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca, em função do % de glicerol (X <sub>1</sub> )% teor de água (X <sub>2</sub> ) e % de proteína de soja (X <sub>3</sub> ).	<b>45</b>
<b>Tabela 12</b>	Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada nas Propriedades Mecânicas (Tração) e Modulo de elasticidade dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca, em função do % de glicerol (X <sub>1</sub> )% teor de água (X <sub>2</sub> ) e % de proteína de soja (X <sub>3</sub> ).	<b>51</b>
<b>Tabela 13</b>	Resultados das propriedades tecnológicas ISA e IAA dos filmes extrusados.	<b>55</b>
<b>Tabela 14</b>	Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada no ISA (%) e IAA dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca, em função do % de glicerol (X <sub>1</sub> ), % teor de água (X <sub>2</sub> ) e % de proteína de soja (X <sub>3</sub> ).	<b>56</b>
<b>Tabela 15</b>	Resultados da Cor dos filmes extrusados.	<b>59</b>

<b>Tabela 16</b>	Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada da escala L, a, b e $\Delta E$ da Cor, dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca, em função do % de glicerol ( $X_1$ ), % teor de água ( $X_2$ ) e % de proteína de soja ( $X_3$ ).	<b>60</b>
<b>Tabela 17</b>	Resultados das propriedades reológicas (RVA) dos filmes extrusados.	<b>63</b>
<b>Tabela 18</b>	Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada na Viscosidade Máxima em Frio (cP), Viscosidade Máxima (cP) e Viscosidade Mínima (cP) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca, em função do % de glicerol ( $X_1$ ), % teor de água ( $X_2$ ) e % de proteína de soja ( $X_3$ ).	<b>66</b>
<b>Tabela 19</b>	Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada no Breackdown (cP), Viscosidade Final (cP) e Setback (cP), dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca, em função do % de glicerol ( $X_1$ ), % teor de água ( $X_2$ ) e % de proteína de soja ( $X_3$ ).	<b>72</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Desenho esquemático de um extrusor de rosca simples.	<b>10</b>
<b>Figura 2</b>	Zonas de alimentação, compressão e cocção.	<b>10</b>
<b>Figura 3</b>	Desenho esquemático da extrusora de rosca única utilizada no experimento.	<b>20</b>
<b>Figura 4</b>	Extrusor Brabender mono-rosca DSE-20	<b>21</b>
<b>Figura 5</b>	Esquema diagramático da obtenção dos filmes extrusados à base de farinha de mandioca.	<b>22</b>
<b>Figura 6</b>	Desenho esquemático de um gráfico na medição da viscosidade de pasta	<b>23</b>
<b>Figura 7</b>	Fotografia do equipamento S & M Colour Computer modelo SM - 4 - CH	<b>25</b>
<b>Figura 8</b>	Análise de perfuração com o Texturômetro TA.TX2 Stable Micro Systems	<b>26</b>
<b>Figura 9</b>	Análise de tensão com o Texturômetro TA.TX2 Stable Micro Systems	<b>26</b>
<b>Figura 10</b>	Análise de PVA utilizando copos gravimétricos de dimensões conhecidas.	<b>27</b>
<b>Figura 11</b>	Aparência dos extrusados em função das diferentes condições de processo com a combinação de Glicerol (%), Teor de umidade (%) e Proteína de soja (%).	<b>33</b>
<b>Figura 12</b>	Foto dos 20 tratamentos, incluindo os 6 pontos centrais.	<b>33</b>
<b>Figura 13</b>	Efeito das variáveis quantitativas Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Permeabilidade ao vapor da água ( $\text{g.mm/m}^2\text{h KPa}$ ), dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.	<b>37</b>
<b>Figura 14</b>	Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Pressão de saída (MPa) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.	<b>40</b>
<b>Figura 15</b>	Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Vazão (Kg/h) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.	<b>42</b>
<b>Figura 16</b>	Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Espessura (mm) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.	<b>46</b>
<b>Figura 17</b>	Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Força na Perfuração (N) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.	<b>48</b>

<b>Figura 18</b>	Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Deformação na Perfuração (%) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.	<b>50</b>
<b>Figura 19</b>	Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Deformação na Tração (%) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.	<b>52</b>
<b>Figura 20</b>	Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), no Módulo de Elasticidade dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.	<b>54</b>
<b>Figura 21</b>	Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), no ISA (%) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.	<b>57</b>
<b>Figura 22</b>	Perfil de RVA da amostra com 4 % de glicerol, 21,6 % de umidade e 4% de proteína de soja.	<b>64</b>
<b>Figura 23</b>	Perfil de RVA da amostra com 6% de glicerol, 35% de umidade e 6% de proteína de soja.	<b>65</b>
<b>Figura 24</b>	Perfil de RVA da amostra com 6% de glicerol, 35% de umidade e 6% de proteína de soja	<b>65</b>
<b>Figura 25</b>	Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Viscosidade Máxima em Frio (cP) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.	<b>67</b>
<b>Figura 26</b>	Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Viscosidade Máxima (cP) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.	<b>69</b>
<b>Figura 27</b>	Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Viscosidade Mínima (cP) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.	<b>71</b>
<b>Figura 28</b>	Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), no Breackdown (cP) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.	<b>73</b>
<b>Figura 29</b>	Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Viscosidade Final (cP) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.	<b>75</b>
<b>Figura 30</b>	Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), no Setback (cP) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.	<b>77</b>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivo Geral	1
1.2	Objetivos Específicos	2
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>3</b>
2.1	Matéria-prima	3
2.1.1	Farinha de mandioca	3
2.1.2	Amido	4
2.1.3	Proteína de soja	6
2.2	Propriedades dos Filmes Biodegradáveis	6
2.2.1	Propriedades organolépticas	6
2.2.2	Propriedades mecânicas	7
2.2.3	Propriedades de barreira	7
2.2.4	Solubilidade em água	8
2.3	Extrusão	8
2.3.1	Sistemas de extrusão	9
2.3.2	Descrição do processo de extrusão termoplástica	12
2.3.3	Configuração do extrusor termoplástico	12
2.3.4	Pré-condicionamento dos extrusados	13
2.3.5	Configuração do parafuso	13
2.3.6	Velocidade do parafuso	13
2.3.7	Temperatura do cilindro	13

2.3.8	Configuração da matriz	14
2.3.9	Vantagens e aplicações da extrusão	14
2.3.10	Fatores que interferem na qualidade dos produtos extrusados	14
2.3.11	Influência dos componentes do amido e as interações moleculares do amido durante o processo de extrusão	15
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>17</b>
3.1	Material	17
3.1.1	Farinhas	17
3.1.2	Reagentes	17
3.1.3	Equipamentos	17
3.2	Métodos	18
3.2.1	Caracterização das matérias-primas	18
	Ensaio Preliminares	18
3.2.2	Acondicionamento da farinha de mandioca	19
3.2.3	Processo de extrusão	19
3.2.4	Determinação da viscosidade de pasta	23
3.2.5	Determinação dos índices de absorção e solubilidade em água	24
3.2.6	Avaliação da cor	24
3.2.7	Espessura dos filmes	25
3.2.8	Propriedades mecânicas dos filmes	25
3.2.8.1	Teste de perfuração	25
3.2.8.2	Teste de tração	25
3.2.9	Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	27
3.2.10	Delineamento experimental	27

3.2.11	Análise Estatística dos Resultados	30
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>32</b>
4.1	Avaliações Gerais	32
4.2	Propriedades de Barreira	34
4.2.1	Permeabilidade ao vapor da água (PVA)	34
4.3	Extrusabilidade	37
4.3.1	Pressão de saída (MPa)	39
4.3.2	Vazão (Kg/h)	41
4.4	Propriedades mecânicas	42
4.4.1	Espessura (mm)	44
4.4.2	Força na perfuração (N)	47
4.4.3	Deformação na perfuração (%)	48
4.4.4	Tensão na tração (N)	50
4.4.5	Deformação na tração (%)	51
4.4.6	Módulo de elasticidade	53
4.5	Caracterização Física do Polímero Extrusado	54
4.5.1	Índice de solubilidade em água (ISA)	55
4.5.2	Índice de absorção em água (IAA)	57
4.6	Propriedades Óticas	58
4.6.1	Escala L da cor	60

4.6.2	Escala a da cor	61
4.6.3	Escala b da cor	61
4.6.4	Delta E ( $\Delta E$ ) da cor	61
4.7	Viscosidade da Mistura	62
4.7.1	Viscosidade máxima em frio (cP)	65
4.7.2	Viscosidade máxima (cP)	67
4.7.3	Viscosidade mínima (cP)	69
4.7.4	Breakdown (cP)	71
4.7.5	Viscosidade Final (cP)	73
4.7.6	Setback (cP)	76
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>78</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>79</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Os alimentos, de maneira geral, e principalmente as frutas e hortaliças *in natura*, são altamente perecíveis e é um desafio encontrar formas de conservação que sejam eficientes, baratas e acessíveis. Algumas técnicas são utilizadas com o objetivo de aumentar a vida útil das frutas e hortaliças, entre elas pode-se citar o aumento da umidade relativa do ar, diminuição da temperatura e o uso de embalagens com características específicas.

As embalagens têm o intuito de proteger o produto contra perda de massa excessiva através da transpiração, assim como reduzir as trocas gasosas com o meio, diminuindo o seu metabolismo e aumentando a vida útil, além de evitar danos físicos e mecânicos durante a movimentação, transporte e distribuição.

Levando em consideração o exposto anteriormente, tem-se procurado diferentes tipos de embalagens que protejam os alimentos da forma mais natural possível sem prejudicar o meio ambiente. Uma das alternativas propostas é a substituição dos derivados de petróleo por novas matérias-primas como o amido e a proteína, na forma dos denominados filmes de recobrimentos comestíveis. Baseado nesse princípio é que foi realizado o presente trabalho que tratou de elaborar e caracterizar filmes por extrusão utilizando farinha integral de mandioca que é uma fonte renovável, produzida no país, e de baixo custo.

Na tentativa de promover a conservação pós-colheita de frutas e hortaliças através da utilização de embalagens biodegradáveis, recobrimentos a base de amido foram avaliados, e a fécula de mandioca foi selecionada como a matéria-prima mais adequada em função da sua transparência, iniciando-se assim uma nova linha de pesquisa. As películas a base de fécula de mandioca foram, desde então, testadas como coberturas em diversas frutas, hortaliças, flores e raízes. Porém, neste trabalho utilizou-se a farinha de mandioca integral associada ao isolado protéico de soja (amido, fécula, casca e fibras) visando minimizar os custos de produção do biofilme e tentando maximizar as utilidades nesta cadeia de produção.

De acordo com a literatura, os filmes a base de proteínas diferem nas propriedades mecânicas em relação aos filmes a base de polissacarídeos. Isso se deve ao fato de que, contrariamente aos polissacarídeos, que são homopolímeros, apresentam seqüências repetidas de um mesmo monômero e as proteínas têm estrutura específica, derivada de 20 diferentes monômeros, que conferem uma gama maior de propriedades funcionais potenciais, por formar ligações intra e intermoleculares diferindo nas posições, tipos e energias.

A grande vantagem do biopolímero desenvolvido será a obtenção de produtos finais biodegradáveis, sendo viável produzir materiais de todos os tipos a partir da fécula de mandioca, uma vez que, para a transformação dos biopolímeros em produtos acabados, as indústrias poderão utilizar as mesmas máquinas utilizadas para a fabricação de plásticos de polietileno, sendo necessárias, apenas, algumas alterações nos processos. Sendo assim pretende-se demonstrar as inúmeras possibilidades de emprego do biopolímero natural, que é obtido a partir da fécula de mandioca, além de vislumbrar maior diversificação para a utilização dessa matéria-prima no setor industrial.

## 1.1 Objetivo Geral

- Elaborar filmes biodegradáveis para uso na indústria de plásticos e embalagens visando agregar valor nas cadeias de produção da mandioca e da soja.

## **1.2 Objetivos Específicos**

- Determinar e adequar parâmetros de extrusão (temperatura, umidade, taxa de alimentação, velocidade do parafuso) na produção de filmes extrusados, produzidos a partir da mistura de farinha de mandioca integral, isolado protéico de soja e glicerol;
- Determinar e avaliar os parâmetros tecnológicos, índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA), viscosidade de pasta e testes mecânicos e permeabilidade ao vapor de água (PVA)

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Na atualidade, o acúmulo de lixo não-biodegradável sem nenhum controle, aliado às dificuldades de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas é um dos grandes problemas ambientais do momento. Como alternativas para minimizar este problema multiples pesquisas tem sido elaboradas propondo que os filmes plástico passem a ser confeccionados a partir de polímeros biodegradáveis que possuem alta degradabilidade quando descartados na natureza. Apesar da quantidade de pesquisas utilizando diferentes materiais biodegradáveis, polímeros biodegradáveis com amido devem ser devidamente estudados visando reduzir o custo sem modificar de forma drástica a resistência mecânica, maquinabilidade e permeabilidade dos filmes produzidos.

Mundialmente, entorno de 150 milhões de toneladas de plásticos são produzidos anualmente, sendo que a produção e o consumo endem ao aumento (PARRA et al., 2004). Nos últimos anos o desenvolvimento de materiais de embalagem provenientes de fontes renováveis vem recebendo grande suporte dos países da comunidade européia, preocupados principalmente com o grande volume de lixo urbano, escassez de petróleo e contribuir com o desenvolvimento sustentável (DAVIS; SONG, 2006). Estatísticas no Brasil, denotam que cerca de 240 mil toneladas de lixo de produzem por dia, e a maior parte do lixo tem como destino os lixões a céu aberto, constituindo um problema de sanidade pública (CEREDA et al., 2003).

Sendo assim, várias trabalhos de pesquisa com diferentes materiais (amido, celulose e lipídios) têm sido desenvolvidas com o objetivo de diminuir ou solucionar o problema da poluição através da obtenção de filmes biodegradáveis. O amido tem recebido especial atenção e as pesquisas com este polímero se intensificaram nos últimos anos, pois o amido possui baixo custo, abundância e alta aplicabilidade (SILVA, W.A. da et al., 2007; BENGTTSSON et al., 2003).

Segundo vários autores, polímeros biodegradáveis podem ser produzidos a partir de polissacarídeos e proteínas já que as cadeias são longas e capazes de produzir redes contínuas que constituem o filme (SILVA, W.A. da et al., 2007; MARTINS, 2003).

O amido de mandioca tem sido empregada na elaboração e obtenção de biofilmes, mas pouco se sabe das propriedades físicas desses (CEREDA et al., 1992; LAROTONDA et al., 2004). De acordo com Oliveira e Cereda (1999), citados por Silva, W.A. da et al., (2007) o amido gelatinizado possui a propriedade de formar géis, e esses quando secos dão origem a filmes transparentes, brilhantes, resistentes semelhantes às películas de celulose.

### 2.1 Matéria-prima

#### 2.1.1 Farinha de mandioca

Originária da América do Sul, a mandioca (*Manihot esculenta*), muito presente na cultura indígena e de outras populações antigas dessa região, tem a sua importância histórica por ter sido a principal fonte energética para várias gerações desses povos. Constituindo-se ainda nos dias de hoje, um dos principais alimentos energéticos, nos continentes como Africano, Latino americano e Asiático, para cerca de 500 milhões de pessoas, sobretudo nos países em desenvolvimento.

A produção brasileira se destacou, dentre os 80 países produtores de mandioca, porque atingiu cerca de 13% da produção mundial, demonstrando que, ainda, há espaço para crescimento da produção brasileira se realizarmos uma modernização do plantio empregando tecnologia e melhoramento genético. Para o ano 2009 espera-se uma safra de 26,949, 427 T (1,4% a mais que na safra de 2008). A mandioca é produzida em todas as unidades da federação brasileira. Os dez principais estados produtores colheram cerca de 80% da produção brasileira, sendo que o Pará e a Bahia concentraram 36% deste total; Paraná, Rio Grande do Sul e Maranhão, 26%. Os outros cinco estados: Amazonas, Minas Gerais, Ceará, São Paulo e Mato Grosso do Sul, contribuíram com 18% desta produção (IBGE, 2009).

A economia do continente africano, o maior continente produtor, e a América Latina são baseadas pela exploração do setor primário, portanto, os países buscam elevar a produção das culturas que são estratégicas para a manutenção da economia e atendimento do mercado interno. Elevando a produção mais do que os outros continentes, no caso da África, ou mantendo a produção, no caso da América Latina, nas últimas décadas (DIAS et al., 1997).

As pesquisas sobre mandioca aumentam no Brasil e no mundo, porém sua aplicação ainda não alcançou totalmente o campo. Pode-se notar o incentivo à produção e comercialização dos produtos agrícolas, através de programas de financiamento do governo como o Programa Nacional de Agricultura. Baseia-se no apoio ao desenvolvimento rural, a partir do fortalecimento da agricultura familiar como segmento gerador de postos de trabalho e renda. O programa é executado de forma descentralizada e tem como protagonistas os agricultores familiares e suas organizações (DIAS et al., 1997).

O amido de mandioca, também conhecido como fécula, polvilho doce ou goma, é um pó fino, branco, inodoro, insípido e produz ligeira crepitação quando comprimido entre os dedos. É um polissacarídeo natural, constituído de cadeias lineares (amilose) e cadeias ramificadas (amilopectina) e obtido através de raízes de mandioca. É extremamente versátil e alcançam uma eficiência incomparável em todas as suas aplicações, entre elas os filmes biodegradáveis (FAMÁ et al., 2006).

### **2.1.2 Amido**

O amido é um carboidrato de reserva de carbono em várias plantas, ocorrendo nos cloroplastos das folhas e nos amiloplastos dos órgãos de reserva (sementes, tubérculos, raízes e rizomas). O amido é o produto final do processo fotossintético. Sua formação ocorre devido a atividade combinatória de algumas enzimas, tanto nas organelas fotossinteticamente ativas, onde o amido é reserva temporária, quanto nos amiloplastos de órgãos de reserva (FRANCO et al., 2001). Ocorre sob forma de grânulos que ao microscópio são mais ou menos brilhantes, apresentando forma e dimensões que variam com sua origem (GUILBOT; MERCIER, 1985). A estrutura do grânulo de amido está intimamente ligada ao seu desenvolvimento na célula viva. Nas células vegetais, os grânulos são formados dentro de estruturas especiais denominadas amiloplastos, envolvidos por uma matriz protéica, o estroma (FRANCO et al., 2001).

Os grânulos de amido são estruturas semi-cristalinas, compostos de macromoléculas lineares e ramificadas. Essas moléculas formam ligações de hidrogênio, pois estão associadas paralelamente, o que resulta no aparecimento de regiões cristalinas ou micelares. Quanto à sua estrutura química, o grânulo de amido é formado principalmente por dois polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina. Os teores variam em função da fonte botânica do amido. A fécula de mandioca apresenta teores em torno de 17-20% de amilose (SARMENTO, 2008;

DEFLOOR et al., 1998) e 80-83% de amilopectina (MAMADOU, 1994).

A amilose e a amilopectina são depositadas em camadas sucessivas e se superpõem ao redor de um núcleo chamado hilo (BILIADERIS, 1991). Isto confere ao amido um caráter semicristalino, com regiões mais ordenadas (cristalinas) onde concentra-se a amilopectina, e regiões amorfas, nas quais as cadeias poliméricas estão menos ordenadas, a qual é constituída pela amilose (GALLIARD; BOWLER, 1987; IMBERTY et al., 1991).

A amilose é um polissacarídeo composto de unidades de  $\alpha$  (1-4) D-glicose unidas em longas cadeias predominantemente lineares. A amilose apresenta a propriedade de absorver até 25 vezes seu peso em água (FRANCO et al., 2001). O peso molecular da amilose é de 105 a 106 u.m.a. (unidades de masa atômica) e com número de resíduos de glicose por molécula estendendo para 500 a 5000 u.m.a. (GALLIARD; BOWLER, 1987). Enquanto a amilopectina é formada por ligações  $\alpha$ (1-4) nas porções retilíneas e ligações  $\alpha$  (1-6) nas ramificações. De cada 20 a 30 moléculas de glicose ocorre um ponto de ramificação. Essa característica a torna menos susceptível à ação de certas enzimas do que a amilose, o que é um fator importante para explicar a ação de enzimas sobre o amido e sua aplicação em processos industriais (FRANCO et al., 2001). A amilopectina tem peso molecular de 107 – 109 u.m.a., dependendo da fonte botânica (GALLIARD; BOWLER, 1987).

Segundo Galliard e Bowler (1987), no amido extraído há também os componentes menores, que podem ser divididos em três categorias: partículas de material, que são fragmentos de material não amiláceo; componentes de superfície, que são materiais associados à superfície de grânulos e que podem ser removidos por procedimentos de extração que não causem rompimento da estrutura granular e, componentes internos, que são materiais localizados dentro da matriz granular e são inacessíveis a extração sem fragmentação do grânulo.

Por apresentarem estruturas cristalinas, os grânulos de amido proporcionam padrões específicos de cristalinidade. O padrão A é característico do amido de cereais, o padrão B do amido de tubérculos, de frutas, de milho com alto teor de amilose e dos amidos retrogradados, e ainda o padrão C, uma mistura de A e B, característico do amido de leguminosas (BILIADERIS, 1991).

Quando o grânulo de amido é aquecido em excesso de água (>60%), as ligações de hidrogênio presentes nas áreas amorfas são rompidas, permitindo o intumescimento do grânulo. As ligações fortes, presentes na área micelar, possibilitam que o grânulo permaneça intacto até que estas se rompam em algum ponto. Nessa condição, a expansão dos grânulos torna-se irreversível e a ordem estrutural desaparece, podendo ser caracterizada por uma endoterma obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), pela perda da birrefringência, observada usando-se microscopia de luz polarizada (perda da cruz de malta) e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciada pela difração de raios X (GARCIA et al., 1997). Caso os grânulos continuem a se expandir, a amilose é lixiviada para a fase aquosa entre os grânulos, iniciando assim o processo de gelatinização (BILIADERIS, 1991).

Após a gelatinização, as moléculas de amilose, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes (retrogradação). Com isso há diminuição de volume e a afinidade do polímero pela água é reduzida, podendo o amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis (WURZBURG, 1986; BOBBIO; BOBBIO, 1995).

Após a saturação das ligações de hidrogênio intermoleculares entre as moléculas de amilose e amilopectina, pode ocorrer a associação entre o oxigênio do carbono 3 e o grupo hidroxila do carbono 3 dos resíduos de glicose de diferentes moléculas de amilopectina através de ligações de hidrogênio. No caso do amido de batata as soluções acima de 2% apresentam saturação de ligações entre amilose e amilopectina (TAKO; HIZUKURI, 2002).

Segundo Silva (2004), a principal justificativa do uso de amido é devido à sua abundância, disponibilidade e baixo custo de obtenção relativa. Atualmente o amido é usado pelas indústrias de alimentos, de cosméticos, farmacêutica, de papel e têxtil, de petróleo e ainda vem sendo utilizado como material termoplástico em aplicações como embalagens.

Apesar de o amido apresentar características interessantes citadas, os filmes confeccionados exclusivamente com amido são pouco flexíveis e quebradiços, a introdução de aditivos às matrizes poliméricas é necessária (GONTARD, 1993).

### **2.1.3 Proteína de soja**

As proteínas são macromoléculas biológicas compostas por monômeros chamados aminoácidos. Muitas das propriedades físico-químicas que afetam diretamente a funcionalidade das proteínas estão relacionadas com a seqüência de aminoácidos. Os aminoácidos contêm na sua estrutura molecular pelo menos um grupo amino primário (-NH<sub>2</sub>) e um grupo carboxílico (-COOH). Além disso, cada aminoácido tem uma cadeia lateral (R) característica que influi nas suas propriedades físico-químicas e portanto nas propriedades das proteínas da qual toma parte (MONTERREY-QUINTERO, 1998).

As proteínas da soja diferem significativamente das proteínas dos cereais em muitas das suas propriedades químicas e físicas. A soja não contém nem as proteínas solúveis em álcool (prolaminas) semelhantes à gliadina do trigo, nem proteínas glutelinas, como as gluteninas que formam o glúten do trigo. A maior parte das proteínas da soja, glicinina e conglicinina, são classificadas em globulinas que constituem uma mistura de macromoléculas de frações protéicas (2S, 7S, 11S e 15S), densidades de carga e estruturas diferentes separadas por ultracentrifugação (SGARBIERI, 1996).

A soja, conforme Bookwalter et al.,(1975), apresenta elevado teor de lisina, fator que distingue a proteína da soja da maioria das proteínas vegetais, principalmente quando usada em combinação com cereais. De acordo com Coppock, citado por Rolim (1977), a proteína da soja também apresenta quantidades elevadas de leucina e isoleucina. Nos filmes, as proteínas interagem não mais intra, mas intermolecularmente, através da formação de ligações de hidrogênio, pontes dissulfeto e ligações hidrofóbicas formando uma rede. Esta rede, pouco hidratada, constitui então o filme, cujas propriedades são, sobretudo, função do tipo, das atribuições e da intensidade das ligações estabelecidas (GONTARD, 1991).

## **2.2 Propriedades dos Filmes Biodegradáveis**

### **2.2.1 Propriedades organolépticas**

Por estarem em contato com os alimentos, é desejável que filmes e recobrimentos comestíveis apresentem propriedades organolépticas neutras (transparente, inodoro, insípido) de modo a não alterar as características sensoriais dos alimentos (GONTARD, 1991).

Filmes à base de hidrocolóides apresentam geralmente características organolépticas mais neutras do que os formados a partir de lipídeos ou derivados, os quais apresentam maior opacidade e sabor residual (GONTARD; GUILBERT, 1996).

No caso de coberturas, as características sensoriais dependem da aplicação. Em certos casos pode ser interessante agregar sabores, aromas, vitaminas, nutrientes e coloração particulares à formulação das mesmas. Este procedimento pode ser usado para melhorar as

características organolépticas sem destruir a integridade do produto alimentício (KESTER; FENNEMA, 1986; GUILBERT; BIQUET, 1989).

Dentre as propriedades óticas de biofilmes para aplicação em embalagem, destacam-se a cor e a transparência (opacidade). A cor pode ser considerada um importante parâmetro na caracterização dos biofilmes, pois está relacionada com a matéria-prima utilizada na elaboração dos mesmos.

A cor pode ser representada tridimensionalmente por um sólido de cor, através de um atributo de luminosidade, chamado de Valor (*Value*), e dois atributos de cromaticidade, chamados de Tom e Cromo (*Hue e Chroma*). Tom é o nome da cor, ou seja, é a qualidade pela qual se distingue uma família de outra família de cores cromáticas, como o vermelho do amarelo. Cromo é a intensidade de um tom distinto ou a intensidade da cor, isto é, a posição da cor entre o cinza e o tom puro. Valor é a luminosidade da cor, é a qualidade pela qual se distingue uma cor clara de outra escura (FERREIRA, 1981).

### **2.2.2 Propriedades mecânicas**

Filmes e coberturas empregados como embalagem de alimentos devem ser resistentes à ruptura e abrasão, para que possam reforçar a estrutura do alimento e facilitar o seu manejo, e devem, também, ser flexíveis, para que possam se adaptar às possíveis deformações sem se romper. As propriedades mecânicas dos filmes comestíveis dependem da natureza do material filmogênico utilizado e de sua coesão estrutural, a qual está relacionada com a aptidão do polímero em formar fortes e/ou numerosas ligações a nível molecular entre duas cadeias poliméricas, dificultando assim a sua separação quando submetida à forças mecânicas. Esta aptidão depende da extensão da cadeia polimérica, da sua geometria, da dispersão do seu peso molecular, da natureza e posição de grupamentos laterais (GONTARD, 1991).

As propriedades mecânicas dos filmes comestíveis são também influenciadas pela transição vítrea, que é uma transição de fase de segunda ordem, que ocorre em materiais amorfos, caracterizada por uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Abaixo da  $T_g$ , o material está em um estado vítreo que é caracterizado por um sólido rígido e quebradiço. Neste estado, os movimentos moleculares estão restritos a movimentos vibracionais e rotacionais de fraca amplitude e não cooperativos. Quando a temperatura aumenta, acima da  $T_g$ , o material torna-se mole ou borrachudo, apresentando um comportamento caracteristicamente viscoelástico. Neste caso, ocorre um aumento exponencial na mobilidade molecular, e o material passa a apresentar também, movimentos translacionais e cooperativos das moléculas inteiras e dos segmentos dos polímeros (GONTARD, 1991). Neste ponto, as propriedades físicas dos materiais, inclusive suas propriedades mecânicas, sofrem uma forte mudança de comportamento. No estado vítreo o material se caracteriza por resistência e elasticidade elevada e baixa extensibilidade. As propriedades mecânica dos filmes e recobrimentos comestíveis são habitualmente avaliadas a partir de testes de perfuração, tração e relaxamento (CUQ et al., 1996b).

### **2.2.3 Propriedades de barreira**

A capacidade de uma embalagem em limitar as transferências, ou trocas, entre os alimentos e o meio ambiente é definida como barreira. A escolha de uma embalagem adequada depende das propriedades de barreira que essa pode oferecer, dentre as quais estão: a permeabilidade ao vapor de água, aos gases e aos solutos.

Com respeito ao vapor de água, a aplicação de biofilmes tem reduzido consideravelmente a perda de peso em frutas e hortaliças (KROCHTA; MULDER-JOHNSTON, 1997). O uso de biofilmes com permeabilidade seletiva aos gases respiratórios ( $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ ) permite o controle tanto das trocas gasosas por respiração como do desenvolvimento microbiano, podendo aumentar a vida útil de frutos e hortaliças em geral.

A natureza química dos polímeros é extremamente importante para a determinação das propriedades de barreira dos biofilmes. Polímeros altamente polares, como muitos polissacarídeos e proteínas, exibem alto grau de pontes de hidrogênio, resultando em valores extremamente baixos de permeabilidade a gases em baixa umidade. Infelizmente, a mesma natureza química que leva à boa propriedade de barreira a gases, muitas vezes resulta em alta permeabilidade ao vapor de água (WOLFF et al., 1951; RANKIN et al., 1958; MARK et al., 1966; JOKAY et al., 1967; ROTH; MEHLTRETTER, 1967; AYDT et al., 1991). Por outro lado, materiais à base de hidrocarbonetos não polares, como os lipídeos, exibem efeito reverso, atuando como excelentes barreiras a umidade e menos efetivo como barreira a gases.

#### **2.2.4 Solubilidade em água**

A solubilidade em água é uma importante propriedade dos filmes e coberturas comestíveis no que se refere às suas aplicações. Filmes com alta solubilidade podem ser interessantes para a embalagem de alimentos desidratados que devam sofrer uma hidratação prévia ao consumo, como por exemplo, as sopas instantâneas acondicionadas em envelopes comestíveis. Por outro lado, muitas aplicações demandam embalagens resistentes à água, como no caso de alimentos com alta atividade de água, ou mesmo para se evitar a transpiração de produtos frescos (MONTERREY-QUINTERO, 1998).

### **2.3 Extrusão**

A extrusão é um processo de tratamento térmico do tipo H.T.S.T. (do inglês, High Temperature In Short Time) que por uma combinação de calor, umidade e trabalho mecânico modifica profundamente as matérias primas outorgando novas formas e estruturas com novas características funcionais e nutricionais. O processo promove a gelatinização do amido, a desnaturação e re-orientação das proteínas, a inativação enzimática, a destruição de substâncias tóxicas tais como os inibidores das proteases e a diminuição da contagem microbiana para formar um produto de características físicas e geométricas pré-determinadas (SEBIO, 1996). Além disso, proporciona a hidratação de amidos e proteínas, homogeneização, cisalhamento, fusão de gorduras, plastificação e expansão da estrutura alimentar (FELLOWS, 2002).

