



**Universidade Estadual de
Campinas**

Faculdade de Engenharia de Alimentos

Lady María Salas Valero

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS
A BASE DO PSEUDOCEREAL CANIHUA
(*Chenopodium pallidicaule*)**

Campinas

2017

Lady María Salas Valero

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS
A BASE DO PSEUDOCEREAL CANIHUA
(*Chenopodium pallidicaule*)**

Tese apresentada a Faculdade de
Engenharia de alimentos da
Universidade Estadual de Campinas,
como parte dos requisitos exigidos
para obtenção do título de Doutora
em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Profa. Dra. FLORENCIA CECILIA MENEGALLI

Co-orientador: Profa. Dra. DELIA RITA TAPIA BLÁCIDO

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE
A VERSÃO FINAL DE TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA LADY
MARÍA SALAS VALERO E
ORIENTADA PELA PROF (A).
DR(A). FLORENCIA CECILIA
MENEGALLI

Campinas
2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 5980-10-0

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

Sa31p Salas Valero, Lady Maria, 1981-
Produção e caracterização de filmes biodegradáveis a base do pseudocereal canihua (*Chenopodium pallidicaule*) / Lady Maria Salas Valero. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Florência Cecília Menegalli.
Coorientador: Delia Rita Tapia Blácido.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Filmes biodegradáveis. 2. Farinha. 3. Amido. 4. Proteínas. 5. Canihua. I. Menegalli, Florência Cecília. II. Tapia Blácido, Delia Rita. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Production and characterization of biodegradable films made from pseudocereal canihua (*Chenopodium pallidicaule*)

Palavras-chave em inglês:

Biodegradables films

Flour

Starch

Proteins

Canihua

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Doutora em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Florência Cecília Menegalli [Orientador]

Caroline Joy Steel

Paulo José do Amaral Sobral

Fabio Yamashita

Vanessa Martins da Silva

Data de defesa: 26-06-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Alimentos

Banca examinadora

Profa. Dra. Florecia Cecilia Menegalli
Orientadora

Profa. Dra. Caroline Joy Stell
Membro Titular
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Fabio Yamashita
Membro Titular
Universidade Estadual de Londrina

Dra. Vanessa Martins da Silva
Membro Titular
Pesquisadora DEA-FEA-UNICAMP

Prof. Dr. Paulo Jose do Amaral Sobral
Membro Titular
Universidade de São Paulo-FZEA

Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno

Dedico este trabajo de tesis a mi amado Dios Jehova por estar conmigo y darme fuerzas siempre, a mi mami Maria Valero Guzman por su ayuda sin igual y mi hija Nicole Marie Quinto Salas por su amor real que contribuyeron en la realizacion de este trabajo

AGRADECIMENTOS

Ao meu amado JEOVÁ Deus; por seu amor especial e incondicional, por estar ao meu lado em todo momento da minha vida;

A minha querida orientadora a Profa. Dra. Florência Menegalli, pela orientação, pelo apoio e principalmente pela confiança, paciência, pelos conhecimentos transmitidos e oportunidade na realização deste trabalho;

Ao meu Co-orientadora a Profa. Dra Delia Rita Tapia Blacido, pelo importante apoio, disposição e orientação na realização deste trabalho;

Aos membros da banca examinadora: Profa. Dra. Caroline Joy Steel, Profa. Dra. Maria Cristiana Pedroso Yoshida, Dra. Vanessa Martins da Silva e Profa. Dra. Miriam Hubinger, Prof. Dr. Paulo Sobral do Amaral Prof. Dr. Carlos Raimundo Grosso, pelas correções e sugestões que muito contribuíram para a redação e finalização desta tese;

A minha querida Mãe Maria Valero Guzman, pelos constantes estímulos e principalmente pelo carinho especial e pela confiança depositada em mim;

À CAPES, pela concessão da bolsa suplementar de estudos;

Aos meus colegas de doutorando e meus amigos Patricia Cardoso, Zildene, Mariana, Vanessa, Vivian, Kaliana, Heloisa, Tanara, Talita, Vanessa, Yaneth Machaca, Yaneth, Eulalia, Samira, Mohammad, Franciele, Jaque, Fredy, Jorge, Jaime y Roger pela linda amizade, companherismo e pelos auxílios prestados no decorrer deste trabalho;

Ao Javier Richard Quinto Ancieta pelo carinho e apoio, pela colaboração, pelos importantes auxílios na conclusão deste trabalho e por estar presente quando mais precisei;

A todas as pessoas que me apoiaram e/ou contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho e estarem sempre presente ao meu lado nos momentos alegres e tristes no decorrer desta pesquisa;

Muito obrigada a todos

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar o potencial do grão do canihua (*Chenopodium pallidicaule*), na produção de filmes biodegradáveis. A partir deste grão foram extraídos a farinha, a farinha desengordurada, o amido e a proteína para produção de filmes. Na primeira etapa do trabalho foi avaliado o efeito da metodologia de extração por moagem úmida em meio alcalino (solução de NaOH) ou meio neutro (água destilada) sobre as propriedades físico-químicas, térmicas, ópticas e microestruturais da farinha de canihua (variedades *Cupi* e *Illpa*). Também foi isolado e caracterizado o amido de canihua por moagem úmida alcalina. As farinhas extraídas em meio neutro apresentaram maiores teores de proteínas, fenólicos totais, maior atividade antioxidante e maiores temperaturas e entalpias de gelatinização. Enquanto as farinhas extraídas em meio alcalino apresentaram maiores teores de amilose, amido, lipídios e menores valores de cristalinidade. Os amidos extraídos do grão de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* apresentaram alto grau de pureza, alta luminosidade, semelhante temperatura de gelatinização e baixo teor de amilose. Na segunda etapa do trabalho foram elaborados e caracterizados filmes das farinhas extraídas por moagem em meio alcalino e meio neutro. Dessa forma observou-se que a farinha de canihua da variedade *Cupi* extraída em meio neutro permitiu obter filmes com maiores valores de alongação (73%), maior teor de fenólicos totais, menores valores de transmitância a luz UV e moderada solubilidade (40,3%) quando comparados aos filmes de farinha obtidos em meio alcalino. No entanto, os filmes de farinha da variedade *Illpa* extraídas em meio alcalino apresentaram maiores valores de módulo de Young, menores valores de solubilidade e de absorção de umidade. Seguidamente, os filmes de farinha de canihua da variedade *Illpa* foram otimizados utilizando um planejamento experimental DCCR 2² em função do pH e da concentração de glicerol. A metodologia de superfície de resposta e o uso da função de desejabilidade foram utilizados para determinar os parâmetros ótimos do processo de elaboração dos filmes. Altos valores de concentração de glicerol e pHs alcalinos influenciaram sobre a densidade, umidade, solubilidade, propriedades mecânicas e no parâmetro de cor “b” dos filmes de farinha de canihua. As condições de processo ótimas foram: concentração de glicerol de 18,3 g/100g farinha e pH=9. Nestas condições foram

obtidos filmes de farinha de canihua com altos valores de alongação ($52,90 \pm 1,95\%$), moderada solubilidade ($35,85 \pm 0,60\%$) e 55,5 % de opacidade. Na última etapa do trabalho foram produzidos e caracterizados filmes de farinha desengordurada, filmes de proteína e filmes de amido de canihua para serem comparados com os filmes de farinha. Foi demonstrado que a presença de amido na farinha permite a formação de ligações amilose-amilose, amilose-amilopectina, amilopectina-amilopectina, complexos amilose-lipídio, responsáveis pela baixa solubilidade e permeabilidade ao vapor de água, como também maior resistência mecânica, destes filmes. A presença de proteínas nos filmes de farinha permitiu a formação de ligações amido-proteína, proteína-proteína e proteína-lipídio que permitiu obter filmes com maior alongação, barreira à luz UV, mais opacos e amarelos, porém mais solúveis e permeáveis ao vapor de água, e com menor resistência mecânica. Os filmes de farinha apresentaram uma temperatura de transição vítrea (T_g) em baixas temperaturas ($-34,4\text{ }^{\circ}\text{C}$) relacionada à fração rica em proteínas e outra T_g a maior temperatura (34°C) relacionada à fração rica em amido. Conclui-se que o grão de canihua tem potencial para ser utilizado como matéria prima para a produção de filmes de farinha com boas propriedades antioxidantes, altos valor de alongação e moderada solubilidade.

Palavras-chave: *Chenopodium pallidicaule*, pseudocereal, canihua, filmes biodegradáveis, farinhas, proteínas, amido.

ABSTRACT

This work aimed to study the use of canihua grain (*Chenopodium pallidicaule*), in the production of biodegradable films. The first stage of this study consisted in evaluating how the methodology used to extract canihua flour (*Cupi* or *Illpa* varieties)—steeping in water or steeping in alkaline pH—affected the physical-chemical, optical, thermal, and microstructural properties of the material. In addition, canihua starch (*Cupi* or *Illpa* varieties) was isolated by alkaline wet milling, and its physical-chemical properties were characterized. Flours extracted by steeping in water displayed higher protein content, higher antioxidant capacity, higher total phenols, and higher temperatures and enthalpies of gelatinization. Meanwhile, flours extracted by steeping in alkaline pH presented higher contents of amylose, starch, and lipids, but lower values of crystallinity. The two varieties of canihua starches showed high degree of purity (95%). *Cupi* and *Illpa* starches presented luminosity of 97.9 and 98.9, gelatinization temperature of 66.2 °C and 62.7 °C, and amylose content of 15.8% and 16.4% respectively. In the second stage of this study, we studied how the methodology used to extract canihua flour impacted the physical-chemical and functional properties of the films. The *Cupi* canihua flour extracted in neutral medium afforded films with higher elongation (73%), higher content of total phenols, lower values of UV light transmittance, and moderate solubility (40.3%) as compared to flour films extracted by steeping in alkaline pH. However, the *illpa* canihua flour extracted by steeping in alkaline pH gave films with higher Young's modulus, lower solubility, and lower moisture absorption. *Illpa* canihua flour films were then produced and optimized according to a DCCR experimental design to examine how pH and glycerol concentration influenced film properties. The response surface methodology and the desirability function were used to find the optimum formulation of the flour film. Higher glycerol concentration and the use of alkaline pH affected the density, moisture, solubility, mechanical properties, and the color parameter "b*" of the canihua flour films. The optimal process conditions were glycerol concentration of 18.3 g/100 g of flour and pH = 9. Films produced under these conditions presented high elongation values ($52.90 \pm 1.95\%$), moderate solubility ($35.85 \pm 0.60\%$), and opacity of 55.5%. The last stage of this study films of

defatted flour, protein films, and canihua starch films were produced for comparison with the canihua flour films. The presence of starch in the flour allowed formation of amylose-amylose, amylose-amylopectin, amylopectin-amylopectin, and amylose-lipid complexes, which accounted for the lower solubility, lower permeability to water vapor, and greater mechanical resistance of the resulting films. The presence of proteins in the flour films favored formation of starch-protein, protein-protein, and protein-lipid bonds, to give more opaque and yellow films with higher elongation, better barrier to UV light, higher solubility, higher permeability to water vapor, and lower mechanical resistance. The canihua flour films underwent two glass transitions: one at -34.4 °C (protein-rich fraction) and another at 34°C (starch-rich fraction). Therefore, the canihua grain has potential application as raw material to produce flour films with good antioxidant properties, high elongation values, and moderate solubility.

Keywords: *Chenopodium pallidicaule*, *pseudocereal*, *canihua*, *biodegradable films*, *flours*, *protein*, *starch*

SUMARIO

Resumo	7
Abstract	9
Sumario	11
CAPITULO 1 INTRODUÇÃO GERAL	15
CAPITULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Considerações gerais sobre a canihua (<i>Chenopodium pallidicaule</i> Aellen) ..	19
2.2 Descrição agrônômica e classificação botânica da planta de canihua	20
2.3 Composição química da Canihua	23
2.4 Usos da canihua e pesquisas realizadas	29
2.5 Filmes de amido	31
2.6 Filmes de Proteínas	33
2.7 Filmes de farinhas de cereais, pseudocereais e frutos	36
2.8 Referências Bibliográficas	39
CAPITULO 3 Obtenção e caracterização de grãos, farinha e amido de canihua (<i>chenopodium paladicaulle</i>)	54
3.1 Introdução	56
3.2 Materiais e métodos	57
3.2.1 Matéria Prima	57
3.2.2 Obtenção de farinha e amido de canihua por moagem úmida com maceração em meio alcalino	57
3.2.3 Obtenção de farinha de canihua por moagem úmida com maceração em meio neutro (água destilada)	58
3.3 Caracterização dos grãos, amidos e farinhas de canihua	60
3.3.1 Composição centesimal	60
3.3.2 Perfil eletroforético das proteínas do grão e farinhas de canihua	60
3.3.3 Perfil de ácidos graxos dos lipídios do grão e das farinhas de canihua ..	60
3.3.4 Análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) de suspensões de amido e farinha de canihua	61
3.3.5 Determinação da cor	61
3.3.6 Determinação do conteúdo de fenóis e da capacidade antioxidante de grãos, farinhas e amidos de canihua	62
a. Determinação do Conteúdo de Fenólicos	62
b. Atividade antioxidante por captura do Radical Livre (DPPH)	63
c. Atividade antioxidante pelo Método de Redução do Ferro (FRAP) ..	63
3.3.7 Conteúdo de amilose	63

3.3.8	Difração de raios-X.....	64
3.3.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	64
3.4	Análise estatística dos dados	64
3.5	Resultados e discussão.....	65
3.5.1	Composição centesimal	65
3.5.2	Análise do conteúdo de fenólicos totais e da capacidade antioxidante ...	69
3.5.3	Análise de Cor.....	71
3.5.4	Perfil de ácidos graxos dos lipídios totais.....	74
3.5.5	Perfil electroforético.....	75
3.5.6	Conteúdo de amilose e Difrátogramas de Difração de Raios X (DRX) das farinhas e amidos isolados de grãos de canihua das variedades <i>Cupi</i> e <i>Illpa</i>	76
3.5.7	Propriedades térmicas das farinhas e amidos extraídos de grãos de canihua (<i>Chenopodium pallidicaule</i>)	81
3.5.8	Microscopia dos grãos, amidos e farinhas de canihua	85
3.6	Conclusões.....	86
3.7	Referências Bibliográficas	88
CAPITULO 4 Estudo comparativo das propriedades de filmes de farinhas de canihua (<i>Chenopodium pallidicaule</i>) obtidas por moagem úmida em meio alcalino ou neutro		95
4.1	Introdução	97
4.2	Materiais e Métodos	98
4.3	Elaboração dos filmes	98
4.4	Caracterizações dos biofilmes.....	100
4.4.1	Aspecto Visual.....	100
4.4.2	Conteúdo de umidade	100
4.4.3	Solubilidade em água	100
4.4.4	Absorção de umidade.....	102
4.4.5	Permeabilidade ao vapor de água.....	102
4.4.6	Propriedades mecânicas	103
4.4.7	Conteúdo de Fenólicos totais	104
4.4.8	Propriedades óticas.....	104
a)	Cor.....	104
b)	Opacidade	105
c)	Transmissão da luz (Tr).....	105
4.4.9	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	105
4.4.10	Difração de raios-X.....	106
4.4.11	Microscopia electrónica de varredura (MEV).....	106
4.5	Análise estatística dos dados	106

4.6	Resultados e Discussão	107
4.6.1	Aspecto visual e cor	107
4.6.2	Análises de fenólicos totais e transmitância da luz (Tr) dos filmes de canihua.....	110
4.6.3	Propriedades mecânicas dos filmes	113
4.6.4	Espessura, umidade, solubilidade, densidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes de canihua.....	115
4.6.5	Absorção de umidade e difusividade de filmes de canihua	117
4.6.6	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	119
4.6.7	Difração de raios-X.....	121
4.6.8	Microscopia eletrônica de varredura.....	123
4.7	Conclusões.....	125
4.8	Referências Bibliográficas	126
CAPITULO 5	Otimização do processo de elaboração de biofilmes de farinha de Canihua	133
5.1	Introdução	135
5.2	Materiais e Métodos	137
5.2.1	Materiais.....	137
5.2.2	Preparação dos filmes de canihua	138
5.3	Caracterização dos filmes	138
5.4	Planejamento experimental	139
5.5	Resultados e discussão.....	141
5.5.1	Umidade dos filmes de canihua.....	144
5.5.2	Propriedades óticas.....	145
5.5.3	Densidade	145
5.5.4	Solubilidade.....	146
5.5.5	Propriedades mecânicas	148
5.5.6	Parâmetro de Cor b*.....	152
5.6	Otimização da formulação para elaboração de filmes de farinha de canihua	153
5.7	Caracterização dos filmes de canihua otimizados.....	155
5.7.1	Microestrutura.....	156
5.8	Conclusões.....	157
5.9	Referencias Bibliograficas	158
CAPITULO 6	Filmes elaborados a base de farinha, farinha desengordurada, proteína e amido de grãos de canihua (<i>chenopodium paladicaulle</i>)	165
6.1	Introdução	167
6.2	Materiais e Métodos	169

6.2.1	Obtenção do amido, proteína, farinha e farinha desengordurada de canihua.....	169
6.2.2	Elaboração de filmes a base de farinha, farinha desengordurada, amido e proteína de canihua da variedade <i>Illpa</i>	170
6.3	Caracterização dos filmes	171
6.3.1	Propriedades físico-químicas, mecânicas, cor e opacidade.....	171
6.3.2	Permeabilidade ao vapor de água.....	171
6.3.3	Propriedades térmicas, transmissão de luz, difração de raios-X.....	171
6.4	Análise estatística dos dados	172
6.5	Resultados e discussão.....	172
6.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	172
6.5.2	Propriedades Físico-Químicas	174
6.5.3	Difração de raios-X.....	178
6.5.4	Propriedades Mecânicas	180
6.5.5	Propriedades Ópticas	184
6.5.6	Propriedades térmicas.....	189
6.6	Conclusões.....	192
6.7	Referências Bibliográficas	193
CAPITULO 7	DISCUSSÕES GERAIS	203
7.1	Obtenção e caracterização de grãos, farinha e amido de caninha (<i>Chenopodium pallidicaule</i>)	203
7.2	Estudo comparativo das propriedades de filmes de farinhas de canihua (<i>Chenopodium pallidicaule</i>) obtidas por moagem úmida em meio alcalino ou neutro	204
7.3	Otimização do processo de elaboração de biofilmes de farinha de Canihua	205
7.4	Filmes elaborados a base de farinha, farinha desengordurada, proteína e amido de grãos de canihua (<i>Chenopodium pallidicaule</i>).	206
CAPITULO 8	CONCLUSÕES GERAIS.....	208
8.1	Trabalhos futuros sugeridos	210
CAPITULO 9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	211

CAPITULO 1 INTRODUÇÃO GERAL

Tanto as indústrias de alimentos, como diversos pesquisadores têm mostrado um grande interesse pelo desenvolvimento de filmes e coberturas biodegradáveis para preservar a qualidade de alimentos frescos como frutas, verduras parcialmente processadas e vegetais em conserva (DEBEAUFORT *et al.*, 1998; KESTER e FENNEMA, 1986; KROCHTA e DE MULDER-JOHNSTON, 1997; SALAS-VALERO, 2011), assim como para a substituição de embalagens plásticas de degradação prolongada cujo descarte causa um impacto negativo para o meio ambiente (TAPIA-BLACIDO, 2006; AZEREDO, 2009; ANDRADE-MAHECHA *et al.*, 2012).

Nas últimas décadas os biopolímeros, como as proteínas e amidos, têm sido freqüentemente estudados para a elaboração de filmes biodegradáveis (CUQ *et al.*, 1998; SOBRAL *et al.*, 2002; HAMAGUCHI *et al.*, 2007; GUERRERO e CABA, 2010; CONDES *et al.*, 2015, ZINK *et al.*, 2016; JIMENEZ *et al.*, 2012, 2013; MALI *et al.*, 2005; MULLER *et al.*, 2008, PESARELLI *et al.*, 2013 a,b). Os filmes de proteínas apresentam boa barreira aos gases (CO_2 e O_2), óleos e aromas, porém têm alta permeabilidade ao vapor de água, devido a sua natureza hidrofílica (KOELSCH, 1994; CONCA, 2002; KROCHTA, 2002; ZINK *et al.*, 2016; JIMENEZ *et al.*, 2012). Além disso, são rígidos e quebradiços (KROCHTA, 2002). Por outro lado, os filmes elaborados com amido formam matrizes poliméricas contínuas, transparentes e com baixos valores de permeabilidade ao oxigênio, no entanto somente o amido não pode formar filmes com propriedades satisfatórias (LIU, 2005; TAPIA-BLACIDO, 2006, MALI *et al.*, 2004; 2005; JIMENEZ *et al.*, 2013).

Para melhorar as propriedades de barreira e propriedades mecânicas dos filmes de amidos e proteínas, estes têm sido misturados entre si, como também misturados com lipídios, compostos ativos ou nanomateriais (LU *et al.*, 2005; MULLER *et al.*, 2009; ENRIONE *et al.*, 2010; JIMENEZ *et al.* 2013; BONILLA *et al.*, 2013; PELISSARI *et al.*, 2013a,b; SARTORI *et al.*, 2016; KROCHTA, 2002; ZINK *et al.*, 2016; ZINOVIADOU *et al.*, 2009; CONDES *et al.*, 2015; GONZALES e IGARZAVAL, 2015; QAZANFARZADEH e KADIVAR, 2016; HOSSEINI *et al.*, 2015; PECHYEN e UMMARTYOTIN, 2016; NAGARAJAN *et al.*, 2015).

Nos últimos anos, tem-se utilizado misturas naturais, aplicação de novos biopolímeros de origem agrícola ou farinhas na elaboração de filmes biodegradáveis para uso como matéria em embalagens de alimentos, como o amaranto, quinoa, biri, banana, pinhão, chia (TAPIA-BLACIDO, 2006; ARAUJO, 2008; ANDRADE-MAHECHA, 2012; DICK *et al.*, 2016). Estas farinhas constituem uma mistura natural de proteínas, amido, lipídios e fibras, sendo uma mistura ideal para a obtenção de biofilmes (TAPIA-BLACIDO, 2006; ARAUJO, 2008; ANDRADE-MAHECHA, 2009). As farinhas de fontes agrícolas são matérias primas promissoras, já que têm baixo custo, são de fontes renováveis, biodegradáveis, seu processo de obtenção pode ser mais simples, eficiente, rápido e de baixo custo quando comparados aos de amidos e proteínas.

As propriedades dos filmes de farinha dependem do tipo de interações estabelecidas entre os diversos componentes, tais como os polímeros (amido e proteínas) e lipídios. Estas propriedades também dependem da distribuição das interações na matriz do filme, do balanço das interações hidrofílicas e hidrofóbicas, assim como da concentração de cada componente dentro do filme (TAPIA-BLACIDO, 2006, ANDRADE-MAHECHA, 2009).

Neste sentido, a farinha produzida do grão de canihua é uma alternativa interessante para elaborar filmes biodegradáveis. A canihua (*Chenopodium pallidicaule*) é uma planta cultivada na região dos Andes do sul do Peru e da Bolívia. O grão de canihua tem alto conteúdo de amido (53-66%), elevado teor de proteínas (16-19 %), maior do que outros cereais, proporção significativa de aminoácidos sulfurados, ácidos graxos, e é fonte potencial de polifenóis e outros antioxidantes (PEÑARRIETA *et al.* 2008, REPO-CARRASCO-VALENCIA *et al.*, 2003; 2009; 2010; LUNA, 2005; HANNCO, 2007).

Apesar do valor nutricional da canihua, seu consumo está diminuindo devido a pouca difusão do seu cultivo e poucos estudos realizados para avaliar o potencial do grão de canihua tanto do nutricionalmente como para obtenção de novos produtos. O que traz dificuldades para os povos das zonas Andinas do Peru e da Bolívia, já que seu cultivo é uma importante fonte de renda, além disso, algumas variedades de canihua estão em grave perigo de extinção (PAEZ e EYZAGUIRRE, 2004; MUJICA, 2009; REPO-CARRASCO-VALENCIA *et al.*, 2009).

Uma estratégia para incentivar uma dada cultura agrícola é expandir seus possíveis usos e a criação de produtos industrializados com maior valor agregado. Assim o objetivo geral desta tese foi avaliar o potencial de aplicação das farinhas integrais de canihua de duas variedades de canihua, farinha desengordurada, amido e proteína (*Chenopodium pallidicaule*) para formar biofilmes e caracterizá-los nas suas propriedades físico-químicas, térmicas, cor, opacidade, transmissão à luz UV, capacidade antioxidante, fenólicos totais, cristalinidade e propriedades microestruturais.

A presente tese está apresentada em vários capítulos:

No capítulo 2, se apresenta uma revisão bibliográfica completa em relação à matéria prima considerada, além de analisar os antecedentes em relação à obtenção de filmes de amido, proteínas e de farinhas.

No capítulo 3, se descrevem os métodos de obtenção das farinhas e amidos de grãos de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* e se apresenta uma caracterização completa. Foram utilizadas duas metodologias de moagem úmida usando dois solventes como NaOH (meio alcalino) ou água destilada (meio neutro). Os grãos, farinhas e amidos de canihua isolados foram caracterizados em relação a sua composição química, capacidade antioxidante, teor fenólicos totais, análise de cor (a^* , b^* , L^* , ΔE^*), difração de raios X, propriedades térmicas e microestruturais. Além disso, foi determinado o perfil de ácidos graxos dos grãos e perfil eletroforético das proteínas, dos grãos e farinhas.

No capítulo 4, foi avaliado o efeito da metodologia de extração das farinhas nas propriedades dos filmes de farinha de canihua. Elaboraram-se filmes a base das farinhas de duas variedades (*Illpa* e *Cupi*) isoladas por dois processos de moagem úmida. Os filmes oriundos destas duas variedades foram avaliados em relação às propriedades de barreira, mecânicas, óticas (cor, opacidade e transmissão à luz UV), térmicas, microestruturais, difração de raios X, capacidade antioxidante e fenólicos totais.

No capítulo 5, se apresenta a otimização da metodologia de produção dos filmes de farinha para a variedade *Illpa*. Determinou-se a influência da formulação: concentração de glicerol e pH do processo de elaboração nas propriedades dos

filmes, empregando um delineamento composto central rotacional. As condições ótimas de formulação dos filmes foram determinadas em relação à microestrutura, propriedades mecânicas, óticas e solubilidade.

No capítulo 6, se apresenta uma comparação entre as propriedades dos filmes de farinha, farinha desengordurada, amido e proteína de canihua (*Chenopodium pallidicaule*), analisando microestrutura, propriedades mecânicas, óticas, térmicas, densidade, solubilidade, cristalinidade. Analisou-se a influência do teor de proteínas, amido, lipídios e antioxidantes sobre as propriedades dos filmes elaborados a partir dessas matérias primas.

CAPITULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Considerações gerais sobre a canihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen)

A canihua é uma planta agrícola (Figura 2.1) pouco estudada e ainda confundida com a planta da quinoa, chamada erroneamente de “quinoa silvestre” (PAEZ e EYZAGUIRRE, 2004). A canihua contribuiu para a sobrevivência dos povos andinos durante centenas de anos, crescendo em condições climáticas e ecológicas consideradas as mais difíceis do mundo (REPO-CARRASCO, 1998).

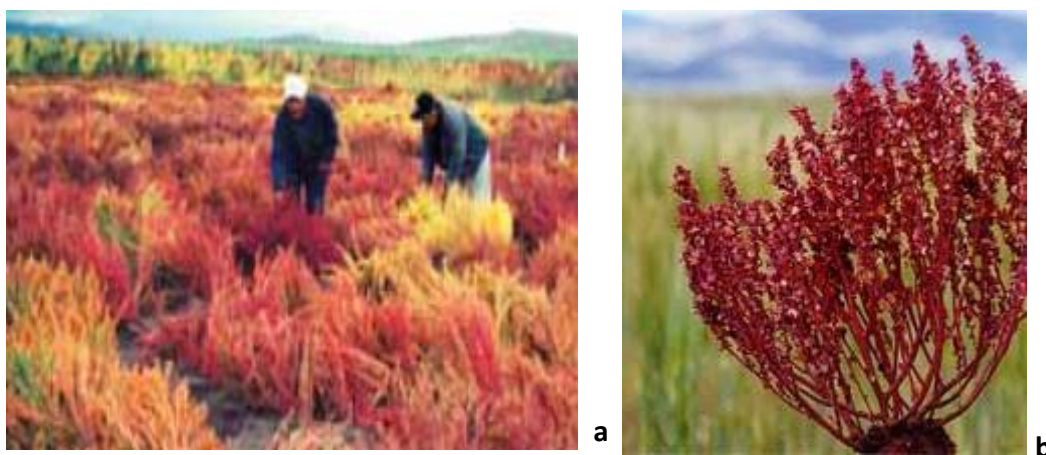


Figura 2.1 a. Cultivo de canihua em Puno (Peru) e b. Planta da Canihua (TAPIAS e FRIES, 2007)

A domesticação e uso da canihua e outros grãos andinos como a quinoa e o amaranto se iniciou há, 2000 a 3000 anos, confirmada pela presença em vestígios arqueológicos (TOWLE 1961; TAPIA e FRIES, 2007). A planta de canihua foi consumida e domesticada pelos povos antigos da cultura *Tiahuanaco* no sul do Peru e de Bolívia (MUJICA *et al.*, 1992). No entanto, a canihua não está totalmente domesticada, devido à sua elevada percentagem de queda natural dos grãos antes da colheita, que é típica de espécies selvagens (MUJICA, 1992; TAPIA e FRIES, 2007).

Ainda que seu cultivo tenha muita importância no altiplano peruano e boliviano (MUJICA *et al.*, 1992) e apesar de seu alto valor nutritivo, o consumo básico de canihua tem diminuído nos povos andinos, devido à introdução de produtos

industrializados de baixo custo como o arroz e o macarrão. Por outro lado, as comunidades do Altiplano têm sido pressionadas a introduzir outros cultivos, além da pressão socioeconômica que provoca a migração as cidades (PAEZ e EYZAGUIRRE, 2004).

A canihua tem adquirido muitas denominações ao longo dos anos no Peru e Bolívia, dependendo da localidade e linguagem da população onde é consumida (aymara, quéchua e em espanhol), como também da variedade da planta. Assim, pode ser denominada como kañihua, kuimi, millmi, cañahua, quitacañagua, cañigua, ajara, cuchiquinua, cañihua (PEÑARRIETA *et al.*, 2008; PAEZ e EYZAGUIRRE, 2004). No entanto, suas muitas denominações só confundiram a sua identidade (PAEZ e EYZAGUIRRE, 2004).

2.2 Descrição agronômica e classificação botânica da planta de canihua

A canihua é uma planta considerada um pseudocereal (ROSELL *et al.*, 2009). Segundo Tapia (1979), a planta de canihua é cultivada somente nas regiões dos Andes do sul do Peru e da Bolívia, por requerer características climáticas de baixas temperaturas.

A produção da canihua no Perú foi estendida nas regiões de Junin, Ayacucho, Puno, Cuzco e Arequipa e até Oruro, La Paz e Cochabamba na Bolívia (MUJICA *et al.*, 1992; MUJICA *et al.*, 2002; ROJAS *et al.*, 2004; ROJAS *et al.*, 2010). As áreas cultivadas de maior produção de canihua encontram-se na região de Puno-Peru, nos povos de Llalli, Macarani, Ayaviri, Nuñoa e Huancane (ROJAS *et al.*, 2010). Já na Bolívia, a canihua cresce mais nas proximidades do Lago Titicaca, no estado da Paz nas regiões de Pacajes, Ingari, Los Andes, Omasuyos, Camacho y Manco Capac, nas províncias de San Pedro Totora e Carangas do estado de Oruro e em zonas altas de Cochabamba; no entanto, a área produzida é muito pequena, sendo que os motivos por não ser mais cultivada são a falta de sementes, áreas exclusivas de cultivo, dificuldades na colheita e falta de tecnologias adequadas na sua produção (ROJAS *et al.*, 2004; ROJAS e CAMARGO, 2004).

Seu cultivo é encontrado em climas de 3600-4400 m de altitude e é resistente a baixas temperaturas (entre -3 °C e -10°C). Além disso, pode ser cultivada sem

aplicação de adubo ou fertilizante (MUJICA, 1992; REPO-CARRASCO-VALENCIA *et al.*, 2010; LUNA, 2005, PAEZ e EYZAGUIRRE, 2004). Quando todos os outros cultivos falham, a canihua ainda fornece alimento para fazendeiros do altiplano peruano e boliviano, garantindo assim sua sobrevivência (REPO-CARRASCO-VALENCIA *et al.*, 2009).

A canihua é uma planta de grande diversidade genética, de autopolinização (PAEZ e EYZAGUIRRE, 2004). Algumas das variedades de canihua conhecidas no Peru são: *Cupi*, *Ramis*, *Akallapi*, *Huanaco*, *Rosada*, *Chilihua*, *Cordosaya*, *K'ellu* e *Puca*, e na Bolívia são: *Kanallapi*, *Chusllunca*, *Blanca*, *Umacutama*, *Chupica*, *Amarillo*, *Negra*, *Plomo*, *Chilliwa cachi* (MUJICA, 1992; ROJAS *et al.*, 2010). Atualmente, são produzidas no Peru as variedades *Cupi*, *Ramis* e *Illpa*.

Esta planta é considerada na seguinte classificação botânica na seguinte Tabela 2.1:

Tabela 2.1 Classificação Botânica da canihua

Reino	Vegetal
Sub reino	Phanerogamae
Divisão	Angiospermae
Classe	<i>Dicotyledoneae</i>
Subclasse	<i>Archychlamydease</i>
Ordem	<i>Centrospermae</i>
Família	<i>Chenopodiaceae</i>
Gênero	<i>Chenopodium</i>
Especie	<i>Chenopodium pallidicaule Aellen</i>

Fonte: Solano, 1999; Tapia, 1997

Esta planta herbácea tem uma altura de 20 a 80 cm, a sua flor é hermafrodita e existem dois ecótipos: (1) *Saihua*, que é uma planta ereta com crescimento determinado e (2) *Lasta* que é uma planta de canihua semiereta (MUJICA, 1992; PAEZ e EYZAGUIRRE, 2004; TAPIA, 1997), como mostra a Figura 2.2. As folhas externas da planta de canihua têm pecíolos curtos e finos e têm uma forma romboide e três nervuras bem marcadas na face inferior que se ligam, após a inserção do pecíolo, como se mostra na Figura 2.2 (TAPIA e FRIES, 2007). As folhas e talos da canihua podem ter cores amarelas, rosa, laranja, vermelha e roxa durante a maturação e a planta está coberta por pequenas flores sem pétalas (MUJICA, 1992). As cores da planta vão depender da sua resistência ao clima

gelado, sendo que as cores mais claras têm menos resistência ao clima gelado quando comparado às plantas mais escuras que são mais resistentes. Dependendo da variedade da canihua, demora em crescer e amadurecer entre 95 e 150 dias (PAEZ e EYZAGUIRRE, 2004).

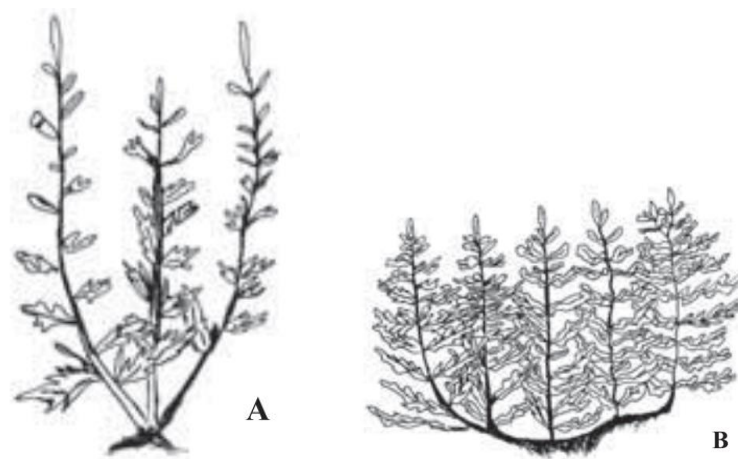


Figura 2.2 Ecotipos da Canihua de distinta ramificação A. Saywa B. Lasta (TAPIA e FRIES, 2007)

Os frutos da planta de canihua são pequenos aquênios cobertos pelo perigônio, menores que os da quinoa e não contendo saponinas (TAPIA, 1997), e os grãos tem uma forma lenticular com diâmetros entre 0,5 a 1,5 mm de cor castanha clara ou preta, sendo que estes podem ser facilmente germinados sobre a própria planta se tiver suficiente umidade (MUJICA, 1992). No entanto, os grãos de canihua também podem apresentar outras cores, como marrom escuro, cinzento ou alaranjado, como pode ser observado na Figura 2.3.



Figura 2.3 Variedades de cor nos grãos de Canihua FONTE: ROJAS *et al.*, 2010

2.3 Composição química da Canihua

Os grãos de canihua são um alimento promissor devido ao alto valor nutricional decorrente de proteínas de alta qualidade, em maior quantidade que outros cereais como o arroz, a aveia, o centeio e o milho (ver Tabela 2.2) e equivalente às proteínas do leite (WHITE *et al.*, 1933). Além disso, tem amido (63-66%), fibras dietéticas, ferro, cálcio e açúcares. (PEÑARRIETA *et al.*, 2008; REPO-CARRASCO-VALENCIA *et al.* 2010; 2009; LUNA, 2005). Pode-se destacar ainda que não contém glúten.

O teor de proteínas dos grãos de canihua varia em torno de 14-23 % (PEÑARRIETA *et al.*, 2008; REPO-CARRASCO-VALENCIA *et al.*, 2009a, 2010; LUNA, 2005; HUANCCO, 2007), podendo chegar a ser superior, quando comparado ao teor de proteínas encontrado em outros pseudocereais, como os grãos de quinoa (12,4-13,18 %) e grãos de amaranto (11,69-15,8%), reportados por Repo-Carrasco-Valencia *et al.*, (2010) e por Tapia-Blacido (2003).

Tabela 2.2. Composição centesimal de cereais e grãos andinos (g/100 g de matéria seca)

	Variedade/Especie	Proteínas	Lipídios	Fibras	Cinzas	Carboidratos	Referência
Trigo	-	10,5	2,6	2,5	1,8	78,6	Repo-Carrasco, 2003
Aveia	-	11,6	5,2	10,4	2,9	69,8	Repo-Carrasco, 2003
Centeio	-	13,4	1,8	2,6	2,1	80,1	Repo-Carrasco, 2003
Arroz	-	9,1	2,2	10,2	7,2	71,2	Repo-Carrasco, 2003
Milho	-	11,1	4,9	2,1	1,7	80,2	Repo-Carrasco, 2003
Quinoa	Real	12,4	6,3	2,5	2,4	-	Araujo-Farro, 2008
Canihua	<i>Ramis</i>	20,26	9,72	6,12	5,72	53,63	Hancco, 2007
Canihua	<i>Cupi</i>	14,41	5,68	11,24	5,03	63,64	Repo-Carrasco-Valencia et al., 2009
Canihua	<i>Illpa Inia 406</i>	18,21	9,29	8,64	3,35	-	Luna, 2005
Amaranto	<i>Cruentus</i>	13,2	6,3	3,6	2,8	-	Singhal e Kulkarni 1988

As proteínas da canihua são de boa qualidade nutricional por conter aminoácidos essenciais balanceados, principalmente com alto teor em lisina, isoleucina e triptofano, como se observa na Tabela 2.3. A canihua é rica em lisina, que é um aminoácido limitante em cereais comuns como o trigo. Seu conteúdo de

aminoácidos é similar ao de outros pseudocereais como quinoa e amaranto. Os conteúdos de cisteína, lisina e treonina são maiores que os da quinoa e amaranto, porém apresentam menores conteúdos de triptofano, serina e glicina, quando comparados aos de amaranto, e de metionina, de valina e leucina quando comparados aos da quinoa (Tabela 2.3.).

Tabela 2.3. Conteúdo de aminoácidos nos grãos de canihua, amaranto e quinoa (g de aminoácido/100g proteína).

Amino ácido	Canihua Pardo ^a	Canihua Plomiza ^a	Canihua ^b	Quinoa ^b	Amaranto <i>Cruentus</i> ^c	Amaranto <i>Hypocho.</i> ^c
Fenilalanina	3,18	3,72	3,98	4,34	3,6	3,5
Triptofano	0,85	0,74	n.d.	n.d.	2,7	2,7
Metionina	1,40	1,71	2,14	2,25	0,2	0,4
Leucina	5,44	6,08	6,72	7,5	6,6	6,4
Isoleucina	5,80	6,53	3,75	-	2,9	2,8
Valina	4,53	4,25	4,82	6,0	4,0	3,6
Lisina	5,07	6,25	5,83	4,58	5,3	5,0
Treonina	4,41	4,68	3,72	3,49	4,2	4,2
Arginina	7,62	8,23	8,74	8,43	8,8	8,5
Serina	n.d.	2,67	3,63	3,83	10,7	10,5
Histidina	n.d.	n.d.	1,67	1,99	2,0	1,8
Glicina	n.d.	n.d.	6,35	6,09	11,2	11,4
Alanina	n.d.	n.d.	56,8	5,71	4,2	4,3
Cisteína	n.d.	n.d.	2,03	2,21	1,4	1,3
Prolina	n.d.	n.d.	1,84	2,26	n.d.	n.d.

^a Tapia, 1997; ^b Villa *et al.*, 2014; ^c Juan *et al.*, 2007.

O teor de lipídios na canihua é relativamente elevado, entre 5,2-12,0 % (HACCO, 2007; REPO-CARRASCO *et al.*, 2009; LUNA, 2005), quando comparado ao de outros cereais como trigo, aveia, centeio, arroz (Tabela 2.2) (REPO-CARRASCO, 2003; VILLA *et al.*, 2014), no entanto similar ao de outros pseudocereais como a quinoa e o amaranto. O óleo de grãos de canihua é rico em ácidos graxos insaturados (REPO-CARRASCO, 2003; LUNA 2005). O principal ácido graxo é o linoleico (39,2-42,6%), seguido do ácido oleico em quantidades de 23,5-29,8%. Por outro lado, o teor de ácido linolênico é de aproximadamente de 6,0% e o teor de ácido palmítico de 17,94-22,8% (REPO-CARRASCO *et al.*, 2003; VILLA *et al.*, 2014).

Silva *et al.* (2013) estudaram o conteúdo de tocoferóis em óleos de grãos de canihua cultivada na região de Puno-Peru. Estes autores relataram que os teores de γ -tocoferol e α -tocoferol foram de 788,4 ppm e 726 ppm, respectivamente. A

atividade antioxidante in vitro dos tocoferóis, que existem como quatro isômeros diferentes, varia em ordem decrescente, como segue: δ , γ , β , α . A concentração de γ -tocoferol no óleo canihua foi maior quando comparado ao óleo de gérmen de milho, que teve 251 ppm de α -tocoferol e 558 ppm de γ -tocoferol. O alto teor de γ -tocoferol em óleo canihua garante uma longa vida de prateleira, devido ao poder antioxidante deste tocoferol (REPO-CARRASCO, 2003). Além disso, o teor de α -tocoferol na canihua é importante devido ao maior conteúdo de vitamina E, consequentemente maior poder antioxidante evitando a oxidação dos ácidos graxos presentes nos grãos de canihua (REPO-CARRASCO, 2003; SILVA *et al.*, 2013).

A canihua é uma excelente fonte de fibra dietética. O teor de fibra dietética total, solúvel e insolúvel fica na faixa de 18,0-22,0%; 2,3-4,1% e 16-19%, respectivamente (LIGARDA *et al.*, 2012). O conteúdo de celulose contribui para o elevado teor de fibra dietética da canihua. Sendo que as fibras insolúveis da canihua apresentam maior teor de celulose (6,2-9,6%) quando comparado aos grãos de quinoa (3,0-4,1%) e amaranto (3,3-4,5%) (LIGARDA *et al.*, 2012).

Repo-Carrasco-Valencia (1992) analisou o teor de açúcares livres em grãos andinos. Os teores de açúcares totais, glicose, frutose, maltose e sacarose para canihua foram 6,50; 1,80; 0,40; 1,70 e 2,60 %, respectivamente.

A canihua é uma boa fonte de minerais, principalmente de ferro (Tabela 2.4). Este grão também tem relativamente um elevado teor de vitaminas B. Em relação a estes nutrientes, a canihua apresenta maior teor quando comparado com cereais comuns e pseudocereais, tais como o trigo, a cevada, a aveia, o milho, o centeio, o arroz, a quinoa e o amaranto (VILLA *et al.*, 2014; WHITE *et al.*, 1955; REPO-CARRASCO *et al.*, 2003; VILCACUNDO e HERNÁNDEZ-LEDESMA, 2017; ALVAREZ-JUBETE *et al.*, 2009; BECKER *et al.*, 1981).

Tabela 2.4 Teor de minerais e vitaminas em pseudocereais (mg /100g)

Componente	Canihua ^{a,b}	Quinoa ^c	Amaranto ^{b,d,e}
Cálcio	110,00 -126	27,5-148,5	180,1-236
Fosforo	375-461	140-530	453
Ferro	15-18,8	1,4-16,7	7,5 - 9,2
Magnésio	nr	26,0-502	244-279,2
Zinco	n.r	2,8 - 4,8	1,6-3,7
Potássio	n.r	696,5-1475	n.r.
Tiamina (B ₁)	0,78	0,3-0,4	0,07-0,10
Riboflavina (B ₂)	0,55	0,3-0,4	0,19-0,23
Niacina (B ₃)	1,34	1,1-1,5	1,17-1,45

^aWhite *et al.*, 1955; ^bRepo-Carrasco *et al.*, 2003; ^cVilcacundo e Hernández-Ledesma, 2017; ^dAlvarez-Jubete *et al.*, 2009; ^eBecker *et al.*, 1981

O poder antioxidante dos grãos da canihua os torna um alimento interessante para ser utilizado na indústria de alimentos. Segundo Peñarrieta *et al.* (2008) e Repo-Carrasco-Valencia *et al.* (2010), o grão de canihua é uma fonte potencial de polifenóis e antioxidantes, sendo que estes tipos de compostos trazem efeitos benéficos à saúde, como por exemplo, a redução do risco de doenças cardiovasculares, câncer, doenças neurodegenerativas, diabetes e osteoporose.

Luna (2005) estudou a capacidade antioxidante da canihua. Este autor relatou que o grão da canihua tem boas propriedades antioxidantes devido a sua concentração de carotenóides e principalmente tocoferóis, em comparação com algumas frutas e tubérculos (ver Tabela 2.5).