A extrusão é uma operação unitária que ganha vantagens, dentre elas:

- **Versatilidade:** Trocando apenas poucos ingredientes e suas proporções, podemos obter uma grande variedade de produtos. O processo é extremamente flexível e dificilmente poderíamos obter produtos extrusados por outros métodos.
- **Menores gastos:** A extrusão é um processo barato e produtivo comparado a outros processos que utilizam calor. Afirma-se que, a extrusão de cereais matinais comparados com o processo tradicional de elaboração, utiliza 19 % da matéria-prima, 40 % da mão-de-obra e 44 % com gastos de instalação.

- Processo automático com grande capacidade de produção: É capaz de produzir 315 kg/h de *snacks*, 1.200 kg de cereais de baixa densidade e 9.000 kg para rações animais (FELLOWS, 2006).

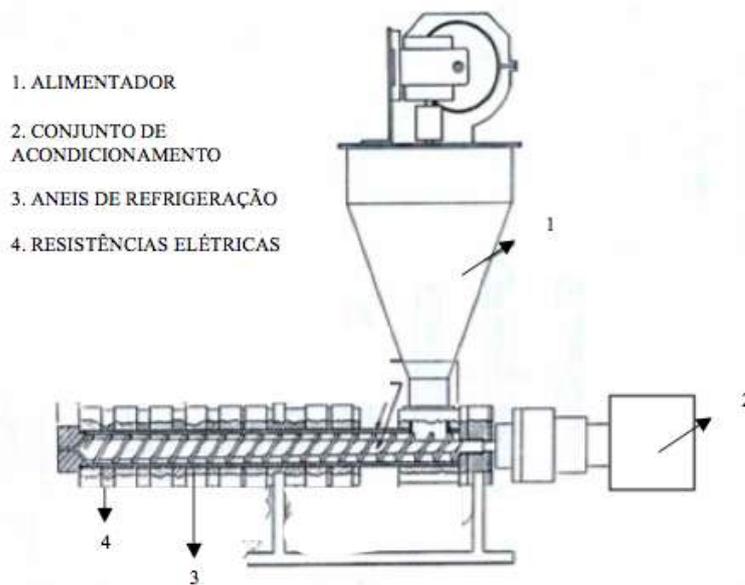
Os fatores ligados à matéria-prima tais como teor de umidade, proporção de amilose e amilopectina (FAUBION e HOSENEY, 1982), conteúdo de proteína, lipídios e fibra, fontes de amido utilizadas, exercem grande influência no produto acabado (ASCHERI et al., 1995). Porém na extrusão, parâmetros como temperatura, umidade, rotação do parafuso, velocidade de alimentação, diâmetros da matriz, tempo e temperatura de secagem, entre outros fatores são aspectos importantes que devem ser monitorados cuidadosamente para se obter produtos de alta qualidade (ASCHERI, 2006).

A transformação do material durante o processo de extrusão ocorre em três etapas: a plastificação, onde o material sólido em qualquer estado nativo (grânulo ou pó), torna-se um líquido homogêneo pela fusão, como processo físico principal; a modelagem do material em estado fundido pela passagem através da matriz; e por fim, o cozimento e a texturização do produto (COLONNA et al., 1987).

### **2.3.1 Sistemas de extrusão**

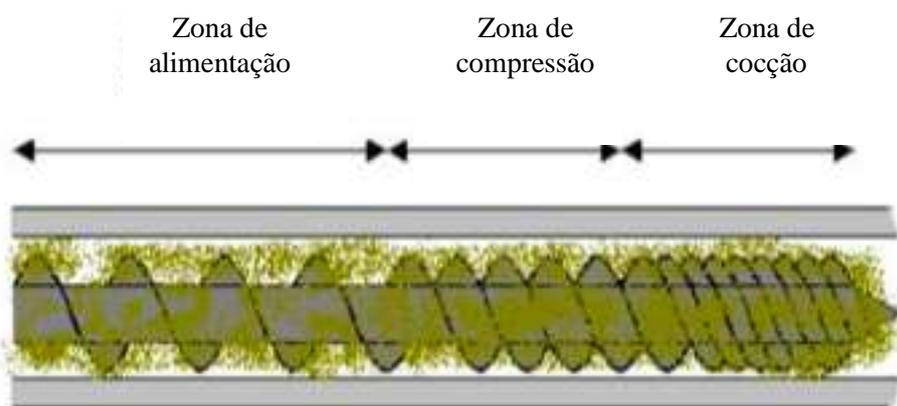
O extrusor consiste de um parafuso de Arquimedes que gira dentro de um cilindro estacionário. Sob condições de alta temperatura, pressão e de forças de cisalhamento, termina por dar forma ao material quando este é forçado a passar através de um molde (BARUFFALDI; OLIVEIRA, 1998).

Segundo Guy (1988), o extrusor é constituído basicamente pelo alimentador, parafuso ou rosca, cilindro encamisado, matriz e mecanismo de corte. Na Figura 1 está representado de forma esquemática um extrusor de rosca simples. O alimentador é composto de um recipiente para receber o material a ser extrusado e de um parafuso ou vibrador, localizado vertical ou horizontalmente. Tem a função de manter a alimentação constante e ininterrupta, o que é essencial para o funcionamento do extrusor, bem como para a homogeneidade e a qualidade do produto (GUY, 1988).



**Figura 1.** Desenho esquemático de um extrusor de rosca simples.  
 Fonte: Sebio (1996)

O extrusor é constituído por um ou dois parafusos ou roscas, que podem ser mono ou dupla rosca, giratórios, firmemente encaixados dentro de um cilindro para alimentar, coccionar e pressionar o material. O cilindro encamisado envolve o parafuso e é dividido em seções para permitir a circulação de vapor, óleo, água ou ar, itens que colaboram para o ajuste perfeito de temperatura entre as várias zonas do extrusor (DONHOWE et al., 1995). Moura (2000) afirma que este parafuso apresenta-se como parte central e principal do equipamento, possuindo em sua divisão as zonas de alimentação, transição e alta pressão de acordo com a Figura 2.



**Figura 2.** Zonas de alimentação, compressão e cocção.  
 Fonte: Silva (2007)

O parafuso ou rosca, considerado a parte mais importante do extrusor, ajuda a regular o grau de cozimento, a gelatinização e a qualidade final do produto. Este mistura continuamente o material e o conduz pelo cilindro, gerando fricção mecânica e calor, que ajudam a fundir o produto (GUY, 1988).

Ao girar, o parafuso conduz o material em direção à matriz. A matriz apresenta configurações variadas e, além de moldar o produto na forma desejada, funciona como um restritor de fluxo, mantendo a pressão na zona de cocção (GUY, 1988). O parafuso revira e pressiona o material contra as paredes do cilindro, promovendo o cisalhamento e transformação em uma massa uniforme. A mistura dentro do canhão absorve calor por dissipação de energia mecânica aplicada ao parafuso. O calor pode ser adicionado também através de uma camisa de vapor ao redor do cilindro ou por aquecimento elétrico. O cilindro de um extrusor pode ser constituído de seções, afim de que a desmontagem seja facilitada, ou de uma única peça. O controle da temperatura em cada uma das zonas do extrusor pode ser feito por meio de serpentinas de ar comprimido ou camisas de água fria. Muitos cilindros são equipados com sensores de pressão e temperatura para controle do processo. Logo na matriz, aumenta a pressão na zona de cozimento do extrusor (BORGES, 2002).

O mecanismo de corte está acoplado à porção final do extrusor, sendo constituído por lâminas horizontais ou verticais que, de acordo com a velocidade de giro, determinam o comprimento do produto. Uma maior velocidade vai originar produtos mais curtos e vice-versa. O mecanismo deve prover corte do produto em comprimento uniforme e com superfícies perfeitas (GUY, 1988).

Na literatura podem ser encontrados vários tipos de classificação para os extrusores. Fellows (2006) classifica os extrusores de acordo com o método de operação em extrusores a frio ou extrusores de cocção. Na extrusão a frio, o extrusor tem um parafuso que opera a baixa velocidade em um cano liso, para amassar e extrusar o material com pequena fricção e temperaturas abaixo de 100°C. Este é usado para produzir pastas, massas de bolo, pasta de peixe, ração animal e alguns tipos de doces. Se o alimento for aquecido acima de 100°C, o processo é conhecido como extrusão-cocção (ou extrusão a quente). Neste caso, o calor é proporcionado pela fricção ou pela adição de calor, aumentando a temperatura rapidamente. A extrusão-cocção sob alta pressão e temperatura em curto período de tempo (HTST) é usada para formar produtos expandidos. A rápida liberação de pressão quando o alimento emerge da matriz causa expansão instantânea e forma um produto de baixa densidade. A extrusão por HTST é usada para se obter produtos gelatinizados, mastigáveis, como gomas de frutas e alcaçuz (FELLOWS, 2006).

Segundo Baruffaldi e Oliveira (1998) os extrusores são classificados em termodinâmicos ou operados com pressão. Termodinamicamente os extrusores dividem-se em três grupos, ou seja, autógenos, isotérmicos e politrópicos. Os extrusores autógenos (aproximadamente adiabáticos) são aqueles em que o calor total que entra no extrusor resulta da dissipação viscosa da energia mecânica e pouco ou nenhum calor deve ser adicionado ou removido do cilindro. Os extrusores isotérmicos são aqueles onde a temperatura do processo é mantida constante por camisas de água que removem o calor produzido. Os extrusores politrópicos são aqueles onde o calor é adicionado ou retirado do extrusor.

Segundo Baruffaldi e Oliveira (1998) os extrusores podem ser ainda agrupados em cinco categorias de acordo com as suas características operatórias:

- Extrusores para massas alimentícias, que consistem de um cilindro liso e parafuso operando em baixa velocidade. Isto favorece o trabalho da farinha que deve passar através do molde sem sofrer forte cozimento.
- Extrusores de alta pressão, que possuem capacidade de alta compressão, resultando em altas pressões na saída da matriz.
- Extrusores - cozedores sob baixo cisalhamento, usados para materiais de baixa

viscosidade. O calor pode ser adicionado ao extrusor.

- Extrusores *collet*, que possuem parafuso pequeno com poucas aletas. A dissipação do calor ocorre rapidamente. São usados na extrusão de materiais secos.
- Extrusores – cozedores de alto cisalhamento, projetados para operar em altas taxas de compressão e com capacidade de aquecer e resfriar o cilindro. Estes extrusores têm grande versatilidade, podendo trabalhar em condições variáveis e aceitar ingredientes com teor variável de umidade.

### **2.3.2 Descrição do processo de extrusão termoplástica**

Segundo EL-Dash (1982) o processo de extrusão compreende as etapas de pré-extrusão, extrusão e pós-extrusão. A pré-extrusão inclui a preparação dos ingredientes e sua mistura em proporção adequada. Após a mistura, o material é transportado para ser condicionado a um conteúdo apropriado de umidade. Na etapa de extrusão, a matéria-prima é introduzida no equipamento através do alimentador, sendo impulsionada pelo(s) parafuso(s) em direção à matriz. À medida que o produto atravessa as diferentes zonas de extrusão (de alimentação, de transição e de alta pressão), ocorre aumento gradativo do atrito mecânico, provocado por modificações da geometria do parafuso e abertura da matriz. Em consequência, aumentam também a pressão e a temperatura, ocorrendo o cozimento do produto.

A pós-extrusão inclui a secagem dos extrusados para umidades inferiores a 10%, o resfriamento e a aplicação de sabores e temperos. Agentes de coloração e sabor podem ser adicionados aos ingredientes da mistura e depois de homogeneizados, são extrusados e resfriados. A cor é determinada por pigmentos sintéticos que são adicionados ao material alimentar sob a forma de pós solúveis em água ou óleos emulsificantes. A adição de saborizantes é realizada antes da extrusão a frio, mas isto não tem muito sucesso na extrusão-cozção, pois os aditivos são volatilizados quando o alimento passa pela matriz. Os agentes de sabor são, portanto, mais aplicados à superfície do produto extrusado sob a forma de emulsificantes por *spray* (FELLOWS, 2006).

De acordo com Yacu (1990) as variáveis do processo de extrusão que controlam diretamente os atributos de qualidade são chamadas de variáveis independentes. Estas incluem a composição dos ingredientes alimentares, sua umidade, o tamanho de suas partículas, a velocidade de alimentação do parafuso, a configuração do parafuso e da matriz, a temperatura, a pressão e o tempo de residência. Por outro lado, as variáveis dependentes ou respostas mudam como consequência das variáveis independentes e servem para avaliar as propriedades físicas, químicas e funcionais dos extrusados. Entre estas se incluem: densidade, volume específico, umidade, expansão, os atributos sensoriais como aparência, sabor, crocância e textura, o grau de cozimento, avaliado através da susceptibilidade enzimática, viscosidade, índices de absorção e de solubilidade em água, a difração de raio-X e calorimetria (YACU, 1990).

### **2.3.3 Configuração do extrusor termoplástico**

O critério mais importante para extrusar uma grande variedade de matérias-primas é a seleção apropriada da configuração do extrusor. Alguns itens são importantes para avaliar o

tipo de configuração. São eles: o pré-condicionamento, configuração dos parafusos, velocidade dos parafusos, temperatura do cilindro, adição de água, configuração da matriz e secagem (ASCHERI, 2007).

#### **2.3.4 Pré-condicionamento dos extrusados**

Pré-condicionamento pode ser definido como um requerimento do processo que permite a adição de um material em determinada condição (ASCHERI, 2007). Durante o pré-condicionamento, ocorre mistura, hidratação, pré-aquecimento dos materiais componentes da formulação. Em alguns casos, pode ser necessária a adição de vapor durante o condicionamento da matéria-prima a ser extrusada. Dependendo das características do produto final, o vapor pode ser adicionado até 50 % do total de água de condicionamento, o qual depende da quantidade de material amiláceo da formulação, desde que se considere que uma excessiva quantidade de vapor pode provocar pré-gelatinização e gomosidade no material.

#### **2.3.5 Configuração do parafuso**

Segundo Ascheri (2007), na configuração de um extrusor, os elementos do parafuso, restritores de fluxo, podem ser considerados para otimizar o grau de cozimento do material. Cada máquina possui suas próprias características, porém o barril e o parafuso requerem específica configuração para um determinado produto. Uma inadequada configuração diminui as possibilidades de controle de alguns parâmetros como velocidade do parafuso e temperatura do barril.

#### **2.3.6 Velocidade do parafuso**

A uma maior velocidade no parafuso, observa-se maior taxa de cisalhamento. Isto implica em um maior grau de cozimento do material, sendo que, como consequência de uma maior velocidade, o tempo de resistência diminui devendo-se observar os níveis ótimos destes parâmetros a fim de se conseguir qualidade no produto final (ASCHERI, 2007).

#### **2.3.7 Temperatura do cilindro**

O excesso de calor junto a outros fatores degrada a matéria-prima a compostos de menor peso molecular, esse composto inclui polímeros livres, amido dextrinizado, oligossacarídeos e açúcares simples. O uso de temperaturas muito altas provoca alto grau de cozimento e o produto na saída da matriz pode mostrar sinais de expansão, ao aparecer bolhas de ar nas peças de massa que saem da matriz. Neste caso, cada zona do barril deve ser monitorada de tal forma que ao atingir a temperatura requerida, e por efeito da fricção produzir mais calor, as zonas deverão ser resfriadas até controlar o excesso de calor, mantendo a homogeneidade do processo e conseqüentemente do produto final (ASCHERI, 2007).

### **2.3.8 Configuração da matriz**

A configuração e desenho da matriz são fundamentais na qualidade do produto final (ASCHERI, 2006). As taxas de cisalhamento podem ser alteradas dramaticamente pela mudança de uma simples matriz. Ao mudar uma matriz simples por outra múltipla se observa que o fluxo de material aumenta, em função das mudanças. Obviamente a pressão de descarga de produtos foi maior quanto menor é o número e diâmetros de abertura da matriz.

### **2.3.9 Vantagens e aplicações da extrusão**

A utilização da extrusão pela indústria de alimentos difundiu-se muito nos últimos anos por apresentar uma série de vantagens em relação aos processos tradicionais. Trata-se de um processo contínuo com pouco ou nenhum resíduo, baixos requerimento de mão de obra e de espaço por unidade de produção, alta capacidade de produção por unidade de área, sendo considerado de baixo custo em comparação com outros processos de cocção, pois converte eficientemente a energia elétrica em energia térmica (STANLEY, 1986).

A habilidade do extrusor de trabalhar um número variado de ingredientes e condições de processamento assegura sua versatilidade e alarga sua aplicabilidade a uma grande cadeia de polímeros sintéticos e produtos alimentares (HARPER, 1978).

### **2.3.10 Fatores que interferem na qualidade dos produtos extrusados**

Dois fatores que mais influenciam a natureza dos produtos extrusados são as propriedades reológicas da matéria-prima e as condições de operação do extrusor (FELLOWS, 2006). As propriedades reológicas da matéria-prima têm importante influência nas propriedades mecânicas e coloração do produto. Os fatores mais importantes são tipo, teor de umidade, estado físico e composição química, particularmente a quantidade e tipo de amido, proteínas, gorduras e açúcares. O pH do material umidificado também interfere (FELLOWS, 2006).

A umidade tem um efeito pronunciado nas características dos extrusados. Geralmente, baixos valores de umidade estão relacionados ao maior grau de dextrinização e menor viscosidade da pasta a frio (EL-DASH, 1982). Segundo Onwulata et al. (2001) a umidade exerce grande influência na qualidade do extrusado por afetar a estrutura celular e a fragilidade dos produtos expandidos. Uma das funções da água é criar bolhas de ar, o que leva a diferenças na expansão (COLONNA et al., 1984). O aumento da umidade diminui o grau de degradação do amido durante o aquecimento e cisalhamento devido a redução do estresse, que promove redução da viscosidade (VAN DEN EINDE et al., 2004).

A composição da matéria-prima, seu teor de umidade e tamanho de suas partículas influenciam a viscosidade do produto no extrusor. A viscosidade é um fator crucial, que determina as condições de operação do extrusor, e, portanto, a qualidade do produto final. Diferentes tipos de matérias-primas geram produtos completamente diferentes quando algumas condições de operações do extrusor são usadas. Isto decorre dos diferentes tipos e teores de amido e de proteínas, teores de umidade e outros ingredientes adicionados (por exemplo, óleo e emulsificantes), o que resulta em diferentes viscosidades e características de fluxo. Semelhantemente, a adição de ácidos para ajuste do pH causa mudanças na

gelatinização do amido e no desdobramento de moléculas de proteínas. Diferenças no conteúdo de açúcares e no pH também produzem variação de cor devido a Reação de Maillard (FELLOWS, 2006).

Partículas pequenas, como as farinhas, são hidratadas mais facilmente e cozidas mais rapidamente que partículas maiores, alterando também a qualidade do produto. A gelatinização do amido normalmente causa aumento na viscosidade, mas em extrusão-cocção, o intenso cisalhamento também pode quebrar as macromoléculas em unidades menores, resultando na redução da viscosidade (FELLOWS, 2006).

A intensidade de pressão dentro do cilindro depende, em parte, do tamanho da matriz. Se o cilindro for completamente aberto na matriz final, não haverá pressão e o extrusor simplesmente agirá como um parafuso transportador. Inversamente, se a matriz final for completamente fechada, a pressão aumentará. Entre estes dois extremos, o tamanho da matriz afeta grandemente o desempenho do extrusor (FELLOWS, 2006).

O cisalhamento é influenciado pelo desenho do cilindro, o comprimento, a velocidade e a geometria do parafuso (FELLOWS, 2006). A função, a eficiência e a capacidade de um extrusor dependem, em larga extensão, do desenho do parafuso e de seu revestimento, os quais governam o mecanismo de fluxo. O parafuso é provavelmente a parte mais importante do extrusor, pois este governa não somente o grau de cocção e a gelatinização, mas também a característica de qualidade do produto final. Alguns valores de temperatura do extrusor e umidade do produto requerem um tempo mínimo de retenção no extrusor para obter um grau específico de gelatinização (EL-DASH, 1982).

O tempo de residência do produto no extrusor é uma função do modelo do parafuso e de sua velocidade de rotação. Normalmente, o tempo de residência varia de 60 a 270 segundos (HARPER, 1978).

### **2.3.11 Influência dos componentes do amido e as interações moleculares do amido durante o processo de extrusão**

Durante a extrusão-cocção, o amido que inicialmente se encontra na forma granular quando na presença de umidade, é progressivamente comprimido e transformado em um material denso, sólido, compacto e a estrutura granular cristalina desaparece (COLONNA et al., 1987). As modificações físicas de amido envolvem ação simultânea de temperatura, pressão, cisalhamento e umidade. Segundo Colonna et al. (1987) o efeito destes processos em vários amidos (como cereais e tubérculos) induz dois tipos de transformação, a modificação da estrutura física com a conservação ou completa desorganização do grânulo e a modificação em nível molecular envolvendo degradação das macromoléculas ou de monômeros. Um dos processos que causa modificações da estrutura física com destruição da forma granular é a extrusão.

Na extrusão de HTST, a gelatinização do amido acontece muito rapidamente, já que o material é aquecido em condições adiabáticas e submetido a tensões de cisalhamento que, com a combinação de tipos de amido, umidade, temperatura e pressão, além de outros fatores intrínsecos do extrusor, propiciam, entre outras mudanças, a obtenção de um produto final com características específicas de textura, densidade e expansão (ASCHERI, 1994).

O teor de amilose é normalmente responsável pela resistência física da mistura. Aumentar o teor de amilose na formulação torna as moléculas mais resistentes à degradação pelo cisalhamento durante a extrusão e pode contribuir com a melhoria do corte e da retenção da forma durante a secagem ou durante o processamento final, como o cozimento ou fritura (THOMAS; ATWELL, 1997). Segundo Della Valle et al. (1997) os produtos amiláceos

podem expandir diferentemente de acordo com o seu conteúdo de amilose, sendo que esta diferença pode ser atribuída as propriedades viscoelásticas da molécula.

O componente amilose melhora a leveza, elasticidade, regularidade da superfície e textura. Em contraste, a amilopectina acarreta dureza e perda do poder de expansão nos produtos extrusados (COLONNA et al., 1987). De acordo com Li e Yeh (2001), aparentemente, o inchamento que ocorre no grânulo de amido é uma propriedade da amilopectina. As áreas cristalinas estabelecidas pelas moléculas de amilopectina determinam o início do inchamento e da gelatinização do amido. A amilopectina no amido gelatinizado forma uma rede que aumenta a viscosidade do produto. Por ser um polímero ramificado, a amilopectina é susceptível à degradação no cisalhamento durante a extrusão, resultando em dextrinas e polímeros de cadeias curtas, o que dificulta a operação de corte após a extrusão (THOMA; ATWELL, 1997).

A amilose e a amilopectina são quebradas em materiais de baixo peso molecular pela extrusão-cocção. A dimensão da quebra macromolecular ocorre em função de parâmetros da extrusão como a temperatura e a velocidade do parafuso (COLONNA et al., 1987).

Dentre as interações de importância do amido no processo de extrusão estão as interações eletrostáticas do tipo ponte ou ligação de hidrogênio que ocorrem entre as hidroxilas geralmente expostas na parte externas das estruturas em hélice formada pelas macromoléculas de amilose e amilopectina. Essas interações são responsáveis pela formação da rede tridimensional que confere estrutura ao produto. A regularidade e a frequência com que ocorrem permitem uma alta expansão do produto na saída do equipamento. Dada às suas características, essas interações são facilmente rompidas por água, fazendo com que produtos altamente expandidos contendo predominantemente amido desintegram-se facilmente quando umedecidos (ARÊAS, 1996).

O amido pode também interagir durante a extrusão com lipídeos ou outras espécies apolares, capazes de ocupar a região interior das hélices formadas pelas macromoléculas de amilose e amilopectina. Os lipídeos que melhor interagem com o amido são os monoglicerídeos e a sua presença é benéfica ao produto quando sua concentração ainda não atingiu o limite de saturação das hélices. Quando os lipídeos estão presentes em concentrações além da capacidade de interação das hélices, a sua presença prejudica o processo e diminui a expansão do produto (ARÊAS, 1996). Segundo Colonna et al. (1987) onde os lipídeos estão presentes, as modificações são menores, sugerindo que estes podem agir como lubrificantes na extrusão, sendo que cada tipo de lipídeo tem um efeito distinto. A adição de baixos níveis de lipídeos pode beneficiar o processo de extrusão de amido-proteína por prevenir a formação de materiais insolúveis (THYMI et al., 2005).

A interação de amido e polissacarídeos em geral com proteínas pode gerar o aparecimento de duas fases em soluções aquosas devido à incompatibilidade termodinâmica que se observa entre alguns polissacarídeos e proteínas. A presença de certos polissacarídeos, principalmente carregados, até mesmo em concentrações baixas, pode prejudicar consideravelmente a extrusão de proteínas, compactando o produto. Esta compactação ocorre devido a interação polissacarídeos/proteínas que, pela separação de fases, tende a reduzir o volume ocupado pelas proteínas na solução, reduzindo assim a expansão do produto final. Geralmente a extrusão de grande quantidade de amido na presença de menor quantidade de não interfere no processo pelo menos quanto às características do produto final (ARÊAS, 1996).

## 3 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 Material

#### 3.1.1 Farinhas

Foi utilizada farinha integral de mandioca doada pela Embrapa Soja, e farinha de isolado protéico de soja ISOPRO 500A da empresa Olvebra (Brasil).

#### 3.1.2 Reagentes

Utilizou-se reagentes em grau de pureza analítica Sigma-Aldrich e Merck (NaOH, CH<sub>2</sub>) para avaliar a estabilidade do produto a diferentes umidades relativas e glicerol como plastificante, de pureza analítica.

#### 3.1.3 Equipamentos

- Extrusora de parafuso simples Brabender DCE-330 / DO- CORDER;
- Agitador/Homogeneizador Tecnal – TE 201/05;
- Agitador de Peneiras RO- TAP RX 29;
- Balança Analítica Sartorius;
- Texturômetro TA.TX2 Stable Micro Systems (Surrey, Inglaterra);
- Balança de precisão Mettler Toledo SB 12001;
- Estufa para determinação de umidade Brabender Duisburg A/RH;
- Moinho de discos Laboratory Mill 3600;
- Estufa com circulação de ar Ética;
- Estufa Fabbe Primar;
- RVA Newport Scientific;
- Copos gravimétricos.
- Balança Analítica AND HR-120;
- Moinho Brabender;
- Moinho Laboratory Mill 3100 Perten;
- Estufa Brabender Semi-automática;
- Micrômetro digital (Fowler IP54, USA);
- Dessecadores;
- Câmara Digital Cânon 7 MP;
- Agitador recíproco para frascos cônicos banho Termost;
- Centrífuga Hermle modelo Z 383
- Refrigerador a 2°C;

## **3.2 Métodos**

As análises e processo de extrusão foram realizados na Planta de Cereais e nos laboratórios de Reologia e Moagem e Análise Sensorial da Embrapa Agroindústria de Alimentos- CTAA.

### **3.2.1 Ensaios Preliminares**

Foram realizados testes preliminares de extrusabilidade a fim de determinar as quantidades ou proporções em que as matérias-primas obteriam uma vazão, pressão e características desejáveis na elaboração dos laminados termoplásticos. Sendo assim, foram elaboradas misturas utilizando as seguintes farinhas e agregados sem comprometer a extrusabilidade: farinha integral de mandioca (de 92% até 100 %); farinha de proteína de soja (até 10%), e glicerol (até 7%); a adição do plastificante glicerol em maiores percentagens, utilizando uma extrusora de rosca simples é uma limitante, pois sua extrusabilidade é extremamente comprometida, sendo assim o estudo ficou limitado a estes valores.

Para a extrusão dos materiais foram utilizados os seguintes parâmetros baseados em leituras de trabalhos na área e seguindo a indicação do pesquisador responsável pelo estudo: parafuso com taxa de compressão 3:1, temperatura na zona 3 de 90° C, rotação do parafuso de 100 rpm e umidade inicial de 30 % em todas as misturas. Após o processo de extrusão, as amostras foram submetidas ao teste de qualidade visual e mecânico de acordo com a técnica modificada da ASTM (1995), sem passar por prévio acondicionamento. Baseado nos resultados obtidos no teste de qualidade pôde-se concluir que, a mistura contendo farinha de mandioca integral (96%), farinha de proteína de soja (4%), teor de água (30%) e porcentual de glicerol (4%) apresentaram um melhor comportamento durante a extrusão e sua avaliação mecânica. Sendo assim, estabeleceu-se o ponto central a ser utilizado na produção dos filmes extrusados e assim, a construção do delineamento experimental.

### **3.2.2 Caracterização das matérias-primas**

A matéria-prima foi caracterizada quanto a sua composição centesimal: proteínas, lipídios e cinzas, segundo metodologias descritas:

- a) umidade (AOAC, 2005, método 934.01);
- b) extrato etéreo (AOAC, 2005, método 945.38), utilizando éter de petróleo e extrator Soxhlet;
- c) nitrogênio total (AACC, 1995, método 46-13), pelo método tradicional Kjeldahl, modificado, utilizando mistura de catalisador  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  e Se. Como titulante foi utilizado  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , na concentração de 0,1M;
- d) cinzas (AOAC, 2005, método 923.03), com incineração em mufla.

### 3.2.3 Acondicionamento da farinha de mandioca

As amostras de farinha de mandioca (doada pela Embrapa Soja) foram acondicionadas para vários níveis de umidade, sendo 21,6%, 25%, 30%, 35% e 38,4%. A quantidade de água a ser adicionada foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$Y = \left[ \frac{(U_f - U_i) \times P_a}{100 - U_f} \right] \quad (1)$$

Onde:

Y = quantidade de água a ser adicionada (ml)

$U_f$  = umidade final da amostra (%)

$U_i$  = umidade inicial da amostra (%)

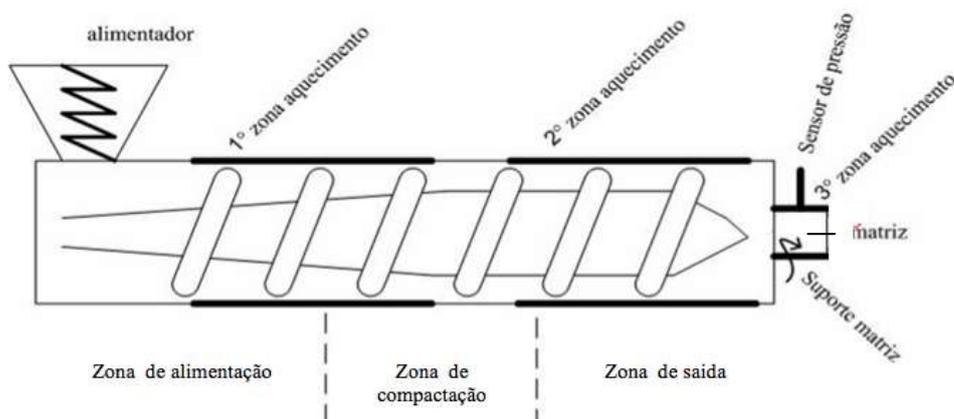
$P_a$  = peso da amostra (g)

A umidade inicial das amostras foi calculada tendo em vista a umidade inicial das farinhas mistas. A umidade inicial das misturas foi determinada secando-se 10g dela em uma estufa de circulação de ar a 130°C durante uma hora, segundo metodologia da AACC método 44-16. A seguir, estas amostras foram pesadas e seus valores diretamente expressos em umidade (%).

Após o ajuste de umidade, as amostras foram homogeneizadas manualmente, e em seguida, guardadas em sacos plásticos e armazenadas sob refrigeração (5°C) durante aproximadamente 24 horas, a fim de possibilitar a ocorrência de distribuição e absorção da água uniforme. Somente após este período de condicionamento, as amostras foram submetidas ao processo de extrusão. Seguidamente foram preparados 1.000g de cada amostra para a extrusão.

### 3.2.4 Processo de extrusão

O processo de extrusão foi realizado numa extrusora Brabender de parafuso simples DSE 20DN acoplado ao Do-corder DSE 330 (Duisburg, Alemanha), sistema de refrigeração manual a ar para controle de temperatura na camisa de extrusão, sensor de pressão imediatamente anterior à parede interna da matriz, rosca de alimentação e rosca principal com controle de velocidade. O diâmetro interno do cilindro foi de 20 mm, apresentando-se com ranhuras internas por toda sua extensão, e a relação comprimento: diâmetro de 20:1. Uma matriz laminar de 1 mm acoplada ao cilindro principal da extrusora, e serviu como suporte à terceira resistência elétrica de aquecimento e ao sensor de pressão (Figura 3). O sensor de pressão foi acoplado à parede da matriz laminar, de forma a permanecer em contato com a mistura extrusada para registro da pressão estática.



**Figura 3.** Desenho esquemático da extrusora de rosca única utilizada no experimento.

A extrusão de cada amostra foi iniciada após o aquecimento programado das três zonas. Para cada amostra foi quantificado (em triplicata) a pressão de saída e vazão para caracterizar sua extrusabilidade. Os parâmetros utilizados durante o processo foram:

Parâmetros Constantes:

Taxa de compressão do parafuso: 3:1

Rotação do parafuso: 100 rpm

Matriz laminar de 1mm

Temperatura: 50°C (zona 1); 90°C (zona 2); 70°C (zona 3)

Para efeitos de descrição, a extensão da rosca foi arbitrariamente dividida em três partes iguais, denominadas de zonas de alimentação, de compactação e de saída no sentido do escoamento do material em direção à matriz. Suas dimensões são apresentadas na Tabela 1

**Tabela 1.** Dimensões da rosca 3:1 utilizada.

Característica	Rosca 3:1
Espessura da hélice, mm	3,8
Diâmetro do eixo	
Zona de alimentação, mm	12,2
Zona de compactação, mm	13,9
Zona saída, mm	16,1
Ângulo da hélice, °	55
Passo da hélice, mm	21,3
Diâmetro da hélice, mm	18,8

Parâmetros Variáveis:

Umidade das farinhas: 25, 30 e 35%.

Porcentual de glicerol: 2, 4 e 6%.

Porcentual protéico: 2, 4 e 6%.

A pressão estática foi manipulada pela variação da restrição ao escoamento e a extrusão das amostras foi iniciada após as zonas de alimentação, transição e alta pressão, atingirem as temperaturas desejadas de acordo com o delineamento experimental. O produto extrusado foi

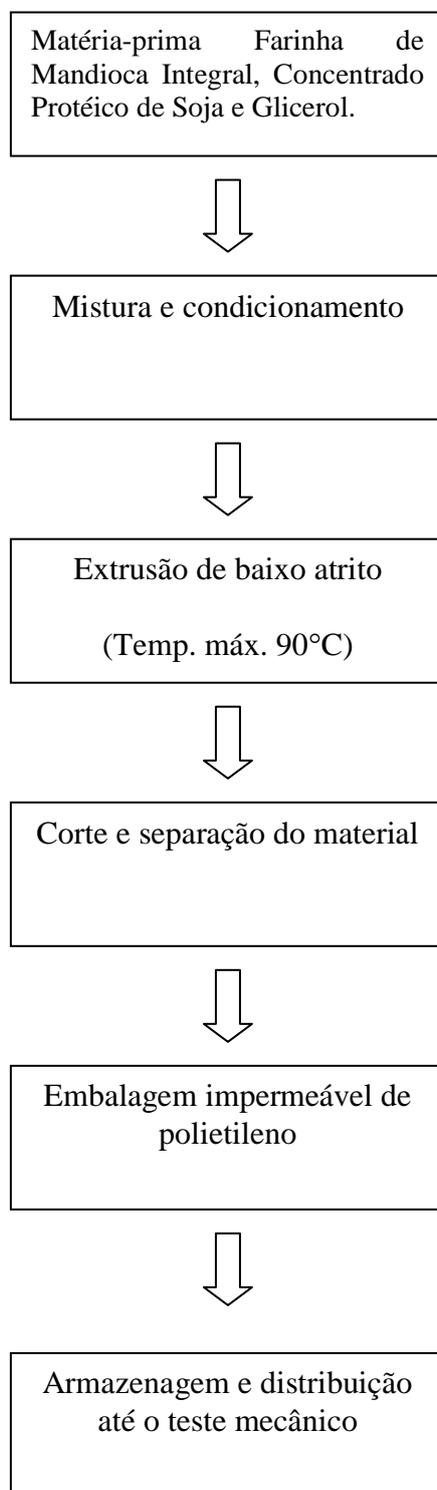
coletado 3 minutos após o início do processamento, quando as zonas encontraram-se em equilíbrio de temperatura e o material homogêneo, isento de bolhas e grânulos na superfície.

A Figura 4 representa o extrusor termoplástico Brabender utilizado na elaboração dos laminados termoplásticos.



**Figura 4.** Extrusor Brabender mono-rosca DSE-20

Foram realizados os testes mecânicos após a extrusão do material para diminuir o erro das medições, para algumas análises (viscosidade de pasta, índice de solubilidade em água, índice de absorção de água, composição centesimal), foi necessário realizar a moagem dos laminados em moinhos de disco, um com abertura de peneira equivalente a 1,0 mm, marca Laboratory Mill 3600, e outro com abertura de peneira de 0,8 mm; marca Perten 3600 (1680 rpm), obtendo-se assim a farinha dos extrusados. A Figura 5 apresenta o esquema diagramático da obtenção dos polímeros extrusados à base de farinha de mandioca integral.



**Figura 5.** Esquema diagramático da obtenção dos filmes extrusados à base de farinha de mandioca.

### 3.2.5 Determinação da viscosidade de pasta

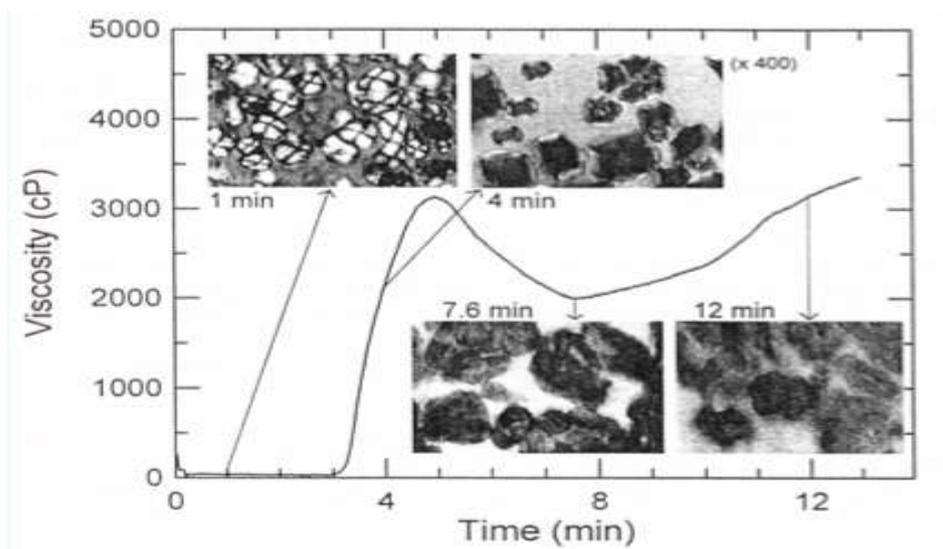
A viscosidade de pasta foi determinada em um “Rapid Visco Analyser (RVA)” marca Newport Scientific Pty. Ltd., Warriewood, Austrália, seguindo-se a sua metodologia para materiais extrusados.

De acordo com Becker et al., (2001) a diferença no tamanho de partículas entre as amostras pode ocasionar má interpretação dos resultados. Sendo assim, os autores recomendam que o material seja peneirado obtendo-se partículas entre 125 e 250  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Seguindo esta metodologia, as amostras moídas foram peneiradas em agitador de peneiras RO-TAP modelo RX-29-10, sendo que a fração retida entre as peneiras de 210 e 105  $\mu\text{m}$  foi utilizada para esta análise, em duplicata, para cada tratamento.

Para a análise no RVA, 3g de farinha extrusada com umidade corrigida para 14% (em base úmida) foi adicionada de água destilada até peso final de 28g (ASCHERI et al., 2006).

A temperatura inicial de 25°C foi aumentada, gradualmente, a 95°C, permanecendo constante por 3 minutos. O resfriamento foi realizado também gradualmente até atingir a temperatura final de 25°C.

Das curvas de viscosidade de pasta as variáveis respostas usadas para determinar os efeitos foram a viscosidade inicial a frio, viscosidade máxima no ciclo de aquecimento, breakdown (definido como o resultado da subtração da viscosidade máxima no ciclo de aquecimento pela viscosidade mínima após o ciclo de aquecimento) e setback (definido como o resultado da subtração da viscosidade final pela viscosidade mínima após o ciclo de aquecimento), estas estão exemplificadas na Figura 6.



**Figura 6.** Desenho esquemático de um gráfico na medição da viscosidade de pasta. Fonte: Carvalho (2008)

### 3.2.6 Determinação dos índices de absorção e solubilidade em água

A determinação de índice de solubilidade em água (ISA) e índice de absorção de água (IAA) foi realizada segundo a metodologia descrita por Anderson et al. (1969) modificada. As análises foram realizadas em quadruplicata.

Cerca de 1g de cada amostra (em base seca de amido) foi pesada em tubos de centrífuga, previamente tarados. Em seguida, foram adicionados cerca de 10mL de água destilada, agitando e homogeneizando completamente o material com a água.

Após a adição de água destilada, os tubos foram agitados mecanicamente através do agitador de tubos de ensaio tipo Vortex para garantir a homogeneização perfeita do material. Posteriormente, sofreram agitação por 30 minutos em “agitador recíproco para frascos cônicos banho Termost”. E, então, foram centrifugados (Hermle modelo Z 383) por 15 minutos sob rotação de 3500 rpm.

Após o processamento em centrífuga, o sobrenadante foi recolhido em tubos e colocado em placas de petri previamente taradas, que foram, então, secas em estufa com circulação de ar (Fabbe modelo 170) a 105 °C por 4 horas. As placas foram então transferidas para um dessecador por 30 minutos para resfriar e logo após foram pesadas.

Com o valor da diferença entre as placas antes e depois da secagem dividido pelo peso da amostra e multiplicado por 100 (equação 2), encontra-se o percentual de resíduo que se solubiliza na água destilada adicionada no início da análise.

$$ISA = \left[ \frac{\text{Peso do resíduo da evaporação (g)}}{\text{Peso da amostra (g)}} \right] \times 100 = \% \quad (2)$$

Os tubos retirados da centrífuga (sem o sobrenadante) são pesados e juntamente com o peso da amostra e o peso do resíduo que se solubilizou na água destilada, encontra-se o IAA (equação 3) pelo material extrusado.

$$IAA = \left[ \frac{\text{Peso do resíduo da centrifugação (g)}}{\text{Peso da amostra (g)}} \right] = g \text{ gel} / g \text{ matéria seca} \quad (3)$$

### 3.2.7 Avaliação da cor

A análise instrumental de cor foi realizada por reflectância no S & M Colour Computer modelo SM - 4 - CH da Suga (Figura 7), no sistema Hunter com abertura de 30mm de diâmetro. Os parâmetros de cor medidos em relação à placa branca (L =90,22; a =-2,34; b =1,39) foram:

- **L** = luminosidade (0 = preto e 100 = branco)
- **a** (-80 até zero = verde, do zero ao +100 = vermelho)

- **b** (-100 até zero = azul, do zero ao +70 = amarelo)
- $\Delta E$  (diferença total de cor =  $\sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$  (equação 4))

Foram realizadas 4 repetições para cada amostra disposta em placa de Petri com 5 cm de diâmetro e 2 cm de altura.



**Figura 7.** Fotografia do equipamento S & M Colour Computer modelo SM - 4 - CH

### 3.2.8 Espessura dos filmes

A espessura dos filmes foi determinada por meio de micrômetro digital (Fowler IP54, USA). A espessura final foi a média aritmética de cinco posições, sendo quatro realizadas nas bordas e uma no centro de cada filme.

### 3.2.9 Propriedades mecânicas dos filmes

As propriedades mecânicas de interesse são as de tração e de perfuração. Os resultados dos testes serão analisados com o programa Texture Expert. A força para penetração e ruptura vai ser denominada força na ruptura (N) e a distância na qual ocorreu a ruptura será denominada ruptura (mm). Estes testes serão realizados por triplicata para logo ser calculado o módulo de elasticidade ou módulo de Young.

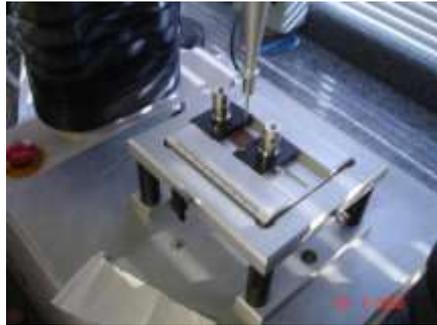
#### 3.2.9.1 Teste de perfuração

A força e a deformação na ruptura serão determinadas em testes de perfuração, segundo metodologia difundida na literatura (Gontard, 1991; Cuq et al., 1996). Os corpos de prova (30mm largura X 15mm comprimento) foram fixados em célula com garras móveis com 10 mm abertura e perfurados por uma sonda de 3 mm de diâmetro, deslocando-se a 1 mm/s. Esses testes foram realizados no equipamento: Stable Micro Systems e Analisador de textura TA.XT2i (SMS), modelo TA- HDI, serie HD3110 (Figura 8). A força (F) na

perfuração e o deslocamento da sonda (D) na perfuração foram determinados diretamente através das curvas de força x deformação, com o emprego do programa “Texture Expert” V. 1.15 (SMS). A deformação na ruptura por perfuração ( $\Delta l/l_0$ ) será calculada através da Equação 7 (GONTARD *et al.*, 1992):

$$\Delta l/l_0 = (\sqrt{D^2 + l_0^2} - l_0)/l_0 \text{ (equação 5)}$$

onde  $l_0$  é o comprimento inicial do filme, igual a metade da abertura célula de medida (5mm).



**Figura 8.** Análise de perfuração com o Texturômetro TA.TX2 Stable Micro Systems.

### 3.2.9.2 Teste de tração

A tensão e deformação na ruptura e o módulo de elasticidade foram determinados baseando-se no método padrão D 828-95a da American Society for Testing and Materials (ASTM, 1995). Os filmes foram cortados em corpos de prova com 30 mm de largura e 150 mm de comprimento e fixados no aparelho (Figura 9). A distância inicial ( $l_0$ ) entre as garras foi de 30 mm e a velocidade de tração 0,9 mm/s. A tensão na ruptura foi calculada pela relação entre força e área da seção transversal inicial do filme, e a deformação na ruptura, considerada como deformação linear  $[(l - l_0)/l_0]$ , foram determinadas através da curva de tensão x deformação. O módulo da elasticidade foi calculado como sendo inclinação da região linear da curva de tensão em função da deformação.



**Figura 9.** Análise de tensão com o Texturômetro TA.TX2 Stable Micro Systems.

### 3.2.10 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A PVA foi determinada gravimetricamente modificando a metodologia da American Society for Testing and Materials (ASTM, 1995), à 25°C, em copos de dimensões conhecidas (com água deionizada em quantidade padronizada) inseridos num dessecador contendo sílica, selado com silicone para garantir que a migração de umidade seja exclusivamente através dos filmes, que foram feitos em triplicata (Figura 10).

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (Tva) foi calculada de acordo com a equação 6:

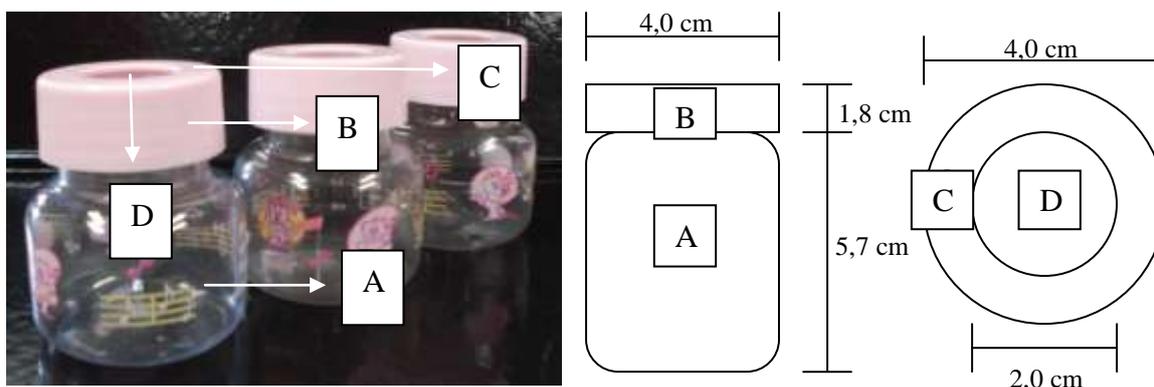
$$Tva = \frac{g}{tA} \quad (\text{equação 6})$$

onde A é a área de permeação, g é o ganho de peso e t o tempo total em horas. O termo g/t foi calculado por regressão linear entre os pontos de ganho de peso e tempo, no regime constante.

Posteriormente, a permeabilidade ao vapor de água (Pva) foi calculada com a equação 7:

$$Pva = \left( \frac{g}{tA} \right) * \left( \frac{x}{\Delta P} \right) \quad (\text{equação 7})$$

onde x é a espessura média dos filmes e  $\Delta P$  é a diferença de pressão de vapor do ambiente contendo sílica gel (0 kPa, a 25°C) e o água pura (3,167 kPa, a 25°C).



**Figura 10.** Análise de PVA utilizando copos gravimétricos de dimensões conhecidas.

### 3.2.11 Delineamento experimental

Foram analisadas as variáveis independentes, umidade das misturas (%U), percentual de plastificante glicerol (%G) e percentual protéico de soja nas misturas (%P). O efeito combinado das variáveis vai ser analisado para observar a sua incidência nos fatores determinantes do filme extrusado (variáveis dependentes). Propunha-se um experimento estatisticamente delineado em metodologia de superfície de resposta do tipo central composto

rotacional de 2ª ordem. Os parâmetros do processo foram codificados (-1, 0, +1) de acordo com a equação 8:

$$xi = Xi - Z/\Delta xi \quad (8)$$

onde:

xi = valor codificado da variável Xi;

Xi = valor real da variável;

Z = valor real da variável no ponto central;

$\Delta Xi$  = valor do intervalo de variação do xi.

O delineamento apresentou dois níveis de variáveis axiais  $-\alpha$  e  $+\alpha$ . O valor depende do número fatorial ( $F = 2^k$ ) do delineamento e do número de variáveis independentes ( $K = 3$ ) sendo o valor definido pela equação 9:

$$\alpha = (F)^{1/4} = (2^k)^{1/4} = 1,682 \quad (9)$$

O número de ensaios neste tipo de metodologia para o delineamento (fatorial completo) é  $n = 2^k + 2k + m$ , onde:

$2^k$  é o número de pontos fatoriais

$2k$  é o número de pontos axiais

$M$  é o número de replicatas do ponto central

Desta forma as unidades experimentais estudadas ficaram distribuídas da seguinte forma:

$2^k = 2^3$	=	8 pontos fatoriais
$2k = 2 \times 3$	=	6 pontos axiais
$M$	=	6 replicações do ponto central
		20 unidades experimentais

A fim de se verificar se houve diferença entre as médias das variáveis respostas aplicou-se a ANOVA ao nível de 5% de probabilidade.

De acordo com Box e Draper, (1967), para a análise dos resultados experimentais, a metodologia descreve o comportamento de um sistema no qual estão combinados as variáveis independentes ( $X_k$ ) e variável dependente ou de resposta ( $Y_i$ ). A resposta é uma função dos níveis nos quais estes fatores foram combinados e definidos como pode ser observado na equação 10:

$$Y_i = F(X_1, X_2, \dots, X_k) \quad (10)$$

Um análise de regressão, vai ajustar um polinômio de segunda ordem como as variáveis explicativas ( $X_k$ ) para cada resposta ( $Y$ ). Equação 11:

$$Y_i = \left( \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \varepsilon \right) \quad (11)$$

Onde:

$Y_i$  = função resposta;

$X_1, X_2$  e  $X_3$  = valores das variáveis independentes;

$\beta_0$  = coeficiente relativo à interpretação do plano com o eixo resposta;

$\beta_1, \beta_2$  e  $\beta_3$  = coeficiente lineares estimados pelo método dos mínimos quadrados;

$\beta_{11}, \beta_{22}$  e  $\beta_{33}$  = coeficientes das variáveis quadráticas;

$\beta_{12}$  = coeficiente de interação entre as variáveis independentes;

$\varepsilon$  = erro experimental;

O desenho do experimento é um delineamento fatorial incompleto  $3^3$  (28) com três variáveis independentes (Porcentual de plastificante glicerol  $X_1$ , Umidade das misturas  $X_2$  e Porcentual protéico de soja nas misturas  $X_3$ ) e seus correspondentes valores codificados. Apresenta-se na Tabela 4 os níveis codificados (-1, 0, +1) e os axiais ( $-\alpha, +\alpha$ ). Os valores reais apresentam-se nas Tabelas 2 e 3.

**Tabela 2.** Níveis codificados das variáveis independentes do experimento.

Variáveis	Níveis				
	$-\alpha=1,682$	-1	0	+1	$+\alpha=1,682$
$X_1$	0,636	2	4	6	7,364
$X_2$	21,59	25	30	35	38,41
$X_3$	0,636	2	4	6	7,364

$X_1$ : Glicerol (%),  $X_2$ : Teor de água (%),  $X_3$ : Proteína de soja (%)

O processamento dos dados e a análise estatística foi elaborado com o auxílio do programa Estatística 6.0 para Windows.

**Tabela 3.** Delineamento completo do desenho experimental

Experimento	Níveis codificados das variáveis			Níveis decodificados das variáveis		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$
1	-1,000	-1,000	-1,000	2	25	2
2	-1,000	-1,000	1,000	2	25	6
3	-1,000	1,000	-1,000	2	35	2
4	-1,000	1,000	1,000	2	35	6
5	1,000	-1,000	-1,000	6	25	2
6	1,000	-1,000	1,000	6	25	6
7	1,000	1,000	-1,000	6	35	2
8	1,000	1,000	1,000	6	35	6
9	$-\alpha$	0,000	0,000	0,636	30	4
10	$\alpha$	0,000	0,000	7,364	30	4
11	0,000	$-\alpha$	0,000	4	21,59	4
12	0,000	$\alpha$	0,000	4	38,41	4
13	0,000	0,000	$-\alpha$	4	30	0,636
14	0,000	0,000	$\alpha$	4	30	7,364
15	0,000	0,000	0,000	4	30	4
16	0,000	0,000	0,000	4	30	4
17	0,000	0,000	0,000	4	30	4
18	0,000	0,000	0,000	4	30	4
19	0,000	0,000	0,000	4	30	4
20	0,000	0,000	0,000	4	30	4

$X_1$ : Glicerol (%),  $X_2$ : Teor de água (%),  $X_3$ : Proteína de soja (%)

### 3.2.12 Análise Estatística dos Resultados

Procurou-se determinar um modelo estatístico que explicasse a variação dos dados para cada teste, para que se procedesse a otimização da formulação, caso fossem obtidos modelos significativos e preditivos.

Foram analisadas 20 amostras pra cada variável dependente, e os gráficos de superfície resposta foram obtidos utilizando os valores reais das variáveis dependentes estudadas, já para os cálculos dos coeficientes, e as análises de variância foram utilizados os valores codificados

das variáveis independentes obtidos pela Metodologia de Superfície de Resposta (MRS) usando-se o programa Statistica para Windows versão 6.0 (Tulsa, EUA). Os gráficos apresentados foram plotados em função de duas variáveis, mantendo-se para a outra variável o valor constante relativo ao ponto central.

Conforme Barros Neto; Khuri e Cornell; e Scarminio e Bruns; (1995, 2001); o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) mede a proporção da variação total da resposta que é explicada pelo modelo. Desse modo, quanto maior o  $R^2$ , isto é, quanto mais próximo de 1, menor será o erro e melhor o modelo. Segundo estes autores, modelos com  $R^2 < 0,60$  devem ser usados somente como indicadores de tendência, nunca para fins preditivos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

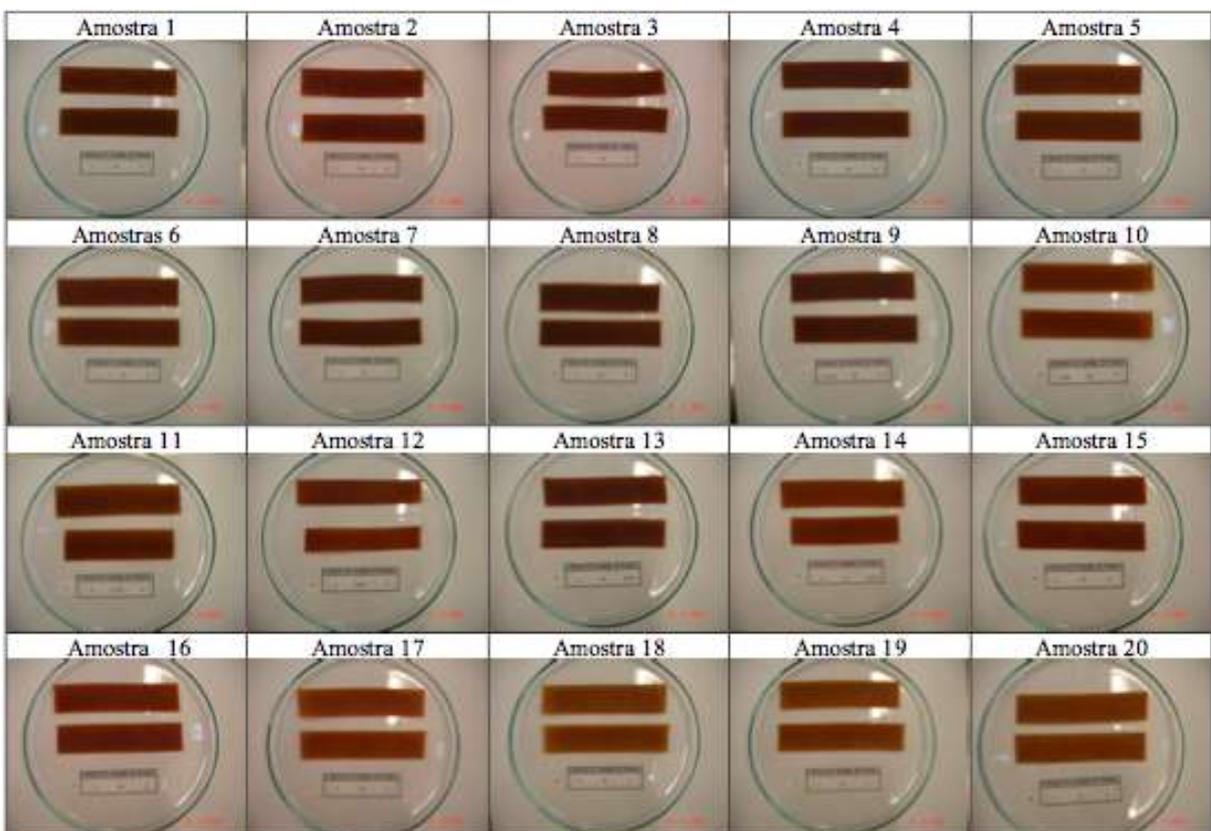
### 4.1 Avaliações Gerais

Os filmes biodegradáveis extrusados com aproximadamente 1,00 mm de espessura e 1,00 mm de largura foram identificados do número 1 até 20, conforme as combinações dos 20 ensaios do delineamento estatístico considerando a farinha de mandioca como base, adicionando certo percentual de glicerol ( $X_1$ ), teor de água ( $X_2$ ); e de proteína de soja ( $X_3$ ). Os filmes extrusados apresentaram-se com uma boa aparência, lisos, de fácil manuseio, com flexibilidade variável de acordo com a concentração do plastificante tanto quanto as suas translucidezes (que em geral foi baixa). O fenômeno de plastificação hipoteticamente ocorreu devido a três fatores principais de acordo com os conceitos citados por Sebio (2007) na qual sugere que o teor de glicerol, água, cisalhamento e temperatura seriam fatores que provocaram a fusão da matriz polimérica conduzindo à formação de uma pasta plástica homogênea e viscosa. Por outro lado, o mesmo autor sugere que o alinhamento das moléculas ou agregados poliméricos devido ao escoamento progressivo laminar formando camadas paralelas superpostas. Além disso, o mesmo autor sugere que o resfriamento da pasta polimérica na matriz comprida fixa as estruturas e dá um formato final plastificado e que a expansão é evitada graças a uma gradiente de pressão estabelecida entre a entrada e a saída da matriz.

As Figura 11 e 12 ilustram as características físicas dos filmes extrusados onde se observa amostras pouco transparentes, pouco translúcidas enquanto outras são amareladas e opacas devido ao mecanismo de cristalinidade e reações próprias em polímeros orgânicos processados.

Glicerol(%)	0,636	2		4			6		7,364
Teor de umidade (%)	30	25	35	21,59	30	38,41	25	35	30
Proteína de soja (%) 0,636									
2									
4									
6									
7,364									

**Figura 11.** Aparência dos extrusados em função das diferentes condições de processo com a combinação de Glicerol (%), Teor de umidade (%) e Proteína de soja (%).



**Figura 12.** Foto dos 20 tratamentos, incluindo os 6 pontos centrais.

A Tabela 4 apresenta os valores da caracterização química das farinhas de mandioca e isolado protéico de soja.

**Tabela 4.** Caracterização química aproximada (% base seca) da farinha crua de mandioca integral e farinha de isolado

<b>Composição (%)</b>	<b>Farinha de mandioca Integral</b>	<b>Farinha de isolado protéico de soja</b>
Umidade	6,31	5,40
Proteína	0,9	86,5
Extrato etéreo	0,56	1
Cinzas	3,48	2,3
Carboidratos *	88,75	4,8

\*Calculado por diferença (100- umidade – proteína - extrato etéreo - cinzas).

## **4.2 Propriedades de Barreira**

A capacidade de um polímero em limitar as transferências, ou trocas, entre seu conteúdo e o meio ambiente é definida como barreira. A escolha do polímero adequado depende das propriedades de barreira que essa pode oferecer, dentre as quais estão: a permeabilidade ao vapor de água, aos gases e aos solutos. Com respeito ao vapor de água, a aplicação de biofilmes tem reduzido consideravelmente a perda de peso em frutas e hortaliças (KROCHTA; MULDER-JOHNSTON, 1997).

### **4.2.1 Permeabilidade ao vapor da água (PVA)**

A determinação da permeabilidade ao vapor da água neste estudo foi realizada com o objetivo de caracterizar o filme extrusado, podendo ser de grande importância para sua eventual utilização ou aplicação. Tanto para a ANOVA como para os gráficos tridimensionais de superfície resposta foram utilizados os valores (variáveis dependentes) apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Resultados da permeabilidade ao vapor da água (PVA) dos filmes extrusados.

<b>Teor de Glicerol (%)</b>	<b>Teor de Água (%)</b>	<b>Isolado Protéico de Soja (%)</b>	<b>PVA (g.mm/m<sup>2</sup>h KPa)</b>
2,0	25,0	2,0	2,29
2,0	25,0	6,0	1,89
2,0	35,0	2,0	1,85
2,0	35,0	6,0	1,64
6,0	25,0	2,0	1,85
6,0	25,0	6,0	1,77
6,0	35,0	2,0	2,02
6,0	35,0	6,0	1,49
0,6	30,0	4,0	1,86
7,4	30,0	4,0	1,72
4,0	21,6	4,0	2,53
4,0	38,4	4,0	1,67
4,0	30,0	0,6	1,79
4,0	30,0	7,4	1,62
4,0	30,0	4,0	1,52
4,0	30,0	4,0	1,69
4,0	30,0	4,0	1,69
4,0	30,0	4,0	1,53
4,0	30,0	4,0	1,86
4,0	30,0	4,0	1,69

Observando os dados apresentados na Tabela 5, nota-se que o maior valor apresentado de PVA foi de 2,53 g.mm/m<sup>2</sup>h KPa para as condições de 4 % de glicerol, 21,6 % de umidade e 4% de proteína de soja. Em contrapartida, o menor valor (1,52 g.mm/m<sup>2</sup>h KPa) foi para o tratamento que apresentou 4% de glicerol, 30% de umidade e 4% de proteína de soja.