Tabela 2.5 Capacidade antioxidante do grão de canihua (LUNA, 2005)

Produto	Capacidade Antioxidante (~ g Trolox eq./g.b.s)
Canihua (variedade “Cupi”)	4178
Amora	1784
Ameixa	3244
Batata doce roxa	3167

Os extratos de grãos de canihua são ricos em compostos fenólicos (1,5-2,54 mg ácido gálico/g b.s.), maiores que os reportados para grãos de quinoa das variedades amarela, *Ayrampo* e *Huariponcho* (0,39-1,4 mg GAE/ g b.s.) reportados por Brend *et al.* (2012) e Repo-Carrasco e Encina-Zelada (2008), e amaranto das variedades *Centenario* e *Oscar Blanco* (1,128 e 0,987 mg GAE/ g b. s.) reportado por Repo-

Carrasco-Valencia et al. (2009b) e (0,56 e 0,39 mg GAE/ g b.s.) para extratos de grãos de amaranto das espécies *A. paniculatus* e *A. caudatus*, respectivamente, reportados por Klimczak et al. (2002), e maior que outros cereais, como extratos de aveia das variedades *AC Morgan*, *Sherwood* e *Leggette* (0,74; 0,78 e 0,94 mg GAE/g) reportado por Chu et al. (2013), extratos de arroz amarelo, milho e sorgo (1,43; 1,97 e 1,92 mg GAE/g m.s.) reportado por Deng et al. (2012). Entretanto, foram relatados valores similares de fenólicos totais nos grãos de canihua, por Brend et al. (2012) para grãos de quinoa da variedade vermelha (2,1 mg/g m.s.).

Repo-Carrasco-Valencia et al. (2010) reportaram a presença de flavonoides (Quercetina e Kaempferol) e ácidos fenólicos (Ácido cafeico, ácido férulico, ácido p-cumárico, ácido p-benzóico, ácido vanílico) nos grãos de canihua das variedades kello, winda, ayara.

A canihua é uma fonte rica em carboidratos como o amido (53-66%) (PEÑARRIETA et al., 2008; REPO-CARRASCO-VALENCIA et al. 2009; 2010; LUNA, 2005; HANNCO, 2007).

O amido é constituído por uma mistura de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina (IMAM et al., 2012), em proporções que variam entre espécies vegetais e, mesmo, entre amidos provenientes da mesma espécie, onde as proporções de amilose e amilopectina variam também com o grau de maturação das plantas.

A amilose é um polímero essencialmente linear, formado por unidades de D-glicose ligadas entre si por ligações α 1 $\rightarrow$ 4. A Figura 2.4 (a) ilustra a cadeia reta da amilose. Por outro lado, a amilopectina é o componente ramificado do amido, com ligações α 1 $\rightarrow$ 4 nas porções lineares, e apresenta unidades de D-glicose contendo um grande número de ligações cruzadas α 1 $\rightarrow$ 6 (Figura 2.4. b). (IMAM et al., 2012)

As moléculas de amilose e amilopectina estão associadas entre si por pontes de hidrogênio formando regiões cristalinas radialmente orientadas. Entre estas regiões cristalinas existem regiões amorfas, nas quais as moléculas não têm uma orientação particular. As regiões cristalinas mantêm a estrutura do grânulo e controlam o comportamento do amido na água (JIMENEZ et al., 2012).

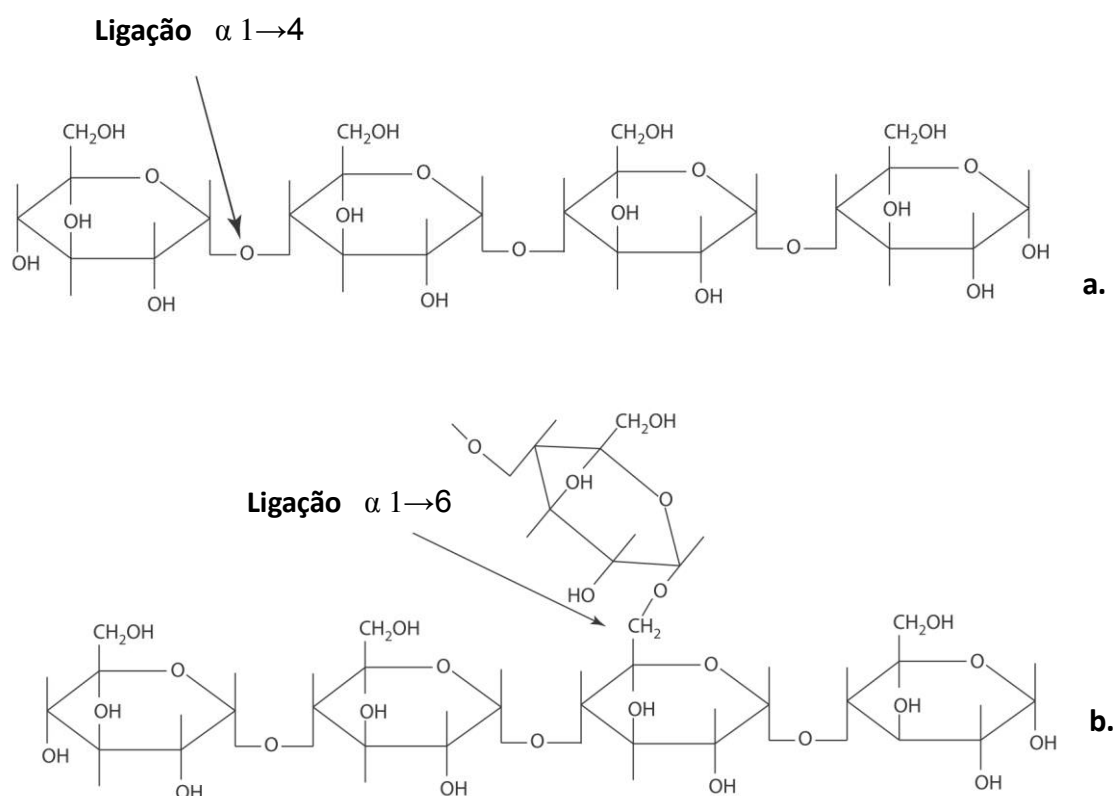


Figura 2.4 a. Cadeia linear de amilose; b. Cadeia ramificada da amilopectina
Fonte: IMAM *et al.*, 2012

Os grânulos de amido podem variar em sua composição química, tamanho (1-150 μ m), forma (esférica, oval, poligonal e irregular) e estrutura dependendo da origem e o método de obtenção (SMITH, 2001; PALACIOS-FONSECA *et al.*, 2013; IMAM *et al.*, 2012). A distribuição de tamanho dos grânulos dos amidos pode ser mono, di ou trimodal, e as características de sua superfície podem ser lisa ou áspera ou ter distribuição de poros (HOOVER, 2001; JANE *et al.*, 1994; VASANTHAN *et al.*, 2012).

Steffolani *et al.* (2013) reportaram as propriedades físico-químicas do amido de grãos de canihua. Segundo estes autores os amidos de canihua apresentaram formato poligonal pequeno (1,45-2,0 μ m).

A Tabela 2.6 apresenta algumas propriedades funcionais do amido de canihua. O amido de canihua, quando comparado com o amido de quinoa, apresenta maior conteúdo amilose, maior temperatura de gelatinização e menor cristalinidade

(STEFFOLANI *et al.* 2013). Apresenta similar temperatura de gelatinização que os amidos de amaranto (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2010; ABUGOCH, 2009)

Tabela 2.6 Propriedades funcionais de amido de canihua e quinoa (STEFFOLANI *et al.* 2013)

Propriedade	Canihua ^a	Quinoa ^a	Amaranto ^{b,c}
Amilose (%)	14,6 - 17,4	8,8 - 9,6	8,2-13,0
Cristalinidade (%)	34,0 - 35,6	36,3 -39,6	n.r.
T _o (°C)	58,4 - 59,2	54,3 - 55,7	61,6-66,3
T _p (°C)	66,1- 66,7	61,7- 63,0	68,9-74,5
ΔH (J/g)	7,5-9,3	8,5-9,0	2,58-14,4

^a Steffolani et al. 2013; ^b ;Tapia-blacido et al., 2010 ^cAbugoch, 2009

2.4 Usos da canihua e pesquisas realizadas

Apesar do valor nutricional da canihua, seu consumo está diminuindo devido a pouca difusão do seu cultivo e aos escassos estudos realizados para avaliar o potencial do grão tanto nutricionalmente como para obtenção de novos produtos (MUJICA *et al.*, 2009, PAEZ e EYZAGUIRE, 2004).

A forma mais comum de consumir a canihua é torrando os grãos, após moídos resultando em uma farinha nomeada “*cañihuaco*”. Esta pode ser consumida sozinha ou misturada com bebidas quentes ou frias como o leite, ou em forma de mingaus. Os grãos inteiros e a farinha torrada podem ser utilizados tradicionalmente para fazer bebidas, sopas, pães, bolos e biscoitos (MUJICA, 2009; ROSELL *et al.*, 2009; RAMOS-DIAZ *et al.*, 2013).

Existem poucos trabalhos científicos estudando o valor nutricional, como também a obtenção de novos produtos alimentícios a partir dos grãos da canihua, no decorrer das últimas décadas, quando comparado aos realizados com outros pseudocereais como a quinoa e o amaranto (WHITE *et al.*, 1955; BRUIN *et al.*, 1964; REPO-CARRASCO, 1992, 1998; REPO-CARRASCO *et al.*, 2003; REPO-CARRASCO-VALENCIA, 2009, 2010; VILLA *et al.*, 2014, PEÑARRIETA *et al.*, 2008; ROSELL *et al.*, 2009).

Repo-Carrasco-Valencia *et al.* (2009) estudaram as propriedades funcionais de farinhas integrais extrusadas de canihua de duas variedades (*Cupi* e *Ramis*). Estes

autores reportaram que continham 0,3-0,4% de amido resistente, alto grau de gelatinização (96-98%), baixa absorção de água (2,9-3,9 g H₂O/ g m.s.) e baixa solubilidade em água (0,32-0,48 g solúveis em água/g m.s.).

Abderrahim *et al.* (2012) estudaram o efeito da germinação dos grãos da canihua (*Chenopodium pallidicaule*) em relação à qualidade funcional antioxidante. Segundo estes autores este processo melhorou sua capacidade antioxidante e aumentou seus compostos fenólicos.

Repo-Carrasco *et al.* (1993) consideraram o alto valor nutricional de alimentos andinos e para combater a alta taxa de desnutrição em crianças nos povos andinos do Peru, desenvolveram e avaliaram alimentos infantis à base de cultivos andinos, utilizando misturas de farinhas de quinoa, amaranto, fava, arroz, feijão e canihua.

Ramos-Diaz *et al.* (2013) elaboraram *snacks* sem glúten de farinha de milho misturados com farinhas de quinoa, amaranto ou canihua por extrusão. Os *snacks* extrusados de milho misturados com canihua (80:20) apresentaram pequenas irregularidades e poros não definidos quando comparados aos *snacks* extrusados com quinoa, amaranto ou milho puro, isto devido ao conteúdo de fibra presente na canihua, causando bolhas com um número maior de poros nos *snacks* (Figura 2.5).

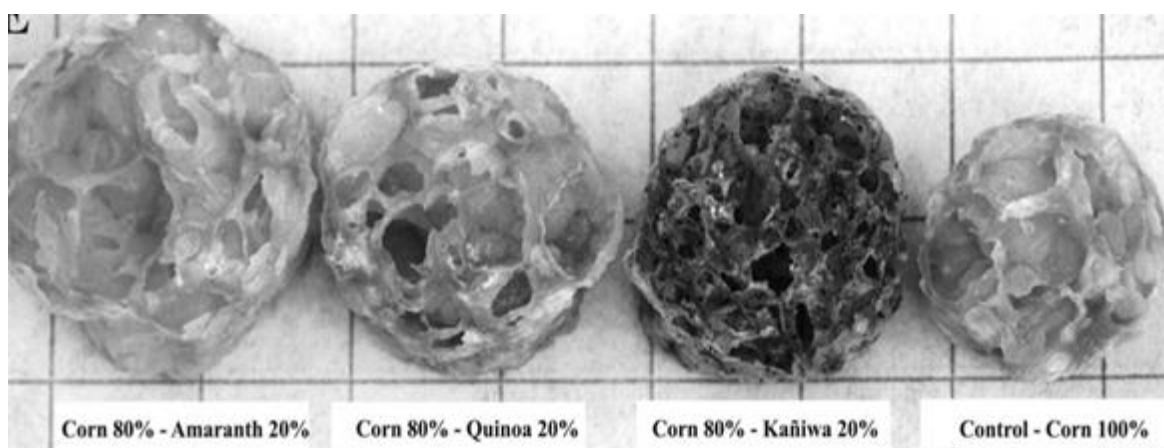


Figura 2.5 Extrusados de misturas de farinha de milho, quinoa, amaranto e kaniwa
Fonte: RAMOS-DIAZ et al. (2013)

Gutierrez (2003) testou farinhas de canihua de três variedades “*Cupi*, *Ramis* e *Linea-Puno*” para a elaboração de mingaus e sobremesas com boa aceitabilidade e conservando os aminoácidos essenciais em 90-100 %. As sobremesas foram

cañihuaco com gelatina, cañihuaco com flan, mingaus de cañihuaco com leite, maçã ou maizena, sendo a variedade *Cupi* que teve maior aceitabilidade, em uma proporção de 40% para os mingaus e 20% para as sobremesas de *cañihuaco*, respectivamente.

Os grãos de canihua também foram utilizados para elaborar uma bebida à base de canihua torrada e suco de abacaxi (PIWANDES, 2003; BRAVO e VALDIVIA, 2010), “*donuts*” crocantes com cobertura de chocolate armazenados em embalagem de polipropileno com uma vida útil em torno de 270 dias (HANNCO, 2004; BRAVO e VALDIVIA, 2010).

Torrejon *et al.* (2017) estudaram o efeito da recuperação do sistema imunológico com o consumo de farinha de canihua em ratinhos albinos desnutridos. Estes animais foram sometidos a uma dieta pobre em nutrientes de amido de milho (75%) e creme de leite (25%), após estes mesmos animais foram alimentados com farinha de canihua (75%) e creme de leite (25%). Foi registrado o peso corporal, leucócitos, hemoglobina, glóbulos brancos e outros testes em cada etapa. A recuperação do peso corporal e as outras variáveis já mencionadas foram de 100 % após o consumo da farinha de canihua. Segundo estes autores a canihua é uma boa alternativa como alimento recomendado para melhorar o sistema imunológico em estados de desnutrição devido ao seu alto valor em macro e micronutrientes.

O uso da canihua na indústria de alimentos é promissor, devido à suas características nutricionais e físico-químicas, como também para prevenir a diabetes, hipertensão e melhorar a imunidade.

2.5 Filmes de amido

Os amidos nativos e modificados têm um papel importante na indústria de alimentos, já que podem alterar as propriedades físicas dos produtos alimentares, tais como molhos, sopas, modificando a textura, viscosidade, adesão, formando géis ou filmes biodegradáveis (THOMAS e ATWELL 1997; JIMENEZ *et al.*, 2012).

Nas últimas décadas, o amido foi avaliado quanto à capacidade de formação de filmes para aplicações na área de embalagem de alimentos, não formando uma matriz contínua, com baixa permeabilidade ao oxigênio e baixo custo. No entanto, o

caráter hidrofílico e o fenômeno de retrogradação dos filmes de amido puro limitam seu uso (JIMENEZ *et al.*, 2012). O amido forma filmes com propriedades mecânicas satisfatórias (altos valores de alongação e tensão de ruptura), desde que seja plastificado ou misturado com outros materiais, tais como: lipídios, proteínas e outros compostos ativos (LU, *et al.*, 2005; MULLER *et al.*, 2009; ENRIONE *et al.*, 2010; JIMENEZ *et al.*, 2013; BONILLA *et al.*, 2013, PELISSARI *et al.*, 2013; SARTORI *et al.*, 2016). Alguns autores elaboraram filmes compostos de mistura de proteínas e amido, para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes (MOKREJS *et al.*, 2009, KAUSHIK *et al.*, 2010). No entanto, a adição de materiais em soluções de amido pode afetar o seu processo de gelatinização. Tan *et al.* (2004) têm reportado que a temperatura de gelatinização varia com o teor de glicerol acrescentado, porém quando foram adicionados triglicerídeos ou ácidos graxos em soluções de vários tipos de amido, em diferentes condições, a temperatura de gelatinização não foi alterada (CHIOTELLI e LE MESTE, 2003; NAKAZAWA e WANG 2004; ZHOU *et al.*, 2007).

Garcia *et al.* (2000) elaboraram filmes de amido com adição de óleo de girassol e plastificantes glicerol e sorbitol a fim de melhorar suas propriedades de barreira, encontrando que a permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes elaborados com sorbitol foi menor do que os elaborados com glicerol, além disso, a adição de 2g/L de óleo de girassol na solução filmogênica diminuiu a PVA dos filmes.

Jimenez *et al.* (2013) elaboraram filmes de amido com glicerol em uma proporção de 1: 0,25 (amido: glicerol) e três ácidos graxos (palmítico, esteárico e oleico), armazenados a diferentes umidades relativas. Estes autores reportaram uma diminuição significativa dos valores da temperatura de transição vítrea dos filmes de amido pela adição de ácidos graxos (esteárico e palmítico).

A adição de nanopartículas é também uma opção para modificar positivamente as propriedades de filmes de amido (LI *et al.*, 2015). Alemdar e Sain (2008) incorporaram nanofibras com diâmetro entre 10-80 nm em filmes plastificados de amido preparados via “*casting*”. A resistência à tração do filme não reforçado foi baixa, 4,45 MPa, mas a incorporação de 10% de nanofibras promoveu um aumento de 73% nesta propriedade. Além disso, o módulo elástico foi aumentado de 111 para 271 MPa. Ambos os trabalhos denotaram que existe uma forte interação entre a

matriz de amido e o reforço nanométrico, sem necessidade de modificação de superfície das nanofibras de celulose.

Andrade-Mahecha *et al.* (2012) elaboraram filmes de amido da raiz de birí (*Canna indica* L.), reforçados com nanocelulose obtida do farelo de birí. O filme reforçado com nanofibras (razão de aspecto = 110) aumentou em 87 %, a tensão na ruptura e em 90%, o módulo de Young, devido a que maiores valores de relação comprimento/diâmetro e índice de cristalinidade favoreceram a adesão na interface nanofibra-matriz. O referido trabalho demonstrou que o tratamento mecânico (homogeneizador) foi efetivo, porque também houve uma diminuição dos valores de permeabilidade ao vapor de água de 70%.

Recentemente, Sartori *et al.* (2016) elaboraram filmes de amido de banana e adicionaram micropartículas de ácido oleico e linoleico em diferentes proporções, contendo ácido ascórbico. Foi observado que a adição destes ácidos graxos e ácido ascórbico diminuiu a transmissão de luz ultravioleta, apresentando baixos valores de transmitância a 300 nm (0% TR) quando comparado aos filmes de amido com glicerol (15 %) e os filmes de polipropileno (60%); assim, estes filmes de amido com ácido ascórbico encapsulado podem proteger aos alimentos da oxidação pela luz ultravioleta.

2.6 Filmes de Proteínas

Diferentes proteínas extraídas de fontes animais e vegetais têm sido utilizadas para a elaboração de embalagens biodegradáveis, sendo que as mais utilizadas são gelatina, colágeno, queratina, caseínas, proteínas de milho, trigo e soja (CUQ *et al.*, 1998; MARINIELLO *et al.*, 2003) e de outras fontes não convencionais tais como a quinoa, o amaranto, a ervilha e o amendoim (VALENZUELA *et al.*, 2013; CONDES *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2004; KOWALCZYK *et al.*, 2011).

As proteínas são distinguidas dos polissacarídeos como o amido porque são baseadas em aproximadamente 20 monômeros de aminoácidos. Dependendo da ordem sequencial dos aminoácidos, as proteínas podem ter diferentes estruturas (secundária, terciária e quaternária) ao longo da sua cadeia polimérica regidas por forças de *Van der Waals*, ligações eletrostáticas, de hidrogênio, hidrofóbicas e

interações dissulfeto entre seus aminoácidos (CHEFTEL *et al.*, 1985; KROCHTA, 2002).

Os filmes de proteínas apresentam efetiva barreira aos gases como CO₂ e O₂, lipídios e odores (GENNADIOS, 2002; KROCHTA, 2002; ZINK *et al.*, 2016), porém possuem alta permeabilidade ao vapor de água, devido a sua natureza hidrofílica (GENNADIOS, 2002; KROCHTA 2002; ZINK *et al.*, 2016).

Os filmes de proteínas apresentam-se frequentemente rígidos e quebradiços devido às extensas interações proteína-proteína decorrentes de ligações de hidrogênio, hidrofóbicas, e ligações dissulfeto (KROCHTA, 2002). Para melhorar as propriedades mecânicas, as proteínas foram misturadas com polissacarídeos como o amido ou adicionados de plastificantes como glicerol, sorbitol, sacarose e ácidos graxos (ARVANITOYANNIS *et al.*, 1998; KROCHTA, 2002). Estes plastificantes melhoram a flexibilidade dos filmes dependendo do tipo de plastificante usado, porém diminuíram a sua capacidade de barreira aos gases, odores e os tornaram mais permeáveis ao vapor de água (KROCHTA, 2002).

Diversos tratamentos têm sido utilizados para elaborar filmes de proteínas e melhorar as propriedades dos mesmos, tais como tratamentos físicos (aquecimento, cisalhamento, pressão hidrostática, ultrassom, irradiação, extrusão, processamento termoplástico), químicos (alquilação, acilação, acetilação, succinilação, alteração do pH), bioquímicos (hidrólise enzimática, reticulação por transglutaminase), térmicos, radiação ultravioleta, adição de lipídios, antioxidantes, antimicrobianos ou adição de nanocomponentes (KROCHTA, 2002; ZINK *et al.*, 2016). Estes tratamentos modificam a estrutura secundária, terciária e quaternária, formando novas interações proteína-proteína. Estas ligações são determinadas pela sequência de aminoácidos residuais e pelo tipo de ligações estabelecidas (hidrogênio, hidrofóbicas e interações disulfeto) e resultam na formação de biofilmes de proteínas com diferentes propriedades (KROCHTA, 2002; MARINIELLO *et al.*, 2003).

Valenzuela *et al.* (2013) estudaram a influência da extração alcalina (pHs de 8, 9, 10, 11,12) sobre as estruturas de proteínas e seu efeito na formação de filmes de proteína de quinoa. Segundo estes autores, a alcalinização acima de pH 10 produziu mudanças significativas na estrutura das proteínas, como a sua desnaturação,

agregação ou dissociação. Por outro lado, as proteínas extraídas a pH 12 formaram filmes com melhores propriedades mecânicas com 15 MPa de tensão, devido à desnaturação das proteínas formando ligações reticuladas com ligações dissulfeto. No entanto, tiveram 16% de alongação, já que não foi adicionado glicerol, quando comparados a outros filmes elaborados de outras proteínas que tiveram maiores valores de alongação (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007).

A adição de plastificantes hidrofílicos de baixo peso molecular nos filmes de proteína modifica grandemente as propriedades dos filmes, porque reduzem as fortes ligações proteína - proteína, aumentando o volume livre e os movimentos das cadeias incrementando sua flexibilidade (KROCHTA, 2002; MOORE *et al.*, 2006), porém decrescem as suas propriedades barreiras ao vapor d' água, oxigênio, aromas e óleos. Os plastificantes mais utilizados foram glicerol, sorbitol, ácidos graxos, sacarose e polietilenoglicol (KROCHTA, 2002).

Zinoviadou *et al.* (2009) elaboraram filmes antimicrobianos de proteína de soro de leite adicionados com diferentes porcentagens de óleo de orégano (0,5-1,5%) e sorbitol como plastificante. A adição do óleo de orégano diminuiu a tensão na ruptura e o módulo de Young dos filmes e temperatura de transição vítrea, no entanto melhorou a flexibilidade. Estes filmes de proteína de soro de leite foram aplicados em cortes de carne sob-refrigeração a 5°C, durante 12 dias; o crescimento de bactérias lácticas foi inibido completamente, aumentando a vida de prateleira de carne fresca.

Recentemente, a nanotecnologia tem sido utilizada para melhorar as propriedades dos filmes de proteínas. Vários autores têm adicionado nanomaterias como nanocristais de amido de milho em filmes de proteína de amaranto ou soja (CONDES *et al.*, 2015; GONZALES e IGARZAVALL, 2015), nanocelulose de casca de aveia em filmes de soro de leite (QAZANFARZADEH e KADIVAR, 2016), nanopartículas de quitosana adicionados em filmes de gelatina de peixe (HOSSEINI *et al.*, 2015), nanoargilas montmorilonitas em filmes de proteínas de peixes como o surimi ou Tilápia (PECHYEN e UMMARTYOTIN, 2016; NAGARAJAN *et al.*, 2015). A adição destes nanomateriais nos filmes de proteínas melhoraram as suas propriedades de barreira ao vapor d' água e luz ultravioleta, módulo de *Young* e tensão na ruptura, porém diminuíram a sua flexibilidade, aumentaram a opacidade e

o grau de cristalinidade, quando comparados aos filmes de proteínas puras (CONDES *et al.*, 2015; GONZALES e IGARZAVALL, 2015; QAZANFARZADEH e KADIVAR, 2016; HOSSEINI *et al.*, 2015; PECHYEN e UMMARTYOTIN, 2016; NAGARAJAN *et al.*, 2015).

2.7 Filmes de farinhas de cereais, pseudocereais e frutos

As farinhas de fontes agrícolas como materiais formadores de filmes são promissoras, pelo baixo custo, fontes renováveis, biodegradáveis, processo de obtenção simples, rápido e barato, e alto rendimento de obtenção quando comparadas a amidos e proteínas.

Nos últimos anos existe uma tendência de usar farinhas como material formador de filmes biodegradáveis para serem usados na indústria de alimentos, sendo potencialmente promissoras, já que é uma mistura natural de proteínas, amido, lipídios, antioxidantes e fibras, sendo ideal para formar biofilmes com boas propriedades (TAPIA-BLACIDO, 2006; ARAUJO, 2008; DIAS *et al.*, 2010; ANDRADE-MAHECHA, 2012; PELISSARI *et al.*, 2013, SOLANO e GANTE, 2014; PAGNO *et al.*, 2016; DICK *et al.*, 2016; BORNEO *et al.*, 2016).

As fontes de farinhas que foram utilizadas para elaborar filmes foram de banana (PELISSARI *et al.*, 2013), biri (ANDRADE-MAHECHA, 2012), quinoa (ARAUJO, 2008), amaranto (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007), arroz (DIAS *et al.*, 2010), pinhão (DAUDT *et al.*, 2016); milho azul (SOLANO e GANTE, 2014), triticale (BORNEO *et al.*, 2016) e chia (DICK *et al.*, 2016). As propriedades destes filmes mencionados anteriormente estão apresentadas na Tabela 2.6. A solubilidade em água dos filmes de farinha varia em torno de 25,57-48,2 %; sendo os menos solúveis os filmes de quinoa, chia e banana. Os filmes de farinha de amaranto, quinoa, chia e arroz caracterizaram-se com melhores barreiras ao vapor d' água (PVA). Cabe ressaltar que os filmes elaborados com pseudocereais apresentam altos valores de alongação quando comparados aos filmes com outras farinhas (Tabela 2.7), no entanto os filmes de farinha de pinhão tiveram os maiores valores de resistência na ruptura.

As propriedades dos filmes de farinhas dependem da composição centesimal e variedade ou espécie da matéria prima, método de obtenção da farinha, parâmetros de elaboração, armazenamento dos filmes (umidade relativa e temperatura de secagem e armazenamento), tipo de interações estabelecidas entre os diversos componentes, balanço das interações hidrofílicas e hidrofóbicas, concentração de cada componente dentro do filme, assim como a adição de plastificante, sendo que o mais usado, o glicerol (PELISSARI *et al.*, 2013a, b; TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2005; 2007; 2011; ANDRADE MAHECHA *et al.*, 2012; 2009; ARAUJO-FARRO, 2008; TAPIA-BLACIDO, 2006; ANDRADE-MAHECHA, 2009).

Tapia-Blacido *et al.* (2007) estudaram as propriedades dos filmes de farinha de amaranto comparadas com as propriedades de filmes de proteínas, proteínas-lipídios isoladas dos mesmos grãos de amaranto da espécie. Os filmes de farinha apresentaram altos valores de elongação comparados aos filmes proteína-lipídios e menor permeabilidade ao vapor d' água quando comparado aos filmes elaborados de proteína, proteína-lipídio de amaranto, isto devido às fortes interações entre lipídios e proteínas distribuídos na matriz polimérica de amido.

Tabela 2.7 Propriedades de filmes de misturas naturais

Farinha	Glicerol (%)	Espessura (mm)	PVA (10^{-10} g/m s Pa)	Solubilidade (%)	Elongação (%)	Tensão a ruptura (MPa)	Referencia
Amaranto	22,50	0,08	0,70	42,30	83,70	1,50	Tapia-Blacido <i>et al.</i> , 2005
Quinoa	21,00	0,08	0,60	18,70	88,40	4,10	Araujo-Farro, 2008
Amaranto	25,00	0,09	3,76	48,20	95,40	1,20	Dieguez <i>et al.</i> , 2015
Biri	17,00	0,08	5,30	38,30	14,60	7,00	Andrade-Mahecha, 2009
Banana	19,00	0,09	2,10	27,90	24,20	9,20	Pelissari <i>et al.</i> , 2013b
Pinhao	20,00	0,05	3,75	n.d.	2,50	13,08	Dauth <i>et al.</i> , 2016
Milho Azul	30,00	0,20	n.d.	36,71	30,0	5,30	Solano e Gante, 2014
Chia		0,25	1,58	25,57	9,73	0,58	Dick <i>et al.</i> , 2016
Arroz	20,00	0,10	1,10	n.d.	2,70	10,30	Dias <i>et al.</i> 2010
Arroz	30,00	0,04	7,28	34,42	6,29	9,73	Ahmad <i>et al.</i> , 2015
Arroz		0,14	0,09	19,77	12,48	1,13	Majzoobi <i>et al.</i> , 2015
Triticale	30,00	0,12	2,30	n.d.	33,61	4,47	Borneo <i>et al.</i> , 2016

* n.d. = Não determinado

Os filmes de farinhas de amaranto e de banana apresentaram menores valores de permeabilidade ao oxigênio quando comparados aos filmes de proteína de amaranto ou proteína isolada de soro de leite (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007; SOTHORNVIT e PITAK 2007). Pelissari *et al.* (2013b) e Dauth *et al.* (2016) reportaram valores similares de permeabilidade ao vapor de água entre filmes de farinha e amido de banana ou pinhão (~20% glicerol), porém estes filmes de farinha foram mais flexíveis que os filmes de amido de banana e pinhão com adição de quantidades similares de glicerol.

2.8 Referências Bibliográficas

ABDERRAHIM, F.; HUANATICO, E.; REPO-CARRASCO-VALENCIA, R.; ARRIBAS, S. M.; GONZALEZ, M. C.; CONDEZO-HOYOS, L. Effect of germination on total phenolic compounds, total antioxidant capacity, Maillard reaction products and oxidative stress markers in canihua (*Chenopodium pallidicaule*). *Journal of Cereal Science*, v. 56, n. 2, p. 410-417, 2012.

ABUGOCH J., L. E. Quinoa (*Chenopodium quinoa Willd.*): composition, chemistry, nutritional, and functional properties. *Advances in food and nutrition research*, v. 58, p. 1-31, 2009.

AHMAD, M.; HANI, N. M.; NIRMAL, N. P.; FAZIAL, F. F.; MOHTAR, N. F. ; ROMLI, S. R. Optical and thermo-mechanical properties of composite films based on fish gelatin/rice flour fabricated by casting technique. *Progress in Organic Coatings*, v. 84, p. 115-127, 2015

ALEMDAR, A.; SAIN, M.. Biocomposites from wheat straw nano fibers: morphology, thermal and mechanical properties. *Compos. Science. Technology*, v.68, p.557–565, 2008.

ALVAREZ-JUBETE, L.; ARENDT, E. K.; GALLAGHER, E. Nutritive value and chemical composition of pseudocereals as gluten-free ingredients. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, v. 60, n. sup4, p. 240-257, 2009.

ANDRADE MAHECHA, M. M. (2009). Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

ANDRADE MAHECHA, M. M. TAPIA-BLÁCIDO D.R., MENEGALLI F.C., Development and optimization of biodegradable films based on achira flour, *Carbohydrate Polymers*, v. 88 p. 449– 458, 2012

ARAUJO-FARRO, P. C. (2008). Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*) da variedade “Real”. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

ARVANITOYANNIS, I.S.; NAKAYAMA, A; AIBA, S.; Chitosan and gelatin based edible films: State diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate polymers*, v. 37, n. 4, p. 371-382, 1998.

AZEREDO, H.; MATTOSO, L. H. C.; WOOD, D.; WILLIAMS, T. G.; AVENABUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *Journal of food science*, v.74 n.5, p. N31-N35, 2009.

BRAVO e VALDIVIA. X. Usos tradicionales y nuevos de quinua, cañihua y kiwicha. 2010. En: Bravo R, Valdivia R, Andrade K, Padulosi S, Jäger M (editores). 2010. Granos Andinos. Avances, logros y experiencias desarrolladas en quinua, cañihua y kiwicha en Perú. *Bioversity International*, Roma, Italia.

BECKER, R., WHEELER, E. L., LORENZ, K., STAFFORD, A. E., GROSJEAN, O. K., BETSCHART, A. A., & SAUNDERS, R. M.. A compositional study of amaranth grain. *Journal of Food Science*, v. 46, n.4, p.1175-1180, 1981.

BREND, Y.; GALILI, L.; BADANI, H.; HOVAV, R.; GALILI, S. Total Phenolic Content and Antioxidant Activity of Red and Yellow Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Seeds as Affected by Baking and Cooking Conditions. *Food and Nutrition Sciences*, v. 3, n. 08, p. 1150, 2012.

BONILLA, J.; TALÓN, E.; ATARÉS L.; VARGAS, M.; CHIRALT A. Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch–chitosan films. *Journal of Food Engineering*, v. 118 n.3, p. 271–278, 2013

BORNEO, R.; ALBA, N.; AGUIRRE, A. New films based on triticales flour: Properties and effects of storage time. *Journal of Cereal Science*, 2016, vol. 68, p. 82-87.

BRUIN, A. de. Investigation of the food value of quinua and cañihua seed. *Journal of Food Science*, v. 29, n. 6, p. 872-876, 1964.

CALLISAYA A., J. C. (2011). Aislados proteinicos de granos andinos "quenopodiaceas" quinua "*Chenopodium quinoa*" y Canihua "*Chenopodium Pallidicaule*" por precipitación isoeléctrica, Tese em química, Universidad Mayor de

San Andres, Facultad de Ciencias Puras y Naturales, Química, 2011.
<http://hdl.handle.net/123456789/1391>.

CHEN, Y.; LIU, C.; CHANG, P. R.; CAO, X.; ANDERSON D. P. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers*, v. 76, p. 607–615, 2009.

CHEFTEL, J. C.; CUQ, J. L.; LORIENT, D. Amino acids, peptides, and proteins. *Food chemistry*, v. 2, p. 245-369, 1985.

CHIOTELLI, E.; LE MESTE, M. Effect of triglycerides on gelatinisation and rheological properties of concentrated potato starch preparations. *Food hydrocolloids*, v. 17, n. 5, p. 629-639, 2003.

CORREIA, P.R.; BEIRAO-DA-COSTA, M.L. Chestnut and a corn starch properties affected by isolation methods. *Starch/Starke*, v. 62, p. 421–428, 2010.

CONCA, K. R., Protein-based films and coatings for military packaging applications, In: Protein-based Films and Coatings (A. Gennadios, ed.), Ch.23, Boca Raton, Florida, CRC Press, 2002

CONDÉS, M.C.; AÑÓN, M.C.; MAURI, A.N. Amaranth protein films prepared with high-pressure treated proteins. *Journal of Food Engineering*, v.166, p. 38-44, 2015.

CONDÉS, M. C.; AÑÓN, M. C.; MAURI, A. N. Amaranth protein films from thermally treated proteins. *Journal of Food Engineering*, v. 119, n. 3, p. 573-579, 2013.

CULBERTSON, Food Protein Functionality, In: Handbook of Food Science, Technology, and Engineering - 4 Volume Set Edited by Y. H. HUI, CRC Press 2005, DOI: 10.1201/b15995-9

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Proteins as Agricultural Polymers for Packaging Production, *Cereal Chemistry*, v.75, p. 1–9 1998.

CHU Y. F.; WISE M. L.; GULVADY A. A.; CHANG T.; KENDRA D. F.; VAN KLINKEN B. J. W.; SHI Y.; O'SHEA M. In vitro antioxidant capacity and anti-inflammatory activity of seven common oats. *Food chemistry*, v. 139, n. 1, p. 426-431, 2013

DAUDT, R. M.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; WILLIAMS, T.; WOOD, D. F.; KÜLKAMP-GUERREIRO, I. C.; MARCZAK, L. D. F.; MCHUGH, T. H. Comparative study on properties of edible films based on pinhão (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. *Food Hydrocolloids*, v. 60, p. 279-287, 2016.

DENG G. F.; XU X. R.; GUO Y. J.; XIA E. Q.; LI S.; WU S.; CHEN F. LING W. H. LI, H. B. Determination of antioxidant property and their lipophilic and hydrophilic phenolic contents in cereal grains. *Journal of Functional Foods*, v. 4, n. 4, p. 906-914, 2012.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J.A.; VOILLEY A. Edible films and coatings: tomorrow' s packagings: A review. *Critical Reviews in Food Science*, v.38, n.4, p.299-313, 1998.

DIAS, A. B.; MÜLLER, C. M. O.; LAROTONDA, F. D. S., LAURINDO, J. B. (2010). Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*, v. 51, n. 2, p. 213-219, 2010

DICK M.; PAGNO C. H.; COSTA T. M. H.; GOMAA A.; SUBIRADE M.; RIOS A. O.; FLORES S. H. Edible films based on chia flour: Development and characterization. *Jornal Applied Polymer Science*, v. 133, n. 2, 2016. DOI: 10.1002/APP.42455.

ENRIONE J.; OSORIO F.; PEDRESCHI F.; HILL S. Prediction of the glass transition temperature on extruded waxy maize and rice starches in presence of glycerol. *Food and bioprocess technology*, v.3, p. 791-796, 2010.

GUERRERO, P.; DE LA CABA, K. Thermal and mechanical properties of soy protein films processed at different pH by compression. *Journal of Food Engineering*, v. 100, n. 2, p. 261-269, 2010

GENNADIOS, A. (2002). Protein based films and coatings. Boca Raton, FL: CRC Press.

GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Journal of food science*, v. 65, n. 6, p. 941-944, 2000.

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

GONZÁLEZ, A.; IGARZABAI, C. I. A. Nanocrystal-reinforced soy protein films and their application as active packaging. *Food Hydrocolloids*, v.43, p. 777-784, 2015.

GRANT, L.A. Effects of starch isolation, drying, and grinding techniques on its gelatinization and retrogradation properties. *Cereal Chemistry*, v.75, p. 590-594, 1998.

GUTIÉRREZ SG. (2003). Evaluación sensorial de preparaciones con dos variedades de cañihua. Tesis para optar el título de Licenciada en Nutrición Humana. Universidad Nacional del Altiplano-Puno, 2003.

HAMAGUCHI, P. Y.; WUYIN, W. E. N. G.; KOBAYASHI, T.; RUNGLERTKREINGKRAI, J.; TANAKA, M. Effect of fish meat quality on the properties of biodegradable protein films. *Food science and technology research*, v. 13 n.3, p. 200-204, 2007.

HAN, J.; GENNADIOS, G., *Edible films and coating: a review*. In: *Innovations in Food Packaging* (Han J. H, ed), p. 239-262, Monitoba, Canada, Elsevier Academic Press, 2005.

HANCCO GOMEZ, A.E (2007). Evaluación de las características del almidón de dos variedades de cañihua (chenopodium pallidicaule aellen) cupi y ramis. Universidad Nacional Del Altiplano – Puno, Ingeniería Agroindustrial, 2007.

HART, P.E.; BLANSHARD, J.M.V. The effect of extraction method upon the gelatinization behavior of wheat starch granules. *Starch/Starke*, v.34, p. 293–296, 1982.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A review. *Carbohydrate Polymers* 45:253–267, 2001.

HOSSEINI, S. F.; REZAEI, M.; ZANDI, M.; FARAHMANDGHAHI, F. Fabrication of bio-nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, v. 44, p. 172-182, 2015.

IMAM, S. H.; WOOD, D. F.; ABDELWAHAB M. A.; CHIOU BOR-SEN, WILLIAMS T. G.; GLENN G.M.; ORTS W. J. *Starch, chemistry, microstructure, processing, and enzymatic degradation*, In: Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites Chemistry, Processing, and Applications, Edt : AHMED J. ,. TIWARI B. K, IMAM S. H., and. RAO M. A, CRC Press 2012, DOI: 10.1201/b11848-3

JANE, J. L.; KASEMSUWAN, T.; LEAS, S.; ZOBEL, H.; ROBYT, J. F. Anthology of starch granule morphology by scanning electron-microscopy. *Starch/Stärke*, v. 46, p. 121–129, 1994.

JIMÉNEZ, A., FABRA, M. J., Talens, P., Chiralt, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, v. 5, p.2058-2076, 2012.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT A. Phase transitions in starch based films containing fatty acids. Effect on water sorption and mechanical behavior. *Food Hydrocolloids*, v. 30, p.408-418, 2013.

KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, v. 82, n. 2, p. 337-345, 2010.

KLIMCZAK, I.; MALECKA, M.; PACHOLEK, B. Antioxidant activity of ethanolic extracts of amaranth seeds. *Nahrung/Food*, v. 46, n. 3, p. 184, 2002.

KENT, N. *Technology of Cereals*. Third Edition. Pergamon Press. Oxford, New York, 1983.

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

KROCHTA, J.M.; de MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology*, v.51, n.2, p.60-74, 1997.

KROCHTA, J.M., *Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities*, In: Protein-based Films and Coatings (A. Gennadios, ed.), Ch. 1, Boca Raton, Florida, CRC Press, 2002

KOELSCH, C. Edible water vapor barriers: Properties and promise, *Trends in Food Science & Technology*, v.5, p.76-81, 1994.

KOWALCZYK, D.; BARANIAK, B. Effects of plasticizers, pH and heating of film-forming solution on the properties of pea protein isolate films. *Journal of Food Engineering*, v. 105, n. 2, p. 295-305, 2011.

LI, X.; JI, N.; QIU, C.; XIA, M.; XIONG, L.; SUN, Q. The effect of peanut protein nanoparticles on characteristics of protein-and starch-based nanocomposite films: A comparative study. *Industrial Crops and Products*. v.77, p.565-574, 2015

LIGARDA, C. A. S.; REPO-CARRASCO, R.; ENCINA, C. R. Z.; HERRERA, I. B.; QUINDE-AXTELL, Z. Extracción con soluciones neutra y alcalina para el aislamiento de fibra soluble e insoluble a partir de salvado de quinoa (*chenopodium quinoa* willd.), kiwicha (*amaranthus caudatus* L.) y cañihua (*chenopodium pallidicaule* aellen.), *Revista de la Sociedad Química del Perú*. v.78, n. 1, 2012

LU, Y.; TIGHZERT, L.; BERZIN, F.; RONDOT, S. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources. *Carbohydrate Polymers*, v.61, n.2, p.174 – 182, 2005

LIU, CHIN-CHI; TELLEZ-GARAY, ANGELA M.; CASTELL-PEREZ, M. ELENA. Physical and mechanical properties of peanut protein films. *LWT-Food Science and Technology*. v. 37, n. 7, p. 731-738, 2004.

LIU, Q. (2005). Understanding starches and their role in foods. In S.Cui (Ed.), Food carbohydrates: Chemistry, physical properties and applications (p. 309-355). Broken Sound Parkway, NW: CRC Press, Taylor & Francis Group.

LUNA G. I. M. (2005). Efectos del proceso de cocción extrusión em la fracción indigestible, capacidade anti oxidante y algunas propiedades funcionales em três variedades de cañiwa. Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima-Peru, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 56 n. 2, p. 129-135, 2004.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, n.3, p. 283-289, 2005.

MOKREJS P.; LANGMAIER F.; JANACOVA D.; MLADEK M.; KOLOMAZNIK K.; V. VASEK. Thermal study and solubility tests of films based on amaranth flour starch–protein hydrolysate. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 98, n. 1, p. 299-307, 2009.

MUJICA, A. Potencialidades de los cultivos andinos en el desarrollo nacional y su riqueza nutricional y cultural. *Revista Thaki*, Instituto Peruano de Investigación Quechua Aymara (JATHA-MUHU), 2009.

MUJICA A. 1992. Granos y leguminosas andinas. Em: Hernández J, Bermejo J, León J. (editores). Cultivos marginados: otra perspectiva de 1492. Organización de la Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación FAO, Roma. pp. 129-146.

MUJICA, A.; DUPEYRAT, R.; JACOBSEN, S.; MARCA, S., CANAHUA, A.; VIDAL, A.; AGUILAR, P.; ORTIZ, R.; CHURA, E. La cañihua (*chenopodium pallidicaule*) en la nutrición humana del Peru. Editorial Universia, Puno Peru. 2002.

MUJICA A. Potencialidades de los cultivos andinos en el desarrollo nacional y su riqueza nutricional y cultural. *Revista Thaki*, Instituto Peruano de Investigación Quechua Aymara (JATHA-MUHU), 2009.

MÜLLER, C. M., YAMASHITA, F., LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, v.72 n.1, p. 82-87, 2008.

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

NAKAZAWA, Y.; WANG Y. J. Effect of annealing on starch–palmitic acid interaction. *Carbohydrate Polymers*, v. 57, n. 3, p. 327-335, 2004.

NAGARAJAN, M.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T.; SONGTIPYA, P. Properties and characteristics of nanocomposite films from tilapia skin gelatin incorporated with ethanolic extract from coconut husk. *Journal of food science and technology*, v.52, n.12, 7669-7682, 2015.

PAEZ, A. W.; EYZAGUIRE, P. La cañahua merece regresar. LEISA Revista agroecológica, junio del 2004

PEÑARRIETA, J. M.; ALVARADO, J. A.; ÅKESSON, B.; BERGENSTÅHL, B. Total antioxidant capacity and content of flavonoids and other phenolic compounds in canihua (*Chenopodium pallidicaule*): An Andean pseudocereal. *Molecular nutrition & food research*, v.52, n. 6, p. 708-717, 2008.

PAGNO, C. H.; KLUG, T. V.; COSTA, T. M. H.; RIOS, A. O.; FLORES S. H. Physical and antimicrobial properties of quinoa flour-based films incorporated with essential oil. *Jornal Applied Polymer Science*, 2016. DOI: 10.1002/APP.43311.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*); *LWT - Food Science and Technology*, v. 52, p. 1-11, 2013a

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocolloids*, v.30, p. 681-690, 2013b

PECHYEN, C.; UMMARTYOTIN, S. Effect of montmorillonite in fish water soluble protein composite film as a prototype of biodegradable packaging materials. *Applied Clay Science*, v. 132, p. 430-437, 2016.

PIWANDES, 2003. Desarrollar criterios para encontrar estándares de calidad y procesamiento. Informe Anual 2002-2003. Proyecto. Em: Bravo R, Valdivia R, Andrade K, Padulosi S, Jäger M (editores). 2010. Granos Andinos. Avances, logros y

experiencias desarrolladas en quinua, cañihua y kiwicha en Perú. *Bioversity International*, Roma, Italia

QAZANFARZADEH, Z.; KADIVAR, M. Properties of whey protein isolate nanocomposite films reinforced with nanocellulose isolated from oat husk. *International Journal of Biological Macromolecule*, v. 91, p. 1134-1140, 2016.