A Tabela 6 apresenta os valores da análise de variância (ANOVA) da variável resposta PVA (g.mm/m<sup>2</sup>h KPa).

**Tabela 6.** Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada a Permeabilidade ao Vapor da Água, PVA (g.mm/m<sup>2</sup>h KPa) dos filmes biodegradáveis de farinha de mandioca, em função do % de glicerol (X<sub>1</sub>), % teor de água (X<sub>2</sub>) e % de proteína de soja (X<sub>3</sub>).

Fator	Coeficiente de Regressão	P
Intercepto	1,67E+00	--
X <sub>1</sub>	-5,52E-02	1,65E-01 n.s
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	3,81E-02	3,03E-01 n.s
X <sub>2</sub>	-1,64E-01	4,83E-03***
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1,48E-01	6,55E-03***
X <sub>3</sub>	-1,10E-01	2,29E-02*
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	8,36E-03	8,11E-01 n.s
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	7,20E-02	1,66E-01 n.s
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	2,00E-03	9,66E-01 n.s
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-3,18E-02	5,07E-01 n.s
Falta de ajuste	--	2,11E-01 n.s
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,79223</b>	

X<sub>1</sub>: Glicerol (%), X<sub>2</sub>: Teor de água (%), X<sub>3</sub>: Proteína de soja (%), n.s= Não significativo, \* = Significante ao nível de 5% de probabilidade, \*\* = Significante ao nível de 1% de probabilidade, \*\*\* = Significante ao nível de 0,1% de probabilidade

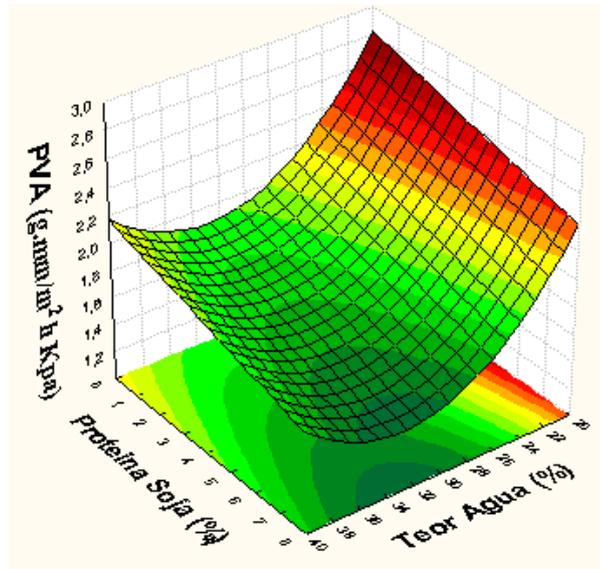
A equação do modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 12) fica definida como:

$$\text{PVA} = 1,6 - 0,16 X_2 - 0,11 X_3 + 0,148 X_2^2 \quad (12)$$

O valor do coeficiente de determinação R<sup>2</sup> (0,79223) para o modelo quadrático foi baixo podendo indicar a não adequação dos dados experimentais, embora não ter evidenciado falta de ajuste pelo fato de não ter apresentado significância (P>0,05).

Os valores de probabilidade indicaram que as variáveis lineares e quadráticas do teor de umidade e a variável linear do percentual de proteína de soja contribuíram ponderadamente para os valores da permeabilidade ao vapor da água nessa ordem.

A Figura 13 permite verificar o efeito das variáveis teor de água (%) e percentual de proteína de soja (%) na variável resposta PVA, eliminando no gráfico os efeitos de aquelas variáveis não significativas. A variação do PVA foi inversamente proporcional com a variação linear do teor de água e do percentual de proteína de soja. Da mesma forma acontece com a variável quadrática da umidade a partir do momento em que há uma diminuição no percentual do teor de água, os valores de PVA tendem a diminuir.



**Figura 13.** Efeito das variáveis quantitativa Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Permeabilidade ao vapor da água ( $\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{h KPa}$ ), dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.

Em referência ao adicionamento de proteínas em polímeros biodegradáveis os resultados obtidos estão de acordo com os observados por outros autores, onde observou-se um aumento de PVA em filmes elaborados somente com fécula de mandioca quando comparados com filmes feitos com diferentes porcentuais de glúten de trigo (VICENTINI, 2003), isto devido a alta capacidade higroscópica do amido processado da farinha da mandioca quando comparada com a de as proteínas, neste caso a soja.

### 4.3 Extrusabilidade

Para avaliar a extrusabilidade dos diferentes testes (ANOVA e gráficos tridimensionais de superfície resposta) foram utilizados os valores das variáveis dependentes apresentados na Tabela 7. Esta variável é definida como o resultado da interação entre os diferentes componentes da mistura a ser extrusada que ao atravessar o cilindro se transforma em um novo produto, fluindo continua e constantemente em função das diferentes variáveis estabelecidas em determinado extrusor (temperatura, configuração de parafuso, matriz, etc.). Para este fim foi utilizada a pressão estática e a vazão para caracterizar cada um dos tratamentos estudados.

**Tabela 7.** Parâmetros de extrusabilidade avaliados para os filmes extrusados.

Amostra	Teor de Glicerol (%)	Teor de Água (%)	Isolado Protéico de Soja (%)	Pressão (Mpa)	Vazão (Kg/hr)
1	2	25	2	29	2,9
2	2	25	6	31	2,9
3	2	35	2	11	2,6
4	2	35	6	11	2,3
5	6	25	2	29,6	2,8
6	6	25	6	25,5	2,7
7	6	35	2	9	2,4
8	6	35	6	10,3	2,2
9	0,6	30	4	17,2	2,1
10	7,4	30	4	23,4	2,7
11	4	21,6	4	43,4	2,7
12	4	38,4	4	9	2,3
13	4	30	0,6	18,6	2,1
14	4	30	7,4	20,7	2,3
15	4	30	4	15,7	2,2
16	4	30	4	15,3	2,3
17	4	30	4	15,9	2,2
18	4	30	4	14,5	2,3
19	4	30	4	14,5	2,3
20	4	30	4	17,2	2,3

De acordo com o conceito de equivalência energética (ZHENG e WANG, 1994), calor e cisalhamento são responsáveis pela transformação molecular da matéria-prima durante a extrusão. O cisalhamento causa rompimento da estrutura do amido, reduzindo-o a grânulos menores que 0,5  $\mu\text{m}$  (ZHENG et al., 1995).

Fraiha et al. (1997) observaram que a pressão de saída é influenciada pela interação entre configuração da matriz e temperatura da massa, e a taxa de cisalhamento sobre a massa pode ser manipulada pela alteração da configuração da matriz. Os dados apresentados neste trabalho com uma única matriz indicaram que a alteração da taxa de cisalhamento resultante do uso de diferentes umidades, resultou em variação do grau de cozimento das amostras de farinha de mandioca e proteína de soja.

Observando os indicadores de extrusabilidade apresentados na Tabela 7, nota-se que para a pressão estática o maior valor apresentado foi de 43,4 MPa para o tratamento denominado dentro do delineamento como  $-\alpha$  para a variável independente Teor de umidade (4 % de glicerol, 21,6 % de umidade e 4% de proteína de soja). Em contrapartida, os menores valores apresentados (9 MPa) de pressão foram os tratamentos que apresentaram 6% de glicerol, 35% de umidade e 2% de proteína de soja e de igual forma o tratamento que possui 4% de glicerol, 38,4% de umidade e 4% de proteína de soja, que no delineamento é denominado como  $+\alpha$  para a variável independente Teor de umidade.

Já para o indicativo vazão que foi coletado em triplicata (ao início, metade e fim de cada amostra extrusada) observou-se (Tabela 7) que para o mesmo, o maior valor de fluxo apresentado foi de 2,9 Kg/hr para os tratamentos com 2 % de glicerol, 25 % de umidade e 2% de glicerol e o tratamento com 2 % de glicerol, 25 % de umidade e 6% de glicerol respectivamente. Em contraste, os menores valores apresentados (2,1 Kg/hr) foram os tratamentos que apresentaram 0,6% de glicerol, 30% de umidade e 4% de proteína de soja

denominado como  $-\alpha$  para a variável independente Teor de Glicerol e de igual forma o tratamento que possui 4% de glicerol, 30% de umidade e 0,6% de proteína de soja, que no delineamento é denominado como  $-\alpha$  para a variável independente Teor de Proteína de Soja.

#### 4.3.1 Pressão de saída (MPa)

A Tabela 8 representa os valores da análise de variância (ANOVA) da variável resposta Pressão de saída (MPa) e Vazão (Kg/h).

**Tabela 8.** Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada na Pressão de saída (MPa) e Vazão (Kg/h) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca, em função do % de glicerol ( $X_1$ ), % teor de água ( $X_2$ ) e % de proteína de soja ( $X_3$ ).

Fator	Pressão de saída (MPa)		Vazão (Kg/h)	
	Coefficiente de Regressão	P	Coefficiente de Regressão	P
Intercepto	1,56E+01	--	2,26E+00	--
$X_1$	2,07E-01	4,84E-01 n.s	3,23E-02	2,01E-02*
$X_1^2$	1,08E+00	9,85E-03***	1,07E-01	9,02E-05***
$X_2$	-9,64E+00	3,49E-07***	-1,90E-01	6,10E-06***
$X_2^2$	3,17E+00	7,48E-05***	1,33E-01	3,06E-05***
$X_3$	2,00E-01	4,98E-01 n.s	-2,80E-02	3,31E-02*
$X_3^2$	8,50E-01	2,44E-02*	1,73E-02	1,24E-01 n.s
$X_1 X_2$	2,75E-01	4,77E-01 n.s	-1,00E-03	9,40E-01 n.s
$X_1 X_3$	-6,00E-01	1,55E-01 n.s	-2,00E-02	1,72E-01 n.s
$X_2 X_3$	4,25E-01	2,89E-01 n.s	-5,85E-02	5,51E-03***
Falta de ajuste	--	7,36E-03	--	8,90E-05
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9536		0,6447	

$X_1$ : Glicerol (%),  $X_2$ : Teor de água (%),  $X_3$ : Proteína de soja (%), n.s= Não significativo, \* = Significante ao nível de 5% de probabilidade, \*\* = Significante ao nível de 1% de probabilidade, \*\*\* = Significante ao nível de 0,1% de probabilidade

De acordo com a Tabela 8 o modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 13) fica definida como:

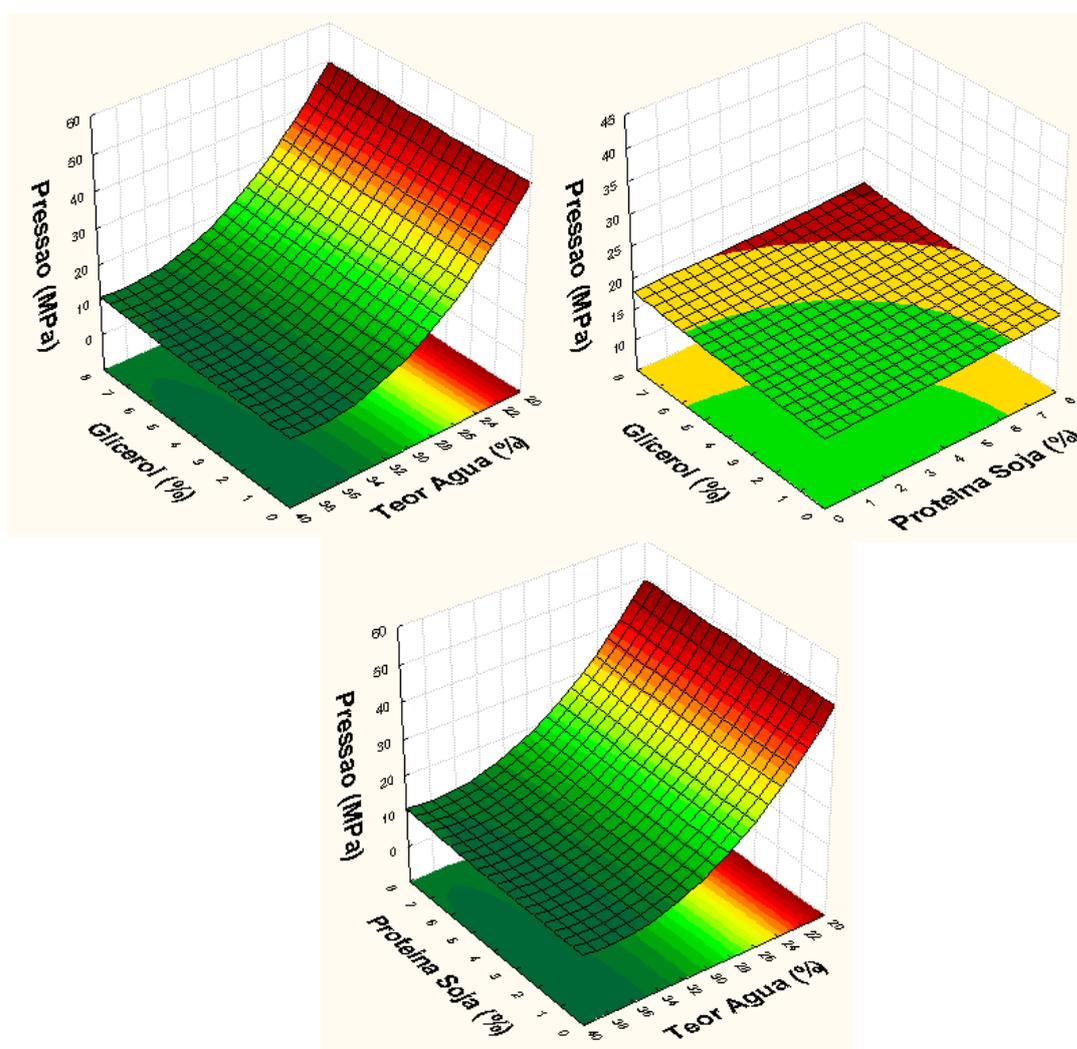
$$\text{Pressão de saída} = 15,6 - 9,6403 X_2 + 1,08 X_1^2 + 3,1661 X_2^2 + 0,8501 X_3^2 \quad (13)$$

De acordo com os resultados expressos na Tabela 8, para a variável resposta Pressão de saída (MPa), nota-se que o coeficiente de determinação expressou um valor considerado bom (0,9536), explicando 95 % da variação total da variável resposta. Embora evidencie a falta de ajuste do modelo aos dados experimentais, uma vez que, a variação devido à falta de ajuste é estatisticamente significativa ( $P > 0,05$ ) (Tabela 2).

Com relação às variáveis, podemos perceber que houve contribuição linear negativa do teor de umidade na formulação e um efeito positivo das variáveis quadráticas percentual de glicerol, teor de umidade e percentual de proteína de soja, nos valores de pressão de saída. De acordo com o efeito negativo da variável linear teor de água, pode-se dizer que conforme o aumento da umidade há uma tendência a redução dos valores de pressão (inversamente proporcionais), sendo que a mesma apresentou maior contribuição na variação dos resultados. Por outro lado, as interações entre as variáveis independentes não foram significativas ao nível de 5 % de probabilidade, não contribuindo para a variável resposta.

Os gráficos tridimensionais de superfície de resposta (Figura 14) representam o efeito das variáveis glicerol (%) teor de água (%) e proteína de soja (%), na pressão de saída.

Como visto em outros estudos, a pressão estática sobre a massa submetida à extrusão é influenciada pela interação entre configuração da matriz (neste caso uniforme) e temperatura da massa (FRAIHA et al., 1997). Porém, a umidade exerce uma grande influência na Pressão. Neste estudo, o menor valor de pressão (9 MPa) foi verificado no tratamento que apresentava maior teor de umidade antes do processamento (38.40 %).



**Figura 14.** Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Pressão de saída (MPa) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.

### 4.3.2 Vazão (Kg/h)

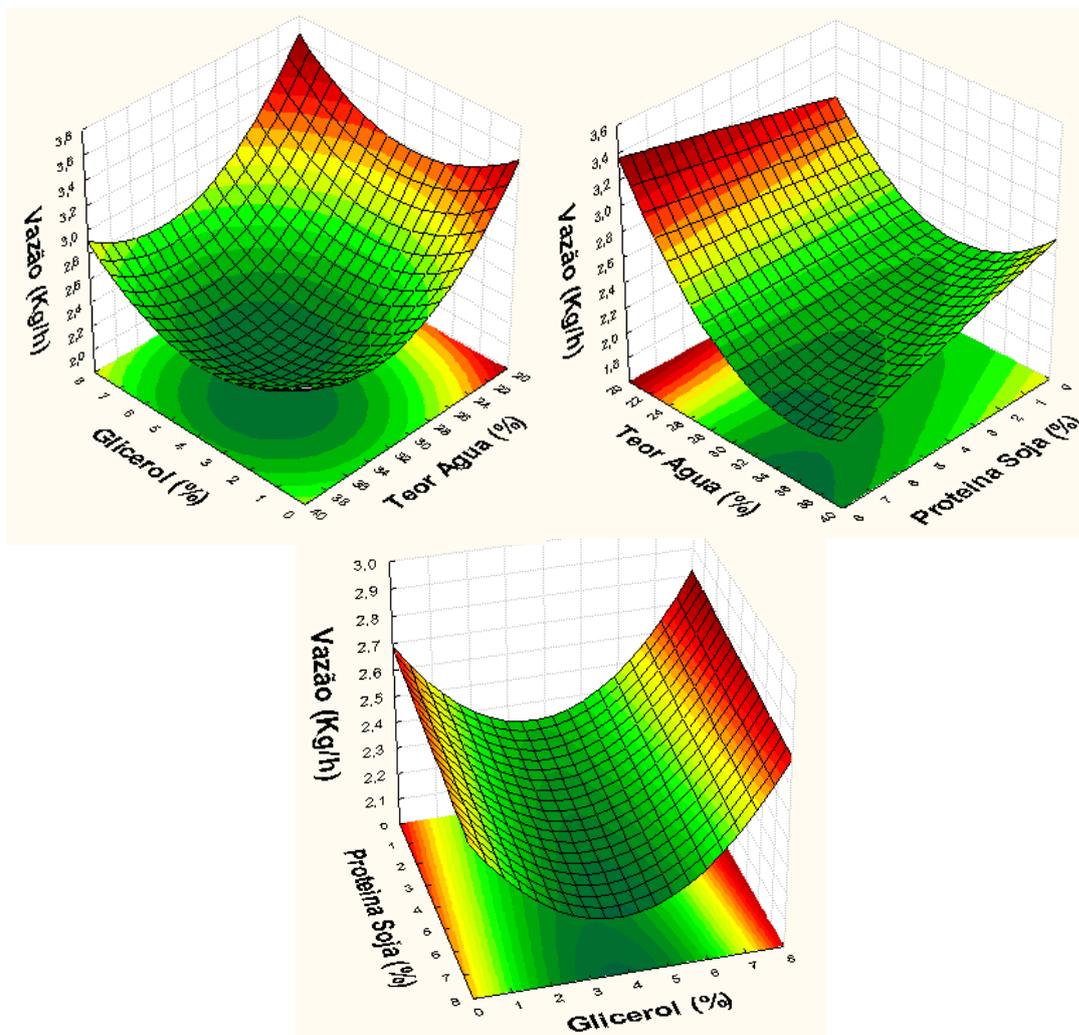
Os tempos mínimos e máximos de residência sofreram efeitos da interação entre o teor de água e proteína de soja. Este padrão está consistente com a previsão de maior retenção da massa ao longo do cilindro quando há maior dificuldade de escoamento do material, e o conseqüente aumento da pressão (MILLER e MULVANEY, 2000). Este aumento de volume na região de alimentação pode estar associado à maior mistura do material higroscópico pela alta umidade o que resultou numa maior resistência da matéria-prima, indicando tempos de residência maiores, embora as outras variáveis tenham sido significativas quando estudadas isoladamente.

Segundo a Tabela 8 a equação do modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 14) fica rescrita como:

$$\text{Vazão} = 15,6 + 0,032 X_1 - 0,19 X_2 - 0,028 X_3 + 0,107X_1^2 + 0,13X_2^2 + 0,8501 X_3^2 - 0,058X_2X_3 \quad (14)$$

O valor do coeficiente de determinação  $R^2$  (0,6447) para o modelo quadrático foi baixo podendo indicar que este modelo não é preditivo. Embora os níveis de significância para os coeficientes de determinação indicam que as variáveis independentes escolhidas são preditivas para o fenômeno estudado. A variação dos tempos mínimo e máximo de residência foi explicada pelas interações entre o teor de água (%) e teor de proteína de soja (%).

Na Figura 15 se observa uma tendência de maiores tempos mínimos de residência nas amostras com teores de umidade entre 30 e 34 %, quando o porcentual de soja aumenta, diminuindo desta forma a vazão do filme extrusado em estudo.



**Figura 15.** Efeito da variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Vazão (Kg/h) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.

#### 4.4 Propriedades Mecânicas

Os filmes extrusados devem apresentar adequada resistência à ruptura e serem flexíveis o suficiente para se adaptar a eventuais deformações, pois disso dependera grandemente sua utilidade. Os resultados das propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Resultados da espessura e das propriedades mecânicas (Perfuração) dos filmes extrusados.

Amostra	Teor de Glicerol (%)	Teor de Água (%)	Isolado Protéico de Soja (%)	Espessura (mm)	Força na Perfuração (N)	Deformação na Perfuração (%)
1	2	25	2	1,42	16,43	1,63
2	2	25	6	1,22	11,03	3,45
3	2	35	2	1,15	3,41	5,73
4	2	35	6	0,93	4,01	4,38
5	6	25	2	1,21	14,51	3,46
6	6	25	6	1,11	16,03	3,49
7	6	35	2	1,11	4,46	4,15
8	6	35	6	0,92	3,63	4,1
9	0,6	30	4	1,11	10,46	3,32
10	7,4	30	4	1,03	20,45	2,72
11	4	21,6	4	1,72	22,57	3,51
12	4	38,4	4	0,98	5,56	4,57
13	4	30	0,6	1,11	15,13	3,25
14	4	30	7,4	0,96	12,21	3,2
15	4	30	4	1,02	6,73	4,35
16	4	30	4	1,07	6,89	4,34
17	4	30	4	1,04	6,77	4,2
18	4	30	4	0,97	6,49	3,87
19	4	30	4	1,11	8,62	3,95
20	4	30	4	1,04	6,48	4,34

Observado os dados apresentados na Tabela 9, nota-se que o maior valor apresentado de espessura foi de 1,72 mm para o tratamento denominado dentro do delineamento como  $-\alpha$  para a variável independente Teor de umidade (4 % de glicerol, 21,6 % de umidade e 4% de proteína de soja). Em contrapartida, o menor valor apresentado (0,92) foi para o tratamento que apresentou 6% de glicerol, 35% de umidade e 6% de proteína de soja que no delineamento é a combinação dos valores codificados “+1”.

Quanto a força na perfuração o maior valor apresentado foi de 22,57 N para o tratamento denominado dentro do delineamento como  $-\alpha$  para a variável independente Teor de umidade (4 % de glicerol, 21,6 % de umidade e 4% de glicerol). Em contrapartida, o menor valor apresentado (3,41 N) foi para o tratamento que apresentou 2% de glicerol, 35% de umidade e 2% de proteína de soja (tratamento fatorial dentro do delineamento)

Já para a deformação na perfuração o maior valor apresentado foi de 5,73 N para o tratamento com 2 % de glicerol, 35 % de umidade e 2% de glicerol. Em contrapartida, o menor valor apresentado (3,41 N) foi para o tratamento que apresentou 2% de glicerol, 25% de umidade e 2% de proteína de soja (ambos tratamento fatoriais dentro do delineamento).

Do mesmo jeito para as variáveis dependentes de tração e modulo de elasticidade os dados utilizados para avaliar a metodologia estatística proposta encontram-se descritos na tabela 10.

**Tabela 10.** Resultados das propriedades mecânicas (Tração) e Modulo de elasticidade dos filmes extrusados.

Amostra	Teor de Glicerol (%)	Teor de Água (%)	Isolado Protéico de Soja (%)	Tensão na Tração (N)	Deformação na Tração (%)	Modulo de Elasticidade (Mpa)
1	2	25	2	1,11	30,22	3,68
2	2	25	6	1,1	35,33	3,12
3	2	35	2	0,42	36,46	1,15
4	2	35	6	0,4	22,67	1,76
5	6	25	2	1,18	40,63	2,93
6	6	25	6	0,82	33,18	2,48
7	6	35	2	0,51	35,98	1,43
8	6	35	6	0,32	19,55	1,66
9	0,6	30	4	0,97	26,52	3,66
10	7,4	30	4	1,55	14,68	11,11
11	4	21,6	4	1,28	50,14	2,58
12	4	38,4	4	1,41	40,97	3,48
13	4	30	0,6	1,14	43,96	2,6
14	4	30	7,4	1,26	30,99	4,07
15	4	30	4	0,76	33,43	2,75
16	4	30	4	0,64	35,46	2,23
17	4	30	4	0,78	33,78	2,22
18	4	30	4	0,81	36,6	2,24
19	4	30	4	0,63	32,62	1,94
20	4	30	4	0,76	35,96	2,26

Observado os dados apresentados na Tabela 10, nota-se que o maior valor apresentado na tensão na tração foi de 1,41 mm para o tratamento denominado dentro do delineamento como  $+\alpha$  para a variável independente Teor de umidade (4 % de glicerol, 38,4 % de umidade e 4% de proteína de soja). Em contrapartida, o menor valor apresentado (0,32 N) foi para o tratamento que apresentou 6% de glicerol, 35% de umidade e 6% de proteína de soja que no delineamento é a combinação dos valores codificados “+1”.

Quanto a deformação na tração, o maior valor apresentado foi de 50,14 % para o tratamento denominado dentro do delineamento como  $-\alpha$  para a variável independente Teor de umidade (4 % de glicerol, 21,6 % de umidade e 4% de glicerol). Em contrapartida, o menor valor apresentado (14,68 %) foi para o tratamento que apresentou 7,4% de glicerol, 30% de umidade e 4% de proteína de soja ( $+\alpha$  para a variável independente Teor de Glicerol).

Já para o modulo de elasticidade o maior valor apresentado foi de 11,11 MPa para o tratamento com 7,4 % de glicerol, 30 % de umidade e 4% de glicerol ( $+\alpha$  para a variável independente Teor de Glicerol). Em contrapartida, o menor valor apresentado (1,15 MPa) foi para o tratamento que apresentou 2% de glicerol, 35% de umidade e 2% de proteína de soja (a tratamento fatorial dentro do delineamento).

#### 4.4.1 Espessura (mm)

A espessura é um parâmetro que influencia as propriedades dos biofilmes e que raramente é considerado nos estudos (MAHMOUD e SAVELLO, 1992; CUQ *et al.*, 1996). Segundo Gennadios *et al.*(1993), o controle da espessura dos filmes é importante para definir

a uniformidade desses materiais, para a repetibilidade das medidas das propriedades e validade das comparações entre propriedades dos biofilmes. Sendo assim, neste experimento os filmes de farinha de mandioca foram padronizados pela matriz utilizada na extrusora em função da importância que espessura representa, mesmo assim foi feita sua avaliação devido a que foi perceptível sua mudança em função das variáveis avaliadas. A Tabela 11 apresenta os valores da análise de variância (ANOVA) da variável resposta Espessura (mm).

**Tabela 11.** Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada na Espessura (mm) e das Propriedades Mecânicas (Perfuração) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca, em função do % de glicerol ( $X_1$ ), % teor de água ( $X_2$ ) e % de proteína de soja ( $X_3$ ).

Fator	Espessura (mm)		Força na Perfuração (N)		Deformação na Perfuração (%)	
	Coefficiente de Regressão	P	Coefficiente de Regressão	P	Coefficiente de Regressão	P
Intercepto	1,04E+00	--	7,18E+00	--	4,16E+00	--
$X_1$	-3,69E-02	2,94E-02*	1,51E+00	1,00E-03***	-7,28E-02	2,64E-01 n.s
$X_1^2$	4,14E-03	7,42E-01 n.s	1,80E+00	3,90E-04***	-3,21E-01	2,32E-03***
$X_2$	-1,54E-01	5,57E-05***	-5,21E+00	2,48E-06***	5,94E-01	1,50E-04***
$X_2^2$	1,05E-01	3,13E-04***	1,31E+00	1,69E-03***	3,89E-02	5,21E-01 n.s
$X_3$	-7,03E-02	2,23E-03***	-6,60E-01	2,98E-02*	2,67E-02	6,63E-01 n.s
$X_3^2$	-8,38E-03	5,13E-01 n.s	1,16E+00	2,82E-03***	-2,50E-01	6,77E-03***
$X_1 X_2$	3,59E-02	7,47E-02 n.s	-2,99E-01	3,44E-01 n.s	-4,65E-01	1,65E-03***
$X_1 X_3$	1,68E-02	3,41E-01 n.s	6,86E-01	6,22E-02 n.s	-6,12E-02	4,55E-01 n.s
$X_2 X_3$	-1,22E-02	4,78E-01 n.s	4,57E-01	1,72E-01 n.s	-4,07E-01	2,97E-03***
Falta de ajuste	--	4,81E-02	--	4,84E-04	--	9,09E-03
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9036		0,7832		0,7833	

$X_1$ : Glicerol (%),  $X_2$ : Teor de água (%),  $X_3$ : Proteína de soja (%), n.s= Não significativo, \* = Significante ao nível de 5% de probabilidade, \*\* = Significante ao nível de 1% de probabilidade, \*\*\* = Significante ao nível de 0,1% de probabilidade

Segundo o observado a equação do modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 15) fica definida como:

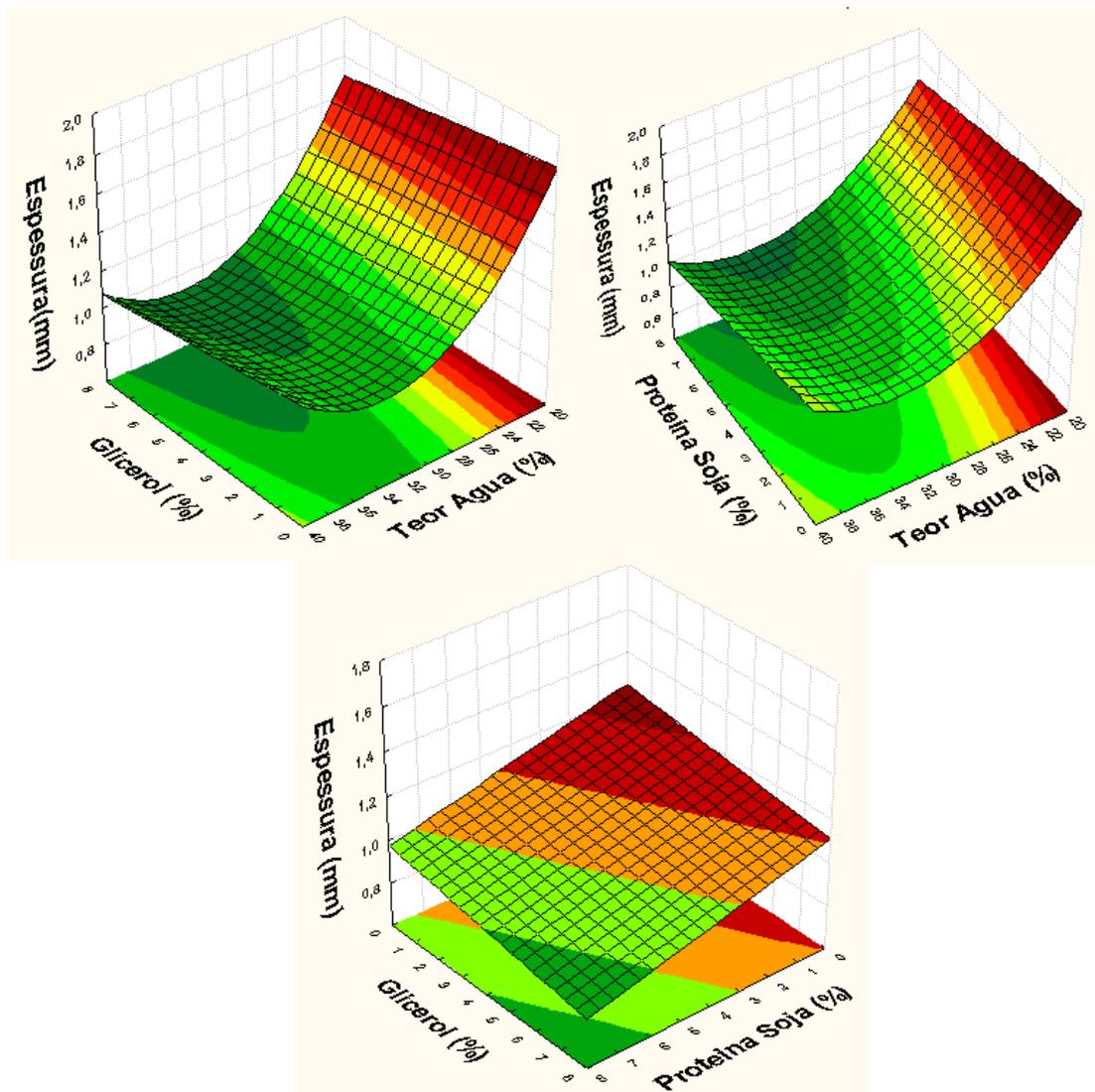
$$\text{Espessura} = 1,04 - 0,04 X_1 - 0,15 X_2 - 0,07 X_3 + 0,10 X_2^2 \quad (15)$$

Analisando os resultados expostos na Tabela 11, para a variável resposta espessura (mm), observa-se que o coeficiente de determinação expressou um valor de 0,9036, explicando mais de 90 % da variação total da variável resposta. Embora evidencia a falta de ajuste do modelo aos dados experimentais, uma vez que, a variação devido à falta de ajuste é estatisticamente significativa ( $P > 0,05$ ).