RAMOS-DIAZ, J. M.; KIRJORANTA, S.; TENITZ, S.; PENTTILÄ, P. A.; SERIMAA, R.; LAMPI, A. M.; JOUPPILA, K. Use of amaranth, quinoa and kañiwa in extruded corn-based snacks. *Journal of Cereal Science*, v. 58 n.1, p. 59-67, 2013.

REPO-CARRASCO, R. Andean Crops and Infant Nourishment. University of Helsinki. Institute of Development Studies. Report B 25. Finland 1992.

REPO-CARRASCO R. Introduccion la ciencia y tecnologia de cereales y granos andinos, Lima, Péru. 1998.

REPO-CARRASCO, R.; ESPINOZA, C.; JACOBSEN, S. Nutritional value and uses of andean crops quinoa (*Chenopodium quinoa*) and kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*). *Food Research International*, v.19. p.179-189, 2003.

REPO-CARRASCO-VALENCIA, R.; LA CRUZ, A. A.; ALVAREZ, J. C I.; KALLIO H. Chemical and Functional Characterization of Kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) Grain, Extrudate and Bran. *Plant foods for human nutrition*, v.64, n.2, p.94–101, 2009. DOI 10.1007/s11130-009-0109-0

REPO-CARRASCO-VALENCIA, R.; HELLSTRÖM, J. K.; PIHLAVA, J.-M.; MATTILA, P. H. Flavonoids and other phenolic compounds in Andean indigenous grains: Quinoa (*Chenopodium quinoa*), kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) and kiwicha (*Amaranthus caudatus*). *Food Chemistry*, n 120, p.128–133, 2010.

ROJAS, W.; PINTO, M., SOTO, J. L. Distribución geográfica y variabilidad genética de los granos andinos. Em: Bravo R, Valdivia R, Andrade K, Padulosi S, Jäger M (editores). 2010. Granos Andinos. Avances, logros y experiencias desarrolladas en quinua, cañihua y kiwicha en Perú. Bioversity International, Roma, Italia.

ROJAS W.; CAMARGO A. 2004. Distribución geográfica de la variabilidad genética de la colección de germoplasma de cañahua. Informe Anual 2003/2004. Proyecto SIBTA-SINARGEAA “Manejo, conservación y uso sostenible de los recursos genéticos de granos altoandinos en el marco del SINARGEAA” Fundación PROINPA. p. 2-5, 2004.

ROJAS, W.; PINTO, M.; SOTO, J. L. La erosión genética de la cañahua. *LEISA Revista de Agroecología*, v.20, n. 1, 2004.

ROSELL, CRISTINA M.; CORTEZ, GLADYS; REPO-CARRASCO, RITVA. Breadmaking use of Andean crops quinoa, kaniwa, kiwicha, and tarwi. *Cereal chemistry*, v. 86, n. 4, p. 386, 2009.

SALAS VALERO L. M (2011). Elaboração e caracterização de filmes a base de alginato de sódio, reticulados com íons bário (Ba^{2+}), estrôncio (Sr^{2+}) ou alumínio (Al^{3+}). 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SARTORI, T.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of unripe banana starch films incorporated with solid lipid microparticles containing ascorbic acid. *Food Hydrocolloids*, v. 55, p. 210-219, 2016.

SILVA, C.R. E.; REPO-CARRASCO-VALENCIA, R.; JACOBSEN, S-E. Determinacion de tocoferoles por hplc en aceite de quinua (*chenopodium quinoa*) y kañiwa (*chenopodium pallidicaule*), (2013)
<http://www.rlc.fao.org/es/agricultura/produ/cdrom/contenido/libro14/cap5.9.htm>

SMITH, A. M. The biosynthesis of starch granules. *Biomacromolecules*, v. 2, n. 2, p. 335-341, 2001.

SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R. Composition of the seeds of some Amaranth species. *Journal of Science of Food and Agriculture*, v.42, 1988

SORRENTINO, A; GORRASI, G.; VITTORIA V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology* v.18, p 84-95, 2007.

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

SOTHORNVIT, R.; PITAK, N. Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. *Food Research International*, v. 40, n. 3, p. 365-370, 2007.

SOLANO, M. Botánica sistemática. Facultad de ciencias agrarias de la Universidad nacional del Altiplano. 1999.

SOLANO, A. C. V.; DE GANTE, C. R. Development of biodegradable films based on blue corn flour with potential applications in food packaging. Effects of plasticizers on mechanical, thermal, and microstructural properties of flour films. *Journal of Cereal Science*, v. 60, n.1, p. 60-66, 2014.

TAN, I.; WEE, C. C.; SOPADE, P. A.; HALLEY, P. J. Investigation of the starch gelatinisation phenomena in water–glycerol systems: application of modulated temperature differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, v. 58, n. 2, p. 191-204, 2004.

TAPIA M., La quinua y Kañihua, Centro internacional de investigaciones para el desarrollo (CIID), Bogota. 1979

TAPIA, M.; MORON, C.; AYALA, G.; FRIES, A. Valor nutritivo y padrones de consumo. Em: Cultivos andinos sub explotados y sus aporte a la alimentación. 1997. Edit. Ofina Regional de la FAO para América Latina, Santiago de Chile.

TAPIA, M. E. Y A.M. FRIES. 2007. Guía de campo de los cultivos andinos. FAO y ANPE. Lima, Perú. <http://www.fao.org/docrep/010/ai185s/ai185s.pdf>

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

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

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

TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MAURI A.N.; MENEGALLI F.C., SOBRAL P.J.A. e AÑON M.C. Contribution of the starch, protein, and lipid fractions to the physical, thermal, and structural properties of amaranth (*Amaranthus caudatus*) flour films. *Journal of Food Science*, v. 72, n. 5, p. E293-E300, 2007.

TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; DO AMARAL SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. *LWT-Food Science and Technology*, v. 44, n 8, p. 1731-1738, 2011.

TAPIA BLÁCIDO, D. R.; SOBRAL, P. J.A.; MENEGALLI, F. C. Potential of *Amaranthus cruentus* BRS Alegria in the production of flour, starch and protein concentrate: chemical, thermal and rheological characterization. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 90, n 7, p. 1185-1193, 2010.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science and Technology*, v.14, pp.71-78, 2003.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. (1997). *Starches*. St. Paul: Eagan Press Handbook Series.

TOWLE, M. A. The ethnobotany of pre-Columbian Peru. Viking Fund Publications in Anthropology, n. 30. Aldine Publishing Company, Chicago. Ubbelohde-Doering, Heinrich, 1961.

TORREJÓN, I.; MARTIN, BL.; De la PUENTE, T.B. ; NASSER J.R. ; RIZZI R. Efecto de la kañihua (*Chenopodium Palladicaude* Aellen) sobre el sistema inmune de ratones albinos desnutridos. *Congreso internacional de la quinua*. Puno-Peru 2017.

URIYAPONGSON, J.; RAYAS-DUARTE, P. Comparison of yield and properties of amaranth starches using wet and dry-wet milling processes. *Cereal Chemistry*, v. 71, p. 571–577, 1994.

VASANTHAN, T.; LI J., BRESSLER, D.; HOOVER R. Starch as Gelling Agent, In: Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites Chemistry, Processing, and Applications, Edt : AHMED J., TIWARI B. K, IMAM S. H ., AND. RAO M . A, CRC Press 2012, DOI: 10.1201/b11848-4

VALENZUELA, C.; ABUGOCH L.; TAPIA, C.; GAMBOA, A. Effect of alkaline extraction on the structure of the protein of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) and its influence on film formation. *International Journal of Food Science and Technology*, v., p. 843–849, 2013.

VILCACUNDO, R; HERNÁNDEZ-LEDESMA, B. Nutritional and biological value of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Current Opinion in Food Science*, v. 14, p. 1-6, 2017.

VILLA, D. Y. G.; RUSSO, L.; KERBAB, K.; LANDI, M.; RASTRELLI, L. Chemical and nutritional characterization of *Chenopodium pallidicaule* (cañihua) and *Chenopodium quinoa* (quinoa) seeds. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, v.26, n. 7, p. 609-615, 2014.

WANG M.; HETTIARACHCHY N. S.; BURKS, M.; QI, W.; SIEBENMORGEN, T. Preparation and Functional Properties of Rice Bran Protein Isolate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 47, n. 2, p. 411-416, 1999.

WANG, L., WANG, Y.J. Comparison of protease digestion at neutral pH with alkaline steeping method for rice starch isolation. *Cereal Chemistry*, v. 78, p. 690–692, 2001.

WHITE, P.; ALVISTUR, E.; DIAS, C.; VINAS, E.; WHITE, H.; COLLAZOS, C. Nutrient content and protein quality of quinoa and cañihua, edible seed products of the Andes mountains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 3, n. 6, p. 531-534, 1955. Doi:10.1021/jf60052a009.

ZACTITI, E. M.; KIECKBUSCH, T. G.; Release of potassium sorbate from active films of sodium crosslinked with calcium chloride. *Packaging Technology and Science*, v. 22, p. 349-358, 2009.

ZINK, J.; WYROBNIK, T.; PRINZ, T.; SCHMID, M. Physical, Chemical and Biochemical Modifications of Protein-Based Films and Coatings: An Extensive Review. *International Journal of Molecular Sciences*, v.17, p.1376, 2016.

ZINOVIADOU, K. G.; KOUTSOUMANIS, K. P.; BILIADERIS, C. G. Physico-chemical properties of whey protein isolate films containing oregano oil and their antimicrobial action against spoilage flora of fresh beef. *Meat Science*, v. 82, n. 3, p. 338-345, 2009.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Effect of the addition of fatty acids on rice starch properties. *Food research international*, v.40, n.2, p. 209-214, 2007.

CAPITULO 3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GRÃOS,

FARINHA E AMIDO DE CANIHUA (*CHENOPODIUM PALADICAULLE*)

Lady Maria SALAS-VALERO.^{1*}; Delia RitaTAPIA-BLÁCIDO²; Florencia Cecilia MENEGALLI¹

¹Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo – SP, Brasil

²Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto – SP, Brasil

ladysalasv@gmail.com

Artigo a ser enviado à revista Ciência e Tecnologia de Alimentos

RESUMO

Neste capítulo foram utilizados os grãos de canihua (*Chenopodium pallidicaule*) de duas variedades (*Cupi* e *Illpa*) produzidas no Peru, para obter farinhas e amidos. Estes materiais foram caracterizados em relação a sua composição centesimal, teor de fenólicos totais, capacidade antioxidante, perfil de ácidos graxos, perfil eletroforetico das proteínas, análise de cor (L^* , a^* , b^* , ΔE^*), difração de raios X, propriedades térmicas e microestruturais.

A ênfase deste capítulo foi avaliar o efeito da metodologia de extração da farinha e do amido a partir dos grãos de canihua (*Chenopodium pallidicaule*) das duas variedades (*Cupi* e *Illpa*) sobre suas propriedades físico-químicas e térmicas. Assim, as farinhas foram extraídas por moagem alcalina e em meio neutro. As metodologias utilizadas para a obtenção de farinhas de grãos de canihua influenciaram significativamente a composição centesimal, capacidade antioxidante, cor, cristalinidade e as propriedades térmicas das farinhas. As farinhas extraídas por moagem em meio neutro (água destilada) dos grãos das variedades *Cupi* (CN) e *Illpa* (IN), apresentaram altos teores de proteínas, cinzas, fenólicos totais, alta capacidade antioxidante, e elevadas temperaturas e entalpias de gelatinização. As farinhas extraídas por moagem úmida alcalina de grãos de canihua das variedades *Cupi* (CA) e *Illpa* (IA) apresentaram maiores teores de amilose, amido, lipídios e maiores valores de cristalinidade. Os difratogramas das farinhas analisadas revelaram um padrão de cristalinidade tipo "A" com a presença de 4 picos. Um pico adicional em $2\theta=20^\circ$ foi atribuído à associação da amilose dos grânulos de amido com lipídios, resultando na cristalização do tipo V.

Os amidos extraídos por moagem úmida alcalina de grãos de canihua de duas variedades *Cupi* (AC) e *Illpa* (AI) apresentaram um padrão de cristalinidade tipo "A" com alto grau de pureza ($L^*=97,9$ e $98,9$ respectivamente).

3.1 Introdução

A canihua (*Chenopodium pallidicaule*) é uma planta considerada um pseudocereal, cultivada na região dos Andes do sul do Peru e da Bolívia. Seu cultivo é encontrado em climas de 3600-4400 m de altitude e é resistente a baixas temperaturas (-3 °C). O grão de canihua pertence à família da quinoa (*Chenopodium quinoa*), apresentando um alto teor de amido (53-66%), proteínas de alta qualidade (15-19,3 %), carboidratos (63-66%), fibras dietéticas (18-25%), ferro, cálcio e antioxidantes (REPO-CARRASCO *et al.*, 2003; PEÑARRIETA *et al.*, 2008; REPO-CARRASCO-VALENCIA *et al.* 2009; 2010; LUNA, 2005; HANNCO, 2007). A qualidade das proteínas pode ser atribuída à presença de aminoácidos essenciais balanceados, principalmente um teor de lisina, isoleucina e triptofano maior que em outros cereais e equivalentes às proteínas do leite. Tradicionalmente, os grãos de canihua são ligeiramente torrados e moídos, resultando na uma farinha nomeada *cañihuaco*. Esta pode ser consumida sozinha ou misturada com bebidas quentes ou frias, ou em forma de mingaus. Os grãos inteiros e a farinha torrada podem ser utilizados para fazer bebidas, sopas, pães, bolos e biscoitos (MUJICA, 2009).

Apesar do alto valor nutricional da canihua, seu consumo está diminuindo devido à pouca difusão do seu cultivo e aos escassos estudos realizados para avaliar o potencial do grão desde o ponto de vista nutricional como na obtenção de novos produtos. Por isso, o governo Peruano (lei n° 29196) e a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO-RLC, 2011) estão incentivando o consumo da canihua, promovendo a produção orgânica a fim de contribuir com o alívio da pobreza e a conservação dos ecossistemas do Peru (GONZALES e ESTRADA, 2008; FAO-RLC, 2011).

O objetivo do capítulo foi extrair farinhas e amidos a partir de grãos de canihua (variedades *Cupi* e *Illpa*) por duas metodologias: moagem úmida em meio alcalino (solução de NaOH) e em meio neutro (água destilada). Estes materiais foram caracterizados em relação à sua composição centesimal, teor de fenólicos totais, capacidade antioxidante, perfil de ácidos graxos, perfil eletroforetico das proteínas, análise de cor (L^* , a^* , b^* , ΔE^*), difração de raios X, propriedades térmicas e microestruturais, a fim de avaliar seu potencial como ingrediente alimentar.

3.2 Materiais e métodos

3.2.1 Matéria Prima

A farinha e o amido de canihua foram produzidos a partir de grãos de canihua (*Chenopodium pallidicaule*) das variedades *Cupi* e *Illpa*, obtidos do INIA (Instituto Nacional de Innovacion Agraria Puno-Peru).

3.2.2 Obtenção de farinha e amido de canihua por moagem úmida com maceração em meio alcalino

A farinha e o amido foram isolados segundo a metodologia descrita por Tapia-Blacido (2006). Os grãos de canihua foram imersos em solução de NaOH a 0,25% (400 mL) e essa mistura foi mantida temperatura de refrigeração (5°C) durante 24 horas. Logo a seguir, foi adicionado ao material original um volume de solução de hidróxido de sódio a 0,25%, suficiente para permitir a moagem. O processo de moagem foi realizado em uma processadora (Wallita, São Paulo) durante dois minutos, a máxima potência. O material moído foi filtrado através de uma peneira de aço inoxidável de abertura 80 mesh. O resíduo não filtrado (fibra) foi processado quatro vezes com adição de solução de NaOH 0,25%, em quantidades suficientes para assegurar a moagem sem que se manifestasse elevação de temperatura no material. O material foi peneirado sucessivamente utilizando-se peneiras com aberturas de 200 e 270 mesh.

Para a obtenção da farinha (sem fibras), o pH do líquido filtrado foi ajustado utilizando-se solução de ácido clorídrico 1 mol/L até pH 4,5. Após o ajuste do pH, o líquido foi centrifugado a 4500 rpm durante 20 minutos. O sobrenadante foi descartado e os sólidos precipitados foram suspensos com água destilada e a suspensão foi neutralizada utilizando solução de NaOH 1 mol/L. Posteriormente, o material foi colocado em pratos de alumínio em camadas de 5 cm de espessura e foi seco em estufa de convecção forçada a 37°C por 24 horas.

Para a obtenção do amido, o líquido filtrado (fração líquida) foi centrifugado a 4500 rpm durante 20 minutos, para a remoção da camada superior do precipitado, correspondente às proteínas e outros componentes, como pigmentos e lipídios. Posteriormente, a suspensão foi neutralizada utilizando uma solução de HCl 1 mol/L

e foi seca em estufa de convecção forçada (37°C/24h). Após, o material seco foi moído e peneirado em peneira de aço inoxidável de 80 mesh de abertura. A farinha e o amido de canihua obtidos foram conservados em frascos de vidro escuros e armazenados a 5°C (Figura 3.1).

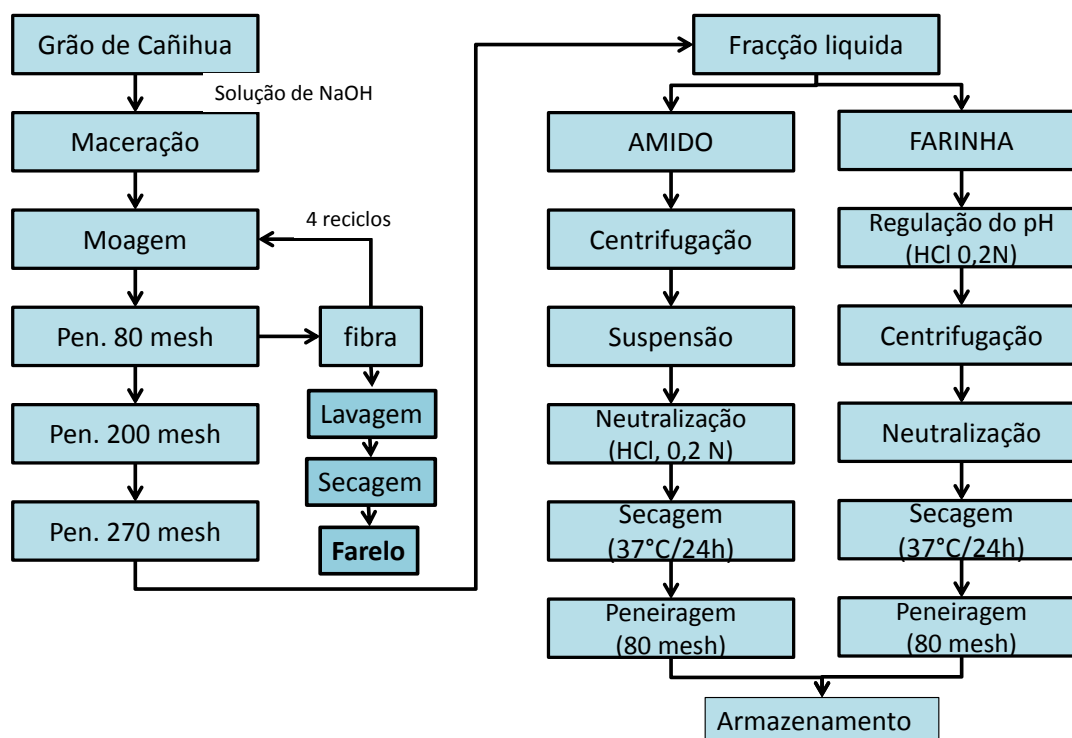


Figura 3.1 Diagrama de fluxo de produção da farinha e amido de Canihua por processo alcalino

3.2.3 Obtenção de farinha de canihua por moagem úmida com maceração em meio neutro (água destilada)

Os grãos de canihua foram imersos em água destilada e essa mistura foi mantida à temperatura de refrigeração (5°C) durante 24 horas. Logo a seguir, foi adicionado ao material original um volume de água destilada suficiente para permitir a moagem. O processo de moagem foi realizado em uma processadora (Oster, São Paulo) durante dois minutos, na máxima potência. O material moído foi filtrado através de uma peneira de aço inoxidável de abertura 80 mesh. O resíduo não filtrado (fibra) foi processado cinco vezes com adição de água destilada, em quantidades suficientes para assegurar a moagem sem que se manifestasse elevação de temperatura no material. O material foi peneirado sucessivamente utilizando-se peneiras com aberturas de 200 e 270 mesh.

Para a obtenção da farinha (sem fibras), o filtrado líquido foi colocado em pratos de alumínio em camadas de 5 cm de espessura e foi seco em estufa de convecção forçada a 37°C por 12 horas (Figura 3.2).

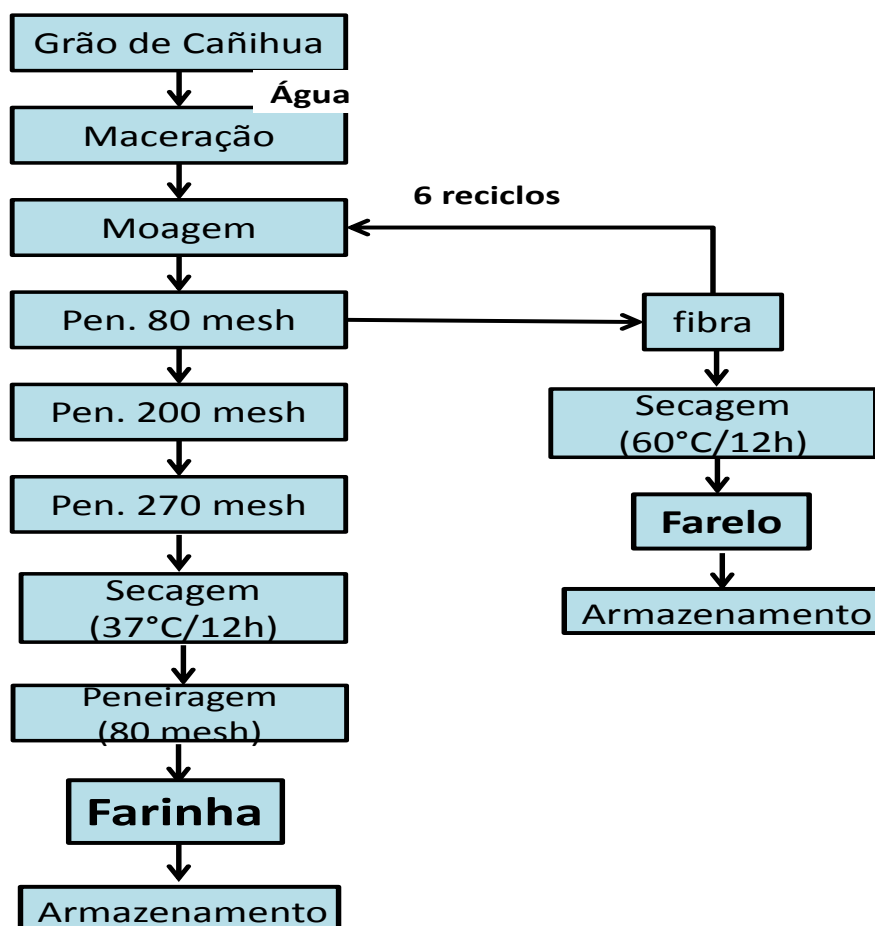


Figura 3. 2. - Diagrama de fluxo de produção da farinha (processo neutro)

3.3 Caracterização dos grãos, amidos e farinhas de canihua

3.3.1 Composição centesimal

Os conteúdos de umidade, cinzas, proteína e fibra bruta foram determinados pelos métodos da AOAC (2005). O teor de lipídios foi determinado pelo método de Bligh e Dyer (1959) descrito por Cecchi (1999).

3.3.2 Perfil eletroforético das proteínas do grão e farinhas de canihua

O perfil eletroforético das proteínas da farinha de canihua foi determinado segundo a metodologia descrita por Laemmli (1970), com modificações. O método requer que 4 mg de proteína contidos entre 27-31mg de farinha sejam dissolvidos em 1 mL de tampão redutor contendo 0,5 M Tris HCl (pH 6,8), 10% SDS; 10% glicerol, 5% β -mercaptoetanol e 0,1% azul de bromofenol e aquecidos a 90°C por 3 minutos. Foi aplicado um volume de 4 μ L de cada amostra no gel com SDS e gradiente de 8-25%, sendo que as condições do equipamento Phat System para corrida a foram: 100 V, 5 mA, 0,5 W e temperatura da câmara 20°C.

Para a identificação do perfil eletroforético utilizou-se os seguintes padrões de baixa massa molecular: 14,4 kDa - α - lactoalbumina; 20,1 kDa -inibidor de tripsina; 30,0 kDa - anidrase; 43,0 kDa - ovo albumina; 67,0 kDa - albumina e 94,0 kDa - fosforilase b (Sigma, Sant Louis, EUA). Cada gel foi mantido por 12 horas em solução aquosa a 0,2% (p/v) de Coomassie Blue T-250 em metanol e descorada com água destilada/metanol/ácido acético. A determinação da massa molecular das proteínas foi realizada através do software Image Máster ID Prime (Pharmacia Biotech Uppsala, Suécia).

3.3.3 Perfil de ácidos graxos dos lipídios do grão e das farinhas de canihua

Para a análise dos ácidos graxos, uma alíquota do extrato de lipídeos, contendo aproximadamente 0,1g de lipídeos, foi seca em rota-evaporador e saponificada. Os ácidos graxos foram metilados pelo método de Hartman e Lago (1973) e determinados por cromatografia gasosa de alta resolução. Utilizou-se um cromatógrafo a gás PHILIPS, modelo Pye Unicam PU 4550, equipado com: detector

por ionização em chama; injetor split, razão de 100:1; coluna capilar de sílica fundida, 50 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno contendo 0,2 µm de polietileno glicol (CP-Sil, Crompack WCOT, Holanda) e aquisição de dados por software (Borwin, JMBS Developments). As condições cromatográficas foram: temperatura da coluna, 180°C (isotérmica); gás de arraste, hidrogênio numa vazão de 2,0 mL/min, gás “make-up”, nitrogênio a 30mL/min; temperatura do injetor; 270°C; e temperatura do detector, 200°C. A identificação dos ácidos graxos foi realizada pela comparação do tempo de retenção de ésteres metílicos dos ácidos graxos dos padrões com as amostras e cromatografia.

3.3.4 Análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) de suspensões de amido e farinha de canihua

Foram preparadas suspensões em água destilada com concentração de 30% de farinha e de amido de canihua em cápsulas de alumínio com uma massa total de 8 mg, seladas hermeticamente após a pesagem. As faixas de temperatura de gelatinização foram estudadas em um calorímetro diferencial de varredura (DSC) da TA-Instruments – Modelo 2920 com sistema de resfriamento dotado de um RCS (Controlled Refrigeration System). Empregou-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, varrendo uma faixa de temperatura de 30 a 100 °C. O sistema foi calibrado com índio (ΔH de fusão de 28,71 J/g e ponto de fusão de 156,6 °C) com elevada pureza (99,9%). Os valores de temperatura de início (T_o), temperatura de pico (T_p) e temperatura final (T_f) de gelatinização, bem como os valores de ΔH foram obtidos a partir dos termogramas das amostras analisadas utilizando o software Universal Analysis 2.6 (TA Instruments, New Castle, EUA). As análises foram feitas em triplicata.

3.3.5 Determinação da cor

A análise da cor foi realizada empregando a técnica do Sistema Hunterlab, para o qual foi utilizado um colorímetro portátil Ultra Scan Vis (Hunterlab, Reston, EUA). As determinações foram realizadas em triplicata, utilizando-se um iluminante D65 (sol). As amostras foram colocadas em uma cubeta de quartzo, próprio para a determinação de cor de pós e líquidos. Os dados obtidos pelo equipamento foram analisados pelo programa Easy match QC V.383 (Hunterlab, Reston, EUA), em um

PC ao qual estava conectado. O programa calculou a diferença total de cor (ΔE^*) cor pela Equação 3.1., através dos valores de a^* , b^* e L^* :

$$\Delta E = [(a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2 + (L^* - L_o^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad [3.1]$$

Onde:

ΔE : diferença total de cor;

L^* : índice de luminosidade da amostra;

L_o^* : índice de luminosidade do padrão;

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

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

Antes de cada medição, o equipamento foi calibrado no modo reflectância com um fundo branco e preto usado como padrão, sendo usados os seguintes valores dos parâmetros: $L_o^* = 93,494$; $a_o^* = -0,766$ e $b_o^* = 1,399$ para o calculo da diferença total de cor (ΔE^*)

3.3.6 Determinação do conteúdo de fenóis e da capacidade antioxidante de grãos, farinhas e amidos de canihua

Foram pesadas 0,5 g de amostras de grão moído, farinha ou amido em béquer de 50 mL, adicionadas de 10 mL de álcool metílico e mantidas sob agitação constante durante 1 h. O sobrenadante resultante da mistura foi filtrado e analisado seu conteúdo de fenólicos e capacidade antioxidante por DPPH e FRAP, como descrito a seguir.

a. Determinação do Conteúdo de Fenólicos

O conteúdo total de fenólicos totais foi quantificado utilizando o método colorimétrico de Folin-Ciocalteu, de acordo com Waterhouse (2001). Uma alíquota de 0,5 mL de solução sobrenadante dos materiais obtidos no *item* anterior foi misturada com 2,5 mL de reagente de Folin-Ciocalteu (10%) em tubos de ensaio. Após 3 min, 2 mL de solução de carbonato de sódio (7,5%) foram adicionados.

Depois de 2 horas a temperatura ambiente, no escuro, a absorbância foi medida a 760 nm em espectrofotômetro (modelo SQ-2800 UV / VIS, EUA). O conteúdo de fenólicos foi calculado usando uma curva padrão de ácido gálico, utilizando 5 diluições. O ensaio foi realizado em triplicata, e o resultado foi expresso em mg de equivalentes de ácido gálico (mg GAE.g^{-1} de matéria seca).

b. Atividade antioxidante por captura do Radical Livre (DPPH)

Uma alíquota de 0,1 mL de sobrenadante obtido das matérias primas (grão, farinha ou amido misturado com metanol) foi transferida para tubos de ensaio com 3,9 mL do radical DPPH e homogeneizados em agitador de tubos. A solução foi mantida a temperatura ambiente durante 30 min, após esse tempo foi realizada a leitura da absorbância a 517 nm. Um branco também foi utilizado (0,1 mL de metanol com 3,9 mL do radical DPPH). O ensaio foi realizado em triplicata. A mesma análise foi realizada utilizando uma solução padrão de Trolox em cinco diluições variando entre 0 e 200 μmol , o que permitiu a construção de uma curva padrão de Trolox. Os resultados foram expressos como $\mu\text{g Trolox / g m. s.}$

c. Atividade antioxidante pelo Método de Redução do Ferro (FRAP)

Uma alíquota de 90 μL de cada sobrenadante dos grãos, farinhas e amidos foi transferida para tubos de ensaio e adicionado 270 μL de água destilada, misturado com 2,7 mL do reagente FRAP e homogeneizado em agitador de tubos fechados. Após a incubação destas soluções a 37 °C durante 30 min foi realizada a leitura da absorbância a 595 nm. O reagente FRAP mais água destilada foram utilizadas como branco para calibrar o espectrofotômetro. O ensaio foi realizado em triplicata. A mesma análise de FRAP foi realizada utilizando a solução padrão de Trolox em cinco diluições variando entre 0 e 200 μmol , o que permitiu a construção de uma curva padrão de Trolox. Os resultados foram expressos como $\mu\text{g Trolox / g m. s.}$

3.3.7 Conteúdo de amilose

O teor de amilose foi determinado segundo o método colorimétrico do iodo simplificado, que se baseia na transmissão de luz através de um complexo colorido que a amilose forma ao reagir com o iodo, de acordo com a metodologia usada por Martínez e Cuevas (1989).

3.3.8 Difração de raios-X

Foram obtidos difratogramas do amido e da farinha de canihua. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente no intervalo de ângulo 2θ variando de 2 a 50° em um Difratorômetro Universal de raios-X, modelo URD6 a uma velocidade de $1,2^\circ/\text{min}$ operando a uma potência de 40kV/20 mA. Os índices de cristalinidade (%) das matérias primas foram quantitativamente estimados como a razão entre a área cristalina pela área total do difratograma, seguindo o método utilizado por Nara e Komiya (1983), usando o software Origin 8.0 (OriginLab Corporation, Massachusetts, EUA).

3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura dos grãos inteiros e moídos, os amidos e as farinhas, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram colocadas em suportes de alumínio e cobertas com uma camada de 92 Å de ouro (*Sputter Coater*, SCD050) para melhorar a condutividade. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura marca JEOL modelo JSM-5800LV, sob voltagem de aceleração de 10 kV para a análise das amostras.

3.4 Análise estatística dos dados

Análise de variância (ANOVA) e o Teste de Tukey foram realizados para determinar diferenças significativas a um nível de probabilidade de 5% ($p < 0,05$) entre as médias das propriedades dos grãos, farinha e amido de canihua utilizando o Software Statistica V 7.0.

3.5 Resultados e discussão

3.5.1 Composição centesimal

Na Tabela 3.1 estão apresentados os resultados de composição centesimal de grãos, farinhas e amidos de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa*.

Tabela 3.1 Composição centesimal de matérias obtidas a partir de grão de canihua (*Chenopodium pallidicaule*)

	Amostra	Umidade (g/100 m. s.)	Cinzas (g/100 m.s.)	Lipídios (g/100 m. s.)	Proteínas (g/100 m. s.)	Amido* (g/100 m. s.)
Grãos	<i>Cupi</i>	11,93 ± 0,09 ^b	4,94 ± 0,18 ^b	11,84 ± 0,09 ^a	15,55 ± 0,05 ^b	ND
	<i>Illpa</i>	12,36 ± 0,45 ^a	5,33 ± 0,09 ^a	11,92 ± 0,25 ^a	16,74 ± 0,14 ^a	ND
Farinhas	CN	10,67 ± 0,02 ^d	4,60 ± 0,10 ^c	10,17 ± 0,08 ^c	13,37 ± 0,08 ^d	74,3 ± 0,04 ^a
	IN	12,03 ± 0,01 ^{a,b}	4,17 ± 0,04 ^d	10,28 ± 0,06 ^c	14,26 ± 0,11 ^c	74,2 ± 0,48 ^a
	CA	10,32 ± 0,11 ^d	1,50 ± 0,06 ^f	10,42 ± 0,16 ^c	12,28 ± 0,20 ^f	78,2 ± 0,23 ^c
	IA	9,24 ± 0,05 ^e	1,47 ± 0,03 ^f	11,41 ± 0,10 ^b	12,67 ± 0,11 ^e	76,7 ± 0,13 ^b
Amido	<i>Cupi</i>	11,15 ± 0,04 ^c	2,33 ± 0,04 ^e	1,64 ± 0,13 ^d	1,72 ± 0,03 ^g	94,3 ± 0,19 ^d
	<i>Illpa</i>	11,21 ± 0,04 ^c	2,20 ± 0,01 ^e	1,42 ± 0,18 ^d	1,57 ± 0,06 ^g	94,8 ± 0,22 ^d

GC e GI = grãos de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa*; CN e IN = Farinhas de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* extraídas por moagem úmida em meio neutro; CA e IA = Farinhas de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* extraídas por moagem Alcalina. AC e AI = Amidos de canihua extraídos das variedades *Cupi* e *Illpa*. Amido* = calculado por diferença. ND: Não determinado. Letras iguais indicam que os valores não diferem estatisticamente em uma mesma coluna ($p \leq 0,05$).

Neste trabalho, os grãos de canihua foram caracterizados e o rendimento de extração das farinhas e amido foi avaliado.

Houve diferenças estatisticamente significativas entre o conteúdo de umidade, teor de cinzas e teor de proteínas para os grãos das duas variedades estudadas. Assim, os grãos de canihua da variedade *Illpa* (GI) apresentaram maiores valores de teor de umidade, cinzas e proteínas. Os teores de cinzas dos grãos foram maiores do que os reportados por Luna (2005) para grãos de canihua das variedades *Illpa* (2,99 %), *Ramis* (2,9%) e *Cupi* (2,94%). Por outro lado, o conteúdo de proteínas de grãos de canihua das variedades *Cupi* (GC) e *Illpa* (GI) obtidos neste trabalho foram 15,55 % e 16,74 %, sendo superiores, quando comparados ao teor de proteína encontrado por Repo-Carrasco-Valencia *et al.* (2009a) (14,44 %) para grãos da variedade *Cupi*. No entanto, foram menores que os reportados por Luna (2005) para grãos de canihua das variedades *Cupi* (18,12%) e *Illpa* (18,21%).

Na Tabela 3.1, pode-se observar que o teor de lipídios nos grãos GC (11,85%) e GI (11,92%) de canihua (*Chenopodium pallidicaule*) obtidos neste estudo foram maiores que os relatados por Luna (2005) para grãos de canihua da variedade *Illpa* (9,29 %). Por outro lado, foi encontrada na literatura científica uma grande variação no teor de lipídios para grãos da variedade *Cupi* na faixa de 5,68-12,80%, reportados por Repo-Carrasco-Valencia *et al.* (2009a; 2010a) e por Luna (2005).

As farinhas obtidas por moagem úmida em meio alcalino e neutro a partir dos grãos de *Cupi* e *Illpa* apresentaram diferenças significativas no teor de umidade em comparação com os teores de umidade dos grãos estudados neste trabalho. Assim o teor de umidade mais baixo obtido foi para farinha da variedade *Illpa* extraída em meio alcalino (IA 9,24%), mas este valor foi maior que o teor de umidade reportado para a farinha de *Amaranthus caudatus* (7,97%) e semelhante do relatado para a farinha de *Amaranthus cruentus* BRS Alegria (9,05%), ambos isolados por moagem úmida alcalina (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2005; 2010).

O teor de lipídios da farinha da variedade *Illpa* isolada pelo processo em meio alcalino foi maior do que os valores obtidos para as farinhas das variedades *Cupi* e *Illpa* extraídas em meio neutro. Isto indica que a moagem em meio alcalino permitiu extrair mais lipídios do grão de canihua.

Em relação ao teor de proteínas das farinhas produzidas neste trabalho, observa-se que as farinhas das variedades *Cupi* e *Illpa*, que foram extraídas em meio neutro tiveram maiores valores das extraídas em moagem alcalina. Isto foi diferente ao observado para os grãos de amaranto, pois o uso de uma solução de 0,25% NaOH para a moagem permite a extração do amido e a solubilização das proteínas (albumina-1, globulina, albumina-2, gluteína) e com isso, a farinha produzida neste meio apresentava maior teor de proteínas (TAPIA-BLÁCIDO, 2003). Para a extração de proteínas do grão de quinoa, tem sido observado que o uso de meios alcalinos (pH > 10) produz alterações estruturais significativas e mudanças nas propriedades funcionais das proteínas, mudando sua carga proteica, grau de desnaturação, obtendo-se proteínas desdobradas, expondo os grupos funcionais S-H, e estabelecendo novas ligações covalentes, tais como S-S (VALENZUELA *et al.*, 2013).

Neste trabalho, a obtenção da farinha em meio neutro permitiu a extração de 86% das proteínas de grãos *Cupi* e uma perda de 14 % de proteínas, e em meio alcalino 79% das proteínas foram extraídas originando uma perda de 21%. A perda de proteínas no processo de obtenção da farinha por moagem úmida em meio alcalino foi semelhante ao reportado por Tapia-Blacido (2003). Segundo este autor, o restante das proteínas não encontradas na farinha isolada, se encontra junto com as fibras (no farelo) descartadas durante o processo de extração.

As farinhas obtidas neste estudo apresentaram menores valores de proteína quando comparado com os teores de proteínas dos grãos das duas variedades estudadas. Araujo-Farro (2008) também relatou um decréscimo dos valores de teor de proteína na farinha integral de quinoa (12,81%) quando comparada com (5,05%) da farinha extraída por moagem úmida (H₂O destilada). Tapia-Blácido (2003) relatou 14,2% de proteínas para a farinha de amaranto extraída por moagem úmida com NaOH e 10,5% para farinha isolada por moagem úmida com água destilada em comparação ao teor de proteínas (15,8 %) dos grãos de amaranto (*Amaranthus caudatus*). Semelhante comportamento foi reportado na extração alcalina de amidos de milho e parota quando comparados à extração de amidos com água (FONSECA *et al.*, 2013; ESTRADA-LEON *et al.*, 2016), sendo que a solução alcalina se difunde dentro das sementes ou grãos solubilizando as proteínas distribuídas uniformemente ao longo do endosperma entre os grânulos de amido (ESTRADA-LEON *et al.*, 2016, FONSECA *et al.*, 2013), estas proteínas foram removidas durante a centrifugação (ESTRADA-LEON *et al.*, 2016). Neste trabalho, as proteínas também foram removidas na extração alcalina no descarte do sobrenadante após o processo de centrifugação. No processo de extração em meio neutro não foi realizada esta etapa do processo.

O processo de extração de farinha de canihua afeta significativamente o teor de cinzas das farinhas de canihua, apresentando menores valores de conteúdo de cinzas, quando comparados com os grãos de canihua (GC e GI). Por conseguinte, as maiores perdas de teor de cinzas foram observadas para as farinhas CA (70%) e IA (72%) isoladas por processo alcalino. As farinhas extraídas por moagem em meio neutro CN (4,60%) e IN (5,33%) apresentaram valores significativamente maiores, quando comparados com as farinhas CA (1,50%) e IA (1,47%) extraídas por processo alcalino. Araujo-Farro (2008) também reportou um decréscimo no teor de

cinzas, sendo que o teor de cinzas para a farinha isolada por moagem em meio neutro foi 0,17% quando comparado à farinha integral de quinoa de 2,44%.

Avaliando a Tabela 3.1, torna-se evidente que a metodologia usada para obter farinha modifica a composição centesimal inicial. Sendo que a extração por moagem em meio neutro, resultou nas menores perdas. Nas farinhas extraídas pelo processo alcalino se verificam os maiores teores de amido. Palacios-Fonseca *et al.* (2013) e Estrada-Leon *et al.* (2016) também reportaram maior rendimento de teor de amido quando foi extraído utilizando o método alcalino, quando comparado à extração de amido de milho somente com água.

Pode-se observar que a composição centesimal de amidos isolados de grãos de canihua das variedades (*Cupi* e *Illpa*) pelo método de moagem úmida alcalina foi eficiente por isolar amido de grãos de canihua com elevado grau de pureza (95 %). Outros autores também relataram a eficiência do método alcalino para isolar amido de amaranto e quinoa (PEREZ *et al.*, 1993; KONG *et al.*, 2009; LORENZ, 1990; ARAUJO-FARRO, 2008; TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2010). Além disso, das duas variedades de canihua utilizadas para isolar amidos, *Illpa* foi a variedade na qual se obteve menores quantidades remanescentes de proteínas, lipídios e cinzas.

Os teores de proteína dos amidos isolados neste trabalho AQ (1,72%) e AI (1,57%), extraídos por processo alcalino foram maiores quando comparados com os reportados por Hancco (2007) (0,14%) para amido de canihua da variedade *Cupi* extraído pelo mesmo método. No entanto, menores que os reportados por Steffolani *et al.* (2013) (2,74%) para amido de canihua (ecotipo K-300). Além disso, os amidos de canihua (*cupi* e *illpa*) apresentaram valores semelhantes de teor de cinzas, quando comparados com 1,76 % e 1,41% para amidos isolados de farinhas de canihua reportados por Steffolani *et al.* (2013), porém maiores que os reportados por Hancco (2007) (0,7%) para amido de grãos de canihua da variedade *cupi* e por Steffolani *et al.* (2013) (1,03%) e (0,97%) para amidos isolados por método alcalino de farinhas de canihua dos ecotipos (K-381) e (K-081).

Em relação ao teor de lipídeos dos amidos AC (1,64%) e AI (1,42%), foi verificado que os valores obtidos neste trabalho foram maiores que os apresentados por Hancco (2007) para amidos isolados de grãos de canihua da variedade *Cupi*

(0,89%) e da variedade Ramis (0,75%). No entanto, menores que os valores encontrados por Steffolani *et al.* (2013) de 2,87%, para amido extraído de farinha de canihua produzida na Bolívia.

3.5.2 Análise do conteúdo de fenólicos totais e da capacidade antioxidante

Na Tabela 3.2 são apresentados os resultados de fenólicos totais e capacidade antioxidante dos extratos de canihua. Os grãos de canihua estudados neste trabalho apresentaram um conteúdo de fenólicos totais de 2,13 e 2,17 mg GAE/g m.s. para as variedades de *Cupi* e *Illpa* respectivamente, encontrando-se na faixa dos cereais (0,47–3,73 mg GAE/g m.s.) reportados por Sreeramulu *et al.* (2013). Estes valores são menores que os relatados por Repo-Carrasco-Valencia *et al.* (2009) para grãos de canihua das variedades *Cupi* (2,54 mg GAE/g m.s.) e *Ramis* (2,43 mg GAE/g m.s.); reportado por Luna (2005) para grãos de canihua da variedade *Illpa* (2,33 mg GAE/g m.s.) e por Peñarrieta *et al.* (2008) para grãos de canihua cultivados na Bolívia. Entretanto, foram maiores, quando comparados com grãos de canihua (1,33 mg/g m.s.) reportados por Rastelli *et al.* (1995) e para grãos de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* (0,811 e 0,773 mg GAE/g) relatados por Repo-Carrasco e Encina-Zelada (2008).