Com relação às variáveis, podemos perceber que houve contribuição linear negativa do teor de umidade na formulação e um efeito positivo da mesma na sua forma quadrática, nos valores de espessura. De acordo com os efeitos negativos das variáveis lineares do percentual de proteína de soja e o percentual de glicerol adicionado, pode-se dizer que conforme o

aumento da umidade há uma tendência a redução dos valores de espessura (inversamente proporcionais), sendo que a mesma apresentou maior contribuição na variação dos resultados. Analisando as interações entre as variáveis independentes pode-se observar que nenhuma foi significativa ao nível de 5 % de probabilidade, não contribuindo para a variável resposta.

Na Figura 16 observa-se uma tendência de menores espessuras nas amostras com teores de umidade maiores, isso devido a que as amostras menos úmidas são mais susceptíveis a expansão, mesmo quando o processo utilizado é considerado de baixo cisalhamento e com temperaturas padronizadas nas três zonas de aquecimento. Da mesma maneira foi analisado que quando existe aumento da proteína de soja (%) e o percentual de glicerol (nessa ordem) diminuiu linearmente a espessura dos extrusados.



**Figura 16.** Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Espessura (mm) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.

#### 4.4.2 Força na perfuração (N)

A Tabela 11 apresenta Teste F da análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades ( $p$ ) do modelo de regressão quadrática, para a variável resposta Força na Perfuração (N) dos filmes extrusados de farinha de mandioca. A equação do modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 16) fica definida como:

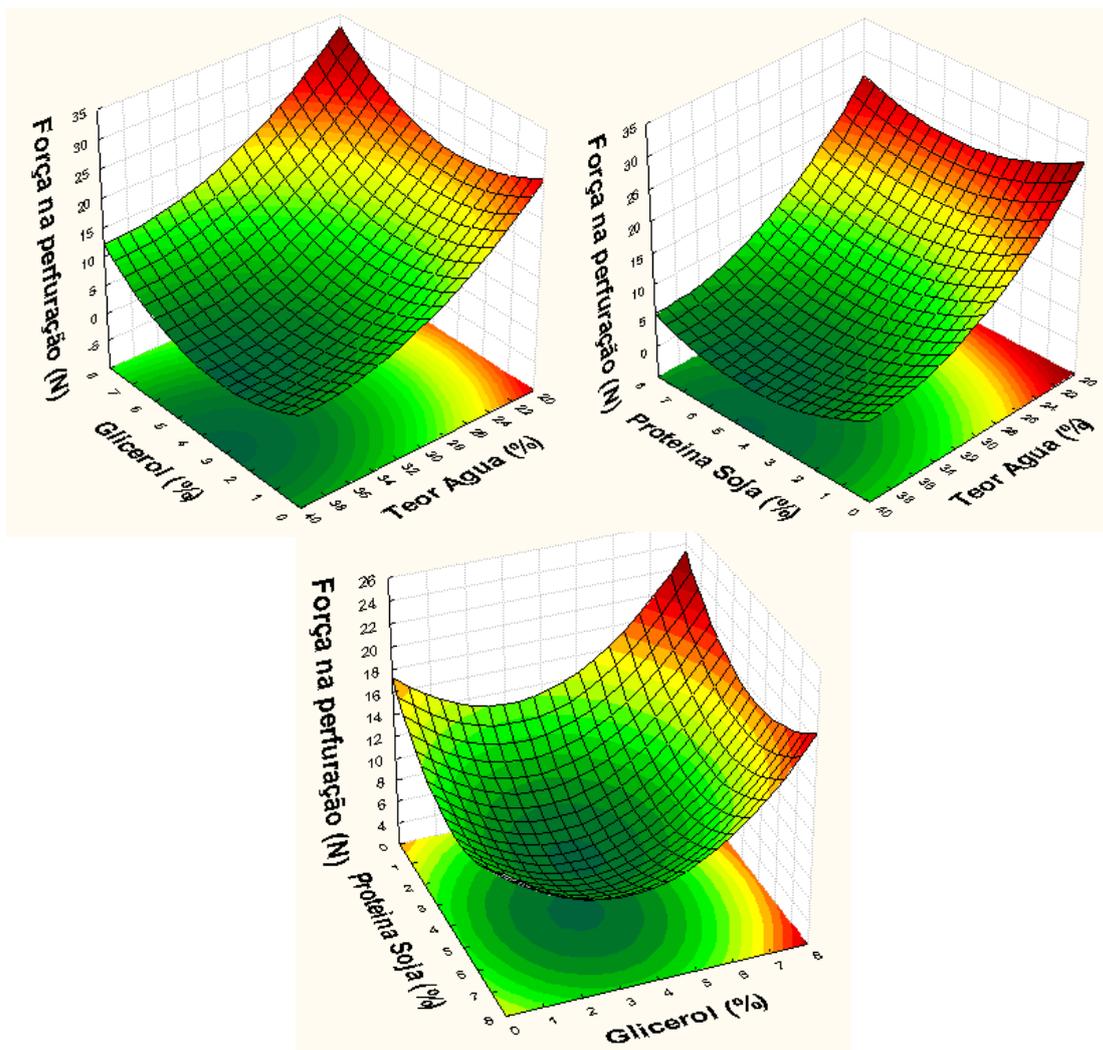
$$\text{Força na Perfuração} = 7,18 + 1,51 X_1 - 5,21 X_2 - 0,66 X_3 + 1,80 X_1^2 + 1,31 X_2^2 + 1,16 X_3^2 \quad (16)$$

Nota-se que o efeito linear negativo do teor de umidade foi o mais significativo ( $p < 0,01$ ), seguido do efeito quadrático negativo do glicerol ( $p < 0,01$ ), o linear do glicerol ( $p < 0,01$ ), o quadrático do teor de água ( $p < 0,01$ ) e o teor de proteína de soja ( $p < 0,01$ ), e o linear da proteína de soja respectivamente ( $p < 0,05$ ). O coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,78$ ) demonstra que o modelo se ajustou bem aos dados obtidos. A ordem de significância das variáveis independentes podem ser melhor observadas por meio do diagrama de pareto.

Os níveis de significância para os coeficientes de determinação indicam que as variáveis independentes escolhidas são boas preditoras para o fenômeno estudado (Figura 13); a variação em Newtons da força na perfuração foram porem significantes sem tomar em conta nenhuma das suas interações.

De acordo com a Figura 17, quando o teor de água aumenta diminui a força na perfuração, enquanto aos valores a de proteína de soja (%) e glicerol (%), pode-se observar que perto dos valores centrais propostos (4%) produzem valores mínimos de força na perfuração dos filmes.

Concordando com resultados obtidos com respeito ao efeito do aumento do plastificante Mali (2002), Monterrey-Quintero e Sobral (2000) e Vicentini (2003) acharam resultados semelhantes ao constatar que existe uma redução da força de ruptura na perfuração.



**Figura 17.** Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Força na Perfuração (N) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.

#### 4.4.3 Deformação na perfuração (%)

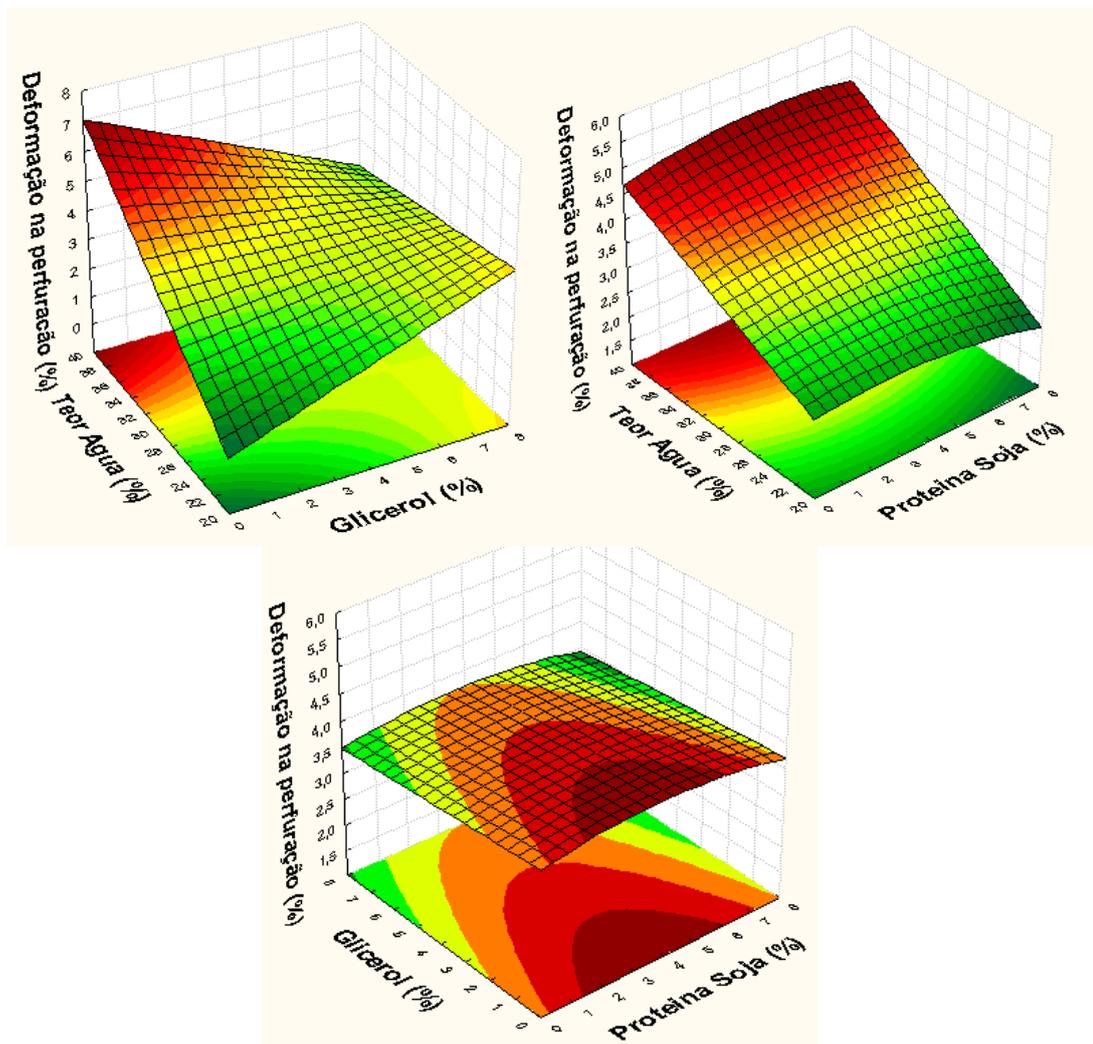
Observando a Tabela 11 representa os valores da análise de variância (ANOVA) da variável resposta Deformação na Perfuração (%). De acordo com os resultados expressos nesta tabela, nota-se que o coeficiente de determinação expressou um valor considerado regular (0,7833), explicando mais do 78 % da variação total da variável resposta. Sem evidenciar falta de ajuste do modelo aos dados experimentais, uma vez que, a variação devido à falta de ajuste não é estatisticamente significativa ( $P > 0,05$ ). A equação do modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 17) fica definida como:

$$\text{Deformação na Perfuração} = 4,16 + 0,59 X_2 - 0,32 X_1^2 - 0,32 X_3^2 - 0,47 X_1 X_2 - 0,41 X_2 X_3 \quad (17)$$

Observa-se que o efeito linear positivo do teor de umidade foi o mais significativo ( $p < 0,001$ ), seguido do efeito negativo da interação glicerol e umidade ( $p < 0,001$ ), do efeito linear

negativo do teor de glicerol ( $p < 0,001$ ), do efeito negativo da interação umidade (%) e teor da proteína de soja ( $p < 0,001$ ), bem como o efeito quadrático negativo do teor de proteína de soja ( $p < 0,001$ ). Desta forma torna-se importante discutir as interações pelo seu efeito sinérgico.

Outros estudos realizados têm conseguido verificar que com o incremento na concentração de glúten se reduz linearmente a força necessária para a ruptura dos filmes fécula de mandioca no teste de perfuração (VICENTINI, 2003). E que o efeito do plastificante aumenta a deformação na ruptura (VICENTINI, 2003; SOBRAL et al., 1998; MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 2000). Desta forma considerando o anteriormente citado e a água livre que faz parte do teor de umidade como plastificante pode-se dizer que existe hipoteticamente falando diferentes interações para esta variável resposta, estas interações podem ser observadas nos gráficos tridimensionais apresentados na Figura 18, onde se observa que aumentando o teor de umidade, existe um incremento da deformação na perfuração e que o teor de proteína de soja adicionado, tende a apresentar os valores máximos da variável resposta, quando se apresenta na mistura numa proporção próxima a os pontos centrais propostos no delineamento e com uma adequada combinação principalmente com o teor de umidade.



**Figura 18.** Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Deformação na Perfuração (%) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.

#### 4.4.4 Tensão na tração (N)

A análise de variância para a variável resposta Tensão na Tração encontra-se na Tabela 12. Nota-se que, tanto nas regressões lineares quanto quadráticas e interações os valores não foram significativos ( $p > 0,05$ ), indicando que as variáveis independentes escolhidas não contribuíram para os valores analisados. Apresentando valores muito baixos no coeficiente de determinação (0,29), podemos afirmar que a metodologia utilizada não é adequada na análise de este biopolímero, pois os dados obtidos representam o seguimento rigoroso de uma serie de padrões utilizados para sua avaliação.

Embora o modelo não tenha apresentado significância é conhecido para esta análise que a tensão na tração diminui com um aumento em concentração de plastificantes (PALMU, 2003; ZIANI et al., 2008).

**Tabela 12.** Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada nas Propriedades Mecânicas (Tração) e Modulo de elasticidade dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca, em função do % de glicerol (X<sub>1</sub>), % teor de água (X<sub>2</sub>) e % de proteína de soja (X<sub>3</sub>).

Fator	Tensão na Tração 0(N)		Deformação na Tração (%)		Módulo de Elasticidade	
	Coeficiente de Regressão	P	Coeficiente de Regressão	P	Coeficiente de Regressão	P
Intercepto	7,47E-01	--	3,47E+01	--	4,62E+00	--
X <sub>1</sub>	5,73E-02	3,52E-02 n.s	-1,12E+00	4,79E-02*	-1,02E+00	1,47E-04***
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	6,80E-02	1,74E-02 n.s	-5,55E+00	4,26E-05***	1,18E+00	6,45E-05***
X <sub>2</sub>	-1,71E-01	3,63E-04 n.s	-2,94E+00	1,00E-03***	-3,10E+00	6,30E-07***
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	9,86E-02	3,90E-03 n.s	3,27E+00	5,40E-04***	2,42E-01	5,38E-02 n.s
X <sub>3</sub>	-2,72E-02	2,32E-01 n.s	-3,98E+00	2,42E-04***	3,01E-01	2,86E-02*
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	4,53E-02	6,76E-02 n.s	4,13E-01	3,67E-01 n.s	1,31E+00	3,92E-05***
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	2,81E-02	3,31E-01 n.s	-1,48E+00	4,52E-02*	1,02E+00	5,33E-04***
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-6,37E-02	5,88E-02 n.s	-1,90E+00	1,94E-02*	1,46E-01	3,10E-01 n.s
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	1,97E-02	4,85E-01 n.s	-3,49E+00	1,56E-03***	3,80E-01	3,24E-02*
Falta de ajuste	--	1,86E-04	--	2,29E-02	--	1,14E-04
<b>R<sup>2</sup></b>	0,2961		0,91617		0,799	

X<sub>1</sub>: Glicerol (%), X<sub>2</sub>: Teor de água (%), X<sub>3</sub>: Proteína de soja (%), n.s= Não significativo, \* = Significante ao nível de 5% de probabilidade, \*\* = Significante ao nível de 1% de probabilidade, \*\*\* = Significante ao nível de 0,1% de probabilidade

#### 4.4.5 Deformação na tração (%)

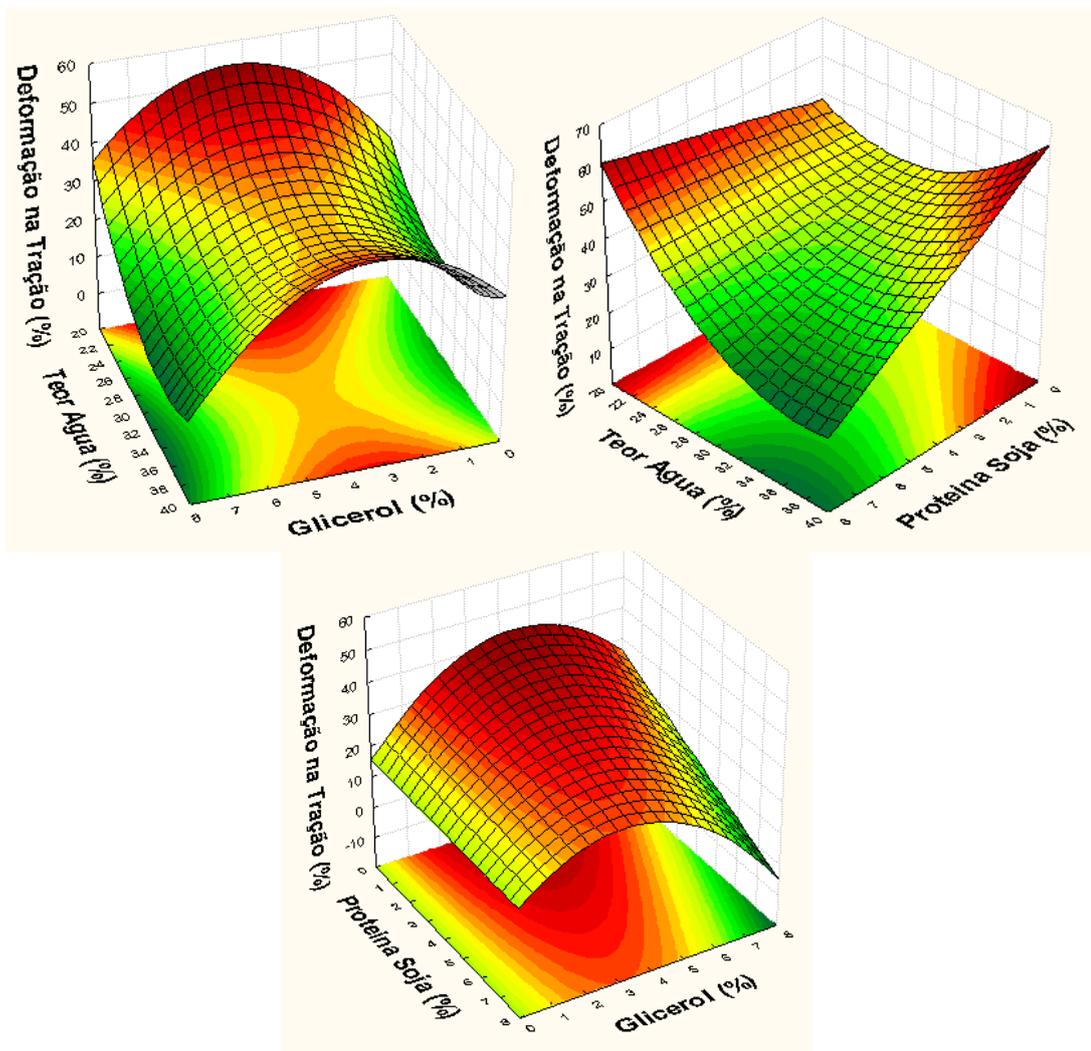
A Tabela 12 apresenta Teste F da análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (p) do modelo de regressão quadrática, para a variável resposta Deformação na Tração (%) dos filmes extrusados de farinha de mandioca. De acordo com os resultados expressos nesta tabela, nota-se que o coeficiente de determinação expressou um valor considerado muito bom (0,91), explicando mais do 91 % da variação total da variável resposta. Sem evidenciar falta de ajuste do modelo aos dados experimentais, uma vez que, a variação devido à falta de ajuste não é estatisticamente significativa (P > 0,05). A equação do modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 18) fica definida como:

$$\text{Deformação na Tração} = 34,73 - 1,12 X_1 - 2,94 X_2 - 3,98 X_3 - 5,55 X_1^2 + 3,27 X_2^2 - 1,48 X_1 X_2 - 1,90 X_1 X_3 - 3,49 X_2 X_3 \quad (18)$$

Pode-se observar que o efeito quadrático negativo do teor de glicerol foi o mais significativo ( $p < 0,001$ ), seguido do efeito linear negativo do teor de proteína de soja ( $p < 0,001$ ), bem como do efeito quadrático positivo do teor da proteína ( $p < 0,01$ ), do efeito quadrático (positivo) e linear (negativo) do teor de umidade ( $p < 0,01$ ), seguido das diferentes interações estudadas neste tornando-se desta forma características prioritárias nas propriedades dos filmes biodegradáveis elaborados.

De acordo com Vicentini (2003), a deformação na ruptura na tração nos filmes de fécula de mandioca aumentou linearmente com o incremento da concentração de glicerina e sorbitol de 10 para 25% respectivamente. No estudo de Palmu (2003), filmes de glúten de trigo com diferentes teores de etanol e glicerol a diferentes pH, o aumento da deformação na tração se deu com a elevação da concentração de glicerol, enquanto o aumento da concentração de glúten a reduziu. Desta forma resulta interessante considerar ao teor de água como plastificante coadjuvante pois em combinação com o glicerol ele tem uma significância sinérgica negativa, concordando com o anteriormente citado.

De acordo com a Figura 19, pode-se observar que o teor de água resulta com valores máximos quando combinado com o teor de glicerol perto dos ponto central proposto no delineamento. Quanto mais perto destes valores se ache o teor de glicerol (%) e maior a chance de manter este valor máximo.



**Figura 19.** Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Deformação na Tração (%) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.

#### 4.4.6 Módulo de elasticidade

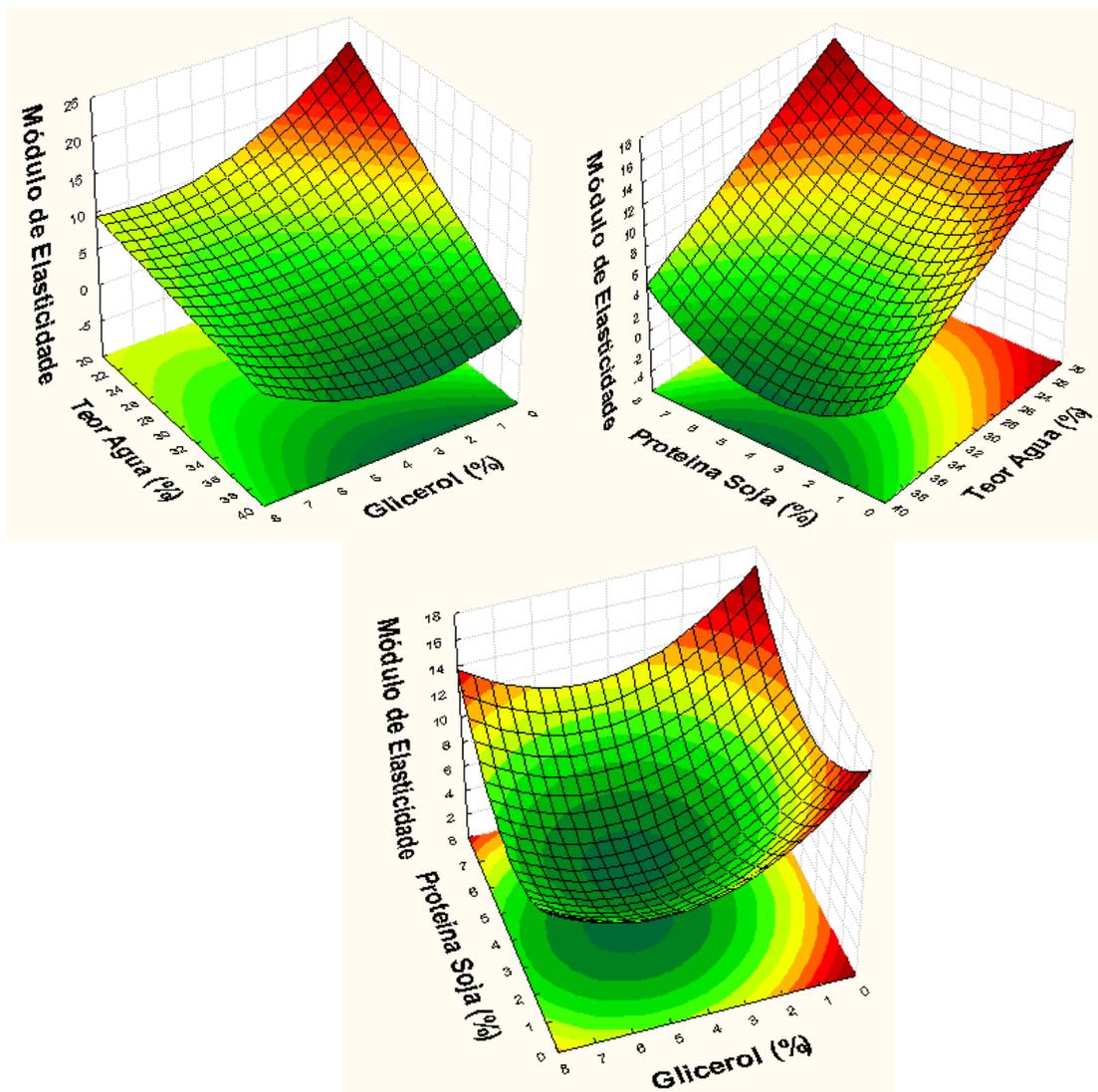
Observando na Tabela 12 os valores da análise de variância (ANOVA) da variável resposta Módulo de Elasticidade, nota-se que o coeficiente de determinação expressou um valor considerado bom (0,799), explicando quase 80 % da variação total da variável resposta. Sem evidenciar falta de ajuste do modelo aos dados experimentais, uma vez que, a variação devido à falta de ajuste não é estatisticamente significativa ( $P > 0,05$ ), os coeficientes de determinação indicam que as variáveis independentes escolhidas são preditivas para o fenômeno estudado. A variação dos valores determinados será novamente explicada pelas interações do teor de glicerol (%) e teor de umidade e a interação entre o teor de água (%) e teor de proteína de soja (%). A equação do modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 19) fica definida como:

$$\text{Módulo de Elasticidade} = 4,62 - 1,02 X_1 - 3,10 X_2 + 0,30 X_3 + 1,18 X_1^2 + 1,31 X_3^2 + 1,02 X_1 X_2 + 0,38 X_2 X_3 \quad (19)$$

Percebe-se como todas as variáveis analisadas foram significativas no modelo avaliado, com exceção da interação glicerol e teor de proteína de soja as outras duas interações (teor de glicerol e teor de umidade e a interação entre o teor de água e teor de proteína de soja) são parâmetros determinantes para a análise da nossa variável dependente ou resposta, pois com seu efeito significativo se misturam pra influir dentro dos parâmetros avaliados.

De acordo com a Figura 20, pode-se observar que o teor de água em suas máximas concentrações resulta com valores mínimos quando combinado com o teor de glicerol o porcentual protéico de soja perto da faixa compreendida entre 4 a 5 % (para ambos).

Zhang, Mungara, Jane (2001), verificaram que o módulo de elasticidade das folhas de proteína soja foram mudando com o ajuste do nível de glicerol para filmes biodegradáveis elaborados pelo método de *Casting*. Para as folhas que contêm 10 e 20 partes de glicerol, o módulo de elasticidade foi alto e quando o conteúdo de glicerol aumentou para 30 partes, o módulo de elasticidade de folhas de proteína de soja diminuiu significativamente, indicando que os plásticos de soja foram amolecidos e ficaram semi-rígidos. Segundo o citado anteriormente pode-se confirmar o efeito combinado das variáveis analisadas, além de constatar que as características aumentam até certo ponto onde existe redução das interações polímero-polímero, aumentando o volume livre entre as cadeias, promovendo a diminuição no módulo de elasticidade (LIMA, et al., 2007), depois do qual existem uma ligação direta entre polímeros adjacentes prejudicando desta forma as propriedades do polímero biodegradável.



**Figura 20.** Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), no Módulo de Elasticidade dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.

#### 4.5 Caracterização Física do Polímero Extrusado

Os dados obtidos para a ANOVA como para os gráficos tridimensionais de superfície resposta foram determinados tendo como base os valores (variáveis dependentes) apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13.** Resultados das propriedades tecnológicas ISA e IAA dos filmes extrusados.

Amostra	Teor de Glicerol (%)	Teor de Água (%)	Isolado Protéico de Soja (%)	ISA*	IAA**
1	2	25	2	22,72	3,97
2	2	25	6	20,62	4,27
3	2	35	2	21,39	4,15
4	2	35	6	20,93	4,21
5	6	25	2	22,76	3,92
6	6	25	6	18,71	4,33
7	6	35	2	20,89	3,96
8	6	35	6	19,75	4,45
9	0,6	30	4	17,22	4,28
10	7,4	30	4	14,33	4,85
11	4	21,6	4	23,36	4,41
12	4	38,4	4	14,52	4,79
13	4	30	0,6	16,8	4,53
14	4	30	7,4	14,09	4,85
15	4	30	4	21,58	4,2
16	4	30	4	23,32	4,42
17	4	30	4	25,09	6,46
18	4	30	4	23,2	6,14
19	4	30	4	23,41	6,34
20	4	30	4	23,91	6,52

\*Índice de solubilidade em água.

\*\* Índice de Absorção de água.