Tabela 3.2. Fenólicos Totais e Capacidade antioxidante de extratos dos grãos, farinhas e amidos de canihua

Extrato	Amostra	FENÓLICOS ($\mu\text{mol GAE/g}$ m.s.)	FENÓLICOS (mg GAE/g m.s.)	DPPH ($\mu\text{mol Trolox/g}$ m.s.)	DPPH ($\mu\text{g Trolox/g}$ m.s.)	FRAP ($\mu\text{mol Trolox/g}$ m.s.)	FRAP ($\mu\text{g Trolox/g}$ m.s.)
Grãos	GC	$11,3 \pm 1,0^d$	$2,13 \pm 0,19^d$	$10,9 \pm 0,1^e$	$2722,4 \pm 19,45^e$	$15,7 \pm 0,5^c$	$3920,7 \pm 120,7^c$
	GI	$11,5 \pm 0,3^d$	$2,17 \pm 0,06^d$	$11,4 \pm 0,2^f$	$2857,9 \pm 44,41^f$	$15,9 \pm 0,3^c$	$3964,5 \pm 64,5^c$
Farin.	CN	$13,4 \pm 0,3^e$	$2,51 \pm 0,05^e$	$9,3 \pm 0,1^d$	$2325,7 \pm 26,01^d$	$16,7 \pm 0,4^c$	$4168,8 \pm 97,9^c$
	IN	$12,9 \pm 0,5^e$	$2,43 \pm 0,10^e$	$6,1 \pm 0,1^c$	$1522,8 \pm 25,37^c$	$17,0 \pm 0,4^c$	$4234,8 \pm 99,4^c$
	CA	$4,5 \pm 0,3^c$	$0,85 \pm 0,06^c$	$0,2 \pm 0,0^a$	$45,5 \pm 0,23^a$	$7,0 \pm 0,9^b$	$1756,3 \pm 228,4^b$
	IA	$2,5 \pm 0,2^b$	$0,47 \pm 0,03^b$	$0,5 \pm 0,1^b$	$114,0 \pm 21,70^b$	$2,7 \pm 0,2^a$	$676,1 \pm 37,5^a$
Amido	AC	$0,3 \pm 0,1^a$	$0,06 \pm 0,01^a$	ND	ND	ND	ND
	AI	$0,5 \pm 0,1^a$	$0,09 \pm 0,03^a$	ND	ND	ND	ND

GC e GI = grãos de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa*; CN e IN = Farinhas de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* extraídas por moagem úmida em meio neutro; CA e IA = Farinhas de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* extraídas por moagem Alcalina. AC e AI = Amidos de canihua extraídos das variedades *Cupi* e *Illpa*. ND: Não determinado. Letras iguais indicam que os valores não diferem estatisticamente em uma mesma coluna ($p \leq 0,05$)

Na Tabela 3.2, observa-se que houve diferenças significativas no conteúdo de fenóis totais das farinhas de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* quando

comparados com a dos grãos *in natura*. Os métodos utilizados para a extração de farinha tiveram uma influência significativa no conteúdo de fenólicos totais, sendo maiores nas farinhas extraídas em meio neutro, para ambas as variedades de canihua. Estes valores foram semelhantes aos obtidos por Repo-Carrasco-Valencia *et al.* (2009) para grãos de canihua das variedades *Cupi* e *Ramis*. Pode-se dizer que em meio alcalino houve perda de fenólicos totais. Tratamentos alcalinos são eficazes na liberação de compostos fenólicos insolúveis associados às paredes celulares de polissacarídeos através de ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas nos grãos e frutas, sendo estes compostos fenólicos difíceis de extrair com outros métodos convencionais (ADOM e LIU, 2002; PINELO *et al.*, 2006; MADHUJITH e SHAHIDI, 2009; WHITE *et al.*, 2010). O decréscimo dos valores de fenóis totais nas farinhas de canihua poderia ser atribuído ao descarte do sobrenadante (solução de NaOH e compostos fenólicos e outros antioxidantes) durante o processo alcalino depois do processo de centrifugação (Figura 3.1).

A capacidade antioxidante dos grãos e das farinhas de canihua foi determinada por dois métodos (DPPH e FRAP), sendo que no FRAP se obtiveram os maiores valores para todas as amostras de canihua estudadas neste trabalho (Tabela 3.2). A capacidade antioxidante (FRAP) das duas variedades de canihua não apresentaram diferenças significativas entre elas e encontram-se na faixa reportada por Peñarrieta *et al.* (2008) (2,7-44,7 $\mu\text{mol trolox/g m.s.}$) para extratos de grãos de canihua de diferentes genótipos, cultivadas na Bolívia. Outros autores reportaram valores menores de capacidade antioxidante (FRAP), que os relatados neste estudo, como os de Peñarrieta *et al.* (2005) para extratos de grãos de canihua (14,8 $\mu\text{mol Trolox/g m.s.}$), quinoa (3,8 $\mu\text{mol Trolox/g m.s.}$) e amaranto (0,1 $\mu\text{mol Trolox/g m.s.}$). Valores próximos foram reportados por Repo-Carrasco-Valencia *et al.* (2009a) para extratos de grãos de canihua da variedade *Ramis* (4050 $\mu\text{g trolox/g m.s.}$), porém menores que os do extrato de grãos da variedade *Cupi* (4200 $\mu\text{g Trolox/g m.s.}$).

Ao analisar a capacidade antioxidante dos grãos de canihua *in natura* pelo método DPPH, diferenças significativas entre os valores das variedades de grãos de canihua estudados foram observadas, sendo que os extratos de grãos da variedade *Illpa* (2857,86 $\mu\text{g Trolox/g m.s.}$) apresentaram maiores valores quando comparados aos da variedade *Cupi*. Repo-Carrasco e Encina-Zelada (2008) também reportaram

diferenças entre as variedades de canihua para extratos de grãos da variedade *Cupi* (1165,98 µg Trolox/g), *Illpa* (1421,21 µg Trolox/g) e *Ramis* (1253,67 µg Trolox/g).

Os métodos de extração de farinhas influenciaram significativamente nos valores de capacidade antioxidante (FRAP) das farinhas extraídas pelo processo alcalino das farinhas das variedades *Cupi* (7,02 µmol ou 1756,32 µg Trolox/g m.s.) e *Illpa* (2,07 µmol ou µg Trolox/g m.s.), quando comparadas aos valores de capacidade antioxidante das farinhas de canihua das variedades *Cupi* (16,67 µmol ou 4168,76 µg Trolox/g m.s.) e *Illpa* (16,94 µmol ou 4234,76 µg Trolox/g m.s.) extraídas por moagem em meio neutro e pelos grãos de canihua estudados neste estudo.

Portanto, farinhas extraídas por moagem em meio neutro de grãos de canihua da variedade *Cupi*, apresentaram maiores valores de fenólicos totais e capacidade antioxidante quando comparadas aos grãos das duas variedades e as farinhas extraídas em meio alcalino.

3.5.3 Análise de Cor

A análise de cor foi realizada no grão moído (farinha *in natura*), farinhas e amidos, visando determinar o efeito das metodologias utilizadas para a extração de farinhas (sem fibras). A cor é basicamente atribuída à presença de proteínas ou antioxidantes (Figura 3.3). Os parâmetros de cor das matérias primas estão apresentados na Tabela 3.3.

Os grãos moídos de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* apresentaram valores semelhantes de luminosidade. Estes valores foram menores aos encontrados para as farinhas extraídas destas variedades, isso pode ser devido ao conteúdo de fibras do grão de canihua *in natura*. Rosell *et al.* (2009) reportaram menores valores de luminosidade para farinha integral de *Chenopodium pallidicaule* da variedade *Cupi* (44,70). Por outro lado, houve uma diferença significativa entre as farinhas de canihua extraídas por moagem em meio alcalino e neutro. As farinhas extraídas por moagem em meio neutro apresentaram maiores valores de luminosidade do que as extraídas por moagem em meio alcalino.

Na Tabela 3.3 observa-se que houve diferenças significativas entre os valores de parâmetros de cor e ΔE^* das variedades estudadas, sendo que para a variedade

Cupi se obteve valores menores de a^* , b^* e ΔE^* . Os grãos *in natura* das duas variedades de canihua apresentaram maiores valores de a^* , b^* e ΔE^* do que as farinhas de canihua destas duas variedades. Assim, os grãos de canihua apresentaram cor mais amarela e vermelha do que as farinhas devido ao maior teor de lipídeos, proteínas e fibras. Rosell *et al.* (2009) obtiveram valores semelhantes de a^* (5,01) para farinha de canihua integral, porém menores valores de b^* (13,5); isto pode estar relacionado aos menores valores de lipídios e proteínas, em comparação com os valores encontrados neste trabalho para grãos de canihua (*Cupi* e *Illpa*).

Tabela 3.3 Valores dos parâmetros de cor para a farinha e o amido de grão de canihua (*Chenopodium pallidicaule*)

	Amostras	a^*	b^*	L^*	ΔE^*
Grão Moído	GC	$4,1 \pm 0,01^f$	$17,8 \pm 0,00^g$	$65,3 \pm 0,00^a$	$16,2 \pm 0,00^g$
	GI	$4,7 \pm 0,01^g$	$19,4 \pm 0,01^h$	$65,0 \pm 0,01^a$	$18,0 \pm 0,01^h$
Farinhas	CN	$2,6 \pm 0,07^e$	$15,0 \pm 0,23^f$	$85,3 \pm 0,20^c$	$13,8 \pm 0,26^f$
	IN	$1,8 \pm 0,10^d$	$13,7 \pm 0,01^e$	$86,3 \pm 0,02^d$	$12,3 \pm 0,02^e$
	CQ	$1,9 \pm 0,01^d$	$12,7 \pm 0,02^d$	$82,7 \pm 0,17^b$	$11,1 \pm 0,03^d$
	IQ	$1,5 \pm 0,01^c$	$10,6 \pm 0,01^c$	$83,1 \pm 0,01^b$	$8,9 \pm 0,01^c$
Amidos	AC	$0,6 \pm 0,06^a$	$3,9 \pm 0,07^a$	$97,9 \pm 0,21^e$	$3,5 \pm 0,05^a$
	AI	$0,9 \pm 0,01^b$	$4,3 \pm 0,02^b$	$98,9 \pm 0,01^f$	$4,1 \pm 0,02^b$

GC e GI = grãos de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa*; CN e IN = Farinhas de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* extraídas por moagem em meio Neutro; CA e IA = Farinhas de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* extraídas por moagem Alcalina. AC e AI = Amidos de canihua extraídos das variedades *Cupi* e *Illpa*. ND: Não determinado. Letras iguais indicam que os valores não diferem estatisticamente em uma mesma coluna ($p \leq 0,05$)

Em relação às farinhas de canihua, houve diferenças estatisticamente significativas entre os valores de ΔE^* , a^* e b^* , sendo que as farinhas obtidas por moagem em meio neutro tiveram maiores valores do que as obtidas por moagem alcalina. Assim, as farinhas extraídas em meio neutro apresentaram coloração mais amarelada devido ao maior teor de proteínas, fenólicos totais e antioxidantes encontrados nestas farinhas. Tapia-Blacido (2003) também reportou menores valores de “ ΔE^* , a^* , e b^* ” para farinha de *Amaranthus caudatus*, extraída pelo método de moagem úmida alcalina. Tapia-Blacido (2003) e Pelissari *et al.* (2012) também reportaram a tendência da coloração amarela nas farinhas (sem fibras), pela presença das proteínas e lipídios.

Por outro lado, os amidos das variedades *Cupi* e *Illpa* apresentaram maiores valores de luminosidade, em relação aos valores de luminosidade das farinhas e grãos moídos. Estes valores de “ L^* ” foram maiores quando comparados aos

reportados por Villareal *et al.* (2013) para amido de *Amaranthus cruentus* (89,6) extraídos por moagem úmida alcalina; por Tapia-Blacido, (2003) para amido de *amaranthus candatus* (96,78), extraído por moagem úmida com NaOH e por Perez *et al.* (1993) para amido de *amaranthus cruentus* (96,30). Um valor próximo de luminosidade do amido de canihua da variedade *Illpa* (97,9), também foi reportado por Perez *et al.* 1993, para amido de *amaranthus hypochondriacus* (97,75).

Os amidos de canihua extraídos por moagem úmida alcalina estudada neste trabalho apresentaram valores de ΔE^* e de parâmetros de cor “a*” e b*” significativamente menores, em relação aos encontrados nas farinhas CN, IN, CA e IA, assim estes amidos apresentam uma coloração branca (Figura 3.3). Os valores de ΔE^* obtidos neste trabalho foram próximos aos relatados por Perez *et al.* (1993) para amidos de *Amaranthus hypochondriacus* (4,60) e *Amaranthus cruentus* (3,37), no entanto, maiores que os valores de parâmetro de cor “b*” (2,19) reportado por Villareal *et al.* (2013) para amidos de *Amaranthus cruentus*, e maiores que os valores de ΔE^* (2,09) , “a*” e “b*” , para amido de *Amaranthus candatus* reportados por Tapia- Blacido (2003).

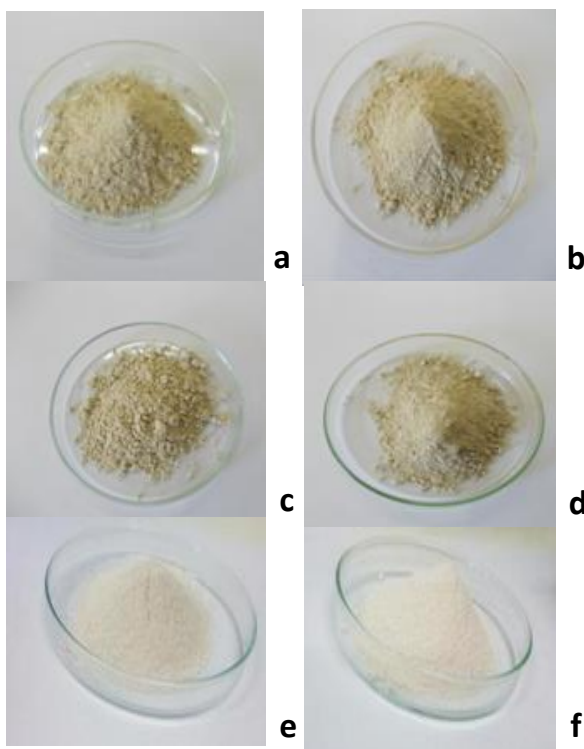


Fig 3.3 Aspecto visual de produtos obtidos do grão de Canihua (a) Farinha Cupi Neutra (b) Farinha Illpa Neutra (c) Farinha Cupi Alcalina (d) Farinha illpa Alcalina (e) Amido Cupi (f) Amido Illpa

3.5.4 Perfil de ácidos graxos dos lipídios totais

Os perfis de ácidos graxos dos óleos extraídos dos grãos e das farinhas de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* são apresentados na Tabela 3.4

Os óleos extraídos de grãos e farinhas de canihua estudados neste estudo apresentaram maior porcentagem de ácido linoleico (46,90 – 48,50 %), seguidos por ácido oleico (24,80 -26,31%), ácido palmítico (14,00-14,69%), ácido linolênico (4,70-5,70%) e ácido esteárico (1,38-1,54%), de modo que 75 % de ácidos graxos são insaturados e 25 % de ácidos graxos são saturados independentes da variedade de canihua. Repo-Carrasco *et al.* (2003) relataram menores valores de ácido linoleico, oleico, e valores maiores de ácido palmítico (17,94%).

Tabela 3.4 Perfil de ácidos graxos dos lipídios totais extraídos dos grãos e das farinhas de canihua de duas variedades (*Cupi* e *Illpa*)

Acido graxo	Grão Cupi GC	Grão Illpa GI	Farinha CN	Farinha IN	Farinha CA	Farinha IA
NI	ND	ND	ND	0,06 ± 0,000	ND	ND
C12:0	ND	ND	ND	0,05 ± 0,04	0,06 ± 0,000	ND
C14:0	0,164 ± 0,001 ^a	0,162 ± 0,002 ^a	0,160 ± 0,002 ^a	0,172 ± 0,014 ^a	0,169 ± 0,019 ^a	0,164 ± 0,002 ^a
C15:0	0,067 ± 0,003 ^a	0,066 ± 0,013 ^a	0,063 ± 0,008 ^a	0,064 ± 0,032 ^a	0,060 ± 0,004 ^a	0,066 ± 0,009 ^a
C16:0	14,26 ± 0,25 ^a	14,23 ± 0,08 ^a	14,19 ± 0,01 ^a	14,49 ± 0,05 ^a	14,62 ± 0,53 ^a	14,00 ± 0,08 ^a
C16:1	0,129 ± 0,025 ^a	0,151 ± 0,009 ^a	0,183 ± 0,011 ^a	0,162 ± 0,000 ^a	0,313 ± 0,002 ^a	0,292 ± 0,120 ^a
C17:0	0,101 ± 0,007 ^a	0,078 ± 0,014 ^a	0,081 ± 0,001 ^a	0,081 ± 0,011 ^a	0,078 ± 0,005 ^a	0,079 ± 0,017 ^a
C17:1	0,077 ± 0,004 ^a	0,077 ± 0,022 ^a	0,076 ± 0,022 ^a	0,071 ± 0,032 ^a	0,078 ± 0,022 ^a	0,074 ± 0,013 ^a
C18:0	1,418 ± 0,026 ^a	1,417 ± 0,000 ^a	1,374 ± 0,007 ^a	1,490 ± 0,154 ^a	1,539 ± 0,167 ^a	1,403 ± 0,001 ^a
C18:1	25,90 ± 0,45 ^{a,b}	25,33 ± 0,07 ^{a,b}	25,62 ± 0,03 ^{a,b}	26,31 ± 0,512 ^b	25,98 ± 0,41 ^{a,b}	24,80 ± 0,050 ^a
C18:2	48,50 ± 0,77 ^a	48,26 ± 0,04 ^a	48,50 ± 0,01 ^a	47,76 ± 0,57 ^a	46,92 ± 0,99 ^a	48,49 ± 0,05 ^a
C18:3	5,37 ± 0,05 ^b	5,35 ± 0,00 ^b	5,14 ± 0,01 ^b	4,66 ± 0,08 ^a	5,34 ± 0,11 ^b	5,69 ± 0,04 ^c
C20:0	0,834 ± 0,000 ^c	0,77 ± 0,003 ^{b,c}	0,678 ± 0,006 ^a	0,71 ± 0,023 ^{a,b}	0,74 ± 0,011 ^{a,b}	0,76 ± 0,041 ^{b,c}
C20:1	1,04 ± 0,01 ^b	1,03 ± 0,01 ^{a,b}	1,04 ± 0,01 ^{a,b}	0,99 ± 0,00 ^a	1,03 ± 0,02 ^{a,b}	1,03 ± 0,00 ^{a,b}
C22:0	0,74 ± 0,011 ^b	0,70 ± 0,021 ^{a,b}	0,65 ± 0,013 ^{a,b}	0,64 ± 0,002 ^{a,b}	0,65 ± 0,016 ^{a,b}	0,64 ± 0,021 ^{a,b}
C22:1	0,77 ± 0,007 ^a	0,76 ± 0,007 ^a	0,78 ± 0,007 ^a	0,76 ± 0,019 ^a	0,78 ± 0,028 ^a	0,78 ± 0,007 ^a
NI	1,38 ± 0,007 ^a	1,37 ± 0,160 ^a	1,24 ± 0,109 ^a	1,31 ± 0,056 ^a	1,43 ± 0,032 ^a	1,52 ± 0,025 ^a
C24:0	0,32 ± 0,079 ^a	0,26 ± 0,018 ^a	0,24 ± 0,144 ^a	ND	0,26 ± 0,017 ^a	0,21 ± 0,051 ^a

C e GI = grãos de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa*; **CN e IN** = Farinhas de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* extraídas por moagem em meio Neutro; **CA e IA** = Farinhas de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* extraídas por moagem Alcalina. **ND**: Não determinado. Letras iguais indicam que os valores não diferem estatisticamente em uma mesma linha ($p \leq 0,05$).

Na Tabela 3.4 observa-se que houve diferenças entre os valores de vários ácidos graxos dos óleos extraídos dos grãos de canihua estudados, sendo que os óleos extraídos de grãos da variedade *Cupi* apresentaram maiores valores de ácidos graxos como C20:0, C20:1 e C22:0 do que os óleos extraídos dos grãos da variedade *Illpa*.

A metodologia de extração da farinha de canihua afetou o teor de vários ácidos graxos dos óleos extraídos das farinhas de canihua. Consequentemente farinhas extraídas por moagem em meio neutro de grãos *Illpa* apresentaram maiores valores estatisticamente de ácido oleico C18:1 (26,31%), porém menores valores de ácido linolênico (C18:3) e C20:1 quando comparados aos óleos das farinhas das duas variedades extraídas por moagem úmida alcalina. Óleos extraídos de farinhas isoladas por moagem alcalina de grãos *Illpa* apresentaram um valor ligeiramente maior de ácido linolênico C18:3 (5,69%) do que os óleos extraídos das outras farinhas de canihua.

3.5.5 Perfil electroforético

Os perfis eletroforéticos das proteínas contidas nos grãos moídos GC e GI e nas farinhas CN, IN, CA e IA de canihua são apresentados na Figura 3.4.

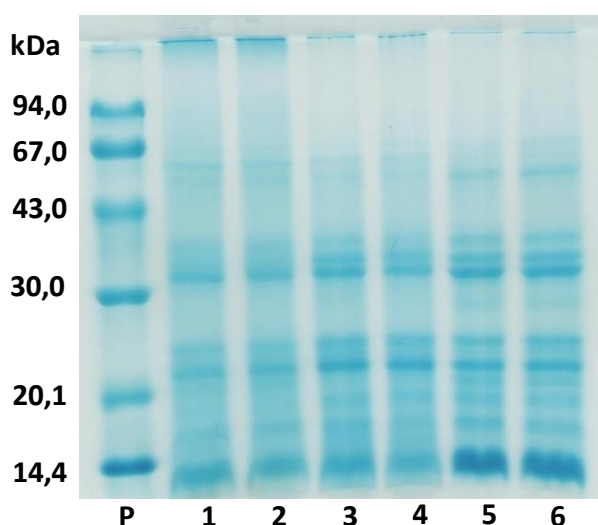


Figura 3.4. Perfil eletroforético do grão e das farinhas de canihua. Coluna (P) mistura de frações puras de proteínas utilizadas como marcadores de massa molecular. Coluna (1) CA; Coluna (2) IA, Coluna (3) CN. Coluna (4) IN. Coluna (5) GC e Coluna (6) GI

No perfil eletroforético das proteínas dos grãos moídos de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* podem ser observadas bandas em baixos pesos moleculares (<14 kDa), três bandas entre pesos moleculares de 14,4 -20,1 kDa, duas bandas evidentes entre 20,1 e 30 kDa, três bandas entre pesos moleculares de 30 e 43 kDa, assim com três bandas menos concentradas entre 43 e 67 kDa e uma banda em maior peso molecular (> 94 kDa) que não pode ser separada. Nas farinhas extraídas

por moagem alcalina foram observadas as mesmas bandas, mas com menor intensidade, o que significa menor concentração dos diferentes tipos de proteínas nas farinhas quando comparadas com o grão, o qual confirma o menor teor de proteínas observado para esta farinha quando comparado com o grão. Este efeito foi menos intenso nas farinhas obtidas por moagem com água destilada devido ao maior teor de proteínas deste material quando comparado com a farinha extraída por moagem alcalina. Este comportamento indica que as proteínas de canihua são solúveis em meio alcalino, por isso durante a extração foram retiradas. Estas bandas apresentadas pelos grãos e farinhas de canihua poderiam ser atribuídas a proteínas como albuminas, globulinas, prolaminas e glutelinas (REPO-CARRASCO, 2003).

3.5.6 Conteúdo de amilose e Difractogramas de Difração de Raios X (DRX) das farinhas e amidos isolados de grãos de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa*

O conteúdo de amilose e índice de cristalinidade dos grãos, farinhas e amidos de canihua estão apresentados na Tabela 3.5. As farinhas extraídas por moagem em meio neutro apresentaram menores teores de amilose quando comparados com as farinhas extraídas por moagem alcalina, isto devido à lixiviação/ degradação da amilose durante o processo de extração em meio neutro (CORREIA E BEIRA-DA-COSTA, 2010 e PALACIOS-FONSECA *et al.*, 2013). Correia e Beira-da-Costa (2010) e Palacios-Fonseca *et al.* (2013) também apresentaram um comportamento similar quando foi extraído amido de castanhas ou milho em meio neutro (água destilada). As farinhas extraídas por moagem alcalina apresentaram maiores valores de amilose, no entanto a extração alcalina pode atacar as regiões cristalinas no amido mudando sua qualidade cristalina (PALACIOS-FONSECA *et al.*, 2013). Lorenz (1990) reportaram menores valores de amilose para amido de quinoa extraído por moagem úmida em meio neutro, quando comparado ao amido extraído por moagem alcalina estudado por Qian e Kuhn (1999). Palacios-Fonseca *et al.* (2013) e Correia e Beira-da-Costa (2010) reportaram maiores valores de amilose de amidos de milho ou de castanhas isolados por extração alcalina em comparação ao conteúdo de amilose de amido de milho extraído em meio neutro.

As farinhas extraídas de canihua apresentaram maiores teores de amilose quando comparadas a farinhas extraídas de amaranto das espécies *Amaranthus*

caudatus (7,58 g/100 m. s.) e *Amaranthus cruentus* BRS Alegria (11,86 g/100 m. s.) reportados por Tapia-Blácido *et al.* (2010).

Tabela 3.5 Conteúdo de amilose e índice de cristalinidade de grãos, farinha e amido de canihua de duas variedades *Cupi* e *Illpa*

Materia Prima	Amostra	Amilose (g/100 m. s.)	Picos no Difratoograma (2θ)					Índice de Cristalinidade (%)
			15°	17°	18°	20°	23°	
Grão	GC	9,75 ± 0,04 ^b	14,9	17,0	18,4	20,6	23,0	23,54
	GI	8,90 ± 0,02 ^a	15,2		17,8	20,4	22,9	25,17
Farinhas	CN	12,16 ± 0,13 ^c	15,1	17,0	18,3	20,3	22,9	28,93
	IN	12,62 ± 0,08 ^d	15,1	17,0	18,3	20,3	22,9	31,04
	CA	13,25 ± 0,03 ^e	14,9	17,0	18,5	20,4	23,0	28,04
	IA	13,12 ± 0,01 ^e	15,1	-	17,6	20,1	22,9	27,02
Amidos	AC	15,81 ± 0,01 ^f	15,1	-	17,7	-	22,9	22,44
	AI	16,37 ± 0,02 ^g	15,1	-	17,7	-	22,9	24,79

GC e GI = grãos de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa*; **CN e IN** = Farinhas de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* extraídas por moagem em meio Neutro; **CA e IA** = Farinhas de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* extraídas por moagem Alcalina. **AC e AI** = Amidos de canihua extraídos das variedades *Cupi* e *Illpa*. **ND**: Não determinado. Letras iguais indicam que os valores não diferem estatisticamente em uma mesma coluna ($p \leq 0,05$)

O conteúdo de amilose das matérias primas também pode ser correlacionado com o teor de amido, sendo que quanto maior o conteúdo de amido, maior será seu teor de amilose. As farinhas extraídas pelo processo em meio alcalino tiveram maiores teores de amido, quando comparados às extraídas em meio neutro (Tabela 3.1), consequentemente estas farinhas isoladas em meio alcalino tiveram maiores teores de amilose (Tabela 3.5). Outros autores também reportaram essa relação de seus teores de amilose e amido quando isolaram farinhas e amidos de amaranto, banana (*Musa paradisiaca*) e achira (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2010; PESSARELI *et al.*, 2012, ANDRADE- MAHECHA *et al.*, 2012).

Por outro lado, houve uma diferença significativa entre as duas variedades de canihua utilizadas neste trabalho, sendo que maiores valores de amilose foram apresentados pelos amidos extraídos e farinhas extraídas em meio neutro de grãos de canihua da variedade *Illpa*. Watanabe *et al.* (2007), realizaram um estudo comparativo de quatro variedades de quinoa (*Real*, *Sajama*, *Kanccola*, *Blanca*, *Rosada*) e reportaram conteúdos de amilose na faixa de 5,2 e 10,0 g/100 m. s.; Kong *et al.* (2009) também realizaram um estudo de quinze amidos de amaranto das espécies *A. Cruentus* L. e *A. hypochondriacus* L. e *A. hybridus* L. cultivados em

Japão, EUA, México, Paquistão e reportaram conteúdo de amilose entre 4,7 e 12,5 g/100 m. s. Os valores de conteúdo de amilose dos amidos AC obtido neste trabalho, foram semelhantes ao amido de canihua do genótipo K-local (16,1 g/100 m. s.) reportado por Steffolani *et al.* (2013). Consequentemente, os conteúdos de amilose de amidos de canihua aqui determinados, foram significativamente maiores que os reportados para amidos de quinoa (LORENZ 1990; QIAN e KUHN,1999; TANGS *et al.*, 2002; WATANABE *et al.*, 2007; STEFFOLANI *et al.*, 2013) e amidos de amaranto (CHOI *et al.*, 2004; KONG *et al.*, 2009; TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2010; PEREZ *et al.*, 1993; QIAN e KUHN, 1999; STONE e LORENZ, 1984; LOUBES *et al.*, 2012; VILLAREAL *et al.*, 2013) reportados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 Conteúdo de amilose e índice de cristalinidade de amidos de canihua, quinoa e amaranto reportados por vários autores.

Amidos	Ecotipo/variedade/ espécie/zona de cultivo	Amilose (g/100 m. s.)	Índice de cristalinidade (%)	Tipo de cristalinidade e picos	Autores
Canihua	<i>Cupi</i>	15,81	22,44	A	Neste trabalho Neste trabalho Steffolani <i>et al.</i> ,2013
	<i>Illpa</i>	16,37	24,79	A	
	k381; k-local; k-300/Bolivia	14,56	34,3	A	
Quinoa	Quinoa, Peru	Nd	34	A	Araujo- Farro, 2008 Lorenz 1990 Qian e Kuhn, 1999 Steffolani <i>et al.</i> ,2013 Tangs <i>et al</i> 2002 Wanave <i>et al</i> 2007 Axwell
	D047/Colorado/Método moagem em meio neutro	9,28	ND	ND	
		12,20	35,4	A	
	<i>Chenopodium quinoa</i> ,	8,22-9,00	39,6	A	
	Q-kumi, Q-J. Gramo, Q-Chucapaca /Bolivia	7,10	35	A	
	Real/peru	5,2-10,00	43	A	
	Real, Sajama, kanccola, Blanca/ rosada	11,00	ND	A	
	Japão. Quinoa				
Amaranto	ND	3,20	ND	A	Choi <i>et al</i> . 2004 Kong <i>et al</i> .,2010 Kong <i>et al.</i> , 2009
	<i>A. cruentus</i> , <i>hypochondriacos</i>	ND	24,5-27,9	A	
	<i>A. cruentus</i> , <i>hypochontriacus</i> , <i>hybridus</i> , Mexico,China/ Japao/ usa	4,70-12,50	ND	ND	
	<i>A. caudatus</i> , <i>cruentus</i> BRS Alegria./Peru Brasil	8,05-13,06	ND	ND	Tapia-Blacido <i>et al.</i> , 2010 Perez <i>et al.</i> , 1992
	<i>A. hypochondriacus</i> (K-343), <i>A. cruentus</i> (R-149)	10,08-10,10	ND	ND	
	<i>Amaranthus cruentus</i>	7,80	45,5	A	Qian e Kuhn, 1999 Stone e Lorenz, 1984 Villareal <i>et al.</i> , 2013 Loubes <i>et al.</i> ,2012
	<i>A. cruentus</i> , <i>Hypochondriacus</i> , <i>hybridus</i> ,USA	0,10-11,10	ND	ND	
	<i>A. cruentus</i> / Argentina	3,66	39,5	A	
	<i>Amaranthus cruentus</i> /Argentina/ M.M.A	6,59	ND	ND	

As difrações de raios-X dos grãos e das farinhas analisados neste trabalho, mostraram difratogramas semelhantes com 4 picos em $2\theta = 15, 17, 18, 23^\circ$ e um pico adicional em $2\theta = 20^\circ$ atribuído a associação da amilose dos grânulos de amido com lipídios (ácidos graxos) presentes nos grãos e farinhas de canihua (Tabela 3.5 e Figuras 3.5 e 3.6). Singth *et al.* (2007) e Araújo–Farro (2008) também reportaram o mesmo pico em $2\theta = 20^\circ$ no amido de arroz e na farinha de quinoa. Morrison (1988; 1993) e Baldwin *et al.* (1997) reportaram a associação de grânulos de amido com

lipídios como fosfolipídios e ácidos graxos em amidos isolados de diferentes fontes botânicas. Além disso, Zobel *et al.* (1988) relataram que a associação de grânulos de amido com lipídios poderiam formar complexos amilose-lipídios em amidos nativos resultando em uma cristalização do tipo V.

Os amidos AC e AI, extraídos por moagem úmida alcalina de canihua mostraram uma diminuição da intensidade de difração observando-se três picos bem definidos na mesma faixa de ângulo de difração ($2\theta = 15, 18$ e 23°), apresentando padrão de cristalinidade tipo "A", que é o tipo representativo de amidos de cereais (Figuras 3.5 e 3.6; Tabela 3.5), outros autores também reportaram este tipo de cristalinidade para amidos de amaranto e quinoa (ARAUJO- FARRO, 2008; QIAN e KUHN, 1999; TANGS *et al.*, 2002; WATANAVE *et al.*, 2007; CHOI *et al.*, 2004; KONG *et al.*., 2010; VILLAREAL *et al.*, 2013; STEFFOLANI *et al.*, 2013). A diminuição de intensidade de difração dos picos característico de cristalinidade tipo A, em especial do pico $2\theta=17$ foi atribuída ao uso de NaOH (0,25%) na extração dos amidos (CARDOSO *et al.*, 2007; CAI *et al.*, 2014).

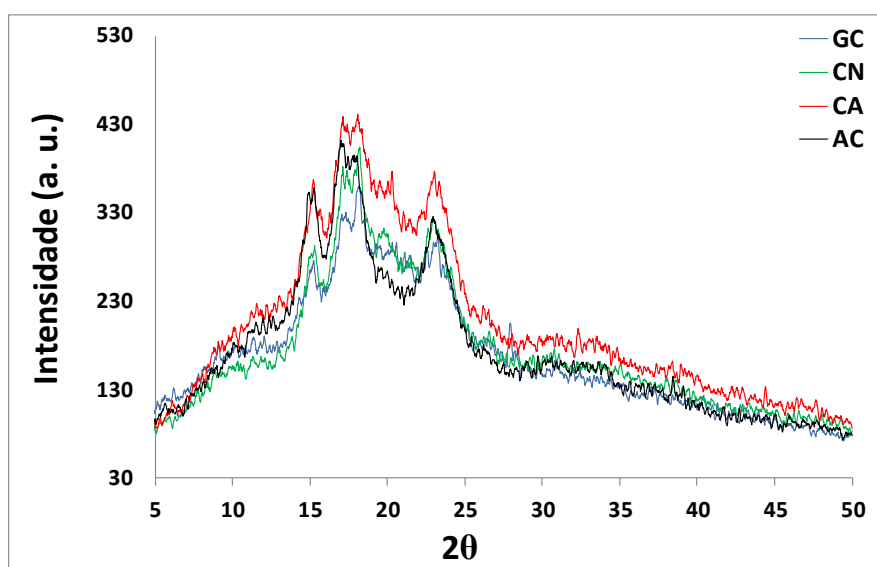


Figura 3.5 Difratograma Drx de grãos, farinha e amido de canihua da variedade *Cupi*

GC: grãos de canihua das variedades *Cupi*; **CN** = Farinhas de canihua das variedades *Cupi* extraídas por moagem em meio Neutro; **CA** Farinhas de canihua das variedades *Cupi* extraídas por moagem Alcalina. **AC** Amidos de canihua extraídos das variedades *Cupi*

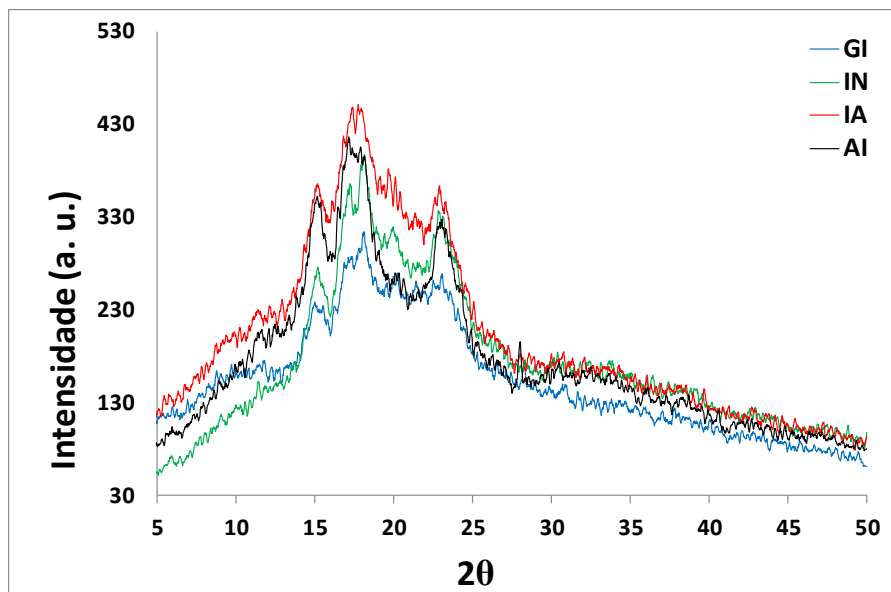


Figura 3.6 Difratograma Drx de grãos, farinha e amido de canihua da variedade *Illpa*

GI: grãos de canihua da variedades *Illpa*; **IN** = Farinhas de canihua das variedades *Illpa* extraídas por moagem em meio Neutro; **IA** Farinhas de canihua das variedades *Illpa* extraídas por moagem Alcalina. **AI** Amidos de canihua extraídos das variedades *Illpa*

As farinhas extraídas por moagem úmida alcalina da variedade *Illpa* apresentaram menores valores de cristalinidade quando comparadas as farinhas isoladas por moagem em meio neutro (Figuras 3.5 e 3.6). Este comportamento pode ser atribuído a que durante o processo alcalino o solvente penetra nos grânulos de amido desestruturando a zonas cristalinas (PALACIOS-FONSECA *et al.*, 2013). Outros autores também reportaram a diminuição da cristalinidade depois da extração alcalina de amidos de arroz, milho e ervilha (CARDOSO *et al.*, 2007, PALACIOS-FONSECA *et al.*, 2013; WANG e COPELAND, 2012, CAI *et al.* 2014). As cristalinidades encontradas neste trabalho foram menores quando comparadas as cristalinidades de amidos de canihua, quinoa e amaranto (QIAN e KUHN, 1999; ARAUJO- FARRO, 2008; STEFFOLANI *et al.*, 2013; TANGS *et al.*, 2002; WATANABE *et al.*, 2007, KONG *et al.*, 2010; VILLAREAL *et al.*, 2013).

3.5.7 Propriedades térmicas das farinhas e amidos extraídos de grãos de canihua (*Chenopodium pallidicaule*)

Na Tabela 3.7, estão apresentados os valores de propriedades térmicas das farinhas e amidos de canihua, extraídas por moagem em meio alcalino ou neutro.

Tabela 3.7 Resultados das propriedades térmicas das farinhas e amidos extraídos de grãos de canihua

	Amostras	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	R (T _f -T ₀) (°C)	Δ H (J/g)
Farinhas	CN	62,33 ± 0,25 ^d	67,81 ± 0,16 ^f	76,03 ± 0,22 ^e	13,70 ± 0,04 ^a	6,00 ± 0,20 ^b
	IN	59,84 ± 0,26 ^c	67,06 ± 0,15 ^e	77,18 ± 0,07 ^f	17,34 ± 0,23 ^d	7,49 ± 0,20 ^d
	CA	57,87 ± 0,01 ^b	64,22 ± 0,11 ^d	73,32 ± 0,24 ^c	15,45 ± 0,23 ^b	4,79 ± 0,15 ^a
	IA	56,57 ± 0,03 ^a	63,72 ± 0,18 ^c	75,54 ± 0,06 ^d	18,97 ± 0,09 ^c	5,85 ± 0,18 ^b
Amido	AC	56,32 ± 0,21 ^a	62,15 ± 0,12 ^a	72,13 ± 0,05 ^a	15,80 ± 0,18 ^{b,c}	6,67 ± 0,18 ^c
	AI	56,55 ± 0,15 ^a	62,71 ± 0,22 ^b	72,64 ± 0,05 ^b	16,09 ± 0,12 ^c	7,71 ± 0,48 ^d

Temperatura de início (T₀), temperatura de pico (T_p) e temperatura final (T_f) de gelatinização **CA e IA** = Farinhas de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* extraídas por moagem Alcalina. **AC e AI** = Amidos de canihua extraídos das variedades *Cupi* e *Illpa*. **ND**: Não determinado. Letras iguais indicam que os valores não diferem estatisticamente em uma mesma coluna ($p \leq 0,05$)

Os termogramas de suspensões (30%) das farinhas (CN, IN, CA, IA) e amidos (AC e AI) isolados de grãos de canihua (*Chenopodium pallidicaule*) estão apresentados nas Fig. 3.7 e 3.8. Nestes termogramas, observa-se um pico endotérmico relacionado com a gelatinização dos grânulos de amido.

Verificou-se que os métodos utilizados para extrair as farinhas de canihua influenciaram suas propriedades térmicas, sendo que as farinhas extraídas por moagem em meio neutro CN e IN apresentaram valores significativamente maiores de temperatura (T₀, T_p e T_f) e entalpias de gelatinização (Figura 3.7 e Tabela 3.7), quando comparadas com as farinhas CA e IA extraídas por moagem alcalina. Esse comportamento foi associado à maior cristalinidade das farinhas extraídas por meio neutro (Tabela 3.5) e maiores teores de proteínas (Tabela 3.1) requerendo maior quantidade de energia (ΔH) para gelatinizar os grânulos de amido (PALACIOS-FONSECA *et al.*, 2013). Esta cristalinidade está relacionada aos altos teores de amilopectina observados nestas farinhas que influenciaram as temperaturas e entalpias de gelatinização, já que uma maior proporção de amilopectina de longas cadeias que formam hélices duplas requer temperaturas mais elevadas de gelatinização (YUAN *et al.*, 1993). Comportamentos semelhantes também foram reportados por Correia e Beirao-da- Costa *et al.* (2010) e Steffolani *et al.* (2013)

A variedade da matéria prima também influenciou nas propriedades térmicas. As farinhas e amido (CN, CA) extraídos de grãos de canihua da variedade *Cupi* possuem valores maiores de temperaturas, porém menores valores de entalpia de gelatinização, em relação às propriedades térmicas de farinhas e amido (IN, IA, AI) extraídos de grãos da variedade *Illpa*. Steffolani *et al.* (2013) também reportaram diferenças na entalpia quando estudaram amidos extraídos de quatro tipos de canihua, que apresentaram valores diferentes de ΔH de gelatinização entre 6,26-9,88 J/g. Existe também uma diferença significativa entre valores de ΔH de amidos extraídos de grãos cultivados em diferentes zonas, como a entalpia de gelatinização (1,66 J/g) para amido de quinoa, cultivada na Bolívia reportados por Qian e Kuhn (1999) que foi menor que os valores de ΔH de amido (5,1 J/g) extraído de grãos de quinoa cultivados no Peru, reportados por Araujo-Farro (2005).

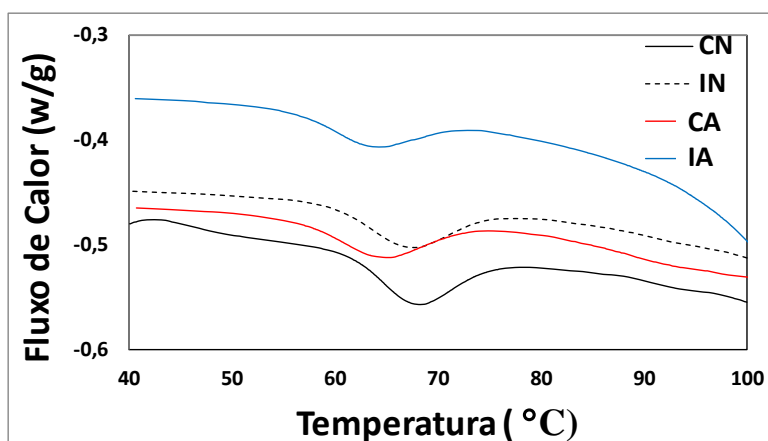


Figura 3.7 Termograma de suspensões de farinhas de canihua extraídas de grãos de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa*.

CN = Farinhas de canihua das variedades *Cupi* extraídas por moagem em meio Neutro; **CA** Farinhas de canihua das variedades, **CI** = Farinhas de canihua das variedades *Illpa* extraídas por moagem em meio Neutro; **CI** Farinhas de canihua das variedades *Illpa* extraídas por moagem Alcalina.

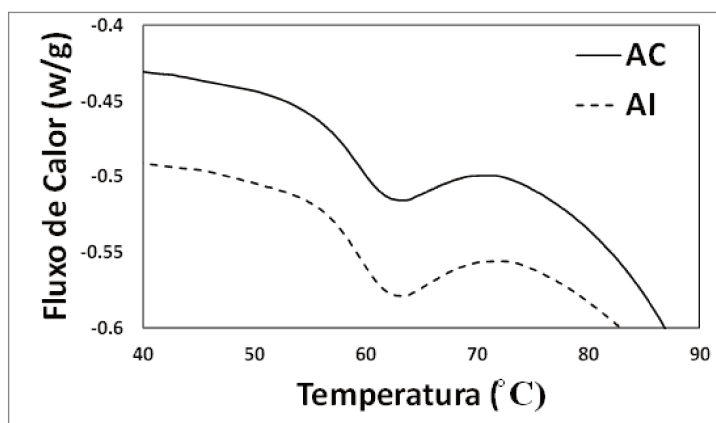


Figura 3.8 Termogramas de suspensões de amido de canihua (*Chenopodium pallidicaule*)

AC Amidos de canihua extraídos das variedades Cupi; **AI** Amidos de canihua extraídos das variedades Illpa Cupi extraídas por moagem Alcalina.

As propriedades térmicas podem ser influenciadas também pelo conteúdo de lipídios, proteínas e fibras (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2010; VILLAREAL *et al.* 2013; QUIAN e KUHN, 1999; LOUBES *et al.*, 2012; STEFFOLANI *et al.*, 2013, CARDOSO *et al.* 2007). As farinhas de canihua apresentaram maiores temperaturas de gelatinização quando comparadas aos amidos extraídos de canihua, isso poderia ser devido à presença de proteínas e fibras nas farinhas que tendem a decrescer a velocidade de sorção e difusão da água necessária para a gelatinização do amido, aumentando os valores de temperatura de gelatinização nas farinhas (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2010, PELISSARI *et al.*, 2012). Estes mesmos autores reportaram maiores valores de temperaturas de gelatinização de farinha de amaranto ($T_o=71,83^{\circ}\text{C}$; $T_p=77,62^{\circ}\text{C}$) em relação ao amido ($T_o=69,22^{\circ}\text{C}$; $T_p=73,97^{\circ}\text{C}$). Outros autores também relataram este mesmo comportamento em relação ao conteúdo maior de proteína nas farinhas quando comparado a amidos de quinoa e amaranto (ARAUJO-FARRO, 2008 e TAPIA-BLACIDO). Steffolani *et al.* (2013) reportaram maiores valores de temperaturas de gelatinização (T_o e T_p) para amidos extraídos de grãos canihua dos tipos K-300 ($T_o=58,18^{\circ}\text{C}$; $T_p=66,30^{\circ}\text{C}$) e K-382 ($T_o=59,06^{\circ}\text{C}$; $T_p=66,12^{\circ}\text{C}$), quando comparado aos amidos de canihua obtidos neste trabalho; isto poderia estar relacionado a seus maiores conteúdos de proteínas nos amidos extraídos de K-300 (2,74%) e de K-382 (2,36 %). Outros autores também relataram este mesmo comportamento em relação ao conteúdo maior de proteína na matéria prima (ARAUJO-FARRO, 2008 e TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2010). Além disso, complexos amilose-lipídios também poderiam influenciar as temperaturas de

gelatinização do amido sendo que, complexos de amilose-lipídios são mais estáveis ao longo de toda a variação de temperatura de gelatinização do DSC, aumentando assim, as temperaturas de gelatinização T_p do amido (MORRISON, 1993).

Mais ainda, os maiores valores de temperaturas de gelatinização das farinhas de canihua em relação aos amidos puros obtidos neste trabalho podem ser atribuídos aos maiores teores proteínas e aos complexos amilose-lipídios (Tabela 3.1). A extração alcalina do amido remove as proteínas e lipídios provocando também a ruptura de complexos amilose-lipídios (IBANEZ *et al.*, 2007).

Na Tabela 3.8 observa-se que amidos de canihua apresentaram maiores valores de temperatura de gelatinização (T_o e T_p) quando comparados com amidos de quinoa (STEFFOLANI *et al.* 2013; ARAUJO-FARRO, 2008; ABUGOCH *et al.*, 2009; LINDEBOOM *et al.*, 2005; ATWELL *et al.*, 1983; TANGS *et al.* 2002), porém menores valores de temperaturas de gelatinização (T_o e T_p) em relação aos amidos de amaranto (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2010; QIAN e KUHN, 1999; RESIO *et al.*, 2000; CHOI *et al.*, 2004; KONG *et al.*, 2009; VILLAREAL *et al.*, 2013; WU *et al.*, 1995). Além disso, valores de ΔH de farinhas e amidos obtidos neste trabalho encontram-se na faixa de 1,66-16,7 J/g reportados por Qian e Kuhn (1999) e Kong *et al.* (2009), para amidos de pseudocereais.

Tabela 3.8 Propriedades térmicas de amidos de canihua, quinoa e amaranto

Amidos	Espécie/ écotipo/Zona de cultivo/ Suspensão	T_o ($^{\circ}\text{C}$)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (J/g)	Autores
Canihua	K-300/ Bolívia/ 15mg:45mg amido: água	59,2	66,7	7,5	Steffolani <i>et al.</i> , 2013
	Cupi/ Peru 30:70 amido:água	56,3	62,6	6,3	Neste trabalho
	Ilipa/ Peru 30:70 amido: água	56,6	62,7	7,3	Neste trabalho
Quinoa	Q-J-Grano/Bolívia/ 15mg: 45mg amido: água	54,3	61,7	9,0	Steffolani <i>et al.</i> , 2013
	<i>Chenopodium quinoa</i> Willdenow / Peru/ 50% (w/v)	48,7	55,8	5,1	Araujo- Farro, 2008
	Bolívia/Alemanha	60,0	64,5	1,7	Qian e Kuhn, 1999
	<i>Chenopodium quinoa</i> Willd/Chile 20% (w/v)	-	65,7	5,9	Abugoch <i>et al.</i> , 2009
	NQC/Quinoa/ Canadá 50% (w/v)	49,0	56,0	15,0	Lindeboom <i>et al.</i> 2005
	--- água: amido 2:1	51,0	-	4,0	Atwell <i>et al.</i> , 1983
	Real/ Peru/ 7-10 mg amido: 15 μL de água	54,5	63,0	10,3	Tangs <i>et al.</i> 2002
Amaranto	<i>Amaranthus cruentus</i> BRS Alegria/Brasil 50% (w/v)	69,5	73,4	13,5	Tapia-Blacido <i>et al.</i> , 2010
	Bolívia/Alemanha	66,3	74,5	2,6	Qian e Kuhn, 1999
	<i>A. cruentus</i> / Argentina/ água/amido 2:1	64,8	69,3	10,7	Resio <i>et al.</i> 2000
	Korea (1:3 amido:água)	69,3	74,9	10,6	Choi <i>et al.</i> , 2004
	N03/China, 2mg amido com 6 μL de água	68,1	73,4	16,7	Kong <i>et al.</i> 2009
	<i>A. cruentus</i> / Argentina/ 70:30 água:amido	69,2	74,0	4,2	Villareal <i>et al.</i> , 2013
	K112/ <i>A. cruentus</i> /China/ 2mg amido: 6 μL água	64,7	76,6	7,1	Wu <i>et al.</i> , 1995

3.5.8 Microscopia dos grãos, amidos e farinhas de canihua

As micrografias de amidos, farinhas (sem fibras) e farinha integral (grãos moídos) de canihua estão apresentadas nas Figuras 3.9 e 3.10. As micrografias de amidos e farinhas (Figura 3.9) apresentam grânulos de amido de canihua com uma geometria de forma poligonal com tamanho de 0,8-1,2 μ m aproximadamente. Valores maiores de tamanho de grânulos de amido de canihua (1,45 μ m) produzida na Bolívia foram reportados por Steffolani *et al.* (2013), outros autores reportaram a mesma geometria de grânulos e tamanho semelhante para grânulos de amidos de quinoa (0,4-2,0 μ m) e amaranto (0,8-2,0 μ m) (LINDEBOOM *et al.*, 2005, ARAUJO-FARRO, 2008, LORENZ, 1990, QIAN e KUHN, 1999; TAPIA-BLACIDO, *et al.* 2010, CHOI *et al.*, 2004).

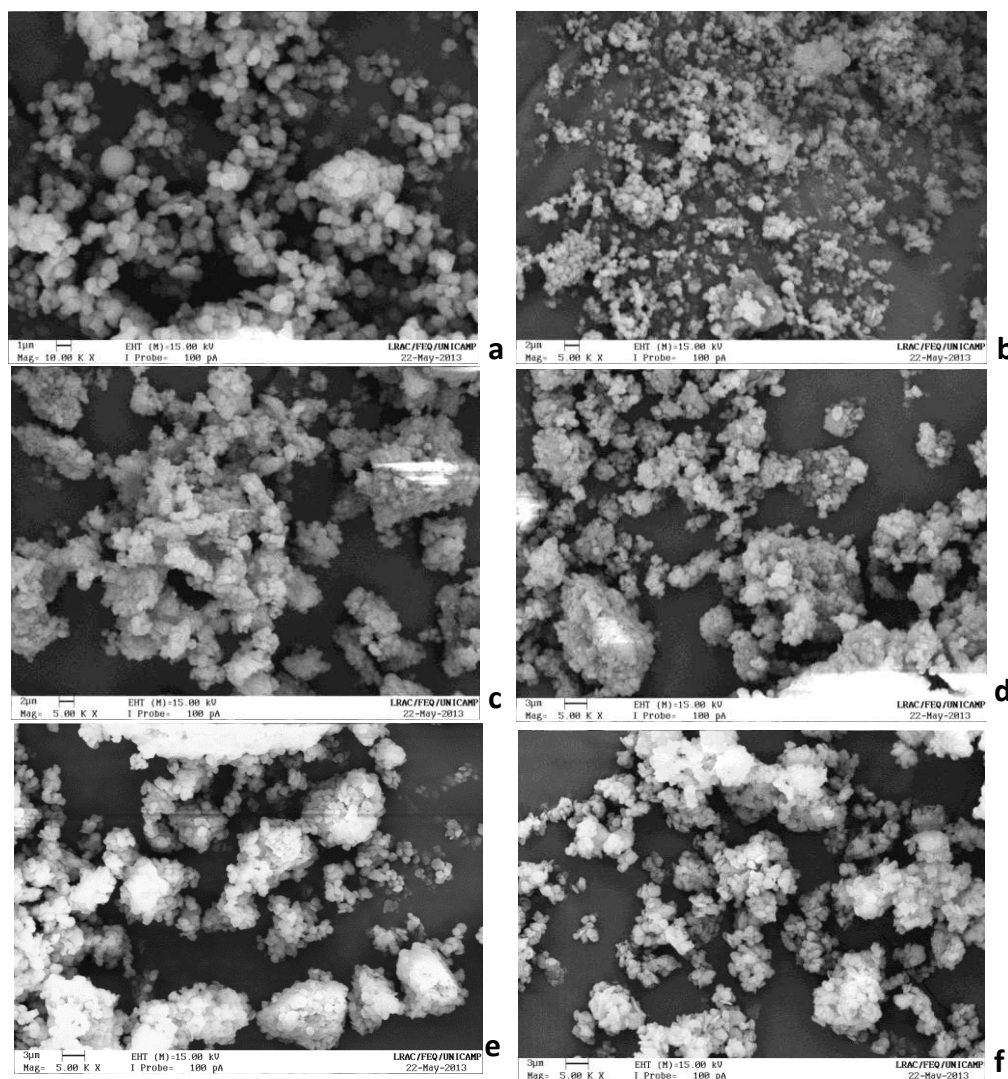


Figura 3.9 Micrografias MEV de (a) amido AC, (b) amido AI; (c) Farinha CN; (d) Farinha IN; (e) Farinha CA; (f) Farinha IA

A Figura 3.10 apresenta micrografias do endosperma dos grãos e das farinhas integrais (grãos moídos) de canihua de duas variedades. Nas micrografias dos endospermas dos grãos (Fig.3.10 (a) e (b)), observa-se que os grânulos de amido formam agregados ou aglomerados esféricos, também foi observada nas micrografias dos grãos uma camada de proteínas ao redor dos agregados de grânulos de amido (AGA). Estes AGA foram também visualizados nas farinhas integrais (Fig. 3.10 (c) e (d)). Outros autores também reportaram AGA (ARAUJO-FARRO, 2008, LORENZ, 1990, ASWELL 1983).

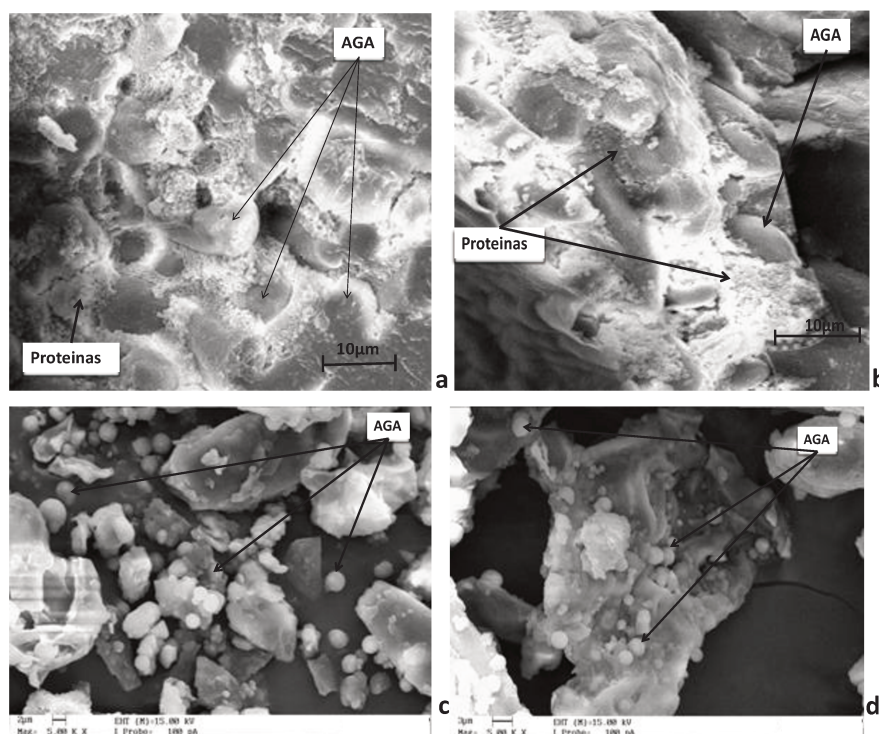


Figura 3.10 Micrografias (a) endosperma do grão *cupi* GC; (b) endosperma do grão *illpa* GI; (c) Farinha integral *cupi*; (d) Farinha Integral *illpa*

3.6 Conclusões

A metodologia usada para obter as farinhas sem fibras modificou as suas propriedades. Sendo que quando se utilizou a extração por moagem em meio neutro se obteve menores perdas de proteínas, cinzas e maiores teores de fenólicos totais, capacidade antioxidante, subunidades de proteína, o que resultou em temperaturas e entalpias de gelatinização maiores quando comparadas às das farinhas obtidas por moagem úmida alcalina. Por outro lado, a farinha obtida por moagem em meio alcalino de grãos de canihua da variedade *Illpa* apresentou maiores valores de

cristalinidade e maior teor de lipídios com valores ligeiramente maiores de ácido linolênico, quando comparada às outras farinhas extraídas. Portanto, farinhas obtidas de grãos de canihua apresentam-se como ingrediente potencial de alimentos por apresentar altos valores de proteínas (presença de albuminas, globulinas, prolaminas e glutelinas), cinzas, amido, ácidos graxos como linoleico, oleico, linolênico e palmítico e boa capacidade antioxidante.

3.7 Referências Bibliográficas

ADOM, K. K.; LIU, R. H. Antioxidant activity of grains. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 50, n. 21, p. 6182-6187, 2002.

ABUGOCH L.; CASTRO E.; TAPIA C.; ANON M. C.; GAJARDO P.; VILLARROEL A. Stability of quinoa flour proteins (*Chenopodium quinoa* Willd.) during storage. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 44, p. 2013-2020, 2009.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of analysis of AOAC International. 18. ed. Washington: AOAC, 2005.

ARAUJO FARRO, P. C. (2008). Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) da variedade “Real”. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

ATWELL W. A.; PATRIK B. M.; JHONSON L.A. Glass R. W.; Characterization of Quinoa Starch. *Cereal Chemistry*, v. 60, p. 9-11, 1983

BALDWIN, P.M.; MELIA, C.D.; DAVIES, M.C. The surface chemistry of starch granules studied by time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *Journal of cereal science*, v. 26, n. 3, p. 329-346, 1997.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J.; CAN. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian journal of biochemistry and physiology*, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.

CAI, J.; YANG, Y.; MAN, J.; HUANG, J.; WANG, Z.; ZHANG, C.; GU M.; LIU Q.; WEI C. Structural and functional properties of alkali-treated high-amylose rice starch. *Food Chemistry*, v. 145, p 245-253, 2014.

CARDOSO, M. B.; PUTAUX, J. L.; SAMIOS, D.; SILVEIRA, N. P. Influence of alkali concentration on the deproteinization and/or gelatinization of rice starch, *Carbohydrate Polymers*, 2007, v. 70, p. 160-165, 2007.

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

CHOI H.; KIMB W.; SHIN M. Properties of Korean Amaranth Starch Compared to Waxy Millet and Waxy Sorghum Starches, *Starch/Stärke*, v. 56, 469–477, 2004. DOI 10.1002/star.200300273.

CORREIA, P. R.; BEIRÃO-DA-COSTA, M. L. Chestnut and acorn starch properties affected by isolation methods. *Starch/Stärke*, v. 62, n. 8, p. 421-428, 2010.

ESTRADA-LEON, R.J.; MOO-HUCHIN, V.M.; RIOS-SOBERANIS, C.R.; BETANCUR-ANCONA, D.; MAY-HERNANDEZ, L.H.; CARRILLO-SANCHEZ, F.A.....PEREZ-PACHECO, E. The effect of isolation method on properties of parota (*Enterolobium cyclocarpum*) starch. *Food Hydrocolloids*, v. 57, p. 1-9, 2016.

FAO-RLC.

http://www.rlc.fao.org/es/agricultura/produ/cdrom/contenido/libro07/Cap3_3.htm#3.

Acceso: 20 de junho de 2011

HANCCO, E. G. (2007) Evaluación de las características del almidón de dos variedades de cañihua (*Chenopodium pallidicaule*) Cupi y Ramis, Título ingeniero Agroindustrial, pag 74, 2007.

HARTMAN, L.; LAGO, R. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, v.22, n.8, p. 475-476, 1973.

IBÁÑEZ, A. M.; WOOD, D. F.; YOKOYAMA, W. H.; PARK, I. M., TINOCO; M. A., HUDSON, C. A., ... & SHOEMAKER, C. F. Viscoelastic properties of waxy and nonwaxy rice flours, their fat and protein-free starch, and the microstructure of their cooked kernels. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 55, n. 16, p. 6761-6771, 2007.

KONG X.; BAO J.; CORKE H. Physical properties of *Amaranthus* starch, *Food Chemistry*, v.113, p. 371-376, 2009.

KONG, X.; KASAPIS, S., BERTOFT, E.; CORKE, H. Rheological properties of starches from grain amaranth and their relationship to starch structure, *Starch/Stärke*, v. 62, p. 302-308, 2010.

LAEMMLI, U. K. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4 . *Nature*, v. 227, p. 680-685, 1970.

LINDEBOOM, N.; CHANG, P. R.; FALK, K. C.; TYLER, R. T. Characteristics of Starch from Eight Quinoa Lines, *Cereal Chemistry*, v. 82, p. 216-222, 2005.

LOUBES, M. A.; RESIO, A. C.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Mechanical and thermal characteristics of amaranth starch isolated by acid wet-milling procedure, *LWT - Food Science and Technology*, v. 46, p. 519-524, 2012.

LORENZ, K. Quinoa (*Chenopodium quinoa*) Starch Physico-chemical Properties and Functional Characteristics. *Starch/starke*, v. 42 n. 3, p. 81-86, 1990.

LUNA, MERCADO G. (2005). Efecto del proceso de cocción extrusión en la fracción indigestible, capacidad antioxidante, polifenoles totales, fitatos y algunas propiedades funcionales en 3 variedades de cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen). Tesis para optar el Título de Magíster Scientiae Universidad Nacional Agraria la Molina. Lima. Perú, 2005.

MADHUJITH, T.; SHAHIDI, F. Antioxidant potential of barley as affected by alkaline hydrolysis and release of insoluble-bound phenolics. *Food Chemistry*, v. 117, n. 4, p. 615-620, 2009.

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

MORRISON, W.R. Lipids in cereal starches: A review. *Journal of Cereal Science*, v. 8, n. 1, p. 1-15, 1988.

MORRISON, W. R.; LAW, R. V.; SNAPE, C. E. Evidence for inclusion complexes of lipids with V-amylase in maize, rice and oat starches. *Journal of Cereal Science*, v. 18, n. 2, p. 107-109, 1993.

MUJICA A. Potencialidades de los cultivos andinos en el desarrollo nacional y su riqueza nutricional y cultural. *Revista Thaki*, Instituto Peruano de Investigación Quechua Aymara (JATHA-MUHU), 2009.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the relationship between water saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. *Starch-Stärke*, v. 35, n. 12, p. 407-410, 1983.

PALACIOS-FONSECA, A.J.; CASTRO-ROSAS, J.; GÓMEZ-ALDAPA, C.A. ; TOVAR-BENÍTEZ, T.; MILLÁN-MALO, B.M. ; DEL REAL, A.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, M.E. Effect of the alkaline and acid treatments on the physicochemical properties of corn starch, *CyTA-Journal of Food*, v. 11, n. sup1, p. 67-74, 2013.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Starch/Starke*, v 64, p. 382-391, 2012.

PEREZ, E.; BAHNASSEY, Y. A.; BREENE, W. M. A simple laboratory scale method for isolation of amaranth starch. *Starch-Stärke*, v. 45, n. 6, p. 211-214, 1993.

PEÑARRIETA, J. M.; ALVARADO, J. A.; ÅKESSON, B.; BERGENSTÅHL, B. Total antioxidant capacity in andean food species from Bolivia. *Revista Boliviana de Química*, v. 22, n.1, 2005.

PEÑARRIETA, J. M.; ALVARADO, J. A.; ÅKESSON, B.; BERGENSTÅHL, B. Total antioxidant capacity and content of flavonoids and other phenolic compounds in canihua (*Chenopodium pallidicaule*): An Andean pseudocereal. *Molecular nutrition & food research*, v. 52, n. 6, p. 708-717, 2008.

PINELO, M.; ARNOUS, A.; MEYER, A. Upgrading of grape skins: Significance of plant cell-wall structural components and extraction techniques for phenol release. *Trends in Food Science & Technology*, v. 17, n. 11, p. 579-590, 2006.

QIAN, J.; KUHN, M. Characterization of *Amaranthus cruentus* and *Chenopodium quinoa* Starch, *Starch/Stärke* 1999, v 51, n. 4, p. 116-120, 1999.

REPO-CARRASCO R.; ESPINOZA C.; JACOBSEN S. E. Nutritional Value and Use of the Andean Crops Quinoa (*Chenopodium quinoa*) and Kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*). *Food reviews international*, v. 19, n. 1-2, p. 179-189, 2003.

REPO-CARRASCO, R.; ENCINA ZELADA C. R. Determinación de la capacidad antioxidante y compuestos fenólicos de cereales andinos: quinua (*Chenopodium quinoa*), kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) y kiwicha (*Amaranthus caudatus*). *Revista de la Sociedad Química del Perú*, v. 74, n. 2, p. 85-99, 2008.

REPO-CARRASCO-VALENCIA R.; LA CRUZ A. A.; ALVAREZ J. C I.; KALLIO H. Chemical and Functional Characterization of Kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) Grain, Extrudate and Bran. *Plant foods for human nutrition*, v.64, n.2, p.94–101, 2009a. DOI 10.1007/s11130-009-0109-0

REPO-CARRASCO-VALENCIA R., J. PENA, H. KALLIO, S. SALMINEN. Dietary fiber and other functional components in two varieties of crude and extruded kiwicha (*Amaranthus caudatus*). *Journal of Cereal Science* v.49, p. 219–224, 2009b

REPO-CARRASCO-VALENCIA, R. A.; ENCINA, C. R.; BINAGHI, M. J.; GRECO, C. B.; RONAYNE DE FERRER, P. A. Effects of roasting and boiling of quinoa, kiwicha and kañiwa on composition and availability of minerals in vitro. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 90, n. 12, p. 2068-2073, 2010a.

REPO-CARRASCO-VALENCIA R., HELLSTRÖM J. K., PIHLAVA J.-M., MATTILA P. H. Flavonoids and other phenolic compounds in Andean indigenous grains: Quinoa (*Chenopodium quinoa*), kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) and kiwicha (*Amaranthus caudatus*). *Food Chemistry*, n 120, p.128–133, 2010b.

RESIO, A.N. C; TOLABA, M.P.; SUAREZ, C. Some physical and thermal characteristics of amaranth starch Algunas propiedades físicas y térmicas del almidón de amaranto. *Food Science and Technology International*, v. 6, p. 371-378, 2000.

ROSELL, C. M.; CORTEZ G.; REPO-CARRASCO R. Breadmaking Use of Andean Crops Quinoa, Kañiwa, Kiwicha, and Tarwi, *Cereal chemistry*, v. 86, p. 386-292, 2009.

SREERAMULU, D.; REDDY, C. V. K.; CHAUHAN, A.; BALAKRISHNA, N.; RAGHUNATH, M. Natural Antioxidant Activity of Commonly Consumed Plant Foods in India: Effect of Domestic Processing, *Oxidative medicine and cellular longevity*, v. 2013, 2013

STEFFOLANI, M. E.; LEON, A. E.; PEREZ G. T. Study of the physicochemical and functional characterization of quinoa and kañiwa starches, *Starch/Stärke*, v. 00, p. 1-8, 2013.

STONE, L. A.; LORENZ, K. The Starch of Amaranthus - Physico-chemical Properties and Functional Characteristics. *Starch-Stärke*, v. 36, n. 7, p. 232-237, 1984.

TANGS, H.; WATANABE, K.; MITSUNAGA, T. Characterization of storage starches from quinoa, barley and adzuki seeds. *Carbohydrate Polymer*, v. 49, p. 13-22, 2002.

TAPIA-BLÁCIDO, D. (2003). Filmes a base de derivados do amaranto. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

TAPIA-BLÁCIDO, D; SOBRAL, P. J.A; MENEGALLI, F. C. Potential of Amaranthus cruentus BRS Alegria in the production of flour, starch and protein concentrate: chemical, thermal and rheological characterization. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 90, n. 7, p. 1185-1193, 2010.

VALENZUELA, C.; ABUGOCH, L.; TAPIA, C.; GAMBOA A. Effect of alkaline extraction on the structure of the protein of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) and its influence on film formation. *International Journal of Food Science and Technology*, v., p. 843–849, 2013.

VILLARREAL, M. E.; RIBOTTA, P. D.; ITURRIAGA L. B. Comparing methods for extracting amaranthus starch and the properties of the isolated starches. *LWT - Food Science and Technology*, v. 51, p. 441-447, 2013.

WATANABE, K.; PENG, N. L; TANG, H.; MITSUNAGA, T. Molecular Structural Characteristics of Quinoa Starch. *Food science and technology research*, v. 13, n.3, p. 73-78, 2007.

WHITE, B. L.; HOWARD, L. R; PRIOR, R. L. Release of Bound Procyanidins from Cranberry Pomace by Alkaline Hydrolysis. *Jornal Agricultural Food Chemistry*, v. 58, p. 7572–7579, 2010.

WU, H.; YUE, S.; SUN, H.; CORKE, H., Physical Properties of Starch from Two Genotypes of *Amaranthus cruentus* of Agricultural Significance in China. 1995. *Starch/ Stärke*, v. 47, p. 295-297, 1995.

WATERHOUSE, A.L. Determination of total phenolics, in current protocols in food analytical chemistry. 2001. Disponível em: <<http://www.nshtvn.org/ebook/molbio/Current%20Protocols/CPFAC/fai0101.pdf>>. Acesso em: 05 maio 2012.

YUAN, R. C.; THOMPSON, D. B.; BOYER, C. D. Fine structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behavior of maize starches from three wx-containing genotypes in two inbred lines. *Cereal Chemistry*, v. 70, p. 81-81, 1993.

ZOBEL H.F.; YOUNG S.N.; ROCCA L.A. 1988. Starch gelatinization. An X-ray diffraction study. *Cereal Chemistry*, v. 65, n. 6, p. 443-446, 1988.

**CAPITULO 4 ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DE
FILMES DE FARINHAS DE CANIHUA (*CHENOPODIUM
PALLIDICAULE*) OBTIDAS POR MOAGEM ÚMIDA EM MEIO
ALCALINO OU NEUTRO**

Lady Maria SALAS-VALERO.^{1*}; Delia RitaTAPIA-BLÁCIDO²; Florencia Cecilia
MENEGALLI¹

¹Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas,
Campinas, São Paulo – SP, Brasil

²Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade
de São Paulo, Ribeirão Preto – SP, Brasil

ladysalasv@gmail.com

Artigo a ser enviado à revista Ciência e Tecnologia de Alimentos

RESUMO

O objetivo deste capítulo foi desenvolver e caracterizar filmes de farinha de canihua (*Chenopodium pallidicaule*) de duas variedades *Cupi* (C) e *Illpa* (I). A farinha de canihua foi obtida por moagem úmida em meio alcalino (CA, IA) e neutro (CN, IN) a fim de avaliar o efeito do tipo de extração nas propriedades dos filmes. Os filmes foram caracterizados em função ao aspecto visual, cor e opacidade, transmitância, fenólicos totais, conteúdo de umidade, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água, propriedades mecânicas (tensão, alongação e Módulo de *Young*), absorção de umidade, difusividade, calorimetria diferencial de varredura (DSC), difratometria de raios-x, Índice de cristalinidade e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A farinha de canihua da variedade *Cupi* extraída por moagem em meio neutro (água destilada) permitiu obter filmes com maiores valores de alongação (73%), maior teor de fenólicos totais, menores valores de transmitância à luz UV e solubilidade moderada quando comparados aos filmes formados por farinhas obtidas em meio alcalino. No entanto, as farinhas da variedade *Illpa* extraídas em meio alcalino permitiram obter filmes com maiores valores de módulo de Young (517,83 MPa), menores valores de solubilidade (30,9%) e de absorção de umidade. Em geral, os filmes de canihua apresentaram excelente manuseabilidade, uma única temperatura de transição vítrea (T_g) em baixas temperaturas ($<0^{\circ}\text{C}$) e exibiram um padrão de raios-X do tipo V_H .

4.1 Introdução

Polímeros biodegradáveis são conhecidos há décadas, mas sua utilização tem sido ignorada por causa do baixo custo de polímeros sintéticos. Eles poderiam substituir polímeros sintéticos em muitas aplicações, reduzindo os problemas de disponibilidade de matérias plásticas e da tradicional dependência do petróleo (BRIASSOULIS, 2006).

Recentemente, vários investigadores têm utilizado farinha de várias fontes, tais como frutas, tubérculos, grãos e pseudocereais para produzir filmes compósitos. Por exemplo, filmes comestíveis foram preparados a partir de farinhas de banana, amaranto, arroz e biri, respectivamente (PELISSARI *et al.*, 2013; TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007; DIAS *et al.*, 2010; ANDRADE-MAHECHA *et al.*, 2009, 2012). Estas farinhas são uma combinação de proteínas, amido, lipídios e fibras, de modo que constituem uma mistura natural ideal para elaborar filmes. As propriedades dos filmes de farinha dependerão: (1) das interações naturais que ocorrem entre amido, proteínas e lipídeos durante a secagem da solução filmogênica; (2) da distribuição das interações dentro da matriz polimérica; (3) do equilíbrio entre interações hidrofílicas e hidrofóbicas; e (4) da concentração de cada componente no filme.

Neste sentido, a farinha produzida do grão de canihua apresenta-se como uma interessante alternativa para elaborar filmes biodegradáveis. A canihua (*Chenopodium pallidicaule*) é uma planta cultivada na região dos Andes do Sul do Peru e da Bolívia. O grão de canihua tem alto conteúdo de amido, e um elevado teor de proteínas (15-19 %), maior do que outros cereais e equivalente às proteínas do leite (WHITE *et al.*, 1955), carboidratos (63-66%), aminoácidos essenciais balanceados, principalmente com alto teor em lisina, isoleucina e triptofano, fibras dietéticas (18-25%), ferro, cálcio e açúcares, fonte potencial de polifenóis e outros antioxidantes (PEÑARRIETA *et al.*, 2008; REPO-CARRASCO-VALENCIA *et al.*, 2010). Além disso, o óleo desses grãos é rico em ácidos graxos insaturados, bem como tocoferóis (REPO-CARRASCO *et al.*, 2003, LUNA, 2005).

No capítulo anterior, foram obtidas farinhas de canihua por dois métodos de extração, de duas variedades de canihua (*Cupi*, *Illpa*). Sendo que a metodologia usada para obter as farinhas afetou as propriedades destas. As farinhas extraídas

por moagem úmida em meio neutro apresentaram menores perdas de proteínas, cinzas e maiores teores de fenólicos totais, capacidade antioxidante e subunidades de proteína, o que resultou em temperaturas e entalpias de gelatinização maiores quando comparadas às das farinhas obtidas por moagem úmida alcalina.

Este capítulo teve como objetivo avaliar o potencial das farinhas de canihua das duas variedades: *Cupi* e *Illpa* para formar filmes biodegradáveis. Também foi avaliado o efeito do método de extração da farinha: moagem em meio alcalino e neutro, sobre as propriedades mecânicas, barreira, ópticas, estruturais e térmicas dos filmes elaborados.

4.2 Materiais e Métodos

Neste capítulo, as quatro farinhas de canihua usadas para produzir os filmes serão identificadas com as siglas apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Siglas dos filmes de canihua que serão caracterizadas neste estudo

Farinha formadora do filme	Variedade de grão de canihua	Processo extração da farinha
CN	<i>Cupi</i>	Neutro
IN	<i>Illpa</i>	Neutro
CA	<i>Cupi</i>	Alcalino
IA	<i>Illpa</i>	Alcalino

4.3 Elaboração dos filmes

Os filmes foram elaborados segundo a técnica de *casting* (Tapia-Blacido, 2006), a partir de uma solução contendo 4% (m/m) de farinha de canihua das variedades *Cupi* (C) ou *Illpa* (I) obtidas por moagem úmida em meio alcalino (CA, IA) ou neutro (CN, IN) (Figura 4.1). A solução filmogênica (SF) foi homogeneizada em bequer encamisado com um agitador magnético (Fisatom, Brasil) durante 30 minutos e, em seguida, aquecida em banho térmico até a temperatura de processo ($T_p=94^{\circ}\text{C}$), antes da qual se ajustou o pH da solução filmogênica (SF) a 10,7 com adição de NaOH (0,1 mol equi/L) para solubilizar as proteínas presentes na farinha. Quando a SF atingiu o valor de T_p foram adicionados 20 g de glicerol/100g de farinha como plastificante (previamente dissolvido em água destilada). A solução foi mantida à temperatura constante (T_p) durante 15 minutos. Posteriormente, foi espalhada em

placas retangulares de teflon, onde o volume da solução filmogênica foi controlado (massa da SF/área da placa) previamente a fim de obter uma espessura constante em torno de 0,08 mm.

As soluções filmogênicas foram secas em incubadora BOD Modelo MA-415UR (Marconi) equipada com sistema de controle de temperatura e umidade relativa (45 °C, 50 % UR). Após secagem dos filmes, foi realizada a medição de sua espessura usando um micrômetro digital (modelo FOW72-229-001, Fowler, EUA) em 16 posições diferentes. Os biofilmes foram cortados em formatos específicos para os diferentes testes e acondicionados a 25 °C e 58 % de umidade relativa em dessecadores contendo solução saturada de NaBr durante 48 horas antes de serem caracterizados.

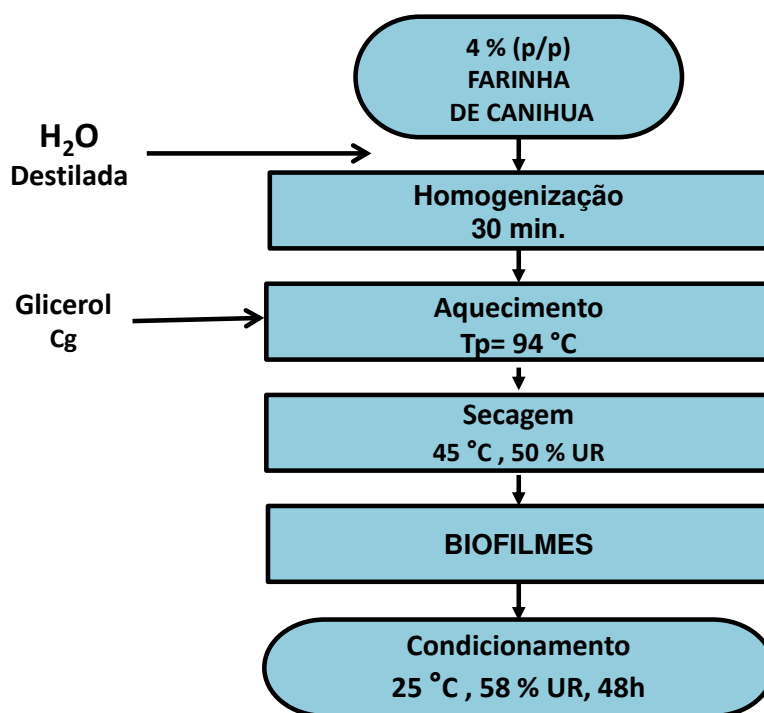


Figura 4.1. Fluxograma da elaboração de biofilmes de Canihua

4.4 Caracterizações dos biofilmes

4.4.1 Aspecto Visual

O aspecto visual foi avaliado de forma subjetiva considerando os seguintes parâmetros: flexibilidade, facilidade de manuseio (possibilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura), continuidade (ausência de fissuras ou fraturas após a secagem) e homogeneidade (ausência de partículas insolúveis, zonas de opacidade e coloração uniforme) (CARVALHO, 2002).

4.4.2 Conteúdo de umidade

A determinação do teor de umidade dos filmes após secagem e acondicionamento foi conduzida em triplicata, de acordo com o método gravimétrico da ASTM D644-99, em estufa a 105°C por 24 horas (ASTM, 1999).

4.4.3 Solubilidade em água

A determinação da solubilidade dos biofilmes foi realizada segundo a metodologia descrita por Gontard *et al.* (1992), na qual três discos de cada amostra de massa seca inicial conhecida e com 2 cm de diâmetro foram imersos em 50 mL de água contendo azida sódica (0,02% p/v) a 25 °C por 24 horas, sob agitação esporádica. Após este tempo, a matéria sólida insolúvel foi obtida por filtração e levada à secagem em estufa a 105 °C por 24 horas para determinação da massa seca final da amostra. Foram realizadas 5 amostras em cada determinação e a solubilidade foi calculada conforme a Equação 4.1:

$$S = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \cdot 100 \quad [4.1]$$

Onde:

%S: porcentagem de material solubilizado;

m_i : massa seca inicial da amostra (g);

m_f : massa seca final da amostra (g).

4.4.4 Absorção de umidade

As amostras de filmes secos foram acondicionadas a 25°C em um dessecador contendo solução saturada de Na₂SO₄, a fim de garantir uma umidade relativa de 95 %. As amostras foram removidas periodicamente e pesadas em balança analítica. Durante as primeiras 8 horas desta análise, as amostras foram pesadas a cada 30 minutos, depois, a pesagem foi realizada a cada 24 horas até atingir o equilíbrio (até peso constante da amostra de filme).

Teoricamente, os processos de absorção de umidade em compósitos poliméricos, principalmente dos compostos convencionais não biodegradáveis, podem ser descritos pela segunda lei de Fick da difusão. A solução geral da segunda lei de Fick para uma folha plana, para tempos curtos, supondo que o coeficiente de difusividade é constante e o encolhimento do material é insignificante, é dada pela Equação [4.2] descrita por Crank, (1975):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{L^2} \right)^{1/2} \quad [4.2]$$

Onde: M_t é a quantidade total de vapor absorvido no tempo t , M_∞ é a quantidade total de vapor absorvido no equilíbrio termodinâmico, atingido após um tempo infinito. D é o coeficiente de difusão e L é a espessura da amostra.

Assim, neste trabalho, a partir dos dados de sorção, a difusividade efetiva do vapor da água através dos filmes, foi determinada pela inclinação da região linear da curva de M_t/M_∞ vs. $t^{1/2}$ mediante um ajuste dos dados experimentais, empregando a Equação [4.2], para tempos curtos ou seja, a absorção inicial (porção linear inicial da curva).

4.4.5 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada usando o método padrão modificado ASTM E96-95 (ASTM, 2005). Amostras de filmes foram fixadas em células de permeação com abertura circular de 34 mm de diâmetro, correspondendo à área do filme exposta para a troca, vedada hermeticamente, e contendo sílica gel no seu interior (0% UR, 0 mmHg pressão do vapor de água), em ambiente climatizado a 25 °C. As células de permeação foram colocadas dentro de

dessecadores contendo água destilada (100% UR; 32,23 mmHg pressão do vapor de água). O peso ganho pelas células foi obtido em balança semi-analítica, em intervalos de 30 minutos, durante 8 horas. As análises foram conduzidas em triplicata e a permeabilidade ao vapor de água foi calculada utilizando Equação 4.3, expressada em g/m.s.Pa.

$$PVA = \frac{w}{t} \cdot \frac{e}{A \cdot \Delta P} \quad [4.3]$$

Onde:

e: espessura de cada biofilme;

A: área exposta do filme (907,46 mm²);

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

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

4.4.6 Propriedades mecânicas

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

Corpos de prova dos filmes foram cortados com tesoura com as dimensões conhecidas como é apresentado na Figura 4.2 (com um molde de ferro), estes foram submetidos à tração com velocidade de 1,0 mm/s, partindo-se de uma separação inicial de 80 mm até a ruptura do biofilme. A tensão na ruptura e a elongação na ruptura foram obtidas diretamente da curva de tensão em função da elongação, e o módulo de Young foi obtido da tangente na região linear da curva.

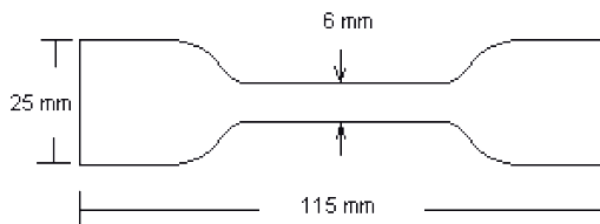


Figura 4.2 - Esquema do corpo de prova utilizado em teste de tração.

4.4.7 Conteúdo de Fenólicos totais

Foram pesadas 0,2 g de amostras de filmes em béquer de 50 mL e adicionado 10 mL de álcool metílico. Estas soluções foram mantidas em agitação constante durante 1 h. O sobrenadante foi filtrado e foi analisado o conteúdo de fenólicos totais.

O conteúdo total de fenólicos foi quantificado utilizando o método colorimétrico de Folin-Ciocalteu, de acordo com Waterhouse (2001) descrito no Item 3.2.6. O ensaio foi realizado em triplicata e os resultados foram expressos em g de equivalentes de ácido gálico (mg GAE.g^{-1} de matéria seca.)

4.4.8 Propriedades óticas

a) Cor

A cor, representada como a diferença de cor (ΔE^*), foi determinada de acordo com a metodologia descrita por Gennadios *et al.* (1996) no modo de transmitância, utilizando-se um colorímetro portátil Ultra Scan Vis (Hunterlab, Reston, EUA). Os dados obtidos pelo equipamento foram analisados pelo programa Easy match QC V.383 (Hunterlab, Reston, EUA), em um PC ao qual estava conectado. Foram quantificados os seguintes parâmetros de cor CIELab: L^* , de preto (0) até branco (100); a^* , de verde (-) até vermelho (+); e b^* , de azul (-) até amarelo (+). A diferença total de cor (ΔE^*) foi calculada empregando a Equação 4.4:

$$\Delta E = [(a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2 + (L^* - L_o^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad [4.4]$$

Onde:

ΔE : diferença total de cor;

L^* : índice de luminosidade da amostra;

L_o^* : índice de luminosidade do padrão;

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

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

b) Opacidade

A opacidade foi determinada segundo o método da Hunterlab (Sobral, 1999) utilizando-se o mesmo equipamento das medidas de cor, que consiste na determinação da opacidade do biofilme sobreposto a um fundo negro (O_{pn}) e sobreposto a um fundo branco (O_{pb}). A opacidade foi calculada automaticamente pelo programa Universal Software 3.2, obtendo-se uma medida arbitrária entre 0 e 100% .

c) Transmissão da luz (Tr)

Foi medida em um espectrofotômetro de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) Modelo SQ 2800 (unico) operado no modo transmitância e em uma faixa de comprimento de onda de 190-780 nm com resolução de 1 nm.

4.4.9 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A determinação de transições de fase dos filmes foi realizada por análise calorimétrica de varredura, utilizando-se um DSC TA Instruments, New Castle, EUA, provido de um acessório de refrigeração crioscópica (Quench cooling accessory). As amostras, após acondicionamento em solução saturada de NaBr durante sete dias, foram pesadas em balança analítica (Ohaus Analytical Plus), da ordem de 8 mg ($\pm 0,01$ mg) e colocadas em cápsulas de alumínio. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min, entre -70 e 150 °C, em ambiente inerte (45 mL/min de N_2). Foi utilizada uma cápsula vazia como referência e o equipamento foi calibrado com amostra de Índio (ΔH de fusão de 28,71 J/g e ponto de fusão de 156,6 °C) (TA

Instruments, New Castle, EUA). Os resultados foram analisados utilizando software Universal Analysis 2.6 (TA Instruments, New Castle, EUA), considerando a temperatura de transição vítrea (T_g) como o ponto médio da inflexão, causada pela descontinuidade do calor específico da amostra, (SOBRAL *et al.*, 2002), também foi considerado o intervalo de temperatura de fusão dos filmes de canihua (T_o , T_p , T_f).

4.4.10 Difração de raios-X

Foram obtidos difratogramas dos filmes de canihua. Amostras de filme foram cortadas em pequenos pedaços e desidratadas em um dessecador com sílica gel (0 % UR) durante 2 semanas. Análise de difração de raios-X foi realizada utilizando um difratômetro de raios-X (Siemens, modelo D5005, Baden-Württemberg, Alemanha). Utilizou-se uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) de 40kV e 30mA. Os difratogramas foram obtidos à temperatura ambiente (25°C) sob ângulo 2θ variando de 5° a 70° em passos de $0.02^\circ/\text{seg}$, usando o software Diffrac Plus Evaluation 11, Release 2005. O índice de cristalinidade (%) dos filmes foi quantitativamente estimado como a razão entre a área cristalina pela área total do difratograma, seguindo o método realizado por Nara e Komiya (1983) e usando o software Origin 8.0 (OriginLab Corporation, Massachusetts, EUA).

4.4.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura dos biofilmes foi avaliada empregando a MEV. Os biofilmes foram acondicionados em dessecadores contendo sílica gel (25°C), por um período de duas semanas. As amostras dos filmes foram colocadas em suportes de alumínio e cobertas com uma camada de $92 \text{ \AA}$ de ouro (Sputter Coater, SCD050) para melhorar a condutividade. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura marca JEOL modelo JSM-5800LV, sob voltagem de aceleração de 10 kV para a análise das amostras. Foram realizadas observações da superfície e da seção transversal dos filmes no microscópio.

4.5 Análise estatística dos dados

Análise de variância (ANOVA) e o Teste de Tukey foram realizados para determinar diferenças significativas a um nível de probabilidade de 5% ($p < 0,05$)

entre as médias das propriedades dos filmes de farinha de canihua e foram realizadas com o uso do *Software Statistica V 7.0*.

4.6 Resultados e Discussão

4.6.1 Aspecto visual e cor

Os filmes de canihua mostraram uma superfície homogênea e contínua. Não apresentaram nenhum tipo de fissuras, nem partículas insolúveis. A manuseabilidade e flexibilidade dos quatro filmes foram boas, possibilitando a manipulação no momento da caracterização dos filmes sem risco de ruptura. Os biofilmes apresentaram cor amarelada e bom aspecto visual (Figura 4.3).

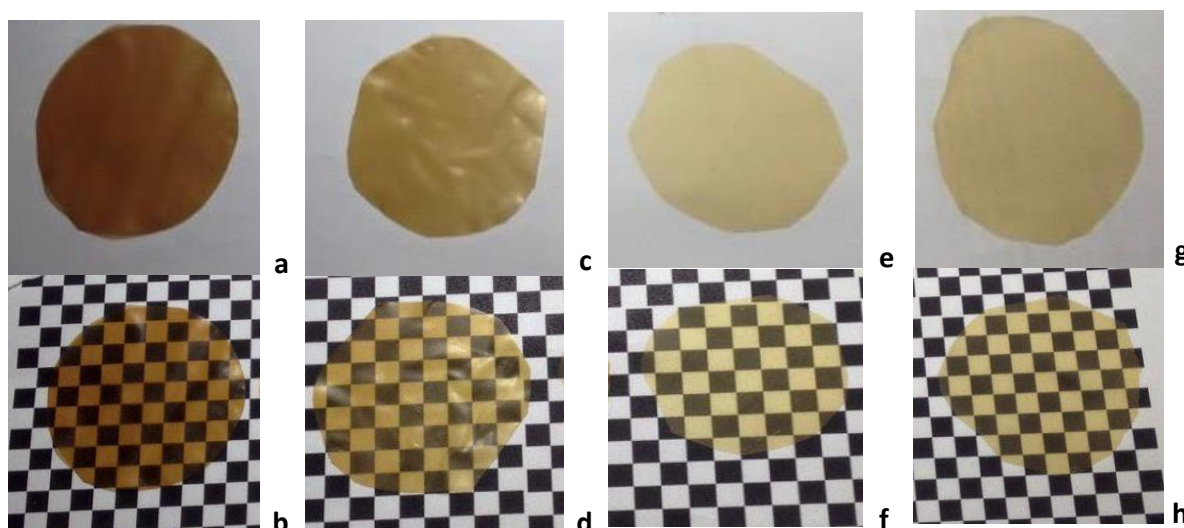


Figura 4.3. Filmes de farinha de canihua FCN (a,b); FIN (c,d); FCA (e,f); FIA (g,h)

Os valores medidos dos parâmetros de cor e da opacidade dos filmes de farinha de canihua são apresentados na Tabela 4.2.

As variedades dos grãos usados para obter farinhas influenciaram significativamente nos parâmetros cor, luminosidade e na opacidade dos filmes canihua (Tabela 4.2), isso devido principalmente às diferenças encontradas nos seus teores de proteínas e compostos de antioxidantes apresentadas nas farinhas extraídas das variedades *Cupi* ou *Illpa* (Tabela 2.1 e 2.2).