#### 4.5.1 Índice de solubilidade em água (ISA)

O ISA está relacionado à quantidade de sólidos solúveis presentes em uma amostra seca, permitindo verificar o grau de intensidade do tratamento térmico, em função da gelatinização, dextrinização e conseqüente solubilização do amido (CARVALHO, 2002). Este índice é bastante utilizado para medir o grau de solubilização do amido extrusado em meios aquosos e para a caracterização de “snacks”, pois está relacionado com o grau de expansão. Quando se trabalha com a produção de pellets, deve-se considerar e controlar todos os parâmetros envolvidos durante a extrusão. Portanto, a taxa de cisalhamento provocada pela rotação do parafuso deve ser tal que, a estrutura amilácea permaneça intacta e desta forma apresentar maior resistência a gelatinização que neste caso seria indesejável para um polímero biodegradável. O mesmo deve ser realizado o monitoramento das temperaturas utilizadas. Nas circunstâncias do presente trabalho a conversão do amido estará influenciada pela presença de dois outros agentes competidores: isolado protéico de soja e glicerol. Os resultados dos diferentes tratamentos estão apresentados na Tabela 13, onde as variáveis independentes do processo de extrusão quanto ao índice de solubilidade em água, atingem o maior valor apresentando de absorção 25,09 % para o tratamento denominado ponto central (4 % de glicerol, 30 % de umidade e 4% de glicerol). Em contrapartida, o menor valor apresentado (14,33) de absorção foi para o tratamento que apresentou 7,4% de glicerol, 30% de umidade e 4% de proteína de soja.

O índice de solubilidade em água neste estudo foi realizado com o objetivo de

caracterizar o polímero extrusado, podendo ser de grande importância para a aplicação desejada. A Tabela 14 representa os valores da análise de variância (ANOVA) da variável resposta índice de solubilidade em água (ISA).

**Tabela 14.** Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada no ISA (%) e IAA dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca, em função do % de glicerol ( $X_1$ ), % teor de água ( $X_2$ ) e % de proteína de soja ( $X_3$ ).

Fator	ISA (%)		IAA	
	Coeficiente de Regressão	P	Coeficiente de Regressão	P
Intercepto	2,33E+01	--	5,69E+00	--
$X_1$	-6,16E-01	1,02E-01 n.s	7,39E-02	8,09E-01 n.s
$X_1^2$	-1,72E+00	2,27E-03***	-4,77E-01	1,53E-01 n.s
$X_2$	-1,22E+00	1,07E-02*	6,74E-02	8,26E-01 n.s
$X_2^2$	-6,00E-01	1,02E-01 n.s	-4,65E-01	1,61E-01 n.s
$X_3$	-9,03E-01	3,27E-02*	1,31E-01	6,70E-01 n.s
$X_3^2$	-1,84E+00	1,70E-03***	-4,35E-01	1,85E-01 n.s
$X_1 X_2$	2,24E-02	9,58E-01 n.s	6,32E-03	9,87E-01 n.s
$X_1 X_3$	-3,29E-01	4,52E-01 n.s	6,84E-02	8,64E-01 n.s
$X_2 X_3$	5,67E-01	2,18E-01 n.s	-2,14E-02	9,57E-01 n.s
Falta de ajuste	--	6,07E-03	--	9,85E-01
<b>R<sup>2</sup></b>	0,5652		0,5561	

$X_1$ : Glicerol (%),  $X_2$ : Teor de água (%),  $X_3$ : Proteína de soja (%), n.s= Não significativo, \* = Significante ao nível de 5% de probabilidade, \*\* = Significante ao nível de 1% de probabilidade, \*\*\* = Significante ao nível de 0,1% de probabilidade

Conforme o observado anteriormente o modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 20) fica definida como:

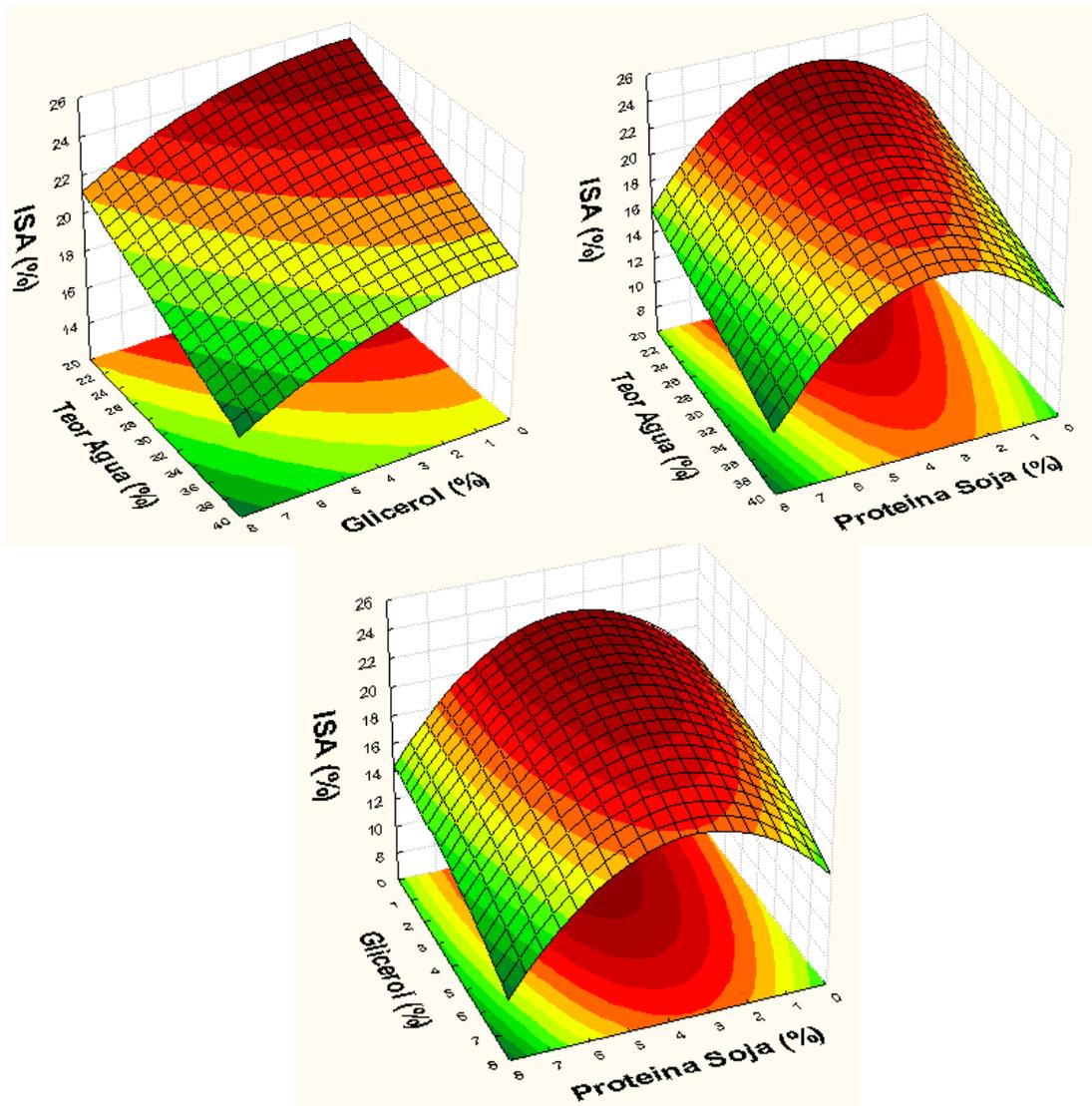
$$ISA = 23,27 - 1,02 X_1 - 1,22 X_2 - 0,90 X_3 - 1,72 X_1^2 - 1,84 X_3^2 \quad (20)$$

Tomando em conta os resultados apresentados na Tabela 14, para a variável resposta ISA, observa-se que o coeficiente de determinação expressou um valor considerado baixo (0,5652), explicando 56% da variação total da variável resposta. Embora evidencie a falta de ajuste do modelo aos dados experimentais, uma vez que a variação devido à falta de ajuste é estatisticamente significativa ( $P > 0,05$ ).

Os dados obtidos nesta análise indicaram que as variáveis quadráticas do teor de proteína de soja e o percentual de glicerol têm um efeito inverso, relativamente maior quando comparado com o efeito inverso apresentado pelas variáveis lineares do teor de água e percentual de proteína de soja.

A Figura 21 permite verificar o efeito das variáveis estudadas na variável resposta ISA, eliminando no gráfico os efeitos de aquelas variáveis não significativas. Nota-se, também que, de acordo com os resultados, essa contribuição é inversamente proporcional nas variáveis quadráticas do teor de proteína de soja e o percentual de glicerol. Da mesma forma

acontece com as variáveis lineares da umidade e do teor de proteína de soja a partir do momento em que há uma diminuição, os valores de ISA tendem a aumentarem.



**Figura 21.** Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), no ISA (%) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.

#### 4.5.2 Índice de absorção em água (IAA)

O índice de absorção de água está relacionado com a disponibilidade de grupos hidrofílicos (-OH) em se ligar às moléculas de água e à capacidade de formação de gel das moléculas de amido. Somente os grânulos de amido gelatinizados absorvem água em temperatura ambiente e incham (CARVALHO et al., 2002).

A capacidade de absorção de água do material amiláceo cru é geralmente elevada a partir do momento em que se aplica calor, em meio úmido durante o processamento, por meio do processo de gelatinização. Logo após o processo, parte da água que está livre é evaporada naturalmente. Sendo assim, se tem um produto pré-cozido. O amido cru absorve apenas 30 % do seu volume em água em temperatura ambiente e sem tratamento térmico. Esta capacidade

de absorção é radicalmente elevada à medida que a temperatura do sistema aumenta, até a temperatura de gelatinização do amido em questão. A partir desta, haverá uma “quebra” na estrutura amilácea, fazendo com que este índice de absorção diminua (ASCHERI, 2006).

A temperatura e a taxa de cisalhamento também podem provocar ruptura da estrutura amilácea e diminuir os valores de IAA. Essa afirmativa também está presente no estudo de Hagenimana et al., (2006). Além disso, a retrogradação, que pode ocorrer durante a estocagem do filme, provocando uma menor quantidade de amido disponível para absorver água, proporcionando menor absorção. Para avaliar esta característica a Tabela 15 apresenta os valores da análise de variância (ANOVA) da variável resposta índice de absorção em água (IAA).

Analisando os resultados obtidos para IAA neste estudo se confirma o concluído por outros autores onde se apresentam resultados que tendem a ser maiores quando comparados com o ISA (SILVA, 2007), isso devido às condições de processamento para “pellets” onde são utilizadas temperaturas constantes menores (até 90 °C), menor rotação do parafuso (100 rpm) e maior umidade. Os índices de absorção das massas pré-cozidas mostraram uma variação de 3,92 a 6,52 g/g gel.

Apesar das variáveis independentes do processo de extrusão não apresentarem significância quanto ao índice de absorção de água, nota-se que o maior valor apresentado de absorção foi de 6,52 g/ g gel para o tratamento denominado ponto central (4 % de glicerol, 30 % de umidade e 4% de glicerol). Em contrapartida, o menor valor apresentado (3,92) de absorção foi para o tratamento que apresentou 6% de glicerol, 25% de umidade e 2% de proteína de soja (Tabela 14).

#### **4.6 Propriedades Óticas**

As propriedades óticas de um material extrusado variam grandemente em função do material a ser elaborado e das condições de processamento do mesmo, as diferença de cor ( $\Delta E$ ) dá informações sobre o incremento da coloração do material extrusado, mas não informa a cor do mesmo, entretanto, os dados obtidos por meio dos cromas a e b podem dar essa indicação. Com respeito à luminosidade (L ou terceira dimensão da cor) pode-se diferenciar uma cor clara de uma escura (FERREIRA, 1981V). Considerando os cromas L, a e b como simples coordenadas de um plano tridimensional, não foram feitos gráficos de superfície resposta para os cromas que apresentaram significância influenciados pelas variáveis independentes estudadas, mais sim para a diferença de cor ( $\Delta E$ ), que representa um ponto no plano, embora não tenha apresentado significância das variáveis independentes avaliadas neste estudo para esse fim.

A análise da ANOVA e a realização dos gráficos tridimensionais de superfície resposta foram obtidos com os valores (variáveis dependentes) apresentados na Tabela 15.

**Tabela 15.** Resultados da Cor dos filmes extrusados.

Amostra	Teor de Glicerol (%)	Teor de Agua (%)	Isolado Protéico de Soja (%)	L	a	b	$\Delta E$
1	2	25	2	12,5	7,21	6,74	78,47
2	2	25	6	18,61	6,31	6,4	72,29
3	2	35	2	21,64	5,96	7,1	69,3
4	2	35	6	21,72	6,36	6,09	69,2
5	6	25	2	20,35	6,7	7,13	70,67
6	6	25	6	21,7	6,22	5,81	69,18
7	6	35	2	21,86	6,04	6,53	69,05
8	6	35	6	22,76	6,22	6,8	68,2
9	0,6	30	4	17,46	6,64	5,7	73,42
10	7,4	30	4	23,86	5,82	5,97	67,01
11	4	21,6	4	20,86	5,52	6,18	69,96
12	4	38,4	4	24,08	7,06	6,78	67,01
13	4	30	0,6	22,77	6,06	5,62	68,09
14	4	30	7,4	18,56	7,72	8,35	72,68
15	4	30	4	20,14	7,28	6,85	70,94
16	4	30	4	24,78	6,98	7,28	66,35
17	4	30	4	28,6	6,35	9,47	62,74
18	4	30	4	27,17	6,18	9,97	64,19
19	4	30	4	27,95	6,08	9,6	63,36
20	4	30	4	30,59	6,12	9,94	60,85

Se observa que nos dados apresentados na Tabela 15, o maior valor apresentado no croma **L** foi de 30,59 para o tratamento denominado dentro do delineamento como ponto central (4 % de glicerol, 30 % de umidade e 4% de proteína de soja). Em contrapartida, o menor valor apresentado (12,50) foi para o tratamento que apresentou 2% de glicerol, 25% de umidade e 2% de proteína de soja que no delineamento é a combinação dos valores fatoriais codificados “-1”.

Para a croma **a** o maior valor apresentado foi de 7,72 para o tratamento denominado dentro do delineamento como + $\alpha$  para a variável independente Teor de Proteína de soja (4 % de glicerol, 30 % de umidade e 7,4% de proteína de soja). Em contrapartida, o menor valor apresentado (5,52) foi para o tratamento que apresentou 4% de glicerol, 21,6% de umidade e 4% de proteína de soja (- $\alpha$  para a variável independente Teor de Umidade).

Falando do croma **b** para análise da cor o maior valor apresentado foi de 9,97 para o tratamento com 4 % de glicerol, 30 % de umidade e 4% de glicerol (ponto central do delineamento). Em contrapartida, o menor valor apresentado (5,62) foi para o tratamento que apresentou 4% de glicerol, 30% de umidade e 0,6% de proteína de soja (- $\alpha$  para a variável independente Teor de Proteína).

Finalmente pode-se observa que o maior valor apresentado na diferença de cor ( $\Delta E$ ) foi de 78,47 para o tratamento com 2 % de glicerol, 25 % de umidade e 2% de glicerol (combinação dos valores fatoriais “-1”). Em contrapartida, o menor valor apresentado (60,85) foi para o tratamento que apresentou 4% de glicerol, 30% de umidade e 4% de proteína de soja que no delineamento é o denominado ponto central.

#### 4.6.1 Escala L da cor

A análise de variância para a variável resposta **L** na escala da cor encontra-se na Tabela 16. Nota-se que, tanto nas regressões lineares quanto quadráticas e interações os valores não foram significativos ( $p > 0,05$ ), indicando que as variáveis independentes porcentual de glicerol, teor de água e % de proteína de soja não contribuíram para os valores de luminosidade. Além disso, apesar do coeficiente de determinação apresentar um valor abaixo de 90 % (0,72), pode-se afirmar que este modelo se aplica aos dados experimentais visto a não significância da sua falta de ajuste.

**Tabela 16.** Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada da escala L, a, b e  $\Delta E$  da Cor, dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca, em função do % de glicerol ( $X_1$ ), % teor de água ( $X_2$ ) e % de proteína de soja ( $X_3$ ).

Fator	L		a		b		$\Delta E$	
	Coefficiente de Regressão	P	Coefficiente de Regressão	P	Coefficiente de Regressão	P	Coefficiente de Regressão	P
Intercepto	2,66E+01	--	6,50E+00	--	8,84E+00	--	6,47E+01	--
$X_1$	1,68E+00	1,51E-01	-1,49E-01	3,26E-01	2,89E-02	9,42E-01	-1,68E+00	1,39E-01
$X_1^2$	-2,25E+00	n.s	-1,14E-01	n.s	-1,01E+00	4,18E-02*	2,11E+00	7,31E-02
$X_2$	1,48E+00	6,73E-02	5,34E-02	4,32E-01	1,06E-01	7,91E-01	-1,45E+00	n.s
$X_2^2$	-1,61E+00	n.s	-9,28E-02	n.s	-7,78E-01	8,94E-02	1,49E+00	1,69E-01
$X_3$	9,96E-02	1,95E-01	1,46E-01	7,13E-01	1,60E-01	6,90E-01	-6,60E-02	n.s
$X_3^2$	-2,25E+00	n.s	1,19E-01	n.s	-5,99E-01	1,66E-01	2,17E+00	6,75E-02
$X_1 X_2$	-1,21E+00	3,93E-01	6,75E-02	7,22E-01	4,25E-02	9,35E-01	1,21E+00	3,78E-01
$X_1 X_3$	-4,93E-01	n.s	2,50E-02	n.s	3,75E-02	n.s	4,92E-01	n.s
$X_2 X_3$	-8,10E-01	7,19E-01	2,30E-01	8,94E-01	1,15E-01	9,43E-01	8,40E-01	7,10E-01
Falta de ajuste	--	5,59E-01	--	2,45E-01	--	7,58E-01	--	7,88E-01
<b>R<sup>2</sup></b>	0,72		0,2907		0,6235		0,71	

$X_1$ : Glicerol (%),  $X_2$ : Teor de água (%),  $X_3$ : Proteína de soja (%), n.s= Não significativo, \* = Significante ao nível de 5% de probabilidade, \*\* = Significante ao nível de 1% de probabilidade, \*\*\* = Significante ao nível de 0,1% de probabilidade

Embora os níveis de significância para falta de ajuste do modelo sejam não significantes, o coeficiente de determinação e normalidade dos resíduos, indicam que as variáveis independentes escolhidas não são boas preditoras para os fenômenos estudados, apesar de que é conhecido que diminuindo o teor de umidade ou com oscilações de espessura a luminosidade torna-se mais escura (VICENTINI, 2003).

#### 4.6.2 Escala a da cor

Nos dados apresentados (Tabela 16) são apresentados os resultados da análise de variância para efeitos lineares quadráticos e interações das variáveis independentes estudadas. Pode-se observar que, apesar das variações encontradas nos valores do croma **a** na escala da cor, entre alguns tratamentos, este índice não foi significativo ao nível de 5 % de probabilidade. O coeficiente de determinação apresentou em valor muito baixo (0,2907). De acordo com estes valores, podemos afirmar que este modelo não é preditivo; porém, além de ter evidenciado falta de ajuste, uma vez que este apresentou significância ( $p > 0,05$ ). Sendo assim, pode-se dizer que este modelo não influencia significativamente o valor no croma **a** em avaliação. Mesmo assim é importante reconhecer que aumentado a espessura dos filmes extrusados o valor do croma **a** baixa, concordando com os dados achados em outras pesquisas (VICENTINI, 2003), neste estudo observou-se uma tonalidade cinza nos casos estudados, obtendo uma média de 6,44.

#### 4.6.3 Escala b da cor

A análise de variância para a variável resposta croma **b** na escalada da cor encontra-se na Tabela 16. Nota-se que, tanto nas regressões lineares quanto quadráticas, os valores não foram significativos ( $p > 0,05$ ), com exceção da variável quadrática do teor de glicerol, indicando que as variáveis independentes teor de umidade, e % de proteína de soja não contribuíram para os valores do cromado estudo analisado. Além disso, pode-se observar que o coeficiente de determinação apresenta um valor baixo (0,6235). A equação do modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 21) fica rescrita como:

$$b = 8,84 - 1,01 X_1^2 \quad (21)$$

Pode-se observar como unicamente a variável quadrática do teor de glicerol tem um feito inversamente proporcional no croma **b** da cor, porém a variável determinante nesta análise, mesmo sendo uma cordenada (impossibilitando desta forma sua representação gráfica). Analisando as interações entre as variáveis independentes pode-se observar que nenhuma foi significativa ao nível de 5 % de probabilidade, não contribuindo para a variável resposta.

#### 4.6.4 Delta E ( $\Delta E$ ) da cor

Na Tabela 16 pode-se observar que, apesar das variações encontradas nos valores de diferença de cor, entre alguns tratamentos, este índice não foi significativo ao nível de 5 % de probabilidade para nenhuma das variáveis. O coeficiente de determinação apresentou em valor baixo (0,7100), explicando 71 % da variação total da variável resposta em torno da média e 29 % atribuída aos resíduos. De acordo com estes valores, podemos sugerir que este modelo não é preditivo; além disso, foi evidenciada falta de ajuste, uma vez que este apresentou significância ( $p > 0,05$ ). Sendo assim, pode-se sugerir que este modelo não foi o adequado e que nenhuma variável do estudo afetou significativamente o incremento na coloração. Embora Sobral (1999, 2000<sup>a</sup>) fale que o incremento do mesmo vai da mão com o

aumento linear da espessura que não foi uma variável escolhida para o estudo mais que mudou como anteriormente se viu pelo efeito de algumas das variáveis independentes estudadas, sendo desta maneira uma variável colateral não significativa neste caso.

#### 4.7 Viscosidade da Mistura

O amido quando submetido ao calor, em meio aquoso, tende a romper certas ligações entre as frações amilose e amilopectina, reorganizando sua estrutura de modo a realizar ligações do tipo ponte de hidrogênio com as moléculas da água (grupos hidrofílicos –OH). Esse fenômeno é chamado de “gelatinização”, onde ocorre o intumescimento dos grânulos de amido. Porém, este intumescimento prossegue até um ponto de máxima viscosidade, a partir do qual, qualquer energia extra fornecida (aquecimento) provoca a “quebra” do gel formado, fazendo com que a viscosidade sofra uma redução (dextrinização do amido). Em consequência a mistura estudada, amido, glicerol e proteína corresponderá a um comportamento de viscosidade de acordo à reatividade dos ingredientes durante o tratamento na extrusão termoplástica. Tendo, portanto propriedades de viscosidade próprias ou diferenciadas. Cada tratamento com uma estrutura com sua variação.

Segundo Fukuoka, Ohta e Watanabe (2002); Mitchell et al. (1997); Matuda, (2004); Thiré, Simão e Andrade, (2003) (*apud* ASCHERI, 2006), a gelatinização é a combinação do evento de fusão da porção cristalina do grânulo de amido e da transição vítrea da porção amorfa do grânulo. O grânulo de amido não é solúvel em água fria, mas aquecido em meio aquoso absorve água e intumescer. Inicialmente o intumescimento é reversível, tornando-se irreversível conforme o aumento da temperatura que rompe as pontes de hidrogênio e permite a incorporação de água pelo amido. Tal incorporação aumenta a separação entre as cadeias e a aleatoriedade, diminuindo o número e o tamanho das regiões cristalinas e a perda da birrefringência. O rompimento dos grânulos libera a amilose, o que contribui para o aumento da viscosidade da suspensão. Desta forma o estudo da viscosidade da mistura tem o objetivo de avaliar as condições em que se encontram os grânulos de amido, submetidos ao aquecimento assim como a intensidade e severidade do tratamento térmico nas condições de extrusão, pois desta forma ele vai ser mais ou menos susceptível a novas ligações com as proteínas e o glicerol adicionados conscientemente para melhorar características de permeação e de propriedades mecânicas nos filmes extrusados.

Os maiores valores de viscosidade estão associados com a alta proporção de amidos parcialmente gelatinizados, visto que, resultados mais baixos de viscosidade indicam uma proporção de amido gelatinizado que é atribuído à variação de diferentes graus de despolimerização e desarranjo molecular resultante das condições do processamento térmico. Hagenimana et al., (2006), avaliando as características de farinha de arroz extrusada, concluíram que, dependendo das condições de processamento, a viscosidade final no ciclo de resfriamento para farinhas de arroz extrusadas podem ser menores do que para farinhas cruas. Alguns outros estudos também relatam as mesmas características e isso pode ser explicado, pois quando amidos gelatinizados são resfriados a extensão no aumento da viscosidade é governada pela tendência a re-associação do amido. Além disso, estes autores sugerem que, farinhas de arroz extrusadas a baixas temperaturas demonstram maiores valores de viscosidade a 95 °C e viscosidade final do que em amostras extrusadas a temperaturas elevadas (>130 °C). Ainda neste mesmo estudo de Hagenimana et al., (2006); o modelo de regressão aplicado obteve ótimos coeficientes de determinação (0,966) tanto para a viscosidade a 95 °C quanto para viscosidade final, indicando um ajuste do modelo aos dados experimentais. Ambas, foram afetadas pelos efeitos lineares e quadráticos da temperatura.

Além do mais, a umidade também teve um efeito significativo na viscosidade a 95 °C, visto que, as interações entre a rotação do parafuso e o conteúdo de umidade tiveram um efeito positivo e elevaram os valores de viscosidade final. Carvalho et al., (2002), avaliando as características de pasta de “pellets” produzidos a partir da farinha mista de trigo, arroz e banana, observaram que, para os coeficientes lineares, a umidade foi a variável de maior influência (altamente significativa  $P < 0,01$ ). Quanto aos coeficientes quadráticos, houve influência da formulação. Além disso, as interações entre umidade e temperatura foram altamente significativas, na viscosidade inicial a 25 °C.

Na viscosidade a 95 °C, estes autores observaram que a variável umidade foi altamente significativa quanto ao coeficiente linear ( $p < 0,01$ ). Um elevado valor de umidade implicou em um aumento na viscosidade, porém a baixas umidades (27 a 30 %), ocorreu um decréscimo nesta viscosidade 95 °C, e com a temperatura acima de 80 °C leva a um menor valor na viscosidade. Isso ocorre porque a alta temperatura torna a massa plástica menos viscosa, permitindo, assim, que as moléculas tornem-se mais suscetíveis à ação de cisalhamento. Dessa forma, tem-se uma maior ação térmica e mecânica, resultando numa maior degradação do amido e, conseqüentemente, obtendo-se menores valores de viscosidade a 95 °C. Em alguns trabalhos, verificou-se que a temperatura não interferiu muito nos valores de viscosidade máxima, confirmando a hipótese de que mesmo em condições mais brandas de temperatura já tenha ocorrido a gelatinização. Tanto para a ANOVA como para os gráficos tridimensionais de superfície resposta foram utilizados os valores (variáveis dependentes) apresentados na Tabela 17.

**Tabela 17.** Resultados das propriedades reológicas (RVA) dos filmes extrusados.

Teor de Glicerol (%)	Teor de Água (%)	Isolado Protéico de Soja (%)	Viscosidade máxima ao frio (cP)	Viscosidade máxima (cP)	Viscosidade mínima (cP)	Breakdown (cP)	Viscosidade Final (cP)	Setback (cP)
2,0	25,0	2,0	89,5	97,0	17,0	80,0	122,5	105,5
2,0	25,0	6,0	130,0	112,0	12,5	99,5	122,5	110,0
2,0	35,0	2,0	119,5	170,5	61,0	109,5	250,0	189,0
2,0	35,0	6,0	91,5	106,5	41,5	65,0	185,0	143,5
6,0	25,0	2,0	56,0	66,0	21,0	45,0	118,5	97,5
6,0	25,0	6,0	83,0	128,0	58,5	69,5	207,5	149,0
6,0	35,0	2,0	54,5	106,5	50,0	56,5	218,5	168,5
6,0	35,0	6,0	48,5	54,0	19,0	35,0	134,5	115,5
0,6	30,0	4,0	121,5	161,5	53,0	108,5	234,5	181,5
7,4	30,0	4,0	118,5	131,0	32,5	98,5	180,5	148,0
4,0	21,6	4,0	182,0	133,5	12,0	121,5	112,5	100,5
4,0	38,4	4,0	107,0	165,0	71,5	93,5	277,5	206,0
4,0	30,0	0,6	104,0	125,0	42,0	83,0	202,0	160,0
4,0	30,0	7,4	132,5	150,0	60,5	89,5	203,5	143,0
4,0	30,0	4,0	97,5	114,5	34,5	80,0	174,5	140,0
4,0	30,0	4,0	89,5	117,0	32,0	85,0	198,0	166,0
4,0	30,0	4,0	80,0	116,5	41,5	75,0	193,5	152,0
4,0	30,0	4,0	63,0	101,0	40,5	60,5	181,5	141,0
4,0	30,0	4,0	68,0	102,5	36,5	66,0	184,0	147,5
4,0	30,0	4,0	93,0	138,5	42,0	96,5	217,0	175,0

Analisando os resultados apresentados na Tabela 17, o maior valor observado na Viscosidade Máxima ao Frio foi de 182 cP para o tratamento denominado dentro do delineamento como  $-\alpha$  para a variável independente Teor de Umidade (4 % de glicerol, 21,6 % de umidade e 4% de proteína de soja, na Figura 22). Ao contrario, o menor valor

apresentado (48,5 cP) foi para o tratamento que apresentou 6% de glicerol, 35% de umidade e 6% de proteína de soja que no delineamento é a combinação dos valores fatoriais codificados “+1”(Figura 23).

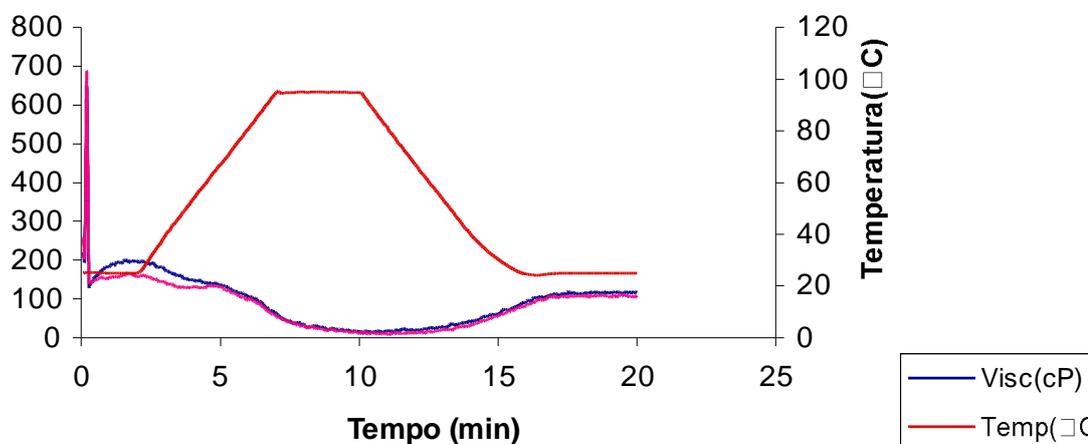
Para o valor de Viscosidade Máxima o maior registro foi de 170 cP para o tratamento fatorial 2 % de glicerol, 35 % de umidade e 2% de teor de proteína de soja. Em contrapartida o menor valor apresentado (54 cP) foi para o tratamento que apresentou 6% de glicerol, 35% de umidade e 6% de proteína de soja (combinação dos valores fatoriais codificados “+1”, na Figura 23).

Avançando na observação pode-se constatar que o maior valor apresentado na Viscosidade Mínima foi de 71,5 cP para o tratamento com 4 % de glicerol, 38,4 % de umidade e 4% de proteína de soja (+ $\alpha$  para a variável independente Teor de Umidade na Figura 24) falando do menor valor apresentado (12 cP) foi para o tratamento que apresentou 4% de glicerol, 21,6% de umidade e 4% de proteína de soja que no delineamento é o chamado - $\alpha$  para a variável independente Teor de Umidade (Figura 22).