Tabela 4.2. Cor e opacidade dos filmes elaborados a partir de canihua (*Chenopodium pallidicaule*)

Filmes	a*	b*	L*	ΔE^*	Opacidade
FCN	$3,51 \pm 0,59^c$	$38,54 \pm 0,14^d$	$51,99 \pm 0,89^a$	$55,87 \pm 0,63^d$	$62,57 \pm 0,31^d$
FIN	$2,33 \pm 0,24^b$	$32,04 \pm 0,10^c$	$59,07 \pm 0,51^b$	$46,19 \pm 0,36^c$	$57,93 \pm 0,31^c$
FCA	$1,16 \pm 0,06^a$	$24,49 \pm 0,57^a$	$68,69 \pm 0,31^d$	$33,94 \pm 0,17^a$	$48,83 \pm 0,49^a$
FIA	$2,78 \pm 0,07^b$	$25,86 \pm 0,12^b$	$62,70 \pm 0,07^c$	$39,49 \pm 0,05^b$	$52,53 \pm 1,36^b$

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

As metodologias empregadas na extração das farinhas afetaram significativamente as propriedades óticas dos filmes elaborados neste estudo, sendo que os filmes FCN e FIN elaborados com farinhas extraídas em meio neutro, apresentaram maiores valores de diferença de cor (ΔE^*), parâmetro de cor b^* e opacidade, porém menores valores de luminosidades e uma cor mais amarelada quando comparados aos filmes elaborados com farinhas extraídas em meio alcalino FCA e FIA. As farinhas extraídas em meio neutro apresentaram maiores teores de proteínas, cinzas, maior proporção de ácido oleico, compostos fenólicos e maior capacidade antioxidante, como também, maior cristalinidade. Cabe ressaltar que o conteúdo de proteínas, capacidade antioxidante e compostos fenólicos nas farinhas tiveram um papel importante nestas propriedades óticas dos filmes de canihua, como apresentado na Tabela 4.3. Por outro lado, os filmes FCA e FIA elaborados com farinhas extraídas em meio alcalino apresentaram cor menos amareladas, com menores valores de parâmetro de cor " b^* ", isso devido ao fato que foi descartado parte das proteínas e compostos fenólicos no sobrenadante depois do processo de centrifugação como mencionado no capítulo anterior. Os fatores que influenciam cada parâmetro de cor (a^* , b^*), opacidade, luminosidade e (ΔE^*) estão apresentados mais detalhadamente na Tabela 4.3, sendo que o símbolo positivo aumenta ou negativo diminui a intensidade da propriedade dos filmes de farinha.

Tabela 4.3: Fatores que afetam os parâmetros de cor, opacidade, luminosidade e ΔE^* dos filmes de canihua

Filmes	a*	b*	L*	ΔE^*	Opacidade	Cor Amarela
CN IN CA IA	Compostos fenólicos	+Proteína +Compostos fenólicos ^{e,f} +antioxidantes +Tocofenois	+Amido -Tocofenois ^c -Compostos fenolicos ^e	+Proteínas ^{a,b} -Amido	+Proteínas +Lipídios +Cinzas +ácidos graxos +Compostos fenólicos e antioxidantes + Cristalinidade	+Proteínas ^d +Lipídios ^d +ácidos graxos +Carotenóides, +compostos flavonóides, +tocoferóis, antioxidantes ^d

a: TAPIA-BLACIDO, 2003; b:TAPIA-BLACIDO et al., 2007;c:MARTINS et al., 2012; d: PELISSARI et al., 2013; e: NUTHONG et al., 2009; f:WANG et al., 2013. (+) positivo aumenta ou (-) negativo diminui a intensidade da propriedade dos filmes de farinha

Vários autores têm relatado que a diferença de cor dos filmes é influenciada pelo conteúdo de proteínas presentes nas farinhas formadoras de biofilmes (TAPIA-BLACIDO, 2003; TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007). Por outro lado, os valores de L* podem estar relacionados ao conteúdo de amido, antioxidantes como também ao conteúdo de tocoferóis presentes nos filmes (MARTINS *et al.*, 2012). Os filmes de canihua apresentaram maiores valores de ΔE^* que os reportados por Tapia-Blácido (2003) para filmes elaborados com farinha de amaranto ($\Delta E^* = 8,89$), por Andrade-Mahecha (2009) para filmes elaborados com farinha de biri ($\Delta E^* = 14,4$) e por Pelissari *et al.*, (2013) para filmes de farinha de banana ($\Delta E^* = 2,65$).

Neste trabalho os altos valores de b* podem estar relacionados ao maior conteúdo de fenóis totais e antioxidantes e proteínas presentes nas farinhas (Tabela 3.1 e 3.2) formadoras dos filmes de canihua. Outros autores têm relatado o mesmo comportamento com a adição de compostos fenólicos ou outros antioxidantes (NUTHONG *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2013). Valores similares de b* aos obtidos neste trabalho para IN foram relatados por Solieman *et al.* (2007) para filmes elaborados com proteína de soja (b* = 32,54).

Valores altos de opacidade são devidos à presença de proteínas, cinzas, ácidos graxos, compostos fenólicos, antioxidantes e glicerol presentes nas matérias-primas ou como aditivos usados para a elaboração dos filmes (Tabela 4.3). Vários autores também reportaram este tipo de comportamento na opacidade de filmes (PELISSARI *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2013; MARTINS *et al.*, 2012; TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007, COLLA *et al.*, 2006; FERNANDEZ et al., 2007; FABRA *et al.*, 2009; SARTORI *et al.*,

2016). Fernandez *et al.* (2007); Fabra *et al.* (2009); Sartori *et al.* (2016), elaboraram filmes de amido de banana, proteína de soro de leite ou caseinato de sódio e adicionaram ácidos graxos como o esteárico, palmítico, láurico ou oleico. Segundo estes autores, os ácidos graxos insaturados tornaram os filmes mais opacos, a exceção da adição de ácido oleico, sendo que esse efeito foi mais evidenciado na adição de ácido láurico e esteárico. Na Tabela 4.2, observa-se que estes valores são muito maiores do que os reportados por Tapia-Blácido *et al.* (2005) para filmes de farinha de amaranto ($6,5 \pm 0,9$ %), no entanto são similares aos valores de opacidade reportados por Pelissari *et al.* (2013) para filmes de farinha de banana ($51,3 \pm 0,3$ %).

A cor amarelada dos filmes de farinha de canihua poderia ser atribuída ao teor de proteínas, lipídios e outros pigmentos como os carotenóides, compostos flavonóides, tocoferóis ou outros antioxidantes presentes nas matérias primas formadoras de filmes (RAYAS *et al.*, 1997, COLLA *et al.*, 2006; NUTHONG *et al.*, 2009; MARTINS *et al.* 2012; PELISSARI *et al.*, 2013).

Observa-se que os filmes produzidos com farinha extraída dos grãos de canihua da variedade *Cupi* em moagem neutra apresentaram maior diferença de cor (ΔE^*), maior opacidade, menor luminosidade, maiores intensidades dos tons amarelados e vermelhos (maior valor de a^* , b^*) do que os outros filmes de canihua devido ao maior teor de cinzas, compostos fenólicos, como também maiores valores dos parâmetros de cor de a^* , b^* e maior ΔE^* nas farinhas extraídas.

4.6.2 Análises de fenólicos totais e transmitância da luz (Tr) dos filmes de canihua

A presença de compostos fenólicos antioxidantes em filmes biodegradáveis é benéfica para melhorar a estabilidade oxidativa dos alimentos embalados (ARCAN *et al.*, 2011).

A Tabela 4.3 apresenta os valores de fenólicos totais de filmes de canihua. Observa-se que os filmes FCN e FIN apresentaram valores significativamente maiores que os filmes FCA e FIA. Neste estudo maiores valores de fenóis totais em filmes de canihua estão atribuídos aos maiores teores de fenóis totais nas farinhas formadoras dos filmes, extraídas por moagem úmida neutra, como relatada no

capítulo anterior (*Item 3.3.2 e Tabela 3.2*). Além disso, estes resultados de fenóis totais dos filmes de canihua estão correlacionados com os resultados de cor dos filmes FCN e FIN como mencionado anteriormente.

Tabela 4.3 Fenóis totais de filmes de canihua

Filmes	Fenóis (μ mol GAE/g m.s.)
FCN	$12,11 \pm 0,87^c$
FIN	$9,24 \pm 0,26^b$
FCA	$1,76 \pm 0,03^a$
FIA	$0,87 \pm 0,13^a$

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

A barreira à luz é medida em termos de transmissão de luz ultravioleta ou visível e expressa como percentagem de transmissão em uma faixa de comprimentos de onda (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002). A Figura 4.4 mostra a percentagem de transmissão de luz (Tr) em filmes elaborados com farinha de canihua, no comprimento de onda de 190-780 nm em comparação com filmes de polietileno (PE) e tomando como referência a transmitância do ar.

Os valores de transmitância (Tr) dos filmes de canihua obtidos neste estudo foram significativamente menores aos de um filme comercial de polietileno (PE) com espessura similar. A 300 nm de comprimento de onda foram obtidos valores de 57,53 % para os filmes PE, 0,041 % para os filmes FCN, 0,05 % para filmes FIN, 0,058 % para filmes FCA e 0,056% para filmes FIA (Figura 4.3). Os baixos valores de transmitância dos filmes canihua podem ser atribuídos à cor amarela e opacidade que apresentam, atribuídos aos conteúdos de compostos fenólicos e outros antioxidantes presentes na farinha canihua (item 3.3.3). Os compostos orgânicos que contêm grupos fenólicos com ligações de hidrogênio intramoleculares, absorvem em certo grau luz UV (SAKAI *et al.* 2010). Assim estes compostos dissipam a radiação UV na forma energia térmica (por meio de reações fotofísicas). Assim os filmes de farinha de canihua com baixos valores de transmitância são favoráveis para o uso como embalagens em alimentos que sejam facilmente oxidados com a luz UV.

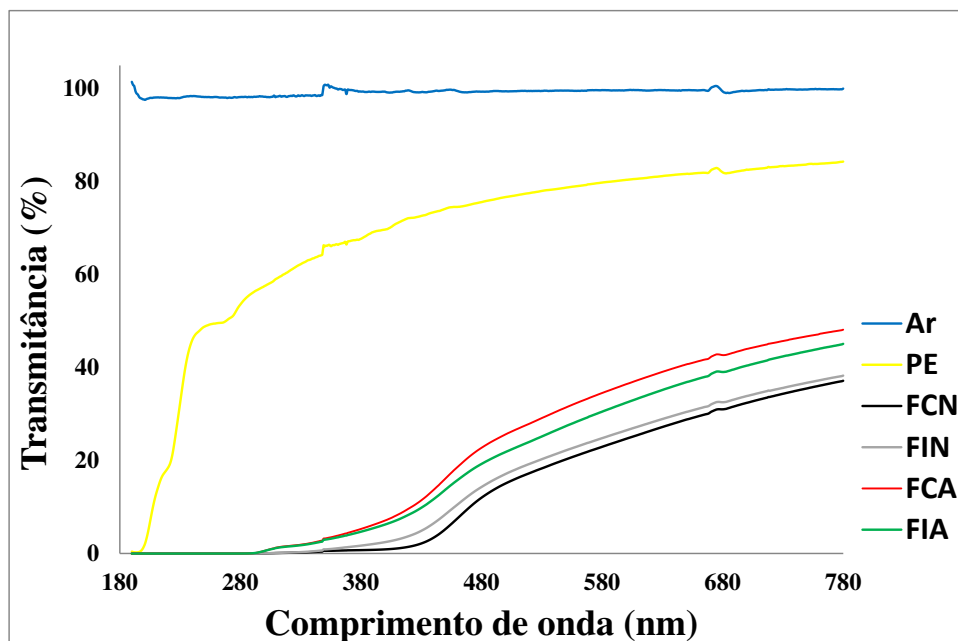


Figura 4.4. Transmissão de luz de filmes (FCA), (FIA), (FCN), (FIN) e transmissão de luz do ar (Ar), em comparação com a transmissão de luz de um filme de polietileno (PE)

Observa-se na Figura 4.4 que os valores de transmitância (Tr) dos filmes de canihua FCN e FIN foram menores quando comparados com os filmes de canihua FCA e FIA obtidos neste trabalho. Também se observa que em maior comprimento de onda, maior a diferença entre estes filmes. A 500 nm de comprimento de onda foram obtidos valores de 15% para os filmes FCN; 17 % para os filmes FIN; 25,64 % para filmes FCA, 21,85 % para filmes FIA (Figura 4.4). Menores valores de transmitância (Tr) dos filmes de canihua FCN e FIN podem ser atribuídos ao método de extração das farinhas formadora destes filmes, já que com este método de extração se obteve farinhas com maiores teores de proteína, cinzas, lipídios e compostos fenólicos e antioxidantes, consequentemente filmes mais opacos e amarelos que contribuíram na dissipação da luz UV. Outros autores também observaram que a adição de ácidos graxos, proteínas (amino ácidos aromáticos) e compostos fenólicos ou antioxidantes diminuíram a transmitância a luz UV de filmes de caseinato de sódio, quitosana ou gelatina (FABRA *et al.*, 2009; GOMEZ-GUILLEN *et al.*, 2007; GOMEZ-ESTACA *et al.*, 2009; MARTINS *et al.*, 2012, WANG *et al.*, 2013).

4.6.3 Propriedades mecânicas dos filmes

A Tabela 4.4 apresenta os valores da tensão na ruptura, alongação e valores do módulo de Young dos filmes de farinha canihua.

Os filmes de canihua FCN e FIN extraídos por moagem úmida neutra apresentaram valores significativamente maiores de alongação, porém menores valores de tensão e módulo de Young quando comparados com os filmes FCA e FIA elaborados com farinhas de canihua extraídas por moagem alcalina, isso devido a que as farinhas extraídas em meio neutro apresentaram maiores teores de proteínas, amilopectina, fenólicos totais e maior capacidade antioxidante.

Observa-se na Tabela 4.4, que os filmes de canihua FCN e FCA produzidos com farinhas obtidas de grãos de canihua da variedade *Cupi* apresentaram maiores valores alongação com diferenças estatisticamente significativa ($p \leq 0,05$), porém menores valores de tensão e módulo de Young quando comparados aos filmes produzidos por farinhas obtidos de grãos da variedade *Illpa*, sendo que essas tendências se mantêm mesmo em diferentes metodologias de extração da farinha.

Maiores valores de alongação são atribuídos às interações proteínas-lipídios, amilopectina-lipídios, proteínas-antioxidantes, formando filmes mais flexíveis. Pelissari *et al.* (2013), Andrade-Mahecha (2009), Tapia-Blacido (2006) e Araujo-Farro (2008) relataram que as ligações proteína- lipídeos melhoram a alongação dos filmes elaborados de farinhas de banana, achira, amaranto e quinoa. Mali *et al.* (2004), elaboraram filmes de amido de milho, mandioca e inhame, com diferentes conteúdos de amilopectina (75, 81 e 70%) respectivamente. Estes autores reportaram que filmes de mandioca com maiores teores de amilopectina deram como resultado filmes com maior alongação quando comparados aos filmes de milho e inhame com maiores teores de amilose. Em geral filmes obtidos de pseudocereais são amidos cerosos com alto conteúdo de amilopectina e resultam também com altos valores de alongação (TAPIA-BLACIDO, 2006; ARAUJO-FARR0, 2008).

A amilose e a amilopectina, quando são aquecidas em água quente perdem sua cristalinidade, contudo durante a formação dos filmes estas macromoléculas são rearranjadas (JIMENEZ *et al.*, 2012a). Assim, as cadeias ramificadas da amilopectina em solução têm pouca tendência de interagir, formando géis mais

flexíveis e fracos, a diferença das cadeias lineares da amilose em solução que têm uma elevada tendência para interagir por ligações de hidrogênio e, conseqüentemente, os géis e filmes de amilose são mais duros e mais fortes (MALI *et al.*, 2004; JIMENEZ *et al.*, 2012a). Tapia-Blacido *et al.* (2007), Araujo-Farro (2008) e Cano *et al.* (2014) reportaram altos valores de elongação para filmes elaborados com farinhas de amaranto e quinoa e amido de mandioca com altos teores de amilopectina e lipídios. Vários autores têm relatado que as interações proteínas-antioxidantes melhoram as propriedades mecânicas de géis e filmes produzidos (MARTINS *et al.* 2012, PRODPRAN *et al.*, 2012; NUTHONG, *et al.* 2009, SILVA-WEISS *et al.*, 2013). Nuthong, *et al.* (2009) e Arcan *et al.* (2011) reportaram incrementos significativos na elongação pela adição de compostos fenólicos nos filmes proteínas de plasma, zeína, etc. Portanto, maiores valores de elongação e menores valores de tensão e módulo de Young para os filmes de farinha obtida em moagem em meio neutro (FCN e FIN) quando comparados aos filmes de farinha obtida por moagem em meio alcalino (FCA e FIA) podem estar atribuídos à presença de lipídios, maior teor de proteínas, de compostos fenólicos e de amilopectina (~87%), as quais se encontram na matriz polimérica do filme formando ligações proteínas-lipídios, proteínas-antioxidantes que aumentam a elongação do filme e diminuem a sua resistência mecânica (Tabelas 3.2, 3.3, 3.6).

Tabela 4.4. Propriedades mecânicas dos filmes elaborados a partir de canihua (*Chenopodium pallidicaule*)

Filmes	Tensão na ruptura (MPa)	Elongação (%)	Modulo de <i>Young</i> (MPa)
FCN	1,55 ± 0,18 ^a	73,22 ± 2,82 ^d	43,10 ± 2,85 ^a
FIN	1,98 ± 0,20 ^a	46,49 ± 1,66 ^c	72,73 ± 2,41 ^a
FCA	5,69 ± 0,55 ^b	26,46 ± 5,22 ^b	363,20 ± 33,08 ^b
FIA	6,69 ± 0,09 ^c	17,36 ± 2,43 ^a	517,83 ± 30,62 ^c

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

Por outro lado, a tensão na ruptura é uma propriedade associada à resistência à tração do material estudado, que é largamente dependente da distribuição e intensidade das interações inter e intramoleculares na matriz polimérica (BILBAO-SAÍNZ *et al.*, 2010).

Os valores altos de Tensão na ruptura e módulo de Young nos filmes CA e IA encontrados neste trabalho, podem ser também atribuídos ao maior teor de amido e ao processo de desnaturação das proteínas durante o processo de extração alcalina das farinhas, promovendo a formação de ligações intra e intermoleculares reticuladas envolvendo ligações SS das proteínas (VALENZUELA *et al.*, 2013, CONDES *et al.*, 2013), formando filmes mais resistentes com menores interações entre polímeros e lipídios ou antioxidantes presentes na matriz polimérica, porém maiores interações intra e intermoleculares entre polímeros.

Portanto filmes produzidos com farinhas extraídas por moagem úmida neutra da variedade *Cupi* (FCN) apresentaram valores de elongação significativamente maiores quando comparados com os outros filmes de canihua obtidos neste capítulo.

4.6.4 Espessura, umidade, solubilidade, densidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes de canihua

Na Tabela 4.5 estão apresentados os valores médios de espessura, umidade, solubilidade e densidade de filmes de canihua. O controle estabelecido durante o processo permitiu que não houvesse diferenças significativas entre os valores de espessura dos filmes de canihua. Filmes FCN apresentaram maiores valores de densidade quando comparados aos filmes FIN, FCA e FIA.

Tabela 4.5 Espessura, umidade, solubilidade, densidade e PVA dos filmes de canihua

Filmes	Espessura (mm)	Umidade (%) t= 48 h	Solubilidade (%)	Densidade (g/cm ³)	PVA (g mm h ⁻¹ m ⁻² kPa ⁻¹)
FCN	0,081 ± 0,002 ^a	15,70 ± 0,47 ^b	40,30 ± 0,51 ^d	1,24 ± 0,00 ^c	0,71 ± 0,00 ^c
FIN	0,082 ± 0,002 ^a	17,20 ± 0,34 ^c	37,80 ± 0,87 ^c	1,19 ± 0,00 ^{b,c}	0,54 ± 0,00 ^a
FCA	0,080 ± 0,001 ^a	14,80 ± 0,54 ^a	33,30 ± 0,43 ^b	1,11 ± 0,01 ^a	0,72 ± 0,00 ^c
FIA	0,080 ± 0,001 ^a	13,90 ± 0,18 ^a	30,90 ± 0,26 ^a	1,15 ± 0,03 ^{a,b}	0,63 ± 0,01 ^b

Letras iguais indicam que os valores não diferem estatisticamente em uma mesma coluna (p≤ 0,05)

Filmes CN e IN apresentaram valores significativamente maiores de umidade quando comparado aos valores de umidade de filmes FCA e FIA. Isto indicaria uma maior interação e formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas da água e os compostos presentes na farinha de canihua (amido, proteínas antioxidantes), portanto estes filmes podem ser mais hidrofílicos do que os filmes de farinha obtida

por moagem em meio alcalino. Além disso, estes filmes também foram mais solúveis.

Elevados valores de solubilidade podem ser atribuídos a maiores teores de compostos fenólicos e antioxidantes presentes nas farinhas formadoras dos filmes FCN e FIN atuando como um tipo de plastificante capaz de reduzir as forças intermoleculares ao longo das cadeias poliméricas. Outros autores também observaram comportamento semelhante na solubilidade dos filmes de farinha-amido de arroz ou quitosana, ao adicionar compostos fenólicos ou antioxidantes (RACHTANAPUN e TONGDEESOONTORN, 2009; KHOSHGOZARAN-ABRAS, et al., 2012; WANG et al., 2013).

Por outro lado, menores valores de solubilidade e umidade dos filmes FCA e FIA podem ser atribuídos a maiores teores de amilose e à desnaturação das proteínas durante o processo de extração alcalina das farinhas formadoras destes filmes, promovendo maiores interações proteína-proteína (reticuladas) com ligações hidrofóbicas (forças *Van der Waals*) e maiores ligações S-S (VALENZUELA *et al.*, 2013) consequentemente menor solubilidade dos filmes. Condes *et al.* 2013 reportaram um comportamento similar em filmes de proteína extraída com NaOH de farinha de amaranto.

Os valores de PVA dos filmes de canihua obtidos neste estudo apresentaram diferença significativa, sendo que filmes de canihua da variedade *Illpa* apresentaram menores valores de PVA quando comparado aos filmes da variedade *Cupi*, isto poderia ser devido ao maior conteúdo de proteína na farinha de canihua formadora dos filmes da variedade *Illpa*. A presença de proteínas na farinha, homogeneamente distribuídas ao longo do filme pode aumentar a hidrofobicidade dos filmes, diminuindo a afinidade à água, diminuindo sua permeabilidade ao vapor de água (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007).

A presença de maiores sítios hidrofóbicos na estrutura do filme elaborados com farinha de canihua da variedade *Illpa*, dificultam a difusão das moléculas de água através dele. Esta maior hidrofobicidade do filme de canihua da variedade *Illpa* também influenciou nos valores de elongação dos filmes, sendo menos elongáveis

do que os filmes produzidos com farinha de canihua da variedade cupi (ver Tabela 4.4).

4.6.5 Absorção de umidade e difusividade de filmes de canihua

Nas cinéticas de absorção apresentadas na Figura 4.5, pode ser observado que os filmes de canihua mostraram um comportamento similar. Estes absorveram água rapidamente durante as quatro primeiras horas, alcançando uma absorção de água na faixa entre 20 e 41 g de água/100 g de filme seco. Esta primeira condição de equilíbrio se manteve por um período de mais de 4 horas de exposição do filme ao ambiente saturado de umidade (95% UR), e em seguida, os filmes de canihua apresentaram um segundo estágio de absorção de água, alcançando os valores finais de absorção de umidade que foram entre 64,9 e 76,9%, indicando que a absorção de umidade dos filmes ficou equilibrada com umidade relativa de 95%.

Como discutido anteriormente, filmes elaborados com farinhas obtidas por extração neutra FCN e FIN são mais hidrofílicos quando comparados aos filmes de farinha obtidos por moagem em meio alcalina (FCA (66,5%) e FIA (64,9%)). Menores valores de absorção de umidade podem ser atribuídos a fortes interações proteína-proteína formados durante a desnaturação das proteínas, como mencionado anteriormente.

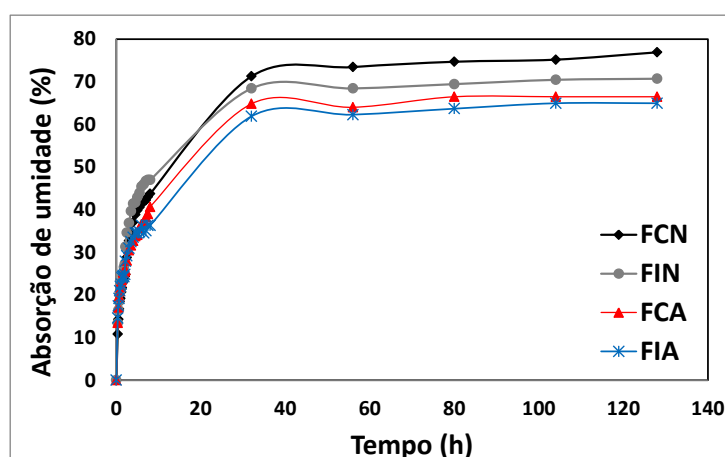


Figura 4.5. Absorção de umidade (95% UR) em função do tempo de filmes a base de canihua, FCN (linha preta♦); FIN (linha cinza●); FCA (linha vermelha ▲) e FIA (linha azul *)

Os filmes elaborados com farinhas obtidas por moagem úmida alcalina da variedade *Illpa* apresentaram menores valores de absorção de umidade quando comparados aos outros filmes de canihua.

Na Figura 4.6 é mostrada a parte inicial das curvas de absorção M_t/M_∞ vs. $t^{0,5}$ utilizada para o cálculo da difusividade de vapor de água nos filmes de farinha de canihua, tomando como M_∞ o valor de massa de água absorvida por cada filme quando este alcançou o primeiro estágio de equilíbrio.

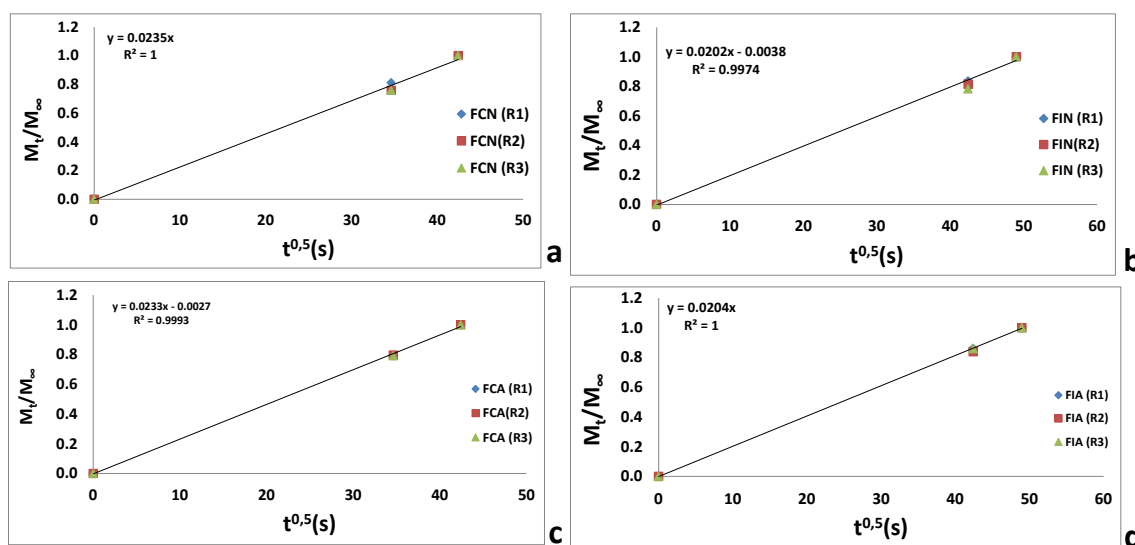


Figura 4.6 Parte inicial da curva de absorção de umidade de FCN (a); FIN (b); FCA (c) e FIA (d)

Valores maiores de difusividade foram obtidos para filmes de canihua da variedade *Cupi* FCN ($6,82 \times 10^{-7} \pm 1,48 \times 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{s}$) e FCA ($6,80 \times 10^{-7} \pm 8,03 \times 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{s}$) em comparação com os filmes da variedade *illpa* FIN ($5,42 \times 10^{-7} \pm 1,20 \times 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{s}$) e FIA ($5,14 \times 10^{-7} \pm 3,81 \times 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{s}$), isto justifica o maior valor de permeabilidade ao vapor de água dos filmes da variedade *Cupi* mostradas na Tabela 4.5. No entanto neste caso não foram verificadas diferenças entre os valores de difusividade entre os filmes elaborados com farinhas de diferentes métodos de extração (neutra ou alcalina). Os valores de difusividade apresentados pelos filmes de canihua foram menores em comparação com os reportados por Kaushik *et al.* (2010) para filmes de amido de milho ($7,71 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$), e valores maiores de difusividade em comparação com os de amido de trigo ($2,84 \times 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{s}$), reportados

por Lu *et al.* (2005), e para filmes de farinha de arroz ($3,5 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$), reportados por Dias *et al.* (2011).

4.6.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 4.7 apresenta os termogramas obtidos por DSC, dos filmes de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* e na Tabela 4.6 são apresentados os valores das propriedades térmicas destes filmes. Os filmes de canihua mostraram uma única temperatura de transição vítrea em baixa temperatura ($< 0^\circ\text{C}$) para ambos os filmes de canihua, seguida de um pico endotérmico de fusão.

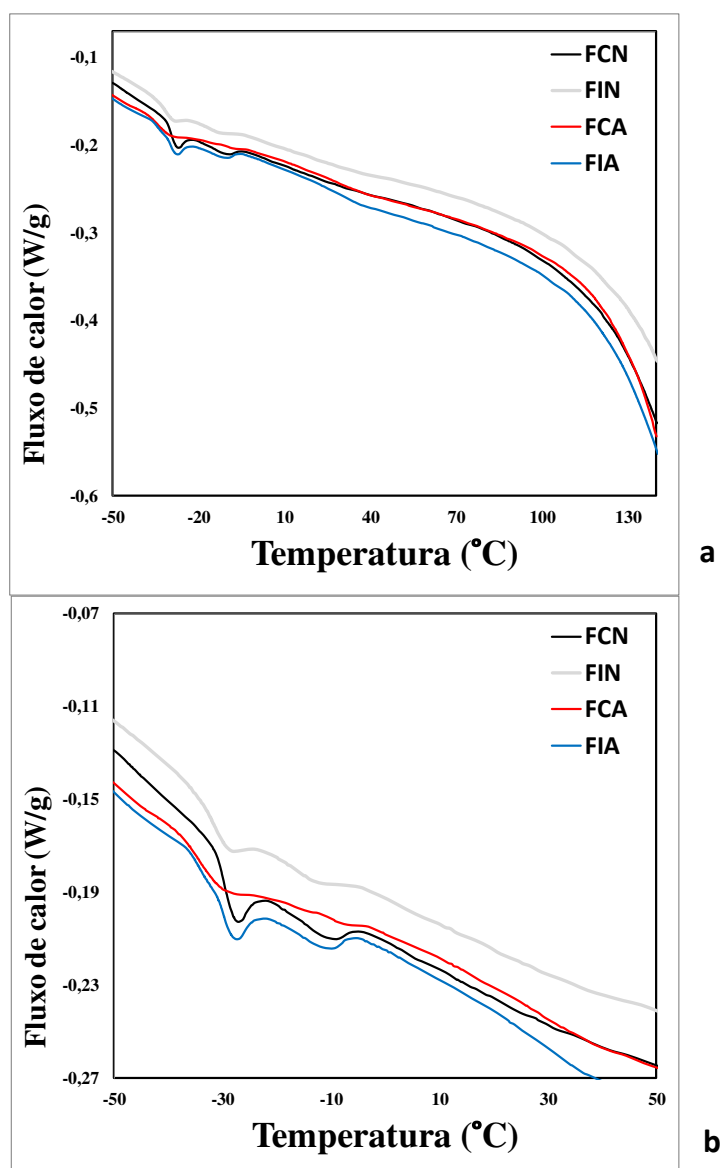


Figura 4.7 a) Termogramas dos filmes de farinha de canihua; b) Ampliação dos termogramas

Os valores da T_g foram maiores para os filmes FCN ($-29,9 \pm 0,31^\circ\text{C}$) quando comparados com os dos filmes FIN, FCA e FIA, como apresentado na Tabela 4.6. Este valor de T_g está relacionado com a fração rica de plastificante, como relatado por outros autores para filmes de amido e de proteína. (ARAUJO FARRO, 2008; TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007; JIMENEZ *et al.*, 2013). Vários autores relataram que a adição de plastificantes, tais como água, glicerol ou ácidos graxos, tende a diminuir a T_g dos filmes (GARCÍA *et al.*, 2000a, MOORE *et al.*, 2006; ENRIONE *et al.* 2010; JIMENEZ *et al.* 2012a, JIMENEZ *et al.*, 2013). A T_g da água é -134°C e do glicerol está na faixa de -50°C a -80°C (BERGO *et al.* 2008; JIMENEZ *et al.*, 2012a). Assim, os valores de T_g (-) negativos apresentados pelos filmes de canihua estariam relacionados ao teor de plastificante e ao teor de umidade do filme.

Não foi observada a presença de T_g em altas temperaturas, portanto pode-se dizer que o amido, as proteínas e fibras estão bem incorporados na matriz polimérica, resultando em filmes estáveis, sem separação de fases, com boa resistência mecânica e baixa elongação em temperatura ambiente.

Tabela 4.6. Temperaturas de transição vítrea e fusão de filmes de canihua

Filmes	T_g ($^\circ\text{C}$)	Temperatura de fusão		
		T_o ($^\circ\text{C}$)	T_p ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)
FCN	$-29,90 \pm 0,31^c$	$-17,57 \pm 0,18^b$	$-11,65 \pm 0,46^b$	$-4,21 \pm 0,03^{a,b}$
FIN	$-31,99 \pm 0,16^b$	$-19,37 \pm 0,42^a$	$-13,64 \pm 0,11^a$	$-3,91 \pm 0,13^b$
FCA	$-34,09 \pm 0,02^a$	$-10,07 \pm 0,06^c$	$-8,29 \pm 0,36^c$	$-3,00 \pm 0,38^c$
FIA	$-30,59 \pm 0,85^{b,c}$	$-18,11 \pm 0,35^b$	$-11,61 \pm 0,14^b$	$-4,73 \pm 0,02^a$

Por outro lado, os termogramas dos filmes de canihua (Figura 4.6) apresentaram um pico endotérmico em baixas temperaturas ($<0^\circ\text{C}$), sendo maior para os filmes de canihua FCA ($-8,29 \pm 0,36^\circ\text{C}$) quando comparado com os filmes FIA ($-11,61 \pm 0,14^\circ\text{C}$), FCN ($-11,65 \pm 0,46^\circ\text{C}$) e FIN ($-13,64 \pm 0,11^\circ\text{C}$). Este pico endotérmico estaria relacionado à transformação polimórfica dos ácidos graxos da forma- γ para a forma- α , que é característico do ácido oleico (-3°C), tal como foi relatado por Tapia-Blacido *et al.* (2007) para filmes de proteína-lipídio de amaranto com -20°C de T_p de fusão. Recentemente foi relatado um comportamento similar por Jimenez *et al.* (2013). Jimenez *et al.* (2013) elaboraram filmes de amido com

glicerol em uma proporção de 1: 0,25 (amido: glicerol) e ácido palmítico, esteárico ou oleico, armazenados em diferentes umidades relativas. Estes autores reportaram um pico endotérmico nos filmes de amido-glicerol, quando foram adicionados os ácidos graxos. Assim, os filmes amido-glicerol, adicionados com ácido oleico, apresentaram um pico endotérmico de fusão nas temperaturas inicial, de pico e final ($T_o = -12\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_p = 6,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_f = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) a 53 % UR. Os filmes amido-glicerol, adicionados com ácido palmítico ou esteárico, também apresentaram um pico endotérmico de fusão a temperaturas maiores de $46\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.6.7 Difração de raios-X

O estudo da cristalinidade é importante em filmes biodegradáveis, já que a maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos dependem do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade dos filmes, mais elevada serão as propriedades de densidade, rigidez, resistência mecânica, temperatura de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g), porém menores valores de elongação (CANEVAROLO, 2006). Os padrões de difração de DRX para filmes de farinha de canihua estão apresentados na Figura 4.8.

Os filmes de canihua manifestaram características semicristalinas (zonas amorfas e polimorfos cristalinos). Os filmes apresentaram um pico de difração em $2\theta = 12^{\circ}$, característico do polimorfo cristalino tipo-A, típico em cereais (PUSHPADASS *et al.*, 2009; DELCOUR e HOSENEY, 2010, CARVALHO, 2008). Os resultados encontrados estão de acordo com os dados relatados por Pushpadass *et al.*, (2009), com pico de difração $2\theta = 11,6^{\circ}$ para amido nativo de milho, segundo os autores os amidos de cereais apresentam um tipo de cristalinidade com duplas hélices densamente empacotadas. Nos filmes de canihua, existe também a cristalinidade tipo V_H , apresentando picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente 12° e $19,7^{\circ}$. Esta cristalinidade tipo V_H é resultado da formação de complexos entre a amilose e outras substâncias tais como ácidos graxos, emulsificantes, surfactantes ou glicerol, após o processo de gelatinização do amido (FAMA *et al.*, 2005; DELCOUR e HOSENEY, 2010; JIMENEZ *et al.*, 2013).

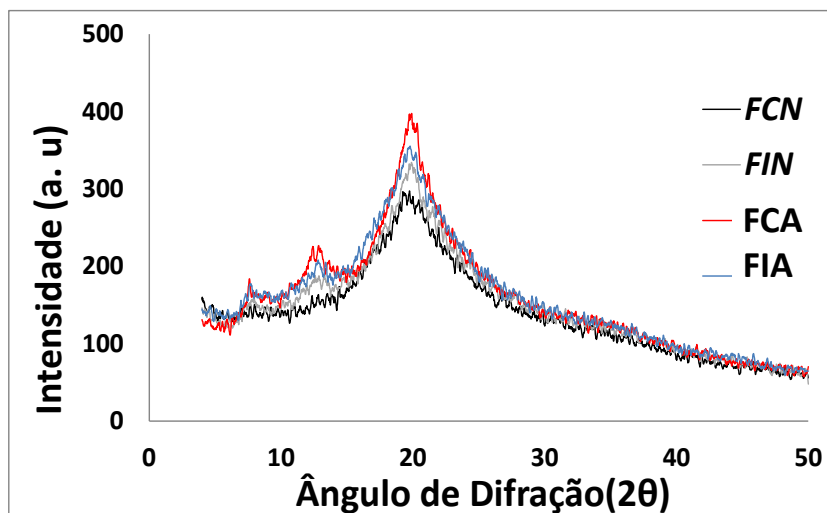


Figura 4.8: Padrões de Difração de raios-X para filmes de canihua

A cristalinidade tipo V_H nos filmes pode ser induzida por uma rápida recristalização ou retrogradação da amilose, onde as hélices da amilose formam as principais estruturas cristalinas, provavelmente, aprisionando os lipídeos (ácidos graxos ou glicerol) ou outros compostos orgânicos, não polares, presentes no sistema polimérico (JIMENEZ *et al.*, 2013, PELISSARI *et al.*, 2013). O fenômeno de retrogradação ou recristalização ocorre após a gelatinização do amido (durante o resfriamento da solução filmogênica para formar o filme). Inicialmente a solução filmogênica passa do estado amorfo para um estado cristalino, onde as moléculas de amido são reassociadas em estruturas mais ordenadas, formando conjugações simples, hélices e estruturas cristalinas ou complexos amido-lipídeo (VÁZQUEZ e ALVAREZ, 2009; JIMENEZ *et al.* 2012a, 2012b; PELISSARI *et al.*, 2013, JIMENEZ *et al.* 2013). Recentemente outros autores, relataram comportamento similar aos valores de cristalinidade tipo V_H de 12° e 19° , para filmes de farinha ou amido de banana (PELISSARI *et al.*, 2013) e $2\theta = 20^\circ$ para filmes de amido de milho-glicerol-ácidos graxos (JIMENEZ *et al.*, 2013).

Além disso, dos picos de cristalinidade mencionados anteriormente, os filmes de canihua apresentaram também um pico de difração no ângulo $2\theta = 7,5^\circ$, que pode ser atribuído à formação de cristais de ácido oleico após a gelatinização e secagem da solução filmogênica. Jimenez *et al.* (2013) também reportaram um comportamento similar do ácido oleico em filmes de amido-glicerol, com um pico no ângulo de $2\theta = 7,1^\circ$. Este comportamento pode estar relacionado com a formação de

um arranjo molecular ordenado de ácido oleico na interface lipídeo-amido, onde a mobilidade molecular é limitada promovendo a organização molecular em uma estrutura cristalina (JIMENEZ *et al.*, 2012b; JIMENEZ *et al.*, 2013). A cristalinidade dos filmes à base de amido depende de vários fatores, tais como a razão amilose/amilopectina, fonte do amido, a secagem da solução filmogênica, as condições de armazenagem dos filmes (temperatura e umidade relativa), bem como o teor de plastificante (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997; PESSARELLI *et al.*, 2013). A cristalização pode ser favorecida pela existência de grupos que promovam fortes ligações intermoleculares secundárias, tais como grupos polares, ou que permitam a formação de pontes de hidrogênio (CANEVAROLO, 2006). Os índices de cristalinidade para os filmes de canihua foram, de 11,63 % para FCN; 9,33% para FIN; 12,36% para FCA e 8,31 % para FIA, sendo que os valores do índice de cristalinidade dos filmes FCA foram ligeiramente maiores quando comparados aos outros filmes de canihua acima mencionados.

4.6.8 Microscopia eletrônica de varredura

As microscopias dos filmes podem ser observadas na Figura 4.8. Os filmes de canihua mostram uma estrutura densa, típica de filmes que contem proteínas na sua matriz polimérica, observado também por Tapia-Blácido *et al.* (2005), para filmes de farinha de amaranto e por Denavia *et al.* (2009), para filmes de proteína de soja.

Os filmes de canihua FCN e FIN, também apresentaram uma seção transversal densa, quando comparados aos filmes FCA e FIA, devido à boa interação dos lipídios com os demais biopolímeros presentes na matriz polimérica (TAPIA-BLACIDO *et al.* 2005), onde não houve separação da fase lipídica.

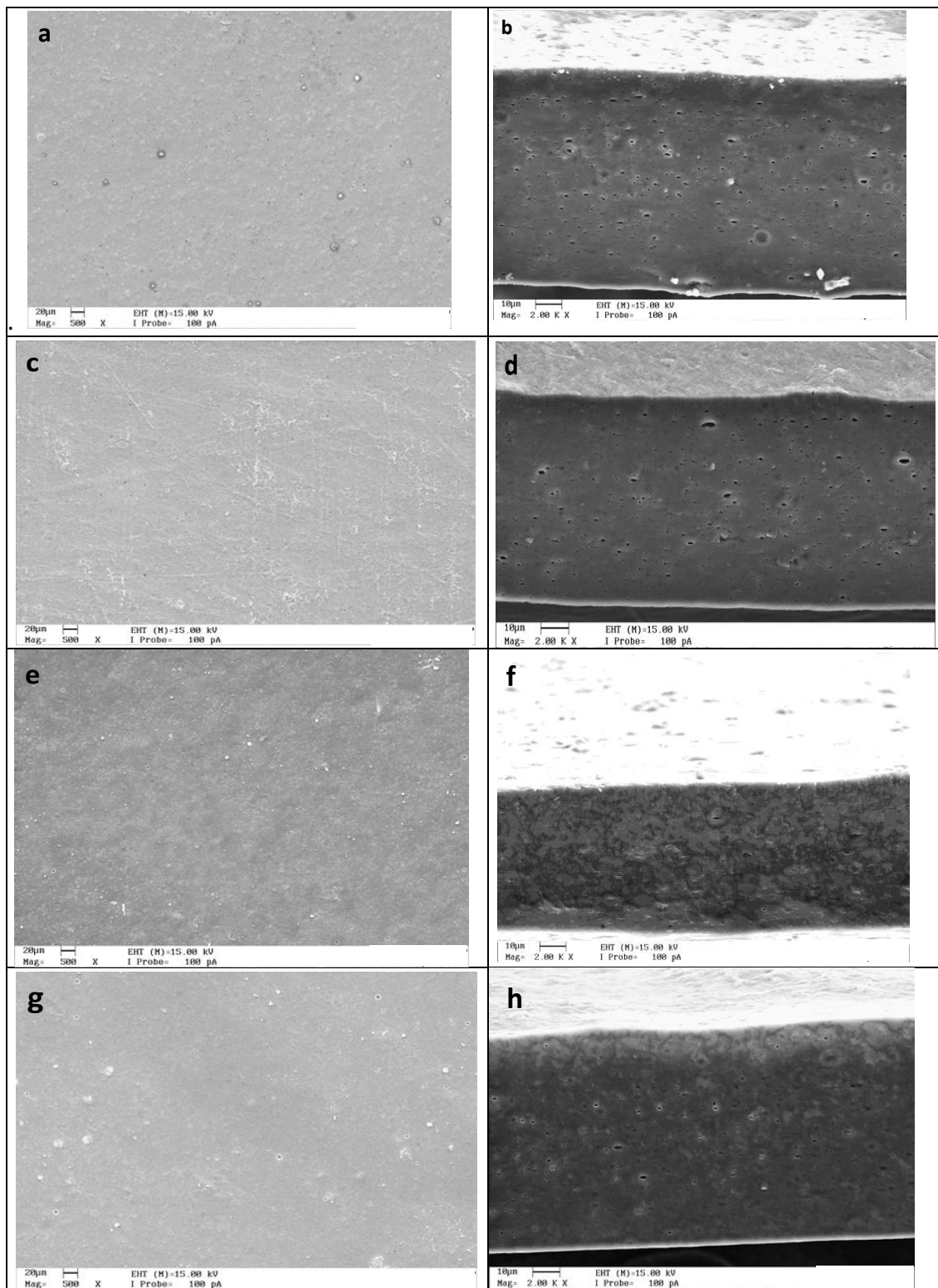


Figura 4.8: Microscopia dos Filmes de canhuia a). Superfície de FCN, b). Seção transversal FCN, c). Superfície de FIN, d). Seção transversal FIN, e). Superfície de FCA, f). Seção transversal FCA, g). Superfície de FIA, h). Seção transversal FIA.

4.7 Conclusões

As farinhas de canihua tem potencial para serem usadas como matérias primas para formar filmes com propriedades adequadas, sendo uma alternativa promissora para a área de filmes biodegradáveis. Os filmes elaborados com farinhas extraídas de grãos de canihua por moagem úmida em meio neutro (FCN e FIN) apresentaram alta flexibilidade, maiores valores de fenólicos totais, moderada solubilidade, porém baixa resistência quando comparados aos filmes elaborados com farinhas extraídas por moagem úmida alcalina (FCA e FIA). Além disso, filmes elaborados com farinha obtida de grãos de canihua da variedade *Illpa* apresentaram maior tensão à ruptura e módulo de *Young* e menores valores de solubilidade e umidade quando comparados aos filmes produzidos com farinhas obtidas de grãos de canihua da variedade *Cupi*. Os filmes de canihua mostraram-se promissores para uso em embalagem de alimentos, uma vez que atuam como uma boa barreira à incidência de luz na faixa ultravioleta, já que apresentaram baixos valores de transmitância (Tr).

4.8 Referências Bibliográficas

ANDRADE-MAHECHA, M. M. (2009). Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

ANDRADE-MAHECHA, M. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D.R.; MENEGALLI, F.C.; Development and optimization of biodegradable films based on achira flour, *Carbohydrate Polymers*, v. 88 p. 449– 458, 2012.

ARAUJO FARRO, P. C. (2008). Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) da variedade “Real”. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

ARCAN I.; YEMENICIOGLU A. Incorporating phenolic compounds opens a new perspective to use zein films as flexible bioactive packaging materials. *Food Research International*, v. 44, n. 2, p. 550-556, 2011.

ARCAN, I.; YEMENICIOĞLU, A. Incorporating phenolic compounds opens a new perspective to use zein films as flexible bioactive packaging materials. *Food Research International*, v. 44, n. 2, p. 550-556, 2011.

ASTM (1995) Designation E 96-95: Standard method for water vapor transmission of materials. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

ASTM (1999) Designation D 644-99: Standard test method for moisture content of paper and paperboard by oven drying. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

ASTM (2002) Designation D 882-02: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

BERGO, P. V. A.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A.; DOS SANTOS, R. M. C.; DA SILVA, F. B. R.; PRISON, J. M. Physical properties of edible films based on

cassava starch as affected by the plasticizer concentration. *Packaging Technology and Science*, v. 21, n. 2, p. 85-89, 2008.

BRIASSOULIS, D. J. Mechanical performance and design criteria of biodegradable low-tunnel films. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 14, n. 3, p. 289-307, 2006.

CANO, A.; JIMÉNEZ, A.; CHÁFER, M.; GÓNZALEZ, C.; CHIRALT, A. 2014. Effect of amylose: amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. *Carbohydrate polymers*, v. 111, p. 543-555, 2014.

CARVALHO, R. A (2002). Elaboração e caracterização de filmes à base de gelatina modificada enzimática e quimicamente. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

CARVALHO, Antonio JF. Starch: major sources, properties and applications as thermoplastic materials. Elsevier, Amsterdam, 2008

CANEVAROLO S. Jr, Ciência dos Polimeros, 2a ed. Artiiber Editora Ltda, SP, Brasil 2006.

COLLA, E.; SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.C. Amaranthus cruentus flour edible films: influence of stearic acid addition, plasticizer concentration, and emulsion stirring speed on water vapor permeability and mechanical properties. *Journal of agricultural and Food Chemistry*, v. 54, n. 18, p. 6645-6653, 2006.

CONDÉS, M. C., AÑÓN M.C., MAURI A. N. Amaranth protein films from thermally treated proteins. *Journal of Food Engineering*, v. 119, n. 3, p. 573-579, 2013.

DIAS, A. B., MÜLLER, C. M. O., LAROTONDA, F. D. S., LAURINDO, J. B. (2010). Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*, v. 51, n. 2, p. 213-219, 2010.

DENAVI, G., TAPIA-BLÁCIDO, D. R., AÑÓN, M. C., SOBRAL, P. J. A., MAURI, A. N., & MENEGALLI, F. C. *Journal of Food Engineering*, v. 90, n. 3, p. 341-349, 2009.

DIAS, A. B., MÜLLER, C. M. O., LAROTONDA, F. D. S, AND LAURINDO, J. B. Mechanical and barrier properties of composite films based on rice flour and cellulose fibers. *LWT-Food Science and Technology*, v. 44, n. 2, p. 535-542, 2011.

ENRIONE, J.; OSORIO, F.; PEDRESCHI, F.; HILL S. Prediction of the glass transition temperature on extruded waxy maize and rice starches in presence of glycerol. *Food and bioprocess technology*, v.3, p. 791-796, 2010

FAMA, L.; ROJAS, A.; GOYANES, S.; E GERSCHENSON, L. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. *LWT-food science and technology*, v. 38, n. 6, p. 631-639, 2005.

FABRA, M. J.; JIMÉNEZ, A.; ATARÉS, L.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Effect of fatty acids and beeswax addition on properties of sodium caseinate dispersions and films. *Biomacromolecules*, v. 10, n. 6, p. 1500-1507, 2009.

FERNANDEZ, L., DE APODACA, E. D., CEBRIÁN, M., VILLARÁN, M. C., MATÉ, J. I. Effect of the unsaturation degree and concentration of fatty acids on the properties of WPI-based edible films. *European Food Research and Technology*, v. 224, n. 4, p. 415-420, 2007.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; HANDA, M. A.; FRONING, G. W. Mechanical and barrier properties of egg albumen films. *Journal of Food Science*, v. 61, n. 3, p. 585-589, 1996.

GOMEZ-GUILLEN, C.; IHL, M.; BIFANI V.; SILVA, A.; MONTERO, P. Edible films made from Tuna-fish gelatin with antioxidant extracts of two different murta ecotypes leaves (*Ugni molinae* Turcz). *Food Hydrocolloids*, v. 21, n. 7, p. 1133-1143, 2007.

GOMEZ-ESTACA, J.; BRAVO, L.; GOMEZ-GUILLÉN, M.C.; ALEMÁN A.; MONTERO P. Antioxidant properties of tuna-skin and bovine-hide gelatin films induced by the addition of origanum and rosemary extracts. *Food Chemistry*, v. 112, n. 1, p. 18-25, 2009.

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

JIMENEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, v. 5, n. 6, p. 2058-2076, 2012a.

JIMÉNEZ, A., FABRA, M. J., TALENS, P., CHIRALT, A.; Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. *Food Hydrocolloids*, v. 26, n. 1, p. 302-310, 2012b.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Phase transitions in starch based films containing fatty acids. Effect on water sorption and mechanical behavior. *Food Hydrocolloids*, v. 30, n. 1, p. 408-418, 2013.

KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, v. 82, n. 2, p. 337-345, 2010.

KHOSHGOZARAN-ABRAS, S.; AZIZI, M. H.; HAMIDY, Z.; BAGHERIPOOR-FALLAH, N. Mechanical, physicochemical and color properties of chitosan based-coatings as a function of Aloe vera gel incorporation. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, n. 3, p. 2058-2062, 2012.

LU, Y. S.; WENG, L. H.; CAO, X. D., Biocomposites of plasticized starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter. *Macromolecular Bioscience*, v. 5, n. 11, p. 1101-1107, 2005.

LUNA MERCADO G. (2005). Efecto del proceso de cocción extrusión en la fracción indigestible, capacidad antioxidante, polifenoles totales, fitatos y algunas propiedades funcionales en 3 variedades de cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen). Tesis para optar el Título de Magíster Scientiae Universidad Nacional Agraria la Molina. Lima, Perú, 2005.

MARTINS, J. T.; CERQUEIRA, M. A.; VICENTE A. A. Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. *Food Hydrocolloids*, v. 27, n. 1, p. 220-227, 2012.

MALI, S.; KARAM, L. B.; RAMOS, L. P.; GROSSMANN, M. V. E. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the

characteristics of their films. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 52, n. 25, p. 7720-7725, 2004.

MOORE, G. R. P.; MARTELLIA, S. M.; GANDOLFOA C.; SOBRAL P. J. A.; LAURINDO J. B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. *Food Hydrocolloids*, v. 20, n. 7, p. 975-982, 2006.

NUTHONG, P.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Effect of phenolic compounds on the properties of porcine plasma protein-based film. *Food Hydrocolloids*, v. 23, n. 3, p. 736-741, 2009.

PEÑARRIETA, J. M.; ALVARADO, J. A.; ÅKESSON, B.; BERGENSTÅHL, B. Total antioxidant capacity and content of flavonoids and other phenolic compounds in canihua (*Chenopodium pallidicaule*): An Andean pseudocereal. *Molecular nutrition & food research*, v. 52, n. 6, p. 708-717, 2008.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocolloids*, v.30, p. 681-690, 2013.

PRODPRAN, T.; BENJAKUL, S.; PHATCHARAT, S. Effect of phenolic compounds on protein cross-linking and properties of film from fish myofibrillar protein. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.51, p. 774–782, 2012.

PUSHPADASS, H. A.; MARX, D. B.; WEHLING, R. L.; HANNA, M. A. Extrusion and Characterization of Starch Films. *Cereal Chemistry*, v. 86, n. 1, p. 44-51, 2009.

RACHTANAPUN, P.; TONGDEESOONTORN, W. Effect of antioxidants on properties of rice flour/cassava starch film blends plasticized with sorbitol. *Kasetsart Journal (Natural Science)*, v. 43, p. 252-258, 2009.

RAYAS, L. M.; HERNANDEZ, R. J.; NG, P. K.W. Development and characterization of biodegradable/edible wheat protein films. *Journal of Food Science*, v. 62, n. 1, p. 160-162, 1997.

REPO-CARRASCO-VALENCIA, R., HELLSTRÖM, J. K., PIHLAVA, J. M., & MATTILA, P. H. Flavonoids and other phenolic compounds in Andean indigenous

grains: Quinoa (*Chenopodium quinoa*), kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) and kiwicha (*Amaranthus caudatus*). *Food Chemistry*, v. 120, n. 1, p. 128-133, 2010.

REPO-CARRASCO, R.; ESPINOZA, C.; JACOBSEN, S. Nutritional value and uses of andean crops quinoa (*Chenopodium quinoa*) and kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*). *Food Research International*, v.19. p.179-189, 2003.

SAKAI, K.; TAKAHASHI, S.; KOBAYASHI, A.; AKUTAGAWA, T.; NAKAMURA, T.; DOSEN, M.; KATO, M.; NAGASHIMA, U. DALTON. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) in six-coordinated zinc (ii)-quinoxaline complexes with ligand hydrogen bonds: their fluorescent properties sensitive to axial positions. *Dalton Transactions*, v. 39, n. 8, p. 1989-1995, 2010.

SALAS VALERO L. M (2011). Elaboração e caracterização de filmes a base de alginato de sódio, reticulados com íons bário (Ba^{2+}), estrôncio (Sr^{2+}) ou alumínio (Al^{3+}). 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADUA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M.; GARCIA, E. E. C. (2002), Embalagens Plásticas Flexíveis - Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades. 1. Ed. Campinas: CETEA/ITAL p. 180-181, 209, 2002.

SARTORI, T.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of unripe banana starch films incorporated with solid lipid microparticles containing ascorbic acid. *Food Hydrocolloids*, v. 55, p. 210-219, 2016.

SILVA-WEISS, A.; IHL, M.; SOBRAL, P. J. A.; GOMEZ-GUILLEN, M. C.; BIFANI, V. Natural Additives in Bioactive Edible Films and Coatings: Functionality and Applications in Foods. *Food Engineering Reviews*, v. 5, n. 4, p. 200-216, 2013.

SOBRAL, P. D. A. (1999). Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. *Ciência & Engenharia*, v. 8, n. 1, p. 60-67, 1999.

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

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

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

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

TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MAURI A.N.; MENEGALLI F.C., SOBRAL P.J.A. e AÑON M.C. (2007). Contribution of the starch, protein, and lipid fractions to the physical, thermal, and structural properties of amaranth (*Amaranthus caudatus*) flour films. *Journal of Food Science*, v. 72, n. 5, p. E293-E300, 2007.

VALENZUELA C.; ABUGOCH L.; TAPIA C.; GAMBOA A. Effect of alkaline extraction on the structure of the protein of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) and its influence on film formation. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 48, 843–849, 2013.

VAN SOEST, J.J.G.; VLIEGENTHART, J.F.G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. *Trends in biotechnology*, v. 15, n. 6, p. 208-213, 1997.

VÁZQUEZ, A.; ÁLVAREZ, V. A. Starch-cellulose fiber composites. In L. Yu (Ed.), *Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources*, New York: Wiley, p. 239-286, 2009.

WANG L., DONG Y., MEN H., TONG J., ZHOU J. Preparation and characterization of active films based on chitosan incorporated tea polyphenols. *Food Hydrocolloids*, v. 32, n. 1, p. 35-41, 2013.

CAPITULO 5 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELABORAÇÃO DE BIOFILMES DE FARINHA DE CANIHUA

Lady Maria SALAS-VALERO.^{1*}; Delia RitaTAPIA-BLÁCIDO²; Florencia Cecilia MENEGALLI¹

¹Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo – SP, Brasil

²Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto – SP, Brasil

ladysalasv@gmail.com

Artigo a ser enviado à revista Ciência e Tecnologia de Alimentos

RESUMO

Neste capítulo, foram estudados os efeitos da concentração do glicerol (C_g) e do pH da solução filmogênica sobre as propriedades mecânicas, solubilidade, densidade, umidade, transmissão à luz, cor e opacidade dos filmes de canihua (*Chenopodium pallidicaule*) da variedade *Illpa* utilizando um Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) 2^2 , com três pontos centrais e 4 pontos axiais, totalizando 11 experimentos. Os resultados foram analisados estatisticamente usando a metodologia de superfície de resposta e a análise de multiresposta por meio da função de desejabilidade, para determinar os parâmetros ótimos do processo para elaborar filmes com boas propriedades mecânicas e funcionais.

Assim, foi evidenciada a influência da concentração de glicerol e o pH nas propriedades dos filmes. Altas concentrações de glicerol e pHs alcalinos afetaram a densidade, umidade, solubilidade, propriedades mecânicas e o parâmetro de cor “b” dos filmes de farinha de canihua. As condições de processo ótimas foram: concentração de glicerol de 18,3% e pH = 9. Nestas condições foram obtidos filmes de farinha de canihua com altos valores de alongação ($52,90 \pm 1,95\%$) e moderada solubilidade ($35,85 \pm 0,60\%$).

Palavras chaves: Biofilmes, farinha, canihua, planejamento experimental, propriedades mecânicas, solubilidade.

5.1 Introdução

A indústria de alimentos e diversos pesquisadores têm mostrado um grande interesse pelo desenvolvimento de filmes a partir de biopolímeros para melhorar a qualidade de alimentos frescos como frutas, verduras parcialmente processadas e vegetais em conserva (DEBEAUFORT *et al.*, 1998; KESTER e FENNEMA, 1986; KROCHTA e DE MULDER-JOHNSTON, 1997; LAGOS *et al.*, 2015, TAPIA-BLACIDO, 2006; PELISARI *et al.*, 2013a; YANG *et al.*, 2016; PAJAK *et al.*, 2017), assim como para a substituição de embalagens plásticas não degradáveis, cujo descarte causa um impacto negativo no meio ambiente (ZHANG e MITTAL, 2010, IMRE e PUKÁNSZKY, 2013).

Os biopolímeros tais como proteínas e polissacarídeos, podem ser usados isoladamente ou em combinações junto com lipídios (JONES e McCLEMENTS, 2010, YANG *et al.*, 2016). As características físicas e químicas dos biopolímeros influenciam fortemente as propriedades dos filmes e coberturas (SOTHORNVIT e KROCHTA, 2000).

Em geral, os filmes ou coberturas à base de proteínas são mais permeáveis ao vapor d' água do que os filmes sintéticos, mas apresentam uma efetiva barreira a gases (CO_2 e O_2) (KOELSCH, 1994; CONCA 2002, KROCHTA, 2002). O comportamento das proteínas durante a elaboração destes filmes depende de sua composição de aminoácidos, de seu tamanho molecular, da estrutura primária, da conformação da proteína, da distribuição de carga na proteína, do grau de ligação intra e intermolecular (estrutura quaternária) (GUERRERO e CABA 2010). A solubilidade das proteínas é uma propriedade importante para a elaboração dos filmes e pode influenciar nas propriedades dos filmes. A solubilidade da proteína depende de vários fatores, tais como: seu estado nativo ou desnaturado e fatores ambientais como pH e temperatura. O pH da solução afeta a natureza e a distribuição de cargas nas proteínas. Geralmente, as proteínas são mais solúveis em valores de pH baixos (ácidos) ou elevados (alcalinos), produzindo uma repulsão entre as moléculas e, conseqüentemente, contribuindo para maior solubilidade (PELEGRINE e GASPARETTO, 2005).

Recentemente, vários pesquisadores têm mostrado grande interesse no estudo da elaboração de filmes a partir de farinha de frutas, tubérculos e cereais, devido a que estes filmes apresentam boas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor d'água. Como as farinhas estão compostas por uma mistura natural de proteínas, amido, lipídios e fibras, a rede polimérica formada por este material contém interações proteína-proteína, proteína-amido, proteína-lipídio, amido-lipídio, amido-fibras, proteína-fibras que reforçam a matriz polimérica e aumentam os grupos hidrofóbicos presentes diminuindo a sua permeabilidade ao vapor de água (PELISSARI *et al.*, 2013b; TAPIA-BLÁCIDO *et al.*, 2011; ANDRADE-MAHECHA, 2009; ARAUJO-FARRO, 2008; DIAS *et al.*, 2010). No entanto, existem outras variáveis importantes a serem consideradas durante a elaboração de filmes biodegradáveis, como a adição de um plastificante como o glicerol ou a mudança do pH, que modificam e ajudam a melhorar as suas propriedades (PELISSARI *et al.*, 2013a; ANDRADE-MAHECHA, *et al.*, 2012; TAPIA-BLACIDO, *et al.*, 2005).

A farinha extraída de grãos de canihua da variedade *Illpa* apresenta-se como ingrediente potencial para alimentos por apresentar altos valores de proteínas (presença de albuminas, globulinas, prolaminas e glutelinas), e de amido com maior teor de amilopectina, assim como presença de ácidos graxos como linoleico, oleico, linolênico e palmítico, e boa capacidade antioxidante (SALAS-VALERO *et al.*, 2015). No capítulo, anterior foi estudado o uso da farinha de canihua de duas variedades (*Cupi* e *Illpa*) extraídas por método alcalino ou neutro para a elaboração de filmes biodegradáveis, obtendo-se filmes com propriedades promissoras, sendo que os filmes da farinha de canihua da variedade *Illpa* isolada pelo método neutro apresentou altos valores de compostos fenólicos totais, boa flexibilidade e moderada solubilidade, quando comparados aos filmes da variedade *Cupi*.

Filmes e coberturas comestíveis biodegradáveis especialmente de polissacarídeos e proteínas são estruturas frequentemente frágeis e rígidas. Devido às extensas interações entre as moléculas de polímero, na maioria dos casos é necessário adicionar um plastificante (KROCHTA, 2002; HAN e GENNADIOS, 2005). O glicerol é preferencialmente usado na elaboração de filmes comestíveis biodegradáveis (GUERRERO e CABA, 2010; LAGOS *et al.*, 2015, SANYANG *et al.*, 2016, PELISSARI *et al.*, 2013a, ANDRADE-MAHECHA, *et al.*, 2012, TAPIA-BLACIDO, *et al.*, 2005, SALAS-VALERO *et al.*, 2015; ANDRADE-MAHECHA, 2009;

ARAUJO-FARRO, 2008). As pequenas moléculas de glicerol penetram na matriz polimérica reduzindo as forças intermoleculares ao longo das cadeias poliméricas, aumentando o volume livre e os movimentos das cadeias, aumentando a flexibilidade, reduzindo a descamação e fissuras do filme (CUQ *et al.* 1997; CONCA, 2002; KROCHTA, 2002; SOTHORNVIT e KROCHTA, 2005; HAN e GENNADIOS 2005; BERGO *et al.*, 2009; BOZIC *et al.*, 2015, MOORE *et al.*, 2006; GUERRERO e CABA, 2010; LAGOS *et al.*, 2015, SANYANG *et al.*, 2016).

A mudança do pH durante a formação dos filmes biodegradáveis influencia a associação ou dissociação das proteínas, como também existe uma mudança da carga elétrica e desnaturação de proteínas (MAURI e AÑON, 2006), influenciando as propriedades mecânicas, ópticas e solubilidade em água dos filmes (GUERRERO e CABA, 2010; ARAUJO-FARRO, 2008, VALENZUELA *et al.*, 2013; HAMAGUCHI *et al.* 2007; CHAMBI *et al.*, 2014, SHIKU *et al.*, 2003, SALAS-VALERO *et al.*, 2015; TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2005).

Este capítulo visa determinar a formulação ótima de filmes de farinha de canihua da variedade *Illpa*, usando a metodologia de superfície de resposta e o uso da função de desejabilidade (multi-respostas), a fim de obter filmes com boas propriedades mecânicas e moderada solubilidade.

5.2 Materiais e Métodos

5.2.1 Materiais

A farinha utilizada foi obtida de grãos de canihua da variedade *Illpa* extraída de acordo a metodologia de moagem úmida com maceração em meio neutro, como descrito no Item 3.1.3 do capítulo 3. O glicerol utilizado foi fornecido pelo Sigma (Brasil).

5.2.2 Preparação dos filmes de canihua

Os filmes foram elaborados segundo a técnica *casting*, a partir de uma solução de água destilada contendo 4% (m/m) de farinha de canihua da variedade *Illpa* obtida por moagem úmida em meio neutro. A solução filmogênica foi homogeneizada em béquer encamisado com ajuda de um agitador magnético (Fisatom, Brasil) durante 30 minutos e, em seguida, aquecida em banho térmico até a temperatura de processo ($T_p = 94\text{ }^{\circ}\text{C}$) antes do qual se ajustou o pH da solução filmogênica (SF) na faixa de 6 -11 com adição de NaOH (0,1 mol equi/L) para solubilizar as proteínas presentes na farinha. Quando a SF atingiu o valor de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi adicionado 18 -29 g de glicerol/100g de farinha como plastificante (previamente dissolvido em água destilada). A solução foi mantida à temperatura constante (T_p) durante 15 minutos. Posteriormente, foi espalhada em placas retangulares de teflon, onde o volume da solução filmogênica foi controlado (massa/área) previamente a fim de obter uma espessura constante em torno de $80\text{ }\mu\text{m}$.

As soluções filmogênicas foram submetidas à desidratação em incubadora BOD Modelo MA-415UR (Marconi, Brasil) equipada com sistema de controle de temperatura e umidade relativa ($45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 50 % UR, 5 h). Após secagem dos filmes foi realizada a medição de sua espessura usando um micrômetro digital (modelo FOW72-229-001, Fowler, EUA) em 16 posições diferentes. Os filmes foram cortados em formatos específicos para os diferentes testes e acondicionados a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 58 % de umidade relativa em dessecadores contendo solução saturada de NaBr durante 48 horas antes de serem caracterizados.

5.3 Caracterização dos filmes

A umidade, densidade, solubilidade, propriedades mecânicas, transmissão da luz, cor e opacidade foram determinadas de acordo com as metodologias descritas na seção 4.2.

5.4 Planejamento experimental

Para determinar a influência da concentração de glicerol (Cg) e pH da solução filmogênica sobre as propriedades dos filmes de canihua, foi realizado um Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) 2^2 , com 4 pontos axiais e 3 pontos centrais (Tabela 5.1). As variáveis respostas foram: solubilidade, umidade, densidade, alongação, módulo de Young, tensão à ruptura, transmissão da luz, fenólicos totais, opacidade e diferença de cor (ΔE^*).

A análise estatística dos resultados do planejamento experimental foi realizada utilizando a metodologia de Superfície de Resposta com ajuda do software *STATISTICA* 8.0, obtendo-se os efeitos das variáveis independentes a um nível de confiança de 95%.

Esta análise estatística permitiu obter os modelos matemáticos para as respostas que apresentaram melhor ajuste dos resultados experimentais ao modelo de segunda ordem descrito na equação [5.1], tendo como critérios a porcentagem de variação explicada pelo modelo (R^2) e o Teste F na análise de variância (ANOVA). Também foram obtidas as superfícies de resposta dos respectivos modelos matemáticos.

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 \quad [5.1]$$

Onde:

β_n = Constantes do coeficiente regressão

Y_i = Variáveis dependentes (umidade, densidade, solubilidade, alongação, módulo de Young, tensão à ruptura, transmissão da luz, opacidade e diferença de cor (ΔE)).

X_1, X_2 = variáveis independentes codificadas

Tabela 5.1 Matriz DCCR para o estudo de filmes de canihua

Experimento	Cg (X ₁)	pH (X ₂)
1	-1 (20)	-1 (7.3)
2	1 (28)	-1 (7.3)
3	-1 (20)	1 (10.7)
4	1 (28)	1 (10.7)
5	-1.41 (18.3)	0 (9)
6	1.41 (29.7)	0 (9)
7	0 (24)	-1.41 (6.6)
8	0 (24)	1.41 (11.4)
9	0 (24)	0 (9)
10	0 (24)	0 (9)
11	0 (24)	0 (9)

Cg= Concentração de glicerol (g/100 g de farinha); X₁, X₂ variáveis codificadas

Por outro lado, a otimização das variáveis estudadas: concentração de glicerol e pH, foi realizada utilizando a função de desejabilidade e multiresposta proposta por Derringer e Suich (1980) a fim de obter filmes com baixa solubilidade e boas propriedades mecânicas.

A metodologia de análise multiresposta consiste na transformação de cada variável de resposta (Y_i) para uma função desejabilidade (d_i) (equação 5.2 e 5.3), sendo que a faixa de desejabilidade varia em torno de 0 (resposta indesejável) a 1 (resposta desejável).

$$d_i = \frac{Y_i - Y_{min}}{Y_{max} - Y_{min}} \quad [5.2]$$

Onde: Y_{min} é o valor mínimo de resposta e Y_{max} é o valor máximo. No caso da solubilidade e o módulo de *Young*, a equação 5.2 teve que ser redesenhada, de maneira que os valores mínimos das respostas pudessem ser obtidos (equação 5.3).

$$d_i = \frac{Y_{max} - Y_i}{Y_{max} - Y_{min}} \quad [5.3]$$

Por outro lado, as funções de desejabilidade individuais obtidas a partir das respostas foram consideradas e após combinadas, para obter a desejabilidade geral (D), definido como a média geométrica das desejabilidades individuais (Equação 5.4). Após D foi maximizada usando o software Statistica 8.0.

$$D = (d_1^{n_1}, d_2^{n_2}, \dots, d_k^{n_k})^{\frac{1}{k}} \quad [5.4]$$

Onde: n_i é o peso de cada resposta e k é o número de respostas consideradas

5.5 Resultados e discussão

Nas Tabelas 5.2 e 5.3 são apresentados os valores das propriedades dos filmes de canihua elaborados segundo cada condição experimental conforme o DCCR mostrado na Tabela 5.1.

Nas Tabelas 5.4 e 5.5 são apresentados os resultados da análise de variância (ANOVA) utilizando um intervalo de confiança de 95%, incluindo os coeficientes de regressão da equação de segundo ordem (Eq. 5.1), os valores de F e os valores de coeficientes de determinação (R^2).

Tabela 5.2 Resultados do planejamento experimental DCCR para a Umidade, Densidade, Solubilidade e Propriedades Mecânicas dos filmes de canihua.

Ensaio	Cg (X_1)	pH (X_2)	Umidade (%) Y_1	Densidade (g/cm ³) Y_2	Solubilidade (%) Y_3	Tensão (MPa) Y_4	Elongação (%) Y_5	Modulo de Young (MPa) Y_6
1	-1 (20)	-1 (7,3)	21,0 ± 0,1	1,32 ± 0,02	33,8 ± 1,3	0,9 ± 0,04	65,12 ± 3,09	25,1 ± 0,9
2	1 (28)	-1 (7,3)	21,6 ± 0,3	1,26 ± 0,01	37,8 ± 0,9	0,6 ± 0,03	74,34 ± 2,48	18,5 ± 0,5
3	-1 (20)	1 (10,7)	17,34 ± 0,2	1,32 ± 0,01	42,9 ± 1,7	1,09 ± 0,03	42,63 ± 1,03	35,8 ± 1,1
4	1 (28)	1 (10,7)	20,6 ± 0,3	1,24 ± 0,06	45,5 ± 1,7	0,75 ± 0,03	54,75 ± 2,51	25,3 ± 0,8
5	-1.41 (18,3)	0 (9)	17,0 ± 0,2	1,38 ± 0,03	36,2 ± 0,5	1,17 ± 0,06	52,29 ± 2,37	32,9 ± 1,0
6	1.41 (29,7)	0 (9)	29,1 ± 1,0	1,23 ± 0,03	42,4 ± 0,8	0,57 ± 0,01	61,92 ± 1,82	19,4 ± 1,7
7	0 (24)	-1.41 (6,6)	20,3 ± 0,6	1,27 ± 0,01	34,1 ± 0,9	0,54 ± 0,04	61,40 ± 3,98	18,0 ± 1,2
8	0 (24)	1.41 (11,4)	18,5 ± 0,5	1,28 ± 0,005	43,1 ± 0,4	1,03 ± 0,06	46,77 ± 2,74	29,6 ± 0,8
9	0 (24)	0 (9)	25,2 ± 0,7	1,32 ± 0,004	38,8 ± 0,8	0,84 ± 0,08	59,30 ± 3,27	26,1 ± 1,1
10	0 (24)	0 (9)	24,5 ± 0,3	1,33 ± 0,03	38,2 ± 0,3	0,90 ± 0,16	59,52 ± 3,61	26,6 ± 2,0
11	0 (24)	0 (9)	21,3 ± 0,4	1,30 ± 0,01	38,7 ± 0,3	0,92 ± 0,07	59,24 ± 3,60	26,1 ± 2,3

p<0,05 (95% de intervalo de confiança)

Tabela 5.3 Resultados do planejamento experimental DCCR 2² para as propriedades óticas dos filmes de Canihua

Ensaio	Cg (X_1)	pH (X_2)	L Y_7	a Y_8	b Y_9	ΔE Y_{10}	Opacidade (%) Y_{11}	T (%) 400 nm Y_{12}	T (%) 500 nm Y_{13}	T (%) 600 nm Y_{14}	T (%) 700 nm Y_{15}
1	-1 (20)	-1 (7,3)	64,3 ± 0,5	1,73 ± 0,02	20,8 ± 0,1	35,1 ± 0,4	57,3 ± 0,2	7,4 ± 0,2	31,7 ± 0,1	38,3 ± 0,1	45,2 ± 0,2
2	1 (28)	-1 (7,3)	62,9 ± 0,4	1,90 ± 0,09	19,7 ± 0,2	35,7 ± 0,4	61,1 ± 0,6	6,5 ± 0,2	27,0 ± 0,5	31,4 ± 0,4	37,3 ± 0,2
3	-1 (20)	1 (10,7)	67,5 ± 0,7	0,54 ± 0,09	34,7 ± 0,1	42,3 ± 0,5	48,8 ± 0,9	1,6 ± 0,04	20,3 ± 0,7	30,6 ± 0,9	37,2 ± 1,0
4	1 (28)	1 (10,7)	69,9 ± 1,2	1,02 ± 0,20	35,7 ± 0,7	41,7 ± 1,1	46,0 ± 1,1	2,9 ± 0,04	30,2 ± 1,9	40,2 ± 0,0	47,7 ± 0,0
5	-1.41 (18,3)	0 (9)	66,6 ± 0,8	1,29 ± 0,05	25,5 ± 0,7	36,1 ± 0,4	55,1 ± 0,9	4,4 ± 0,4	25,5 ± 2,1	35,5 ± 2,8	39,5 ± 0,0
6	1.41 (29,7)	0 (9)	72,2 ± 0,6	0,56 ± 0,07	27,1 ± 0,8	33,3 ± 0,6	45,7 ± 1,0	6,2 ± 0,1	35,2 ± 0,6	36,8 ± 0,0	42,1 ± 0,8
7	0 (24)	-1.41 (6,6)	62,7 ± 0,2	1,85 ± 0,03	19,8 ± 0,1	35,9 ± 0,2	59,4 ± 0,5	7,1 ± 0,03	30,4 ± 1,8	40,1 ± 2,0	46,9 ± 2,0
8	0 (24)	1.41 (11,4)	64,3 ± 0,3	1,68 ± 0,08	36,6 ± 0,8	45,7 ± 0,7	49,7 ± 0,6	1,9 ± 0,09	20,3 ± 0,1	32,6 ± 0,2	40,1 ± 0,3
9	0 (24)	0 (9)	68,8 ± 0,3	0,85 ± 0,05	26,2 ± 0,1	35,0 ± 0,3	50,6 ± 0,6	5,2 ± 0,1	31,9 ± 1,4	41,0 ± 0,6	49,0 ± 0,3
10	0 (24)	0 (9)	68,9 ± 0,6	0,81 ± 0,07	26,7 ± 0,4	35,3 ± 0,6	49,6 ± 2,0	5,7 ± 0,1	33,0 ± 0,0	45,6 ± 0,0	54,2 ± 0,0
11	0 (24)	0 (9)	67,9 ± 0,2	1,07 ± 0,05	26,3 ± 0,3	35,7 ± 0,2	50,7 ± 0,6	5,3 ± 0,5	29,5 ± 1,3	40,1 ± 1,2	47,6 ± 1,1

p<0,05 (95% de intervalo de confiança)

Os modelos matemáticos formados para as variáveis dependentes são apresentados a seguir:

$$Umidade = 21,49 + 2,62X_1 \quad [5.5]$$

$$Densidade = 1,31 - 0,04X_1 \quad [5.6]$$

$$Solubilidade = 39,23 + 1,92X_1 + 3,68X_2 \quad [5.7]$$

$$Tensão = 0,84 - 0,17X_1 + 0,13X_2 \quad [5.8]$$

$$Elongação = 57,94 + 4,37X_1 - 7,85X_2 \quad [5.9]$$

$$ModulodeYoung = 26,45 - 4,52X_1 + 4,23X_2 - 0,96X_1X_2 - 0,98X_2^2 \quad [5.10]$$

$$L = 68,88 + 1,11X_1 + 1,57X_2 - 2,72X_2^2 \quad [5.11]$$

$$a = 0,90 - 0,58X_2 + 0,83X_2^2 \quad [5.12]$$

$$b = 26,46 + 6,72X_2 + 0,99X_2^2 \quad [5.13]$$

$$E = 35,26 + 2,30X_1 + 3,49X_2 + 5,98X_2^2 \quad [5.14]$$

$$Opacidade = 50,52 - 1,54X_1 - 4,57X_2 - 1,67X_1X_2 + 2,62X_2^2 \quad [5.15]$$

$$Transmitância(400nm) = 5,28 - 0,86X_1 - 0,87X_2 + 0,55X_1X_2 - 0,5X_2^2 \quad [5.16]$$

$$Transmitância(500nm) = 30,82 + 3,64X_1X_2 - 3,01X_2^2 \quad [5.17]$$

$$Transmitância(600nm) = 42,21 + 4,12X_1X_2 - 3,32X_1^2 - 3,22X_2^2 \quad [5.18]$$

$$Transmitância(700nm) = 50,24 - 4,81X_1^2 - 3,45X_2^2 \quad [5.19]$$

Onde: Y_1 = Umidade, Y_2 = Densidade, Y_3 = Solubilidade, Y_4 = Tensão, Y_5 = Elongação, Y_6 = Módulo de Young, Y_7 = L, Y_8 = a, Y_9 = b, (L, a, b são parâmetros de cor) Y_{10} = ΔE (Diferença de cor), Y_{11} = Opacidade, Y_{12} = Transmitância a 400 nm, Y_{13} = Transmitância a 500 nm, Y_{14} = Transmitância a 600 nm e Y_{15} = Transmitância a 700 nm.

X_1 = Cg (concentração de glicerol), X_2 = pH

Para escolher os modelos preditivos e significativos foi usado o teste do valor de F , assim para que o modelo matemático seja considerado significativo o valor de $F_{Calculado}$ teria que ser maior do que o valor de $F_{Tabelado}$ (KHURI e CORNELL, 1996), por outro lado, para que o modelo seja considerado preditivo o valor de $F_{Calculado}/F_{Tabelado}$ deveria de ser maior do que 10. $F_{calculado} > F_{tabelado}$: modelo

significativo, $F_{\text{falta de ajuste}} < F_{\text{tabelado}}$: modelo significativo e preditivo, $p < 0,05$ (95% de intervalo de confiança).

Os modelos matemáticos preditivos foram da densidade (Y_1), solubilidade (Y_3), propriedades mecânicas (tensão, elongação e módulo de *Young*) e o parâmetro de cor b (Y_9), os outros modelos tiveram valores menores de $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ que o valor de F_{tabelado} . Por outro lado, no cálculo final da formulação ótima somente foram considerados os modelos significativos, assim os modelos matemáticos da Solubilidade (Y_3) e Módulo de Young (Y_6) foram unicamente considerados já que seus valores de $F_{\text{calculado}}:F_{\text{tabelado}}$ tiveram maiores valores do que 10 (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 Resultados de ANOVA e coeficientes de regressão para as variáveis dependentes do Planejamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Parâmetros	Umidade (%) Y_1	Densidade (g/cm ³) Y_2	Solubilidade (%) Y_3	Tensão (MPa) Y_4	Elongação (%) Y_5	Módulo de Young (MPa) Y_6
β_0 Linear	21,49	1,31	39,23	0,84	57,94	26,45
$\beta_1(X_1)$	2,62	-0,04	1,92	-0,17	4,37	-4,52
$\beta_2(X_2)$	-	-	3,68	0,13	-7,85	4,23
Interações $\beta_{12}(X_{12})$	-	-	-	-	-	-0,96
Quadrático $\beta_{11}(X_{11})$	-	-	-	-	-	-
$\beta_{22}(X_{22})$	-	-	-	-	-	-0,98
R^2	42,61	91,72	94,69	88,76	85,39	99,0
$F_{\text{calculado}}$	6,68	44,29	71,39	31,6	23,37	112,08
F_{tabelado}	5,12	4,46	4,46	4,46	4,46	4,53
$F_{\text{calculado}}:F_{\text{tabelado}}$	1,30	9,93	16,01	7,08	5,24	24,74

Tabela 5.5 Resultados de ANOVA e coeficientes de regressão para as variáveis dependentes do Planejamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Parâmetros	L Y ₇	a Y ₈	b Y ₉	ΔE Y ₁₀	Opacidade (%) Y ₁₁	T (%) 400 nm Y ₁₂	T (%) 500 nm Y ₁₃	T (%) 600 nm Y ₁₄	T (%) 700 nm Y ₁₅
β_0	68,88	0,90	26,47	35,26	50,52	5,28	30,82	42,21	50,24
Linear									
$\beta_1(X_1)$	1,11	-	-	2,30	-1,54	-0,86	-	-	-
$\beta_2(X_2)$	1,57	-0,58	6,72	3,49	-4,67	-0,87	-	-	-
Interações									
$\beta_{12}(X_{12})$	-	-	-	-	-1,67	0,55	3,64	4,12	-
Quadrático									
$\beta_{11}(X_{11})$	-	-	-	-	-	-	-	-3,32	-4,81
$\beta_{22}(X_{22})$	-2,72	0,83	0,99	5,98	2,26	-0,50	-3,01	-3,22	-3,45
R^2	79,65	66,96	97,93	58,90	85,24	36,07	45,20	43,88	52,83
$F_{Calculado}$	9,13	8,1	188,85	3,34	8,67	0,85	3,30	3,13	4,48
$F_{Tabelado}$	4,35	4,5	4,46	4,35	4,53	4,53	4,46	4,46	4,46
$F_{Calculado} : F_{Tabelado}$	2,10	1,8	42,34	0,77	1,91	0,19	0,74	0,70	1,00

Os filmes de canihua apresentaram espessura de $82 \pm 4 \mu\text{m}$ e coloração amarelada escura e uma superfície homogênea e contínua em todos os ensaios realizados segundo o Delineamento Central Composto Rotacional 2^2 (ver Figura 5.1).

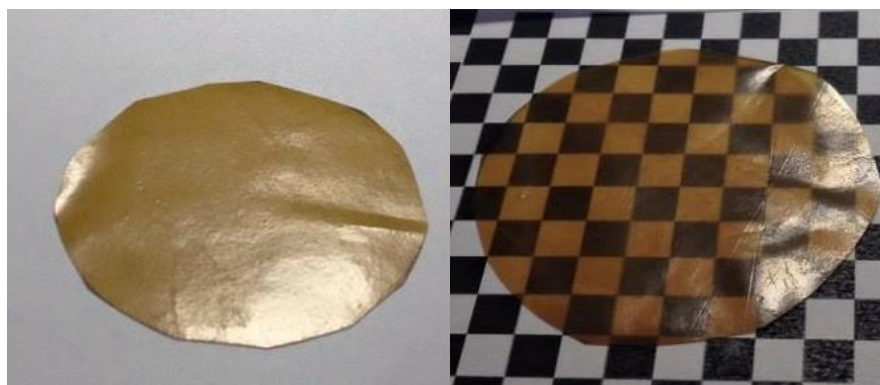


Figura 5.1 Filme de farinha de canihua Optimizado pH=9 Cg= 18,3

5.5.1 Umidade dos filmes de canihua

Os valores da umidade dos filmes de canihua variaram em torno de 17-29%, sendo que os filmes com menor concentração de glicerol (Cg) apresentaram menores valores de umidade, quando comparados aos filmes com maiores Cg, isso devido à higroscopicidade típica do glicerol, que aumenta a umidade dos filmes. Por

outro lado, a mudança de pH na solução filmogênica influenciou esta propriedade, sendo que no pH mais alcalino os filmes de canihua tiveram menores valores de umidade. Este comportamento pode estar correlacionado à reticulação das cadeias poliméricas de proteínas a pHs alcalinos tornando os filmes hidrofóbicos à água (Valenzuela et al., 2013)

5.5.2 Propriedades óticas

Observa-se, na Tabela 5.2, que a concentração de glicerol não teve um efeito bem definido nas propriedades óticas. Por outro lado, a mudança de pH (6,6 - 11,4) estudada influenciou estas propriedades, sendo que os valores do parâmetro de cor “a*”, opacidade e valores de transmissão à luz (400 nm) diminuíram quando mais alcalino o pH, quando comparado aos valores de luminosidade (L^*) e diferença de cor (ΔE^*) dos filmes que aumentaram a maior pH alcalino.

Por outro lado, os baixos valores da correlação de $F_{Calculado}:F_{Tabelado}$ quando comparado aos valores de $F_{Tabelado}$ para umidade, parâmetro de cor “L*”, “a*”, diferença de cor “ ΔE^* ”, opacidade e valores de transmissão à luz (T: de 400 a 700 nm), indicam que os modelos de estas variáveis dependentes não são validos para serem considerados como preditivas (Tabela 5.5), sendo que estas propriedades não tiveram correlação com as formulações, não sendo possível gerar superfícies de resposta nem gráficos de Pareto.

5.5.3 Densidade

A densidade dos filmes poliméricos é muito importante para estudar as propriedades dos filmes, já que permite saber se a matriz polimérica tem ligações mais fortes entre seus componentes podendo ter uma matriz polimérica porosa ou mais compacta. A densidade dos filmes de farinha de canihua variou em torno de 1,23 a 1,33 g/cm³. A Figura 5.2 apresenta o gráfico de superfície de resposta obtida para a densidade dos filmes de canihua. O parâmetro pH (X_2), não teve influencia na densidade dos filmes de canihua, porém a concentração do glicerol Cg (X_1) influenciou negativamente esta propriedade (Figura 5.2 e Equação 5.6), sendo que o glicerol como plastificante é capaz de reduzir as forças intermoleculares ao longo das cadeias poliméricas (SOTHORNVIT e KROCHTA, 2005; CONCA, 2002),

tornando menos densa. Esta tendência de diminuição dos valores de densidade está de acordo com o reportado por Sanyang *et al.* (2016) para filmes de amido com diferentes concentrações de glicerol. Valores similares foram encontrados por Dias *et al.* (2010) para filmes de farinha de arroz ($1,25 \pm 0,06$) com 30g de glicerol/100 g de farinha.

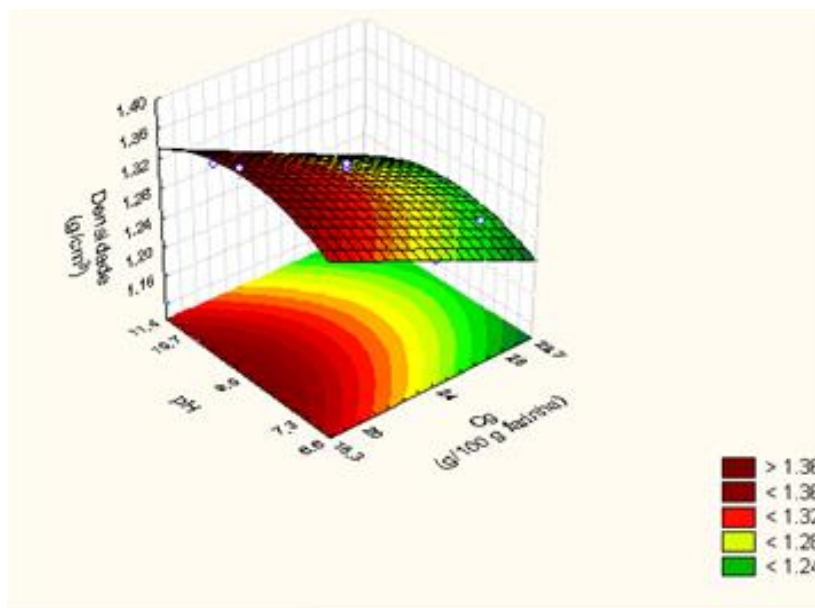


Figura 5.2 Superfície de resposta do efeito da concentração do Glicerol (Cg) e mudança do pH na Densidade dos filmes de farinha de canihua

5.5.4 Solubilidade

A solubilidade dos filmes de canihua variou em torno de 33,8 a 45,5%. Filmes mais solúveis foram obtidos em maiores concentrações de Cg (X_1) (Figura 5.3; Equação 5.7). Este comportamento está de acordo com Araujo-Farro *et al.* (2010) para filmes de amido de quinoa, Aguirre *et al.* (2011) para filmes de farinha de proteínas de tritcale e Moore *et al.* (2006) para filmes de queratina de penas, sendo que o glicerol como plastificante hidrofílico aumenta a afinidade dos filmes pela água, reduzindo interações inter e intra-moleculares na matriz polimérica (KROCHTA, 2002; HAN e GENNADIOS, 2005, SAYANG *et al.*, 2016, SABERI *et al.*, 2016), tornando os filmes mais solúveis em água.