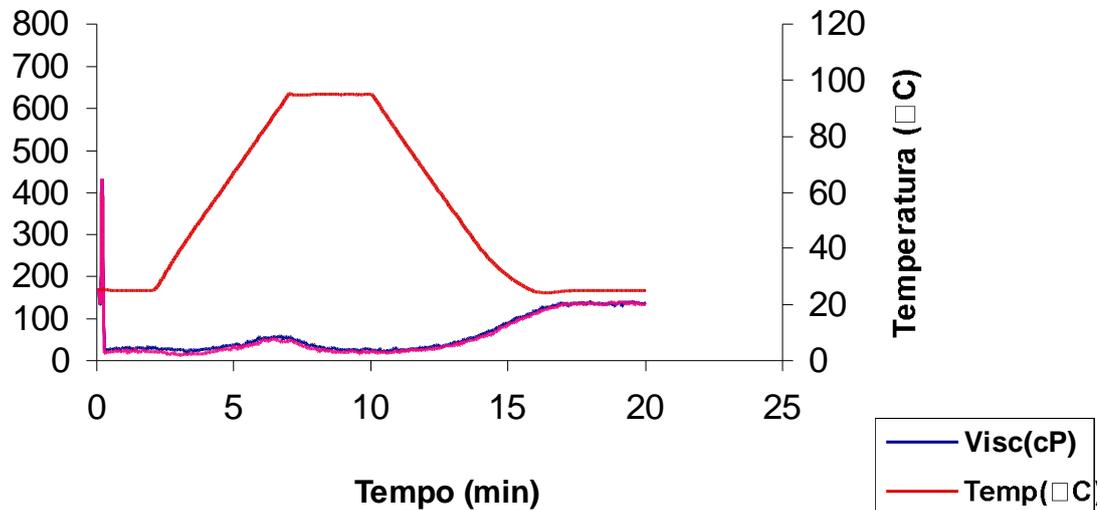
Continuando com a observação dos dados na Tabela 26, o maior valor apresentado no Breakdown foi de 121,5 cP para o tratamento denominado dentro do delineamento como - $\alpha$  para a variável independente Teor de Umidade (4 % de glicerol, 21,6 % de umidade e 4% de proteína de soja, na Figura 22). Em contrapartida, o menor valor apresentado (35,0 cP) foi para o tratamento que apresentou 6% de glicerol, 35% de umidade e 6% de proteína de soja que no delineamento é a combinação dos valores fatoriais codificados “+1”(na Figura 23).

Para a Viscosidade final o maior valor apresentado foi de 250 cP para o tratamento fatorial 2 % de glicerol, 35 % de umidade e 2% de proteína de soja. Em contrapartida, o menor valor apresentado (112,5 cP) foi para o tratamento que apresentou 4% de glicerol, 21,6% de umidade e 4% de proteína de soja (- $\alpha$  para a variável independente Teor de Umidade, na Figura 22).

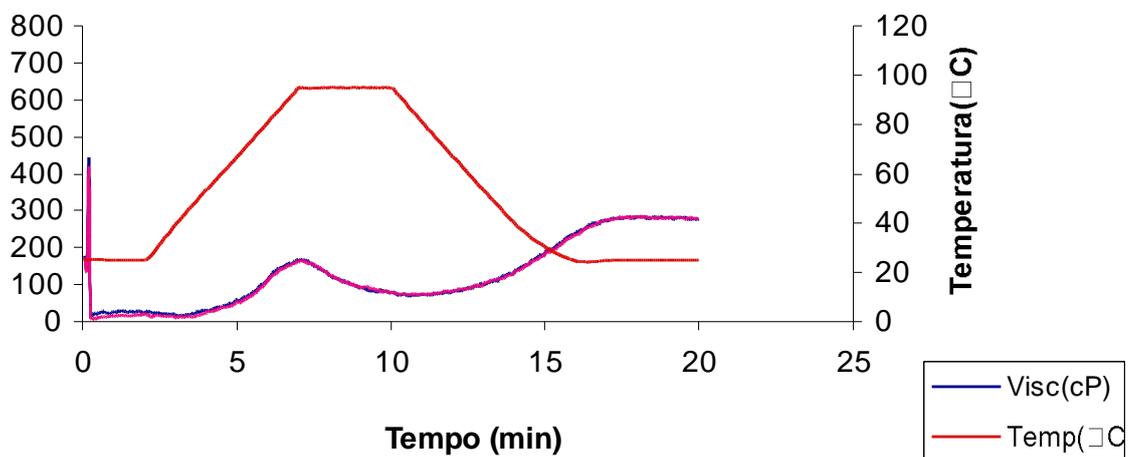
Falando do Setback para análise reológica o maior valor apresentado foi de 206 cP para o tratamento com 4 % de glicerol, 38,4 % de umidade e 4% de glicerol (+ $\alpha$  para a variável independente Teor de Umidade, na Figura 24). Em contrapartida, o menor valor apresentado (97,5 cP) foi para o tratamento que apresentou 6% de glicerol, 25% de umidade e 2% de proteína de soja (fatorial).



**Figura 22.** Perfil de RVA da amostra com 4 % de glicerol, 21,6 % de umidade e 4% de proteína de soja.



**Figura 23.** Perfil de RVA da amostra com 6% de glicerol, 35% de umidade e 6% de proteína de soja.



**Figura 24.** Perfil de RVA da amostra com 6% de glicerol, 35% de umidade e 6% de proteína de soja

#### 4.7.1 Viscosidade máxima em frio (cP)

A viscosidade da suspensão de farinha em água a 25 °C é considerada a frio. Essa propriedade é importante nas misturas instantâneas e indica a capacidade das farinhas em absorver água a temperatura ambiente e formar pasta, gel ou líquido viscoso (CARVALHO et

al., 2002), neste caso indesejáveis para a elaboração de polímeros extrusados.

Para Carvalho et al. (2002), a temperaturas acima de 80 °C e umidade abaixo de 30 %, obtêm-se maiores índices de viscosidade a frio. Porém na mesma faixa de temperatura e umidade maior, por volta de 40 %, ocorre uma diminuição na mesma. Sendo assim, eles também concluem que altas viscosidades são típicas de um produto gelatinizado, enquanto que baixas viscosidades, com umidade menor, indicam quebra de polímero.

De acordo com os resultados expressos na Tabela 18, para a variável resposta Viscosidade Máxima em frio, o coeficiente de determinação expressou um valor ainda considerado baixo (0,4600), explicando somente 46% da variação total da variável resposta em torno da média e 54 % atribuídos aos resíduos. Não se evidencia a falta de ajuste do modelo aos dados experimentais, uma vez que, a variação devido à falta de ajuste, não é estatisticamente significativa ( $P > 0,05$ ).

**Tabela 18.** Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada na Viscosidade Máxima em Frio (cP), Viscosidade Máxima (cP) e Viscosidade Mínima (cP) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca, em função do % de glicerol ( $X_1$ ), % teor de água ( $X_2$ ) e % de proteína de soja ( $X_3$ ).

Fator	Viscosidade Máxima em Frio (cP)		Viscosidade Máxima (cP)		Viscosidade Mínima (cP)	
	Coefficiente de Regressão	P	Coefficiente de Regressão	P	Coefficiente de Regressão	P
Intercepto	8,33E+01	--	1,16E+02	--	3,82E+01	--
$X_1$	-1,42E+01	1,34E-02*	-1,34E+01	1,45E-02*	-1,32E+00	2,91E-01 n.s
$X_1^2$	3,72E+00	3,59E-01 n.s	2,38E+00	5,32E-01 n.s	-5,07E-01	6,60E-01 n.s
$X_2$	-1,25E+01	2,15E-02*	6,41E+00	1,40E-01 n.s	1,19E+01	1,25E-04***
$X_2^2$	1,24E+01	2,01E-02*	3,45E+00	3,77E-01 n.s	-8,60E-01	4,64E-01 n.s
$X_3$	5,96E+00	1,76E-01 n.s	1,86E-01	9,61E-01 n.s	9,97E-01	4,12E-01 n.s
$X_3^2$	3,10E+00	4,38E-01 n.s	-7,09E-01	8,50E-01 n.s	2,50E+00	6,95E-02 n.s
$X_1 X_2$	-3,44E+00	5,18E-01 n.s	-1,27E+01	4,50E-02*	-1,04E+01	8,22E-04***
$X_1 X_3$	1,06E+00	8,38E-01 n.s	7,31E+00	1,86E-01 n.s	3,81E+00	4,72E-02*
$X_2 X_3$	-1,27E+01	5,03E-02 n.s	-2,42E+01	3,87E-03***	-1,04E+01	8,22E-04***
Falta de ajuste	--	1,25E-02	--	2,67E-02	--	3,62E-03
$R^2$	0,46		0,5721		0,7188	

$X_1$ : Glicerol (%),  $X_2$ : Teor de água (%),  $X_3$ : Proteína de soja (%), n.s= Não significativo, \* = Significante ao nível de 5% de probabilidade, \*\* = Significante ao nível de 1% de probabilidade, \*\*\* = Significante ao nível de 0,1% de probabilidade

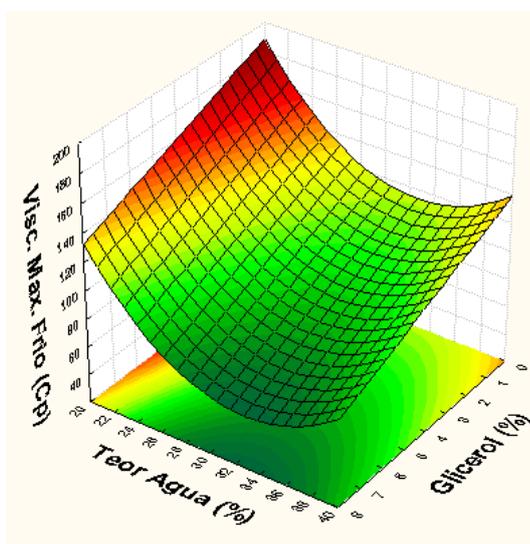
A equação do modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 22) fica definida como:

$$\text{Viscosidade Máxima em Frio} = 83,33 - 14,17 X_1 - 12,49 X_2 + 12,39 X_2^2 \quad (22)$$

Com relação às variáveis, podemos perceber que houve contribuição linear inversa do teor de glicerol, e quadrática e linear do teor de umidade, nos valores de viscosidade máxima

em frio. De acordo com os efeitos negativos das variáveis lineares, pode-se dizer que conforme o aumento do percentual de glicerol e do teor de água há uma tendência a redução dos valores de viscosidade máxima em frio (inversamente proporcionais), sendo que o glicerol apresentou maior contribuição na variação dos resultados. Por outro lado, as interações entre as variáveis independentes não foram significativas ao nível de 5 % de probabilidade, não contribuindo para a variável resposta.

Pela Figura 25 observa-se o efeito negativo do teor de glicerol no valor da viscosidade em frio. Verificou-se que quanto maior seja seu conteúdo menor será a gelatinização das farinhas mistas e, portanto mais alto será o valor da viscosidade inicial, efeito mais indicado pra conseguir as propriedades que desejados na elaboração de filmes extrusados. Entretanto o efeito positivo do teor água, evidenciou que maior proporção de água no sistema aumenta o valor da viscosidade inicial das misturas.



**Figura 25.** Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Viscosidade Máxima em Frio (cP) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.

#### 4.7.2 Viscosidade máxima (cP)

A viscosidade máxima indica as possibilidades de utilização da farinha extrusada. Torna-se importante quando, por exemplo, a farinha for destinada ao preparo de produtos onde é necessário conservar a viscosidade em temperaturas acima da ambiente (TORRES et al., 2005).

De acordo com os resultados expressos na Tabela 18, para a variável resposta Viscosidade Máxima, nota-se que o intercepto foi significativo ao nível de 5 % de probabilidade, indicando que neste caso, o ponto central foi escolhido corretamente. Além disso, o coeficiente de determinação expressou um valor considerado baixo (0,5721), explicando somente 57 % da variação total da variável resposta em torno da média. Não se evidencia a falta de ajuste do modelo aos dados experimentais, uma vez que, a variação devido à falta de ajuste, não é estatisticamente significativa ( $P > 0,05$ ). A equação do modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 23) fica definida como:

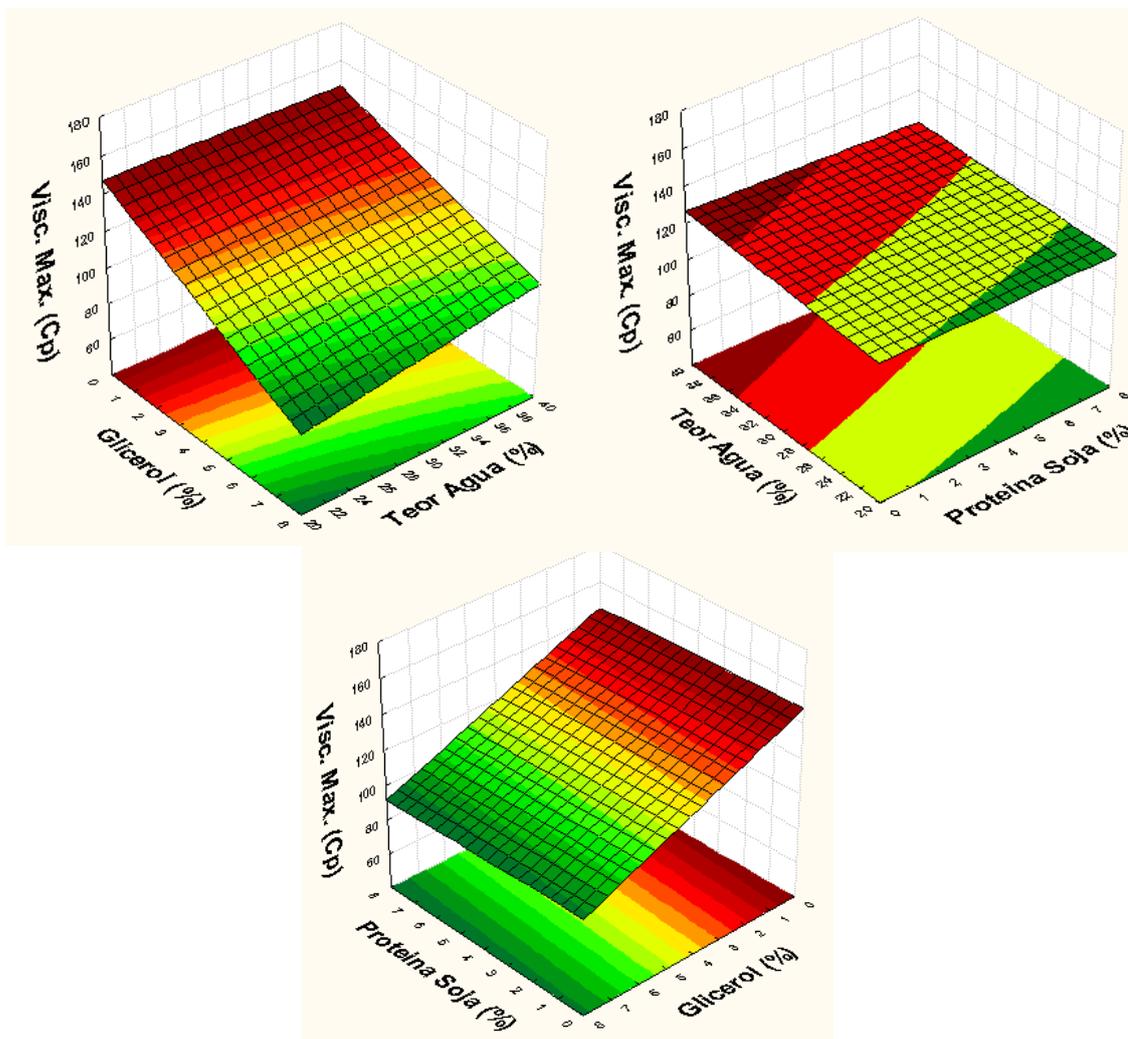
$$\text{Viscosidade Máxima} = 116,33 - 13,39 X_1 - 12,69 X_1 X_2 - 24,19 X_2 X_3 \quad (23)$$

O aumento da viscosidade com a elevação da temperatura, no ciclo de aquecimento, ocorre pela perda parcial das pontes de hidrogênio que unem as frações presentes no amido. Isso origina sítios hidrofílicos que se ligam a moléculas de água, aumentando a solubilidade do amido e a viscosidade a quente (ASCHEI et al., 2006).

Com relação às variáveis, podemos perceber que houve contribuição inversamente proporcional por parte das interações do teor de água e proteína de soja e do percentual de glicerol com o teor de água. De acordo com os efeitos negativos das variáveis mencionadas, pode-se dizer que conforme o aumento da umidade e do percentual de proteína de soja há uma tendência a redução dos valores de viscosidade máxima, sendo que a umidade age como protetor do amido e a proteína de soja diminui o percentual de amido na amostra, atuando desta forma sinergicamente para diminuir este valor. Por outro lado, as interações entre as variáveis teor de glicerol e teor de água também foram significativas ao nível de 5 % de probabilidade, agindo desta forma como protetores dos grânulos de amido dentro das misturas estudadas com respeito a variável resposta analisada.

Como visto em outros estudos, a umidade exerce uma grande influência na viscosidade de pasta. Neste estudo, o maior valor de viscosidade máxima (165 cP) foi verificado em tratamento que apresentava maior umidade (38%). Ao contrário, o menor valor de viscosidade máxima (54 cP) foi verificado num tratamento que apresentava menor umidade (25%).

Finalmente, para os melhores tratamentos nota-se que, o valor de viscosidade máxima aumenta com a umidade e o aumento do % de proteína de soja (Figura 26). Esta viscosidade está relacionada com o nível de degradação sofrido pelo grânulo de amido. Quanto maior o valor da viscosidade máxima, menos severo será o tratamento térmico ou maior a umidade, portanto, mantendo desta forma maior percentual de grânulos de amido. Esse fenômeno é de suma importância, pois indica a maior capacidade de absorção de água.



**Figura 26.** Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Viscosidade Máxima (cP) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.

Silva et al., (2004) observaram que a degradação dos grânulos de amido aumenta em baixa umidade, pois o atrito mecânico no parafuso é maior. Isto se reflete em menores condições de intumescimento dos grânulos, diminuindo a viscosidade. Da mesma forma, o atrito mecânico diminuiu com a alta umidade havendo menor destruição dos grânulos.

Da mesma forma, Torres et al., (2005) avaliando a influência da umidade e temperatura na viscosidade de pasta de extrusados contendo farinha de banana verde expressam também que, altas umidades e baixas temperaturas são indicativas de tratamento térmico menos severo, fornecendo as maiores viscosidades máximas a 95 °C.

#### 4.7.3 Viscosidade mínima (cP)

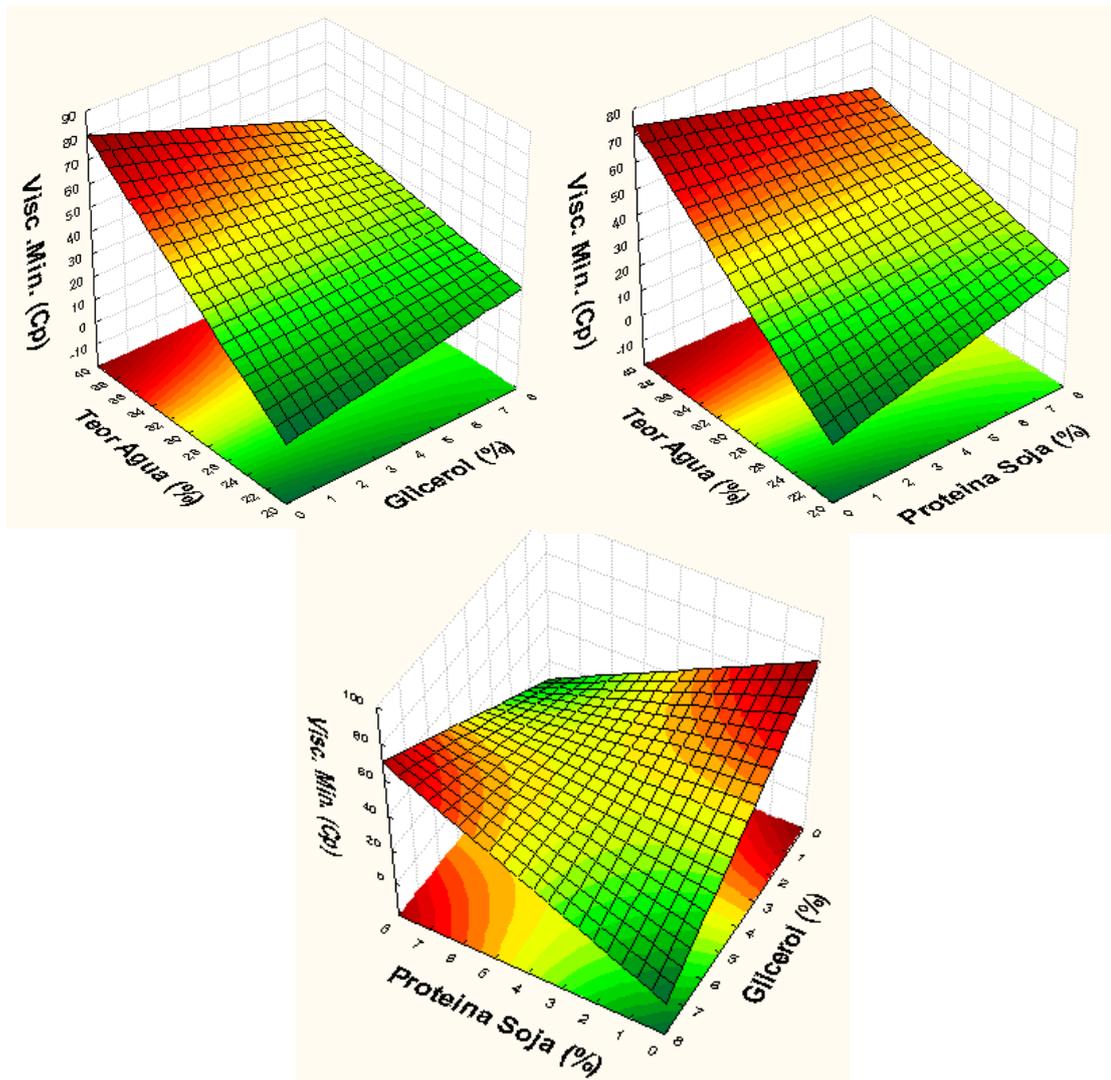
A Tabela 18 apresenta Teste F da análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (p) do modelo de regressão quadrática, para a variável resposta Viscosidade mínima (cP) dos filmes de farinha de mandioca extrusados. percebe-se que o efeito das interações foram significativos ( $p < 0,05$ ). O coeficiente de determinação ( $R^2 =$

0,72) demonstra que o modelo se ajustou bem aos dados obtidos. Segundo os dados obtidos a equação do modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 24) fica definida como:

$$\text{Viscosidade M\u00ednima} = 38,18 + 11,90 X_2 - 10,44 X_1 X_2 + 3,81 X_1 X_3 - 10,44 X_2 X_3 \quad (24)$$

De acordo com os resultados, pode-se observar que houve uma contribui\u00e7\u00e3o significativa das intera\u00e7\u00f5es na vari\u00e1vel resposta  $X_2 X_3$ ,  $X_1 X_2$  e  $X_1 X_3$ , contribuindo sinergicamente nas propriedades de viscosidade do material extrusado. Sendo que, as vari\u00e1vel  $X_2 X_3$  e  $X_1 X_2$  foram aquelas que apresentaram maior magnitude nos valores de viscosidade m\u00ednima, com efeito negativo.

Pode-se observar que para os melhores tratamentos, o valor de viscosidade m\u00ednima diminui com o decrescimento do teor de umidade (Figura 27). Esta viscosidade est\u00e1 relacionada com o n\u00edvel de degrada\u00e7\u00e3o sofrido pelo gr\u00e2nulo de amido. Quanto maior o valor da viscosidade m\u00ednima, mais severo ser\u00e1 o tratamento t\u00e9rmico, mantendo desta forma menor percentual de gr\u00e2nulos de amido na sua forma semi-cristalina. Esse fen\u00f4meno \u00e9 de suma import\u00e2ncia, pois indica a maior capacidade de absor\u00e7\u00e3o de \u00e1gua (caracter\u00edstica indesej\u00e1vel nos filmes extrusados).



**Figura 27.** Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Viscosidade Mínima (cP) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.

#### 4.7.4 Breackdown (cP)

O breackdown é um indicativo da diferença que existe entre o pico de viscosidade e o menor valor de viscosidade após o pico no perfil de viscosidade. Através desta característica é possível determinar a estabilidade que possui o amido em altas temperaturas sob agitação mecânica.

A análise de variância (ANOVA) do modelo total ajustado para o breackdown dos filmes extrusados de farinha de mandioca estão representados na Tabela 19.

**Tabela 19.** Análise de variância, coeficiente de regressão e respectivas probabilidades (P) do modelo de regressão quadrática aplicada no Breackdown (cP), Viscosidade Final (cP) e Setback (cP), dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca, em função do % de glicerol (X<sub>1</sub>), % teor de água (X<sub>2</sub>) e % de proteína de soja (X<sub>3</sub>).

Fator	Breackdown (cP)		Viscosidade Final (cP)		Setback (cP)	
	Coeficiente de Regressão	P	Coeficiente de Regressão	P	Coeficiente de Regressão	P
Intercepto	7,82E+01	--	1,92E+02	--	1,54E+02	--
X <sub>1</sub>	-1,21E+01	1,88E-02*	-6,72E+00	1,61E-01 n.s	-5,41E+00	2,16E-01 n.s
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	2,89E+00	4,38E-01 n.s	-1,17E+00	7,80E-01 n.s	-6,66E-01	8,65E-01 n.s
X <sub>2</sub>	-5,50E+00	1,80E-01 n.s	3,62E+01	3,05E-04***	2,43E+01	1,41E-03***
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	4,31E+00	2,65E-01 n.s	-5,59E+00	2,19E-01 n.s	-4,73E+00	2,59E-01 n.s
X <sub>3</sub>	-8,11E-01	8,27E-01 n.s	-4,21E+00	3,51E-01 n.s	-5,21E+00	2,31E-01 n.s
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	-3,21E+00	3,93E-01 n.s	-2,85E+00	5,06E-01 n.s	-5,35E+00	2,09E-01 n.s
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	-2,25E+00	6,46E-01 n.s	-2,04E+01	1,25E-02*	-9,94E+00	1,03E-01 n.s
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	3,50E+00	4,82E-01 n.s	8,75E+00	1,62E-01 n.s	4,94E+00	3,68E-01 n.s
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-1,38E+01	3,07E-02*	-2,98E+01	2,57E-03***	-1,93E+01	1,17E-02*
Falta de ajuste	--	5,08E-02	--	2,99E-02	--	2,99E-02
<b>R<sup>2</sup></b>	0,4916		0,7786		0,7903	

X<sub>1</sub>: Glicerol (%), X<sub>2</sub>: Teor de água (%), X<sub>3</sub>: Proteína de soja (%), n.s= Não significativo, \* = Significante ao nível de 5% de probabilidade, \*\* = Significante ao nível de 1% de probabilidade, \*\*\* = Significante ao nível de 0,1% de probabilidade

A equação do modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 25) fica rescrita como:

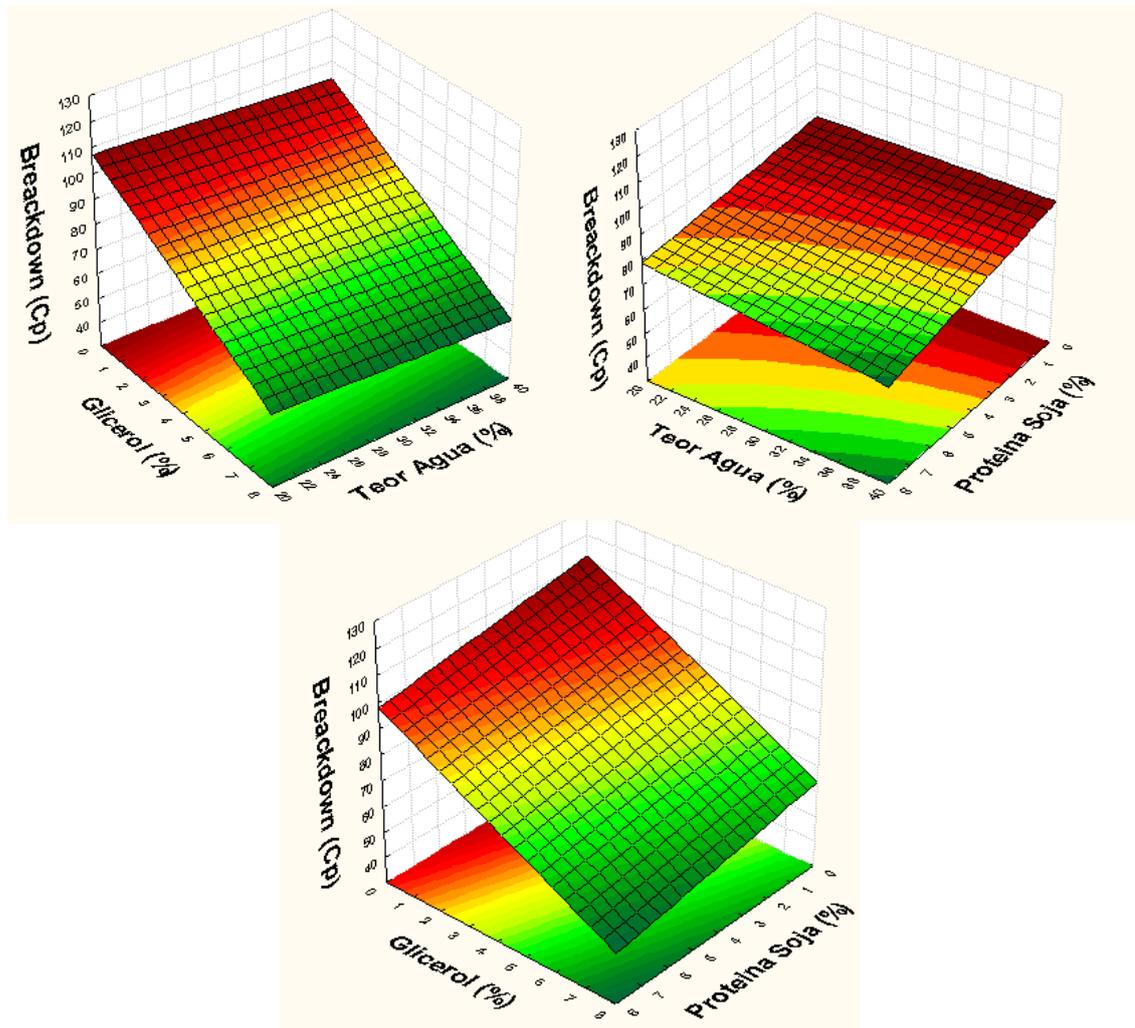
$$\text{Breackdown} = 78,15 - 12,07 X_1 - 13,75 X_2 X_3 \quad (25)$$

De acordo com os resultados da Tabela 19, para a variável resposta Breackdown (Cp), nota-se que o coeficiente de determinação expressou um valor baixo (0,4916). Embora não evidencie a falta de ajuste do modelo aos dados experimentais, pois a variação devido à falta de ajuste não é estatisticamente significativa (P > 0,05) .

Com relação às variáveis, podemos perceber que houve contribuição linear negativa da interação teor de água e porcentual de proteína de soja na formulação. De acordo com os efeitos negativos, pode-se dizer que conforme o aumento da umidade há uma tendência a redução dos valores no breackdown, pela proteção que hipoteticamente ele fornece em altas concentrações no granulo de amido (inversamente proporcionais); da mesma forma o aumento do porcentual protéico de soja diminui a altura do pico de viscosidade máxima na análise o que contribui do mesmo jeito nesta diminuição do breackdown sendo que os efeitos antes citados apresentam uma sinergia com significância ao nível de 5 % de probabilidade, contribuindo desta forma na variável resposta.