O pH (X_2) também teve efeito significativo sobre a solubilidade dos filmes de canihua, sendo este fator o que mais influenciou nesta propriedade, como

representado na Figura 5.3. (a) e (b). A mudança do pH durante a formação dos filmes influencia a associação ou dissociação das proteínas, como também existe uma mudança da carga elétrica e desnaturação de proteínas (MAURI e AÑON, 2006). Neste trabalho, os filmes que foram elaborados em uma solução filmogênica a pH entre 6,6-9,0 apresentaram menores valores de solubilidade quando submetidos à imersão em água. Isso pode estar relacionado à que a maioria das proteínas presentes na farinha de canihua teve uma mínima solubilidade perto do seu ponto isoelétrico (pI), que é o pH onde existe uma carga mínima ou neutra onde as moléculas não se repelem, devido à falta das repulsões eletrostáticas (SATHE 2012, BADIFU e AKUBOR, 2001). Nesse pH houve maiores interações proteína-amido e proteína-lipídeos (ácidos graxos). Ramirez (2004) relatou que o ponto isoelétrico da proteína de canihua foi encontrado em pH= 4,8, observando 71,7 % de solubilidade das proteínas em pH=8. Por outro lado, a máxima solubilidade encontrada para os filmes de canihua foi 45.5% (Tabela 5.2), verificando-se assim a influência do pH sobre as cargas elétricas das proteínas solúveis em pH alcalino, sendo que a solubilidade das proteínas aumenta em valores de pH mínimos ou máximos do pI, assim os aminoácidos aumentam sua solubilidade pela hidratação dos resíduos carregados e pelas forças repulsivas eletrostáticas (SATHE 2012; BADIFU e AKUBOR, 2001; PELEGRINE e GASPARETTO, 2005). No entanto, estes filmes não foram totalmente solubilizados devido à desnaturação de outras proteínas a pHs alcalinos que promoveram maiores interações proteína-proteína (reticuladas) com ligações hidrofóbicas (forças *Van der Waals*) e maiores ligações S-S (VALENZUELA *et al.*, 2013). Hamaguchi *et al.* (2007) reportaram um comportamento semelhante das proteínas frente à mudança do pH em soluções filmogênicas formadoras de filmes de proteína de Marlin Azul. Segundo estes autores em pH acima ou abaixo do ponto isoelétrico, a repulsão eletroestática entre moléculas de proteína aumenta, resultando em alta solubilidade da proteína, mas pode também verificar-se um aumento da hidrofobicidade superficial das proteínas musculares na formação de filmes, devido a que em condições ácidas e alcalinas, estas proteínas são parcialmente desdobradas pela desnaturação da proteína, e os seus grupos hidrofóbicos são expostos.

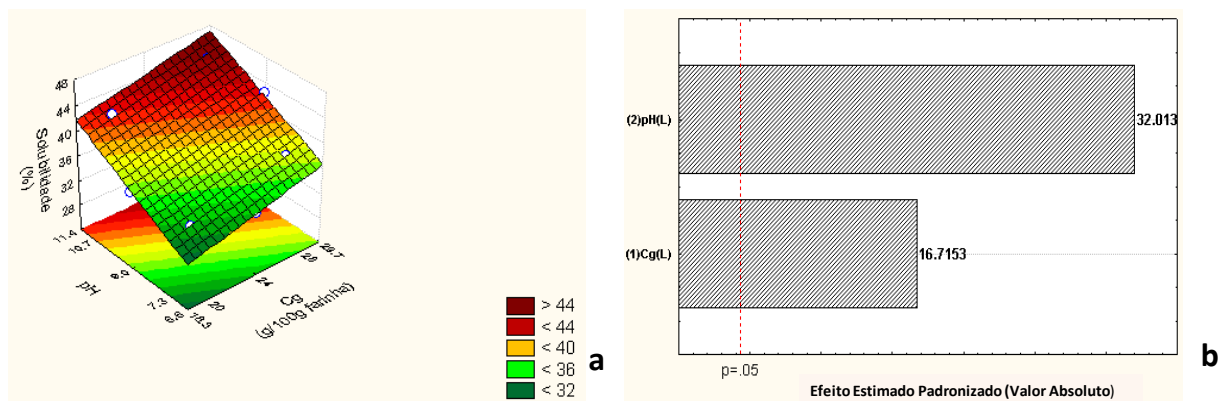


Figura 5.3 Superfície de resposta (a) e Gráfico de Pareto (b) do efeito da concentração do Glicerol (Cg) e mudança do pH na solubilidade dos filmes de farinha de canihua

5.5.5 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes estão relacionadas com as condições de formação, processo de elaboração, parâmetros de processo e aditivos utilizados no seu preparo (COLLA *et al.*, 2006; MOORE *et al.*, 2006; RHIM, 2004).

Para a tensão na ruptura, alongação e módulo de *Young* dos filmes de canihua, os parâmetros lineares (X_1 e X_2) apresentaram-se estatisticamente significativos ($p < 0,05$), só no caso do módulo de *Young* o parâmetro quadrático X_2^2 , e a interação (X_1X_2) apresentam-se estatisticamente significativos ($p < 0,05$) (Tabela 5.4 e Figuras 5.3 (b); 5.4 (b); 5.5 (b)), sendo considerado no modelo de segunda ordem para a otimização dos filmes.

O incremento do parâmetro Cg de 18,3 para 29,7 % produziram um aumento da flexibilidade e um decréscimo da tensão à ruptura e módulo de *Young* nos filmes de farinha de canihua (Equações 5.8; 5.9; 5.10 e Figuras 5.3 (a); 5.4.(a); 5.5 (a)). Este comportamento do glicerol nas propriedades mecânicas é comum já que atua como plastificante, reduzindo as forças intermoleculares ao longo das cadeias poliméricas, aumentando o volume livre e os movimentos em cadeia, posicionando-se entre as moléculas do polímero e interferindo com a interação polímero-polímero para aumentar a flexibilidade, reduzindo a descamação e fissuras do filme (CUQ *et al.* 1997; CONCA, 2002; KROCHTA, 2002; SOTHORNVIT e KROCHTA, 2005; HAN e GENNADIOS 2005; BERGO *et al.*, 2009; BOZIC *et al.*, 2015; MOORE *et al.*, 2006;

GUERRERO e CABA, 2010; LAGOS *et al.*, 2015; SANYANG *et al.*, 2016). Comportamentos similares foram observados por outros pesquisadores para filmes de farinhas de amaranto, arroz, biri e banana (TAPIA-BLÁCIDO *et al.*, 2005; DIAS *et al.*, 2010; ANDRADE-MAHECHA *et al.*, 2012; SOTHORNVIT e PITAK, 2007; PELISSARI *et al.*, 2013), filmes de proteínas de soja, e proteínas miofibrilares de peixe, queratina de penas, Tilápia Thai (BOZIC *et al.*, 2015, GUERRERO e CABA, 2010; CUQ *et al.*, 1997; MOORE *et al.*, 2006, SOBRAL *et al.*, 2005) e filmes de amido de quinoa, arroz, inhame e mandioca (ARAUJO-FARRO *et al.* 2010; DIAS *et al.*, 2010; MALI *et al.*, 2004; LAGOS *et al.*, 2015).

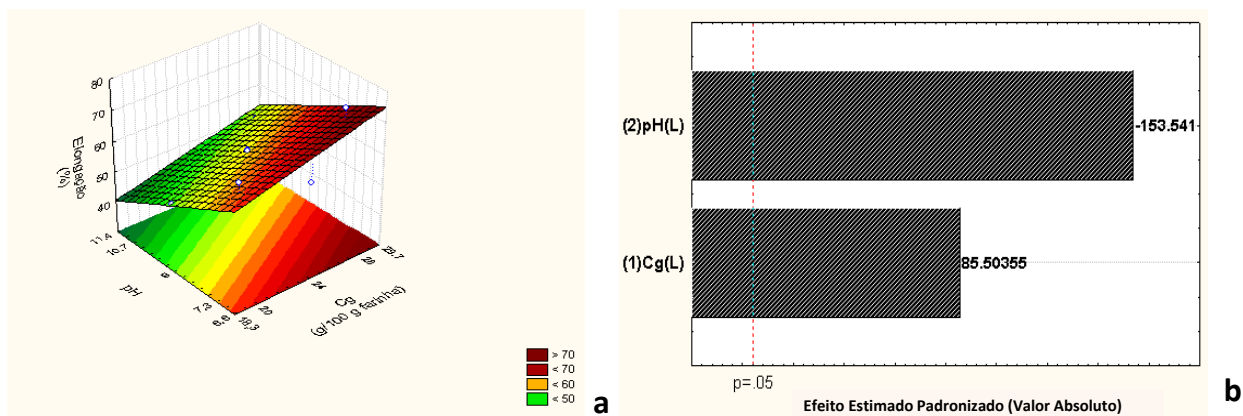
Segundo Lagos *et al.* (2015) quando o glicerol é adicionado na matriz polimérica formada com amido, os grupos hidroxilas do glicerol e do amido interagem formando pontes de hidrogênio diminuindo ainda mais as interações das macromoléculas do amido, tornando os filmes mais flexíveis. Alves *et al.* (2007) e Lourdin *et al.* (1995) observaram que a adição de glicerol acima dos 20% traz fortes mudanças nas propriedades mecânicas de filmes de amido, sendo que o glicerol e o amido estão fortemente interagidos na matriz polimérica. No entanto, o conteúdo de glicerol muito baixo (2,5%) e água ($a_w \leq 0,22$) pode provocar um efeito anti-plastificante, atribuído a maior afinidade de glicerol pela água na matriz de amido, inibindo assim a plastificação na matriz (MENEGALLI, 2017).

Também se observou que as propriedades mecânicas estão correlacionadas com a densidade dos filmes quando acrescentado glicerol, sendo que este plastificante tem baixo peso molecular (92 g/mol) e moléculas hidrofílicas podendo-se posicionar facilmente entre as cadeias poliméricas proteína-proteína, amido-amido, rompendo fortes ligações S-S, presentes nestes filmes, induzindo na formação de interações proteína-glicerol, amido-glicerol, decrescendo assim, os valores da densidade e tensão à ruptura e aumentando os valores de alongação dos filmes (CUQ *et al.*, 1997). Os filmes de farinha de canihua apresentaram altos valores de alongação ($74,34\% \pm 2,48$) com a adição de glicerol (28 g/100 g de farinha) quando comparado a outros filmes elaborados somente com proteínas, amido ou outras farinhas com altos valores de glicerol, isso devido a sua composição ideal de mistura de proteínas (12,67 g/100 m. s.), relação amilose/amilopectina (13,12/86,88 g/100 m.s.), ácidos graxos (ácidos linoleico, oleico, palmítico, linolênico, esteárico) e antioxidantes, sendo que a associação destes componentes com o

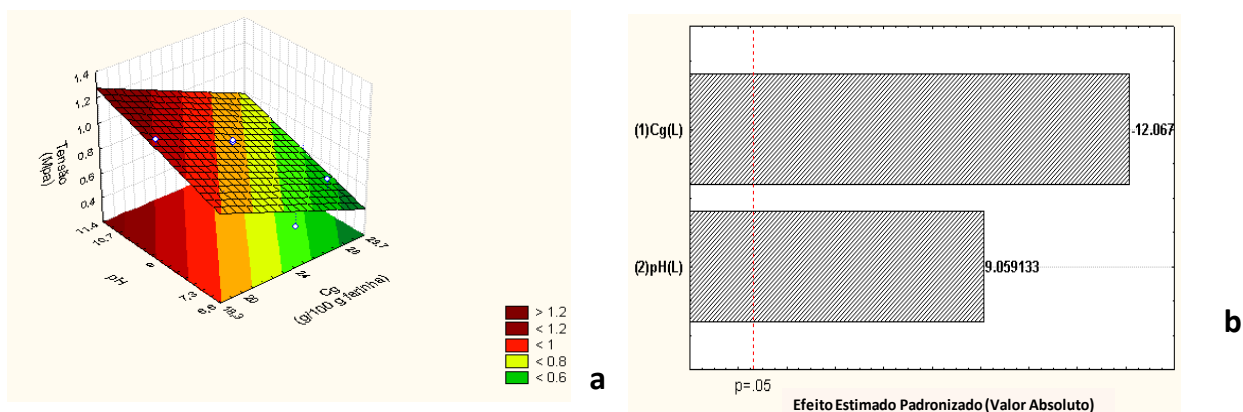
glicerol forma uma rede polimérica com distribuição homogênea com interessantes propriedades mecânicas.

O fator pH (X_2) mostrou um efeito significativo (Tabela 5.4) sobre as propriedades dos filmes, sendo que pHs mais alcalinos tiveram influencia positiva na tensão à ruptura e módulo de *Young*, porém negativa nos valores de alongação (Equações 5.8; 5.9; 5.10 e Figuras 5.3 (a); 5.4.(a); 5.5 (a)). As proteínas dos filmes elaborados a pHs alcalinos são solubilizadas e contribuem para a formação de superfícies hidrofóbicas (maiores interações inter e intra moleculares com ligações covalentes mais fortes de S-S), sendo que existe uma reticulação alcalina, tornando os filmes mais resistentes à ruptura (HAMAGUCHI *et al.*, 2007, GUERRERO e CABA, 2010). No entanto o tipo e o número de interações para estabilizar uma matriz proteica (ligações covalentes dissulfeto, atrações eletrostáticas, ligações hidrofóbicas) são determinados pela composição de amino ácidos e peso molecular das proteínas, podendo variar dependendo do tipo de proteína e parâmetros utilizados na preparação dos filmes (GUERRERO e CABA, 2010).

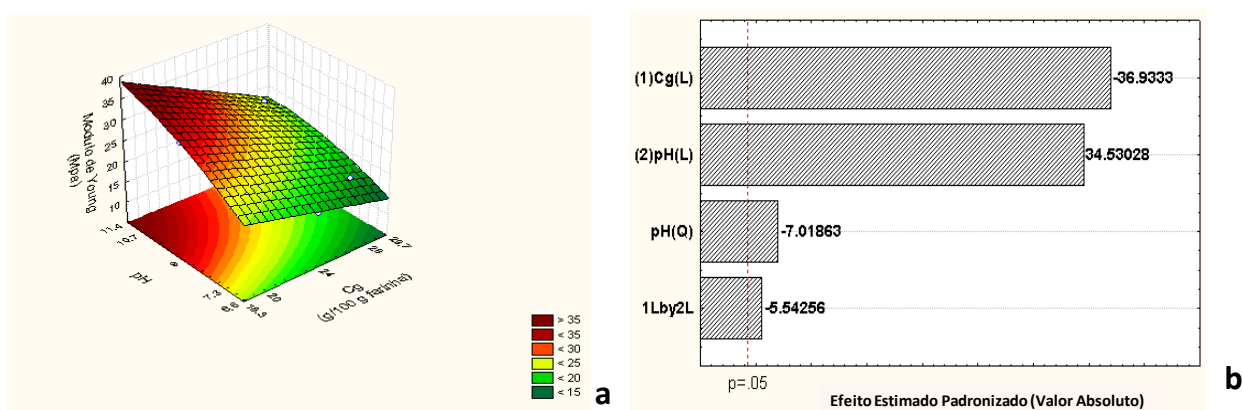
O efeito do pH alcalino de incrementar os valores de tensão na ruptura encontrados neste trabalho está de acordo com os reportados por Hamaguchi *et al.*, (2007) para filmes elaborados de músculo de proteína de Marlin Azul, por Guerrero e Caba, (2010) para filmes de proteína de soja, por Chambi *et al.* (2014) para filmes de proteína de mamona e por Shiku *et al.*, (2003) para filmes de proteínas miofibrilares de peixe, porém estes mesmos autores encontraram que a alongação dos filmes a pHs alcalinos foi incrementando (GUERRERO e CABA, 2010) ou não teve efeito (HAMAGUCHI *et al.*, 2007; CHAMBI *et al.*, 2014, SHIKU *et al.*, 2003), diferente da tendência que foi encontrada neste trabalho, que a pHs mais alcalinos menores valores de alongação foram encontrados nos filmes de farinha canihua. Araujo-Farro *et al.* (2010) observaram uma tendência negativa na tensão na ruptura e modulo de *Young* com o aumento do pH na solução filmogênica para filmes de amido de quinoa, contraria a tendência encontrada neste trabalho.



5.4 Superfície de resposta (a) e Gráfico de Pareto (b) do efeito da concentração do Glicerol (Cg) e mudança do pH na Elongação dos filmes de farinha de canihua



5.5 Superfície de resposta (a) e Gráfico de Pareto (b) do efeito da concentração do Glicerol (Cg) e mudança do pH na Tensão na ruptura dos filmes de farinha de canihua

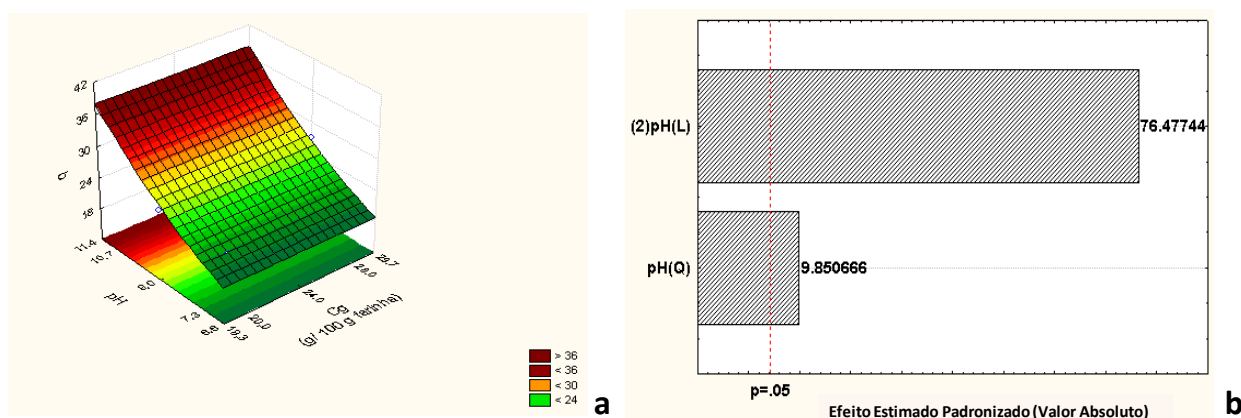


5.6 Superfície de resposta (a) e Gráfico de Pareto (b) do efeito da concentração do Glicerol (Cg) e mudança do pH no Módulo de Young dos filmes de farinha de canihua

5.5.6 Parâmetro de Cor b^*

A cor é uma propriedade importante de filmes destinados a embalagens de alimentos, pois o seu aspecto pode influenciar na aceitação do produto pelo consumidor (MARCOS *et al.*, 2010). As propriedades ópticas do biofilme dependem da formulação e processo de fabricação, como também da espessura do filme e concentração de plastificantes (GUILBERT *et al.*, 1996; SOBRAL, 2000; BERTUZZI *et al.*, 2007).

Os resultados do teste F (ANOVA) usado para verificar a significância estatística deste modelo estão listados na Tabela 5.5. De acordo com o teste F, este modelo é preditivo, sendo que o valor de $F_{\text{calculado}}: F_{\text{Tabelado}}$ foi maior do que o valor de F_{Tabelado} (KHURI e CORNELL, 1996) com um coeficiente de determinação (R^2) de 97,93. Mediante a exposição desses dados, verifica-se que o pH (X_2) e pH (X_2^2) são os únicos fatores que afetaram o parâmetro da cor " b^* ", incrementando a pHs mais alcalinos, como apresentado na Figura 5.7 e na Equação 10, sendo que os valores deste parâmetro variam em torno de 19,7 para 36,6, maiores valores deste parâmetro apresentam-se de uma cor mais marrom. Um efeito negativo no parâmetro de cor " b^* " (32,2 – 26,7) com o aumento de pH (10-12) foi apresentado por Chambi *et al.*, (2014) para filmes de proteína de mamona. Por outro lado, Guerrero e Caba, 2010 observaram uma mudança da cor, sendo que a maior pHs os filmes mudaram de cor de amarelo escuro para ligeiramente amarelo para filmes elaborados com proteína de soja a diferentes pHs (1,4; 4,6; 7,5; 10). Vários autores tem relatado que o uso de condições alcalinas altas (pH $\Rightarrow$ 9) pode causar a desnaturação e hidrólise de proteínas, aumento da reação de Maillard provocando o escurecimento dos produtos (WANG *et al.*, 1999). Similares valores de " b " foram observados para filmes de proteína de amaranto (b = 23-29) com uma solução a pH=10,5 e 1,25 % v/w de glicerol a diferentes temperaturas de elaboração reportadas por Condes *et al.*, (2013) e filmes de proteína de soja (b^* = 31-33) a pHs (2, 3, 6, 8, 10, 12) reportados por Soliman *et al.* (2007).



5.7 Superfície de resposta (a) e Gráfico de Pareto (b) do efeito da concentração do Glicerol (Cg) e mudança do pH no Parametro de Cor “b” dos filmes de farinha de canihua

5.6 Otimização da formulação para elaboração de filmes de farinha de canihua

A otimização das variáveis estudadas: concentração de glicerol e pH, foi realizada utilizando a análise de multirespostas a fim de obter filmes com baixa solubilidade e boas propriedades mecânicas segundo a análise de multirespostas (Derringer e Suich, 1980).

A função de desejabilidade (D) foi formulada dos modelos calculados de solubilidade e módulo de *Young* para filmes de farinha de canihua (Equações 5.7 e 5.10). Os máximos e mínimos para o calculo da função de desejabilidade destas variáveis foram extraídos das médias dos resultados do desenho experimental apresentadas na Tabela 5.2.

Solubilidade:

$$Y_{min} = 33,79$$

$$Y_{max} = 45,47$$

$$Y_{solubilidade} = Solubilidade = 39.23 + 1,92X_1 + 3,68X_2^2 \quad [5.7]$$

A função desejabilidade da solubilidade fica:

$$D_{Solubilidade} = \frac{Y_{max} - Y_{Solubilidade}}{Y_{max} - Y_{min}}$$

$$D_{Solubilidade} = \frac{6,243 - 1,921X_1 - 3,680X_2}{11,68}$$

Módulo de Young:

$$Y_{min} = 17,99MPa$$

$$Y_{max} = 37,75MPa$$

$$Y_{ModulodeYoung} = ModulodeYoung = 26,45 - 4,52X_1 + 4,23X_2 - 0,96X_1X_2 - 0,98X_2^2 \quad [5.10]$$

A função desejabilidade do Modulo de Young:

$$D_{ModulodeYoung} = \frac{Y_{max} - Y_{ModulodeYoung}}{Y_{max} - Y_{min}}$$

$$D_{ModulodeYoung} = \frac{8,46 - 4,524X_1 + 4,229X_2 - 0,978X^2 - 0,96X_1X_2}{17,76}$$

As funções de desejabilidade individuais obtidas a partir das respostas de solubilidade e módulo de Young foram consideradas e após, combinadas, para obter a desejabilidade geral (D). Após foi obtido os valores de $X_1 =$ e $X_2 =$ parâmetros a serem considerados na formulação ótima abaixo mencionada.

$$X_1 = 1,414 = 18,3 \text{ de glicerol}$$

$$X_2 = 0,08 = \text{pH}=9$$

Os valores ótimos para a concentração de glicerol e pH obtidos na maximização da equação de desejabilidade (D) foram $X_1=18,3$ g de glicerol / 100 g de farinha e X_2 pH= 9. Os filmes de farinha de canihua que foram obtidos nestas condições

mostraram valores de Módulo de Young = 32,9 MPa e solubilidade = 36,2% quase semelhantes aos valores preditos pelos modelos matemáticos obtidos pela metodologia de superfície de resposta. Assim, os valores dos desvios relativos revelaram uma boa correlação entre os valores previstos e experimentais (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 Validação experimental em condições otimizadas para a produção de filmes de farinha de canihua.

Propriedade	Valor Predito	Valor Experimental ^a	Desviação Relativa ^b
Solubilidade (%)	36,22	35,85 ± 0,60	-0,20
Modulo de Young (MPa)	32,40	30,90 ± 0,57	-4,85

^a Valores obtidos nas condições otimizadas: Cg= 18g / 100 g farinha, pH= 9

^b Desviação Relativa= [(Valor Experimental-Valor Predito) / Valor Experimental) x 100]

5.7 Caracterização dos filmes de canihua otimizados

Os filmes de canihua elaborados com a formulação ótima foram caracterizados em função a sua solubilidade, propriedades mecânicas, propriedades térmicas e microestrutura (Tabela 5.7). Na Tabela 5.7 pode ser observada a comparação dos filmes de canihua desenvolvidos neste trabalho com os filmes de farinha encontrados na literatura. Observa-se que os filmes de farinha de canihua apresentaram valores menores de solubilidade em água comparados aos filmes elaborados com farinha de amaranto (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2005, 2011), isso pode ser associado a menores quantidades de glicerol adicionados nos filmes de canihua elaborados com a formulação otimizada, sendo que o glicerol atua como plastificante aumentando a hidrofiliabilidade das cadeias poliméricas dos filmes. Os filmes de canihua apresentam altos valores de alongação quando comparados aos filmes elaborados de farinha de banana e achira (PELISSARI *et al.*, 2013; ANDRADE-MAHECHA *et al.*, 2012), isso pode ser devido que a farinha de canihua contém uma mistura de maiores quantidades de proteína, lipídios como também maiores quantidades de amilopectina, sendo que a afinidade do glicerol com a amilopectina melhora a flexibilidade dos filmes comparado a filmes elaborados com maiores quantidades de amilose. Valores similares de alongação foram encontrados por Tapia-Blacido *et al.*, (2011). Os filmes de canihua apresentaram maiores valores de opacidade e ΔE^* isso devido a que farinha utilizada para fazer estes filmes contem

fenólicos e antioxidantes como também à reação de maillard que acontece com as proteínas quando levadas a altas temperaturas, no caso 94 °C.

Tabela 5.7 Propriedades físico-químicas de filmes de farinha

Propriedade	Filmes biodegradáveis				
	Amaranto (<i>A. Caudatus</i>)	Amaranto (<i>A. Cruentus</i>)	Achira (<i>Canna indica</i> L.)	Banana (<i>M. Paradisiaca</i>)	Canihua (<i>C. Pallidicaule</i>)
Espessura (µm)	83,0 ± 5,0	80,0 ± 8,0	84,0 ± 2,0	87,0 ± 3,0	82,0 ± 4,0
Proteínas (g/100 m. s.)	14,21 ± 0,77	14,1 ± 0,3	4,5 ± 0,07	3,2 ± 0,1	14,26 ± 0,11
Amilose (g/100 g de farinha)	7,58 ± 0,40	11,9 ± 0,3	30,7 ± 0,1	27,8 ± 0,1	12,62 ± 0,08
Plastificante (g/100 g de farinha)	22,5	20,02	17,0	19,0	18,0
Solubilidade (%)	42,25 ± 1,82	41,9 ± 2,4	38,3 ± 1,9	27,9 ± 1,3	35,85 ± 0,60
Elongação (%)	83,74 ± 5,11	51,9 ± 3,6	14,6 ± 1,1	24,2 ± 1,9	52,90 ± 1,95
Tensão (MPa)	1,45 ± 0,04	2,1 ± 0,3	7,0 ± 0,3	9,2 ± 0,2	1,19 ± 0,07
Modulo de Young (MPa)	215,0 ± 1,4	252,0 ± 12,4	231,7 ± 19,9	583,4 ± 46,4	30,90 ± 0,57
Opacidade (%)	6,45 ± 0,90	-	18,0 ± 0,3	51,3 ± 0,3	55,50 ± 1,56
ΔE	8,89 ± 0,62	-	14,4 ± 0,7	2,7 ± 0,1	35,97 ± 0,05

^aTapia -Blacido et al., 2005; ^bTapia -Blacido et al., 2007, Andrade-Mahecha, 2009; ^dPelissari et al., 2013

5.7.1 Microestrutura

As micrografias dos filmes de farinha de canihua obtidas por MEV são mostradas na Figura 5.8. Observa-se que os filmes de farinha de canihua tiveram uma superfície homogênea, rugosa e com presença de pequenos poros. A micrografia da seção transversal do filme revela uma estrutura com pequenos poros, contínua, e com presença de certas estruturas irregulares, que formam a rugosidade do filme principalmente direcionada para o lado inferior do corte.

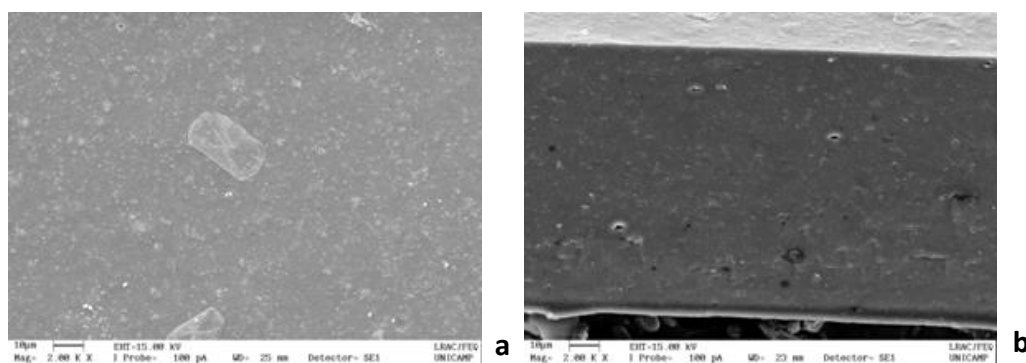


Figura 5.8 Micrografias MEV de Filmes de farinha de canihua otimizados a) Superfície b) Seção transversal

Os componentes da farinha de canihua como o amido, proteínas, lipídios, antioxidantes e glicerol formaram uma rede polimérica compacta. Não foi observada uma separação de fases, portanto presume-se que os componentes da farinha de

canihua como o amido, proteínas, lipídios, antioxidantes e glicerol foram bem incorporados na matriz do filme.

5.8 Conclusões

Este trabalho demonstrou que as propriedades dos filmes de canihua dependem de parâmetros de processo como concentração de glicerol e pH. O acréscimo de glicerol na solução filmogênica incrementou os valores da solubilidade e alongação e diminuiu os valores da densidade, tensão e módulo Young dos filmes de canihua. Por outro lado, o incremento do pH na solução filmogênica trouxe mudanças importantes nas propriedades dos filmes de farinha de canihua, sendo que a pHs mais alcalinos foram encontrados maiores de valores de solubilidade, tensão e módulo de Young e parâmetro de cor “b”, no entanto menores valores de alongação, já que a influência do pH nas cargas elétricas das proteínas solúveis em pH alcalino em valores de máximos do pI , aumenta a solubilidade dos filmes pela hidratação dos resíduos carregados e pelas forças repulsivas eletrostáticas, no entanto existe uma reticulação alcalina com maiores interações inter e intra moleculares com ligações covalentes mais fortes de S-S tornando a rede polimérica mais compacta. A formulação otimizada para a produção de filmes de farinha de canihua com boas propriedades mecânicas e menores valores de solubilidade foi determinada em $C_g = 18$ g de glicerol/100g de farinha e $pH=9$, apresentando maiores valores de alongação e menores valores de solubilidade, quando comparado a outros filmes elaborados com outros biopolímeros, isso devido à composição de mistura ideal da farinha de canihua.

5.9 Referencias Bibliograficas

AGUIRRE, A.; BORNEO, R.; LEÓN, A.E. Properties of triticale flour protein based films. *LWT-Food Science and Technology*, v. 44, n. 9, p. 1853-1858, 2011.

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, v. 78, n. 3, p. 941-946, 2007.

ANDRADE-MAHECHA, M. M., TAPIA-BLACIDO, D. R., MENEGALLI, F. C. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. *Carbohydrate polymers*, v. 88, n. 2, p. 449-458, 2012.

ARAUJO-FARRO P. C., PODADERA G., SOBRAL P. J.A., MENEGALLI F. C. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, n. 4, p. 839-848, 2010.

BADIFU, G. O. ; AKUBOR, P.I. Influence of pH and sodium chloride on selected functional and physical properties of African breadfruit (*Treculia africana decne*) kernel flour. *Plants Foods for Nutrition*, v.56, p.105-115, 2001.

BERTUZZI, M.A., ARMADA, M., GOTTIFREDI, J.C. Physicochemical characterization of starch based films, *Journal of Food Engineering*, v. 82, n. 1, p. 17-25, 2007.

BOZIC, M.; MAJERIC, M.; DENAC, M.; KOKOI, V. Mechanical and barrier properties of soy protein isolate films plasticized with a mixture of glycerol and dendritic polyglycerol. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 17, 2015.

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

CHAMBI, H. N.M.; LACERDA, R. S.; MAKISHI, G. L.A.; BITTANTE, A. M. Q.B.; GOMIDE, C. A.; SOBRAL, P. J.A. Protein extracted from castor bean (*Ricinus communis* L.) cake in high pH results in films with improved physical properties, *Industrial Crops and Products*, v. 61, p. 217-224, 2014.

COLLA, E.; SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.C. Amaranthus cruentus flour edible films: influence of stearic acid addition, plasticizer concentration, and emulsion stirring speed on water vapor permeability and mechanical properties. *Journal of agricultural and Food Chemistry*, v. 54, n. 18, p. 6645-6653, 2006.

CONCA, K. R. Protein-based films and coatings for military packaging applications. In: Protein-based films and coatings. CRC Press, 2002

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J.A.; VOILLEY A. Edible films and coatings: tomorrow' s packagings: A review. *Critical Reviews in Food Science*, v. 38, n. 4, p. 299-313, 1998.

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

DIAS, A. B.; MÜLLER, C. M. O.; LAROTONDA, F. D. S.; LAURINDO, J. B. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*, v. 51, n. 2, p. 213-219, 2010.

GUERRERO, P.; DE LA CABA, K. Thermal and mechanical properties of soy protein films processed at different pH by compression. *Journal of Food Engineering*, v. 100, n. 2, p. 261-269, 2010.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L.G.M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensmittel Wissenschaft and Technologie*, v.29, p.10-17, 1996.

HAN, J.; GENNADIOS, G., Edible films and coating: a review. In: Innovations in Food Packaging (Han J. H, ed.), p. 239-262, Monitoba, Canada, Elsevier Academic Press, 2005.

HAMAGUCHI, P. Y.; YIN W. W.; TANAKA M. Effect of pH on the formation of edible films made from the muscle proteins of Blue marlin (*Makaira mazara*). *Food Chemistry*, v. 100, n. 3, p. 914-920, 2007.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal*, v. 49, n. 6, p. 1215-1233, 2013

JONES, O.; MCCLEMENTS, D. Functional biopolymer particles: design, fabrication, and applications, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 9, n. 4, p. 374-397, 2010.

KESTER, J.J.; FENNEMA, O.R. Edible films and coatings: a review. *Food technology* (USA), 1986

KROCHTA, J.M.; de MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology*, v.51, n.2, p.60-74, 1997.

KROCHTA, J.M. Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities, In: Protein-based Films and Coatings (A. Gennadios, ed.), Ch. 1, Boca Raton, Florida, CRC Press, 2002.

KOELSCH, C. Edible water vapor barriers: Properties and promise. *Trends in Food Science & Technology*, v. 5, n. 3, p. 76-81, 1994.

KHURI, A. J., & CORNELL, F. A. Response surfaces: design and analyses (2nd ed.). v. 152. CRC press, 1996.

LOURDIN, D.; DELLA VALLE, G.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate polymers*, v. 27, n. 4, p. 261-270, 1995.

LAGOS, J. B.; VICENTINI, N. M.; DOS SANTOS, R. M.; BITTANTE, A. M. Q.; SOBRAL, P. J. Mechanical properties of cassava starch films as affected by different plasticizers and different relative humidity conditions. *International journal of food studies*, v. 4, n. 1, 2015.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, n. 2, p. 129-135, 2004.

MARCOS, B.; AYMERICH, T. ; MONFORT, J. M.; GARRIGA, M. Physical Performance of Biodegradable Films Intended for Antimicrobial Food Packaging, *Journal of food science*, v. 75, n. 8, p. E502-E507, 2010.

MAURI, A.N.; AÑÓN, M.C. Effect of solution pH on solubility and some structural properties of soybean protein isolate films. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 86, n. 7, p. 1064-1072, 2006.

MENEGALLI, F. C. Films and coating from starch and gums In: Food preservation Technologies Series - Edibles films and coatings. Fundamentals and application. 1 ed. CRC Press ; Taylor & Press, v.1, p. 620-640, 2017.

MOORE, G. R. P.; MARTELLIA, S. M.; GANDOLFOA C.; SOBRAL P. J. A.; LAURINDO J. B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. *Food Hydrocolloids*, v. 20, n. 7, p. 975-982, 2006.

PELEGRINE, D. H. G.; GASPARETTO, C. A. Whey proteins solubility as function of temperature and pH. *LWT-Food Science and Technology*, v. 38, n. 1, p. 77-80, 2005.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*); *LWT - Food Science and Technology*, v. 52, p. 1-11, 2013a.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocolloids*, v. 30, n. 2, p. 681-690, 2013b.

RAMÍREZ, M. (2004) Obtención del aislado proteico de la Cañihua (*Chenopodium Pallidicaule Aellen*), mediante el proceso químico y evaluación de sus propiedades funcionales. Universidad Nacional del Altiplano, Perú. 2004. Tesis Doctoral. Tesis de pregrado de la Facultad de Ingeniería Química. 2004.

RHIM, J. W. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. *LWT-Food Science and Technology*, v. 37, n. 3, p. 323-330, 2004.

SABERI, B.; THAKUR, R.; VUONG, Q. V.; CHOCKCHASAWASDEE, S.; GOLDING, J. B.; SCARLETT, C. J.; STATHOPOULOS, C. E. Optimization of physical and optical properties of biodegradable edible films based on pea starch and guar gum. *Industrial Crops and Products*, v. 86, p. 342-352, 2016.

SALAS-VALERO, L. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Biofilms based on Canihua flour (*Chenopodium Pallidicaule*): design and characterization. *Química Nova*, v. 38, n. 1, p. 14-21, 2015.

SANYANG, M. L.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ISHAK, M. R.; SAHARI, J. Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch for food packaging. *Journal of food science and technology*, v. 53, n. 1, p. 326-336, 2016.

SATHE S. K. Food Proteins and Peptides Chemistry, Protein Solubility and Functionality in: Functionality, Interactions, and Commercialization Navam S. Hettiarachchy, Kenji Sato, Maurice R . Marshall, and Arvind Kannan, CRC Press 2012.

SOBRAL, P.J.A. Influencia da espessura sobre certas propriedades de biofilmes a base de proteínas miofibrilares. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.35, n.6, pp.1251-1259, 2000.

SOBRAL, P. J. A.; SANTOS, J. S.; GARCIA, F. T. Effect of protein and plasticizer concentrations in film forming solutions on physical properties of edible films based on muscle proteins of a Thai Tilapia. *Journal of Food Engineering*, v. 70 n.1, p. 93-100, 2005

SOLIMAN, E. A.; TAWFIK, M. S.; EL-SAYED, H.; MOHARRAM, Y. G. Preparation and characterization of soy protein based edible biodegradable film. *Americam Jornal of Food Technology*, v 2 , n 6, p. 462-476, 2007.

SHIKU, Y.; HAMAGUCHI, P. Y.; TANAKA, M. Effect of pH on the preparation of edible films based on fish myofibrillar proteins. *Fisheries science*, v. 69, n. 5, p. 1026-1032, 2003.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on oxygen permeability of B-lactoglobulin films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, n. 12, p. 6298-6302, 2000.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizers in edible films and coatings. In: *Innovations in Food Packaging* (Han J. H, ed.), p. 403-433, Monitoba, Canada, Elsevier Academic Press, 2005.

SOTHORNVIT, R.; PITAK, N. Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. *Food Research International*, 2007, v.40 n. 3, 365 - 370, 2007.

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

TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MAURI, A.N.; MENEGALLI, F.C., SOBRAL, P.J.A. AÑON, M.C. Contribution of the starch, protein, and lipid fractions to the physical, thermal, and structural properties of amaranth (*Amaranthus caudatus*) flour films. *Journal of Food Science*, v. 72, n. 5, p. E293-E300, 2007.

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

TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.C. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis; *Food Science and Technology*, v.44, p. 1731-1738, 2011.

VALENZUELA C.; ABUGOCH L.; TAPIA C.; GAMBOA A. Effect of alkaline extraction on the structure of the protein of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) and its influence on film formation, *International Journal of Food Science and Technology*, v. 48 , p. 843–849, 2013.

WANG, M.; HETTIARACHCHY, N. S.; BURKS, M. QI, W.; SIEBENMORGEN, T. Preparation and Functional Properties of Rice Bran Protein Isolate, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 47, n. 2, p. 411-416, 1999.

YANG, H. J.; LEE, J. H.; WON, M.; SONG, K. B. Antioxidant activities of distiller dried grains with solubles as protein films containing tea extracts and their application in the packaging of pork meat. *Food chemistry*, v. 196, p. 174-179, 2016.

ZHANG, H.; MITTAL, G.; Biodegradable protein-based films from plant resources: A Review. *Environmental progress & sustainable energy*, v. 29, n. 2, p. 203-220, 2010.

**CAPITULO 6 FILMES ELABORADOS A BASE DE FARINHA,
FARINHA DESENGORDURADA, PROTEÍNA E AMIDO DE GRÃOS DE
CANIHUA (*CHENOPODIUM PALADICAULLE*)**

Lady Maria SALAS-VALERO^{1*}; Delia RitaTAPIA-BLÁCIDO²; Florencia Cecilia
MENEGALLI¹

¹Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas,
Campinas, São Paulo – SP, Brasil

²Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade
de São Paulo, Ribeirão Preto – SP, Brasil

ladysalasv@gmail.com

Artigo a ser enviado à revista Ciência e Tecnologia de Alimentos

RESUMO

Filmes de farinha, farinha desengordurada, amido ou proteína de canihua foram elaborados com ênfase em estudar a contribuição dos componentes da farinha de canihua (amido, proteínas, lipídeos e antioxidantes) nas propriedades físico-químicas, mecânicas, óticas, microestruturais e térmicas dos filmes. Estes filmes foram elaborados por método de casting com adição de 12 g de glicerol/100g de matéria-prima e pH = 9. Os filmes de amido de canihua apresentaram-se menos permeáveis, menos solúveis em água, mais densos e mais resistentes quando comparados aos filmes de farinhas e de proteína. Assim, foi corroborado que o conteúdo de amido nos filmes de farinha de canihua melhora as propriedades mecânicas e físico-químicas, já que formou novas interações intermoleculares com os outros componentes presentes nas farinhas de canihua (proteínas, ácidos graxos, antioxidantes). O alto conteúdo de proteínas (14,26 g/100 g m.s.), lipídios (10,28 g/100 g m.s.), amido (74,2 g/100 g m.s.), fenólicos e antioxidantes (17 μ mol Trolox/g m.s.) nas farinhas de canihua melhoraram a flexibilidade e a transmitância dos filmes de farinha de canihua. Todos os filmes elaborados foram semicristalinos, com presença de duas Tgs nos filmes de farinha e farinha desengordurada de canihua, uma Tg em alta e outra em baixa temperatura, e uma única Tg para os filmes de amido e de proteína. Todos os componentes da farinha de canihua contribuíram para a formação de uma rede polimérica equilibrada com boas propriedades quando comparada aos filmes elaborados com polímeros isolados de amido e proteína de canihua.

Palavras chaves: filmes, canihua, farinha, amido, proteína.

6.1 Introdução

Nos últimos anos, termos como “biodegradável, biocompatível, ambientalmente amigável, renovável, sustentável, verde e biopolímeros”, são as palavras-chaves mais frequentes na literatura relacionada com embalagens (BRIASSOULIS, 2004; RHIM e NG, 2007, FARRIS *et al.*, 2009; ZHANG e MITTAL, 2010, RHIM *et al.*, 2013; KOSHY *et al.*, 2015; MELLINAS *et al.*, 2016). As preocupações ambientais causadas pelo descarte de embalagens de plástico baseadas em materiais petroquímicos têm aumentado o interesse pelas embalagens biodegradáveis (RHIM e NG, 2007, JIMENEZ *et al.* 2012, TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007, LU *et al.*, 2005; KOSHY *et al.*, 2015).

Biopolímeros são polímeros naturais obtidos a partir de produtos vegetais ou animais, tais como proteínas, polissacarídeos, lipídios, resinas (JONES e McCLEMENTS, 2010; MELLINAS *et al.*, 2016; CAZON *et al.*, 2017). Eles podem ser usados isoladamente ou em combinações. As características físicas e químicas dos biopolímeros influenciam fortemente as propriedades dos filmes e coberturas (SOTHORNVIT e KROCHTA, 2000; CAZON *et al.*, 2017).

Numerosos pesquisadores tem estudado o uso de proteínas e amidos para a elaboração de filmes biodegradáveis (CHAMBI *et al.*, 2014; CONDES *et al.*, 2013; 2015 GUERRERO e CABA 2010, MOORE *et al.*, 2006; RAYAS *et al.*, 1997; CUQ *et al.*, 1998, MALI *et al.*, 2004; ARAUJO-FARRO *et al.*, 2010; JIMENEZ *et al.*, 2012a,b; 2013; GARCIA *et al.*, 2000; MORENO *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2016, MELLINAS *et al.*, 2016, BOZIC *et al.*, 2015; BENELHADJ *et al.*, 2016; HAN *et al.*, 2015, LI *et al.*, 2015; SABERI *et al.*, 2016; SARTORI *et al.*, 2016; LAGOS *et al.*, 2015; VERSINO *et al.*, 2016; BASIAK *et al.*, 2017, CAZON *et al.*, 2017).

O amido é um dos polissacarídeos mais abundantes na natureza, de baixo custo, renovável e biodegradável (LOURDIN *et al.*, 1995, JIMENEZ *et al.*, 2012a). Este biopolímero é usado para a elaboração de filmes, pois tem a capacidade de formar matrizes poliméricas contínuas, transparente e com baixos valores de permeabilidade ao oxigênio e altos valores de tensão e módulo de Young, porém baixos valores de elongação (LIU, 2005, TAPIA-BLACIDO ,2006, PELISSARI *et al.* 2012B, MALI *et al.*, 2004; 2006 JIMENEZ *et al.*, 2013). O método de extração do

amido, sua cristalinidade, a proporção amilose/amilopectina, o método de elaboração destes filmes e aditivos influenciam suas propriedades de barreira, mecânicas e térmicas (GARCIA *et al.*, 2000). A proporção amilose/amilopectina do amido é um fator importante, pois quando o amido é dissolvido em água quente, a estrutura cristalina de amilose e de amilopectina é perdida porque o grânulo de amido é hidratado. No entanto, durante a formação do filme, as duas macromoléculas são reorganizadas e frações lineares de amilose e amilopectina formam reassociações por ligações de hidrogênio tornando os filmes de amido com maior proporção de amilose/amilopectina fortes, porém rígidos (JIMENEZ *et al.*, 2012a, CANO *et al.*, 2014). Filmes elaborados com maior proporção de amilose após a secagem formam uma rede polimérica mais estável, resistentes (STADING *et al.*, 1998, PELISSARI *et al.*, 2013b), quando comparado a filmes elaborados com maior proporção de amilopectina, com maior elasticidade, sendo que os filmes com maior proporção de amilopectina tiveram maior afinidade ao glicerol (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2005, SALAS-VALERO *et al.*, 2015, ARAUJO-FARRO, 2008, LOURDIN *et al.*, 1995).

As propriedades dos filmes de proteínas dependem da presença de ligações de hidrogênio ou ligações de natureza eletrostática e /ou hidrofóbica que são influenciadas pela sequência de amino ácidos das proteínas (MARINIELLO *et al.*, 2003), formando filmes autossustentáveis (KOELSCH, 1994; CONCA 2002). Em geral, estes filmes apresentam efetiva barreira a gases (CO₂ e O₂) (KROCHTA, 2002). A mudança do pH e a temperatura de elaboração destes filmes são fatores que afetam as suas propriedades (SHIKU *et al.*, 2003; CARVALHO e GROSSO, 2006; CHAMBI *et al.*, 2014). Por outro lado, a adição de plastificante incrementa a sua