A Figura 28 mostra o efeito das variáveis independentes estudadas sobre o breackdown dos biofilmes extrusados. No presente estudo foi observada uma redução do breackdown com o aumento da umidade, porcentual de proteína de soja e porcentual de

glicerol. Pelos gráficos também é possível observar que os valores mais elevados tenderam a ocorrer nos menores teores das diferentes variáveis independentes testadas.



**Figura 28.** Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), no Breackdown (cP) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.

Resultados similares foram achados por outros autores; Bhattacharya et al. (1999) estudou os efeitos do aumento de umidade e de rotação no parafuso no breakcdown de extrusados de farinha de batata e trigo, estes autores acharam menores valores de breackdown com menores umidades (15,5%), pois ao momento em que esta variável aumentou até 20,7% foram apresentados aumentos significativos dos valores de breackdown. Segundo eles, este aumento nos teores de umidade poderiam ter agido como lubrificantes nas misturas, reduzindo a viscosidade de fusão durante a extrusão pelo baixo cisalhamento, reduzindo desta forma os valores de breackdown.

#### 4.7.5 Viscosidade Final (cP)

A viscosidade final do amido é avaliada durante o ciclo de resfriamento e está relacionada diretamente com a retrogradação do amido.

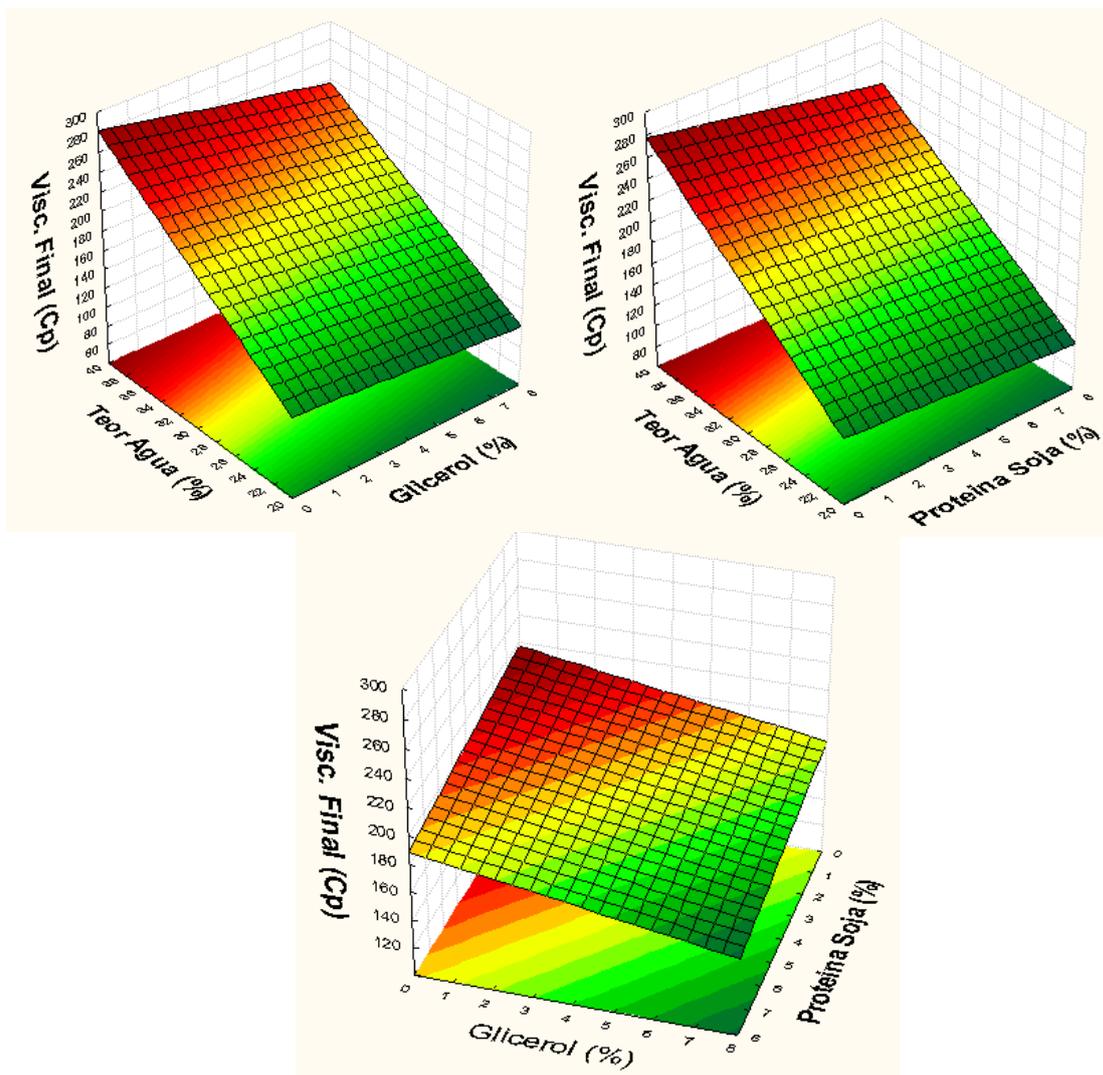
O amido é constituído por duas frações: amilose e amilopectina. Quando soluções amiláceas são resfriadas, ocorre formação de géis ou precipitados microcristalinos, dependendo da concentração das soluções e velocidade de resfriamento. Soluções concentradas e resfriadas rapidamente tendem a formar géis, enquanto que soluções mais diluídas precipitam devido à tendência para formação de ligações intermoleculares da fração amilose, o que acontece em menor proporção com a amilopectina segundo estudos mais recentes, devido às ramificações presentes na molécula. Esse reagrupamento entre as frações de amilose é conhecido como retrogradação, e confere na maioria dos casos, um aumento na viscosidade final (BOBBIO e BOBBIO, 2003).

Neste estudo pode-se observar que o intercepto foi significativo ( $p < 0,05$ ), demonstrando que o ponto central foi escolhido adequadamente. O coeficiente de determinação apresentou em valor baixo (0,7786), explicando mais de 77 % da variação total da variável resposta em torno da média e menos de 23 % atribuídos aos resíduos, justificando o ajuste do modelo aos dados experimentais (Tabela 19). A equação do modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 26) fica definida como:

$$\text{Viscosidade Final} = 192,47 + 36,21 X_2 - 20,38 X_1 X_2 - 29,75 X_2 X_3 \quad (26)$$

Podemos observar que novamente houve uma contribuição significativa das interações na variável resposta  $X_2 X_3$  e  $X_1 X_2$ , confirmando desta forma a sinergia que estas desenvolvem nas propriedades reológicas do material extrusado. Sendo que, a variável  $X_2 X_3$  foi aquela que apresentou maior magnitude nos valores de viscosidade final, com efeito negativo.

Os gráficos tridimensionais de superfície de resposta apresentados na Figura 29, representam o efeito das variáveis que contribuíram para os valores de viscosidade final, permitindo verificar o efeito da interação entre a umidade e teor de proteína de soja nos valores de viscosidade final. De acordo com os valores negativos dos efeitos, podemos observar que na medida em que as variáveis aumentam, os valores de viscosidade final tendem a aumentarem. Isso pode ser verificado de acordo com o valor máximo de viscosidade final apresentado na análise (277,5 cP), amostra com maior umidade (38 %), no delineamento. Em contrapartida, o menor valor de viscosidade final apresentado no estudo (118,5 cP) está relacionado a uma amostra submetida a uma menor umidade (25 %).



**Figura 29.** Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), na Viscosidade Final (cP) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.

Segundo a Figura 29, nos tratamentos ocorre o aumento da viscosidade final com a redução do percentual de proteína de soja. Alguns fatores importantes podem ser considerados para explicar o fato ocorrido. Vale destacar que, a composição da proteína é diferente da farinha de mandioca, especialmente por que esta ultima contem o amido analisado no equipamento. Outro ponto interessante para reflexão é a diferença no tamanho de partículas (granulometria) entre a farinha de mandioca integral e a farinha da proteína de soja.

Contrario a os resultados obtidos, outros autores entre eles Carvalho et al. (2002) tem estudando que a extrusão da mistura de farinha de arroz, banana e trigo, com teores de umidade variando entre 30 e 40 %, apresentam uma tendência a retrogradação, diminuindo com a redução da umidade, porém isto estaria relacionado, provavelmente à taxa de cisalhamento conferida no momento da extrusão. Os menores valores de viscosidade final podem ser obtidos também em tratamentos mais severos (com menor umidade e maior temperatura, por exemplo), causando a degradação do amido, e conseqüentemente a perda da capacidade de retrogradação. Além disso, podemos considerar que, a adição de plastificantes neste caso glicerol, pode também reduzir os valores de viscosidade final, uma vez que, esses

aditivos envolvem as cadeias de amilose e dificultam a retrogradação. Todas essas observações podem contribuir para os valores de viscosidade final. Ascheri et al., (2006), analisando as características de viscosidade de pasta em farinhas mistas extrusadas de bagaço de jabuticaba e arroz polido, detectou um efeito negativo entre a formulação e a viscosidade final, ou seja, quanto maior o percentual de farinha de bagaço de jabuticaba, menor o valor de viscosidade final.

#### 4.7.6 Setback (cP)

O setback é um valor resultante da diferença entre a viscosidade final o menor valor da viscosidade após o pico. Esta propriedade permite avaliar o comportamento que possui o amido durante seu resfriamento (retrogradação).

A retrogradação do amido ocorre pelo efeito da recristalização das moléculas de amilose principalmente e amilopectina em menor proporção (Carvalho et al., 2002), segundo Gutkoski (2000), decorrente do agrupamento das partes lineares das moléculas do amido através da formação de novas ligações (pontes de hidrogênio).

A análise de variância (ANOVA) do modelo total ajustado para o Setback dos filmes extrusados extrusados de farinha de mandioca estão representados na Tabela 19. A equação do modelo matemático proposto para as variáveis independentes codificadas (equação 27) fica definida como:

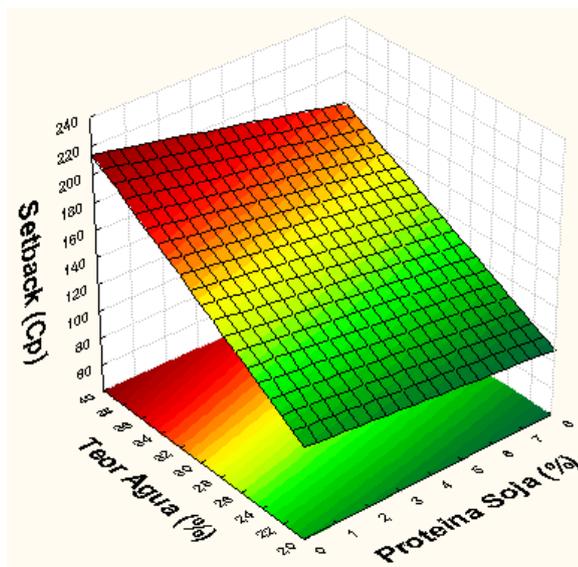
$$\text{Setback} = 154,29 + 24,31 X_2 - 19,31 X_2 X_3 \quad (27)$$

O valor de coeficiente de regressão observado (79%), é considerado baixo para o modelo quadrático, podendo indicar que este modelo não é preditivo, embora não ter evidenciado falta de ajuste pelo fato de não ter apresentado significância ( $P > 0,05$ ).

Os valores de probabilidade indicaram que as variáveis linear do teor de umidade e a variável interação teor de água e porcentual de proteína de soja contribuíram ponderadamente para os valores da permeabilidade ao vapor da água nessa ordem.

Estes resultados concordam com os dados obtido por vários autores; Whalen et al. (1997) e Carvalho et al. (2002) que estudaram a extrusão de diferentes farinhas, em ambos trabalhos achou-se que existe uma diminuição da retrogradação em amostras com menos teor de umidade.

Os gráficos tridimensionais de superfície de resposta apresentados na Figura 30, representam o efeito das variáveis que contribuíram para os valores de viscosidade final, permitindo verificar o efeito da interação entre a umidade e teor de proteína de soja nos valores da variável resposta. De acordo com os valores negativos dos efeitos, podemos observar que na medida em que aumenta a umidade, os valores de setback final tendem a aumentarem e o aumento do porcentual de proteína de soja diminui esse valor, concordando com o exposto por Gutkoski e El Dash (1999) onde as altas umidades produziam extrusados com altas tendências de retrogradação.



**Figura 30.** Efeito das variáveis quantitativas Glicerol (%), Proteína de Soja (%) e Teor de água (%), no Setback (cP) dos filmes biodegradáveis extrusados de farinha de mandioca.

## 5 CONCLUSÕES

De acordo com os experimentos realizados e resultados expostos conclui-se que há possibilidade para a produção de filmes biodegradáveis, utilizando farinha mandioca, isolado protéico de soja e glicerol, através do processo de extrusão.

Do ponto de vista funcional pode-se atribuir que o uso de farinha de mandioca integral na elaboração dos filmes é recomendado devido a sua alta produção no país e as características tecnológicas apresentadas na caracterização desenvolvida no presente trabalho, tais como teor de carboidratos e menor percentual dos demais componentes como proteínas, lipídios e fibras, quando comparada à farinha de soja ou outras. Porém, a adição de farinha de isolado protéico de soja e glicerol a os filmes foi fundamental para a obtenção de qualidade tecnológica durante os testes mecânicos, melhor resistência à perfuração e tensão, além de uma melhor permeabilidade ao vapor de água (PVA), melhorando suas características, em todos os testes avaliados. Portanto o uso de farinha de mandioca integral é factível para a produção de filmes com adição de proteína de soja e glicerol.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS (AACC).** Approved methods of the AACC, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting (D 828-95a) In: **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: ASTM, 1995. (CD ROOM).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) Standard test methods for water vapor transmission of materials (E96-80) In: **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: ASTM, p. 730 – 739, 1989.

ANDERSON, R. A.; CONWAY, H. F.; PFEIFER, V. F.; GRIFFIN JUNIOR, L. Gelatinization of Corn Grits by Roll-and Extrusion-Cooking. **Cereal Science Today**, St. Paul, v.14, n.1, p. 4-12, 1969.

ARÊAS, J. A. G. Interações moleculares do amido durante o processo de extrusão. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e tecnologia de Alimentos**, v.30, n.1, p.28-30, 1996.

ASCHERI, J. L. R. **Efeito das variáveis de Extrusão nas características físicas e químicas de produtos intermediários (half-products)**. Tese (Doutorado)- Campinas, SP 1994. Universidade estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

ASCHERI, J. L. R.; CIACCO, C. F.; RIAZ, M. N.; LUSAS, E. W. Efecto de la formulación sobre la expansión y viscosidad de snacks (pellets) producidos por extrusión termoplástica. **Alimentaria**, Madrid, v.286, n.12, p.111- 116, 1995.

ASCHERI, J.L.R. **Curso de processo de extrusão de alimentos: aspectos tecnológicos para o desenvolvimento e produção de alimentos para consumo humano e animal**. EMBRAPA, outubro 2006.

ASCHERI, J.L.R. **Curso de processo de extrusão de alimentos: aspectos tecnológicos para o desenvolvimento e produção de alimentos para consumo humano e animal**. EMBRAPA, setembro 2007.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMIST (AOAC). **Official methods of analysis of the Association of Analytical Chemist**. 16 ed. Arlington, 1995. 2v.

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS (AOAC). **Official Methods of Analysis of the Association of Official Agriculture Chemists**. Washington, 2005.

ASTM. 1993. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, Designation D 882-91, **ASTM Book of Standards**, ASTM, Philadelphia, PA, pp. 316, 1993.

ASTM. Standard test method for water vapor transmission of materials. Designation E-96-90, **ASTM Book of Standards**, ASTM, Philadelphia, PA, pp. 834-841, 1990a.

AYDT, T.P.; WELLER, C.L. TESTIN, R.F. Mechanical properties of starch from four cultivars of cassava. **Starch/Stärke**, v.43, n.12 p. 455-459, 1991.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2 ed. Campinas: Ed. UNICAMP, 299 p., 1995.

BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M.N. **Fundamentos da Tecnologia de Alimentos**. Atheneu:São Paulo, v.3, 1998.

BHATTACHARYA, S.; SUDHA, M.L.; RAHIM, A. pasting characteristics of fan and extruded blend of potato and wheat flours. **Journal of Food Engineering**, v.40, p.107-111, 1999.

BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food. **Can. J. Physiol. Pharmacol.**, v.69, p.60-78, 1991

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 2ed., 1. Reimpr. São Paulo: Livraria Varela, 1995. 151p.

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 3ed., 1. Reimpr. São Paulo: Livraria Varela, 2003. 238p.

BOOKWALTER, G.N. et al. Fortification of dry soybean: based foods with DL-methionine. 270, Mar./Apr. 1975.

BORGES, J.T.S. **Elaboração de macarrão pré-cozido à base de farinha integral de quinoa e farinha de arroz utilizando o processo de extrusão termoplástica**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro/ UFRRJ, Tese, 116p., 2002.

BOX, G.E.P., DRAPER, N.R. **Empirical model-building with response surface, a book be published**, 1967.

CARVALHO, C.W.P. **Curso de processo de extrusão de alimentos: aspectos tecnológicos para o desenvolvimento e produção de alimentos para consumo humano e animal**. EMBRAPA, dezembro 2008

CARVALHO, R.V.; ASCHERI, J.L.R.; VIDAL, J. Efeito dos parâmetros de extrusão nas propriedades físicas de pellets (3G) de misturas de farinhas de trigo, arroz e banana. **Ciência e Tecnologia em Alimentos**, Lavras, v.26, n.5, p.1006-18, 2002.

CEREDA, M. P., BERTOLINI, A.C., EVANGELISTA, R.M. Uso de amido em substituição às ceras na elaboração de “filmes” na conservação pós-colheita de frutas e hortaliças : Estabelecimento de curvas de secagem. **In: Congresso Brasileiro de Mandioca**, 7, 1992, Recife. Resumos... Recife: Sociedade Brasileira de Mandioca. p.107, 1992.

CEREDA, M.P.; CASTRO, T.M.R.; HENRIQUE, C.M.; Embalagens de materiais biodegradáveis. **In: workshop sobre tecnologias em agroindústrias de tuberosas tropicais**, 1., 2003, Botucatu, Anais... Botucatu: CERAT/UNESP, 124p, 2003.

COLONNA, P.; DOBLIER, J.L.; MELCION, J.P., MONREDON, F.; MERCIER, C. Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. 1. Physical and macromolecular modifications. **Cereal Chemistry**, v.61, n. 6, p.538-543,1984.

COLONNA, P., GARCIA, V., BOUCHET, B., GALLANT, D.J. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents. **Starch/Stärke**, v.49, n.5, p. 171-179, 1987.

COLONNA, P.; BULEON, A.; MERCIER, C. Physically modified starch, In: GALLIARD, T. **Starch: properties and potential**. Chischester: Jonh Wiley & Sons, 1987. cap.4, p.79-114.

CUQ, B.; AYMARD, C.; CUQ, J.L.; GULBERT, S. Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties. **J. Food Sci.** v.60, n.6, p.1369-1374. 1996

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, v.23, p.147-161, 2006.

DEFLOOR, I.; DEHING, I.; DELCOUR, J.A. Physico-chemical properties of cassava starch. **Starch/Stärke**, v.50, n.2-3, p.58-64, 1998.

DELLA VALLE, G.; VERGES, B; COLONNA, P.; PATRIA, A. Relations between rheological properties of molten starches and their expansion behavior in extrusion. **Journal of Food Engineering**, v.31, p.277-296, 1997.

DIAS, C. A. C.; LONGHI, A. A.; LORENZI, J. O. **Mandioca (*Manihot esculenta Crantz*)** Manual Técnico das Culturas. Campinas, 1997. p. 369-98.

EL-DASH, A.A. Application and control of thermoplastic extrusion of cereals for food and industrial uses. In: **Cereals a renewable resurce: theory and practice**. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, p.165-216, 1982.

FAMÁ, S.K. FLORES, L. GERSCHENSON, S. GOYANES. **Carbohydrate Polymers**, 66, 8-15 (2006).

FAUBION, J. M.; HOSENEY, R. C. High temperature and short time. Extrusion-cooking of wheat starch and flour. Effect of moisture and flour type on extrudate properties. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v.59, n.6, p. 529-533, 1982.

FELLOWS, P. Extrusion. In: FELLOWS, P Food processing technology: principles and practive. Cambridge. Woodhead Publishing, 2002. Cap 14, p.294-308.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática**. 2a ed., Porto Alegre:Artmed, 2006, 602p.

FERREIRA, V.L.P. **Principios e aplicações da colorimetria em alimentos**. Campinas: Ital, 1981. 85p. (Instruções Técnicas, n.19).

FRANCO, C.M.L.; DAIUTO, E.R.; DEMIATE, I.M.; CARVALHO, L.J.C.B.; LEONEL, M;

CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F.; SARMIENTO, S.B.S. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargil, 2001. v.1, 224p. (Cultura de Tuberculosas Amiláceas Latino Americanas).

FRAIHA, M.; FURLAN, A.C.; MURAKAMI, A.E. utilização de complexo multienzimático em rações de frangos de corte contendo triticales. Ensaio de desempenho. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 26, p 765-772, 1997.

GALLIARD, T.; BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD, T. **Starch: properties and potential**. Chischester: John Wiley & Sons, 1987. Cap.3, p.55-78.

GARCIA, V., COLONNA, P., BOUCHET, B., GALLANT, D.J. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents. *Starch/Stärke*, v.49, n.5, p. 171-179, 1991.

GENNADIOS A.; WELLER, C.L. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. **Food Technology**, v.44, n.10, p.63-69. 1993.

GONTARD N., S. GUILBERT, J.L. CUQ. N. GONTARD, S. **Journal of Food Science**. 1993, 45(3), 246-257

GONTARD, N., GUILBERT, S., & CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v.58, n.1, p. 206–211, 1991.

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

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.30, n.1, p.3- 15, 1996.

GUILBERT, J.L. CUQ. N. GONTARD, S. **Journal of Food Science**. 1985, v.55, n.1, 116-121

GUILBERT, S.; BIQUET, B. Lês films et enrobages comestibles. In: BUREAU, G.; MULTON, J.J. (Ed.) *L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation*. Paris: Technique et Documentation, Lavoisier, Apria, 1989. P.320-359.

GUILBOT, A.; MERCIER, C. **Starch**. In: SPINALL, G.O. *The polysaccharides*. Orlando Academic Press INC., 1985. v.3, cap3, p209-282.

GUTKOSKI, L.C. Extrusão de produtos de aveia. In: GUTKOSKI, L.C.; PEDÓ, I. **Aveia: composição química, valor nutricional e processamento**. São Paulo: Varela, 2000. Cap.7, p.169-103.

GUTKOSKI, L.C.; EL-DASH, A.A. effect of extrusion process variables on physical and chemical properties of extruded oat products. **Plant Foods for Human Nutrition**, v.54, p.315-325, 1999.

GUY, R.C.E., HORNE, A.W. Extrusion and co-extrusion of cereals. In: **Food Structure-its creation and evaluation**. Ed. Blanshard, J.M.V. e Mitchel, J.R., Butter-worths p.p. 1-349, 1988.

HARPER, J.M. Extrusion processing of food. **Food Technology**, v.32, n.7, p.67-72, Jul. 1978.

IMBERTY, A.; BULEON, A.; TRAN, V., PERES, S. Recent advances in knowledge of starch structure. **Starch/Stärke**, v.43, n.10, p.375-84, 1991.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Sidra. **Agricultura** (<http://www.sidra.ibge.gov.br>, 14 de fevereiro de 2009)

JOKAY, L.; NELSON, G.E.; POWELL, E.L. Development of edible amylaceous coatings for foods. **Food Technology**. 21, 12-24, 1967.

KESTER, J.J., FENNEMA, O. Edible films and coatings: a review. **Food Technol.**, v.40, n.12, p.47-59, 1986.

KROCHTA, J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technol.*, v.74, n.2, p.115-118, 1997.

LAROTONDA, F. D. S.; MATSUI, K. N.; SOLDI, V.; LAURINDO, J. B. Biodegradable films made from raw and acetylated cassava starch. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 47, n. 3, p. 477-484, July 2004.

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

LIMA, A. M. F.; ANDREANI, L.; SOLDI, V. Influência da adição de plastificante e do processo de reticulação na morfologia, Absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 4, 832-837, 2007.

MAHMOUD, R.; SVELLO, P.A. Mechanical properties of and water vapor transferability through whey protein films. *J. Dairy Sci.*, v.75, n.4, p.942-946, 1992.

MAMADOU, S. **Etude du procédé de fabrication de barquettes a base de produits amylaces expanses; application au manioc**. 1994. 53p. Diplome d'études approfondies (D.E.A) en Agricoles et Alimentaires (ENSIA), Maíz, 1994.

MARK, A.M.; ROTH, W.B. MEHLTRETTER, C.L.; RIST, C.E. Oxygen permeability of amylo maize starch films. *Food Technol.*, v.20, n1, p.75-77, 1966.

MARTINS, A. M.; MOTHÉ, C. G. & LEITE, S. – Plástico Moderno, p.20, Dez-Jan, 1997. MAUER, L.J.; SMITH, D.E.; LABUZA, T.P. Water vapor permeability, mechanical, and structural properties of edible  $\beta$ -casein films. **Internacional Dairy journal**, v. 10, p.353-358, 2003.

MILLER, R.C; MULVANEY, S. Unit Operations and equipment IV. Extrusion and extruders, IN: FAST, R.; CALDWELL, E., Breakfast Cereals and how they are made, 2ed., **American Association of Cereal Chemists**, Minnesota, 2000. p. 215-278.

MONTERREY-QUINTERO E. S. **Caracterização físico-química de proteínas miofibrilares e elaboração de biofilmes**. 1998. 83p. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2000

MONTERREY-QUINTERO, E.S. **Caracterização físico-química de proteínas miofibrilares e elaboração de biofilmes**. 1998. 83p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia/Qualidade e Produtividade Animal)- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 1998.

OLIVEIRA, M.A.; CEREDA, M.P. Efeito da película de mandioca na conservação de goiabas. **Braz. J. Food Technol.**, v.2, n.1-2, p.97-102, 1999.

ONWULATA, C. I.; SMITH, P. W.; KONSTANCE, R. P.; HOLSINGER, V.H. Incorporation of whey products in extruded corn, potato or rice snacks. **Food research International**, v.34, p.679, 2001.

PALMU, P. S. T. **Preparação, propriedades e aplicação de biofilmes comestíveis à base de glúten de trigo**. [Tese Doutorado] Campinas, SP: [s.n], 2003. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2003.

PARRA, D.F.; TADINI, C.C.; PONCE, P.; LUGÃO, A.B. **Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films**. *Carbohydrate Polymers*, v.58, p.475-481, 2004.

RANKIN, J.C.; WOLFF, I.A.; DAVIS, H.A.; RIST, C.E. permeability of amylose film to moisture vapor, selected organic vapors and the common gases. **Ind. Eng. Chem.**, v.3, 1p. 120-123, 1958.

ROLIM, H.M.V. **Avaliação nutricional de proteína de soja texturizada por extrusão**. 1977. 55p. Dissertação (Mestrado )-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG

ROTH, W.B.; MEHLTRETTER, C.L. Some properties of hydroxypropylates amylo maize starch films. **Food Technology**. V.21, n.1, p.72-74, 1967.

SARMENTO.S. B. S. HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P. & Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 28(1): 231-240, jan.-mar. 2008.

SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. BARROS NETO, B. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: EDUNICAMP, 2001.

SEBIO, L. **Efeito de alguns Parâmetros Operacionais de Extrusão nas Propriedades Físico-químicas da farinha de inhame (*Dioscorea rotundata*)**. Dissertação (Mestrado) Campinas, SP. 1996. 106p.– Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas., 1996.

SEBIO, L. **Caracterização Tecnológica de Plástico Biodegradável Desenvolvido a Base de Amido Gelatina, Glicerol e Água pelo Processo de Extrusão a Alta Umidade (PEAU)** Tese (Doutorado) Campinas, SP. 2007.– Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

SGARBIERI, V.C. Propriedades nutricionais das proteínas. In: **Proteínas em alimentos protéicos: propriedades, degradações e modificações**. Ed. Varela. São Paulo, 517p. 1996.

SILVA, M.C.; THIRÉ, R.M.S.M.; PITA, V.J.R.R.; CARVALHO, C.W.P.; ANDRADE, C.T. Processamento de amido de milho em câmara de mistura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.24, n.2, p. 303-310, 2004.

SILVA, E. M. M. **Produção de macarrão pré-cozido à base de farinha mista de arroz integral e milho para celíacos utilizando o processo de extrusão**. Dissertação (Mestrado) Seropédica, RJ, 2007. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, 2007.

SILVA, W. A. da; PEREIRA J.; CARVALHO, C. W. P; FERRUA, F. Q. SILVA, W. A. da et al. Determinação da cor, imagem superficial topográfica e ângulo de contato de biofilmes de diferentes fontes de amido. **Ciência e Agrotecnologia (UFLA)**, Lavras, v. 31, p. 154-163, 2007.

SOBRAL, P.J.A.; OCUNO, D.; SAVASTANO JUNIOR, H. Preparo de proteínas miofibrilares de carne e elaboração de biofilmes com dois tipos de ácidos: propriedades mecânicas. **Braz. J. Food Technol.**, v.1, n.1-2, p.44-52, 1998.

STANLEY, D. W. Chemical and structural determinants of texture of fabricated foods. **Food Technology**, v.40, n.3, p.65-68, 1986.

TAKO, M.; HIZUKURI, S. Gelatinization mechanism of potato starch. **Carbohydrate Polym.** V.48, 397-401, 2002.

THOMAS, D.J.; ATWELL, W.A. **Starches**. Saint Paul: Zagan Press, 1997. 93p. (Zagan Press Handbook Series).

THYMI, S.; KROKIDA, M.K.; PAPPAS, A.; MAROULIS, Z.B. Structural properties of extruded corn starch. **Journal of Food Engineering**. v.68, p.519-526, Jun. 2005.

TORRES, L.L.G.; EL-DASH, A. A.; CARVALHO, C.W.P.; ASCHERI, J.L.R.; GERMANI, R.; MIGUEZ, M. Efeito da umidade e da temperatura no processamento de farinha de banana verde (*Musa acuminata*, grupo AAA) por extrusão termoplástica. **B. CEPPA**, Curitiba, v.23, n.2, p. 273-290, 2005.

VAN DEN EINDE, R.M.; AKKERMANS, C.; VAN DER GOOT, A.J.; BOOM, R.M. Molecular breakdown of corn starch by thermal and mechanical effects. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.415-422, 2004.

VICENTINI, N.M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis a base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita** (Tese de Doutorado) Faculdade de Ciências Agronômicas – UNESP, Botucatu – SP, 2003.

WHALEN, P.J.; BASON, M.L.; BOOTH, R.I; WALKER, C.E; WILLIAMS,P.J. Measurement of extrusion effects by viscosity profile using the rapid viscoanalyser. **Cereal Foods World**, v.42, n.6, p.469-475, jun. 1997.

WOLFF, I.A.; DAVIS, H.A.; CLUSKEY, J.E.; GUNDRUM,I.J.; RIST, C.E. preparation of films from amylose. *Ind. Eng. Chem.*, v.43, n.4. P.915-919, 1951.

WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC Press Inc., 1986. 277p.

YACU, W. Process instrumentation and control in food extruders. **Cereal Foods World**, n.35, n.9, p.919-926, 1990.

ZHANG, J.; MUNGARA, P.; JANE, J. Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets. **Polymer**, v.42, p. 2569–2578, 2001.

ZHENG, X., CHIANG, W.C., WANG, S.S., Effect of shear energy on size reduction of starch granules in extrusion, **Starch/Stärke**, v. 47, n.4, p. 146-51, 1995.

ZHENG, X., WANG S.S., Shear induced starch conversion during extrusion, **J. Food Sci.**, v. 59, n. 5, p. 1137-1143, 1994

ZIANI, K.; OSES, J.; COMA,V.; MATE, J. I. Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation. **LWT - Food Science and Technology** v.41, p.2159-2165, 2008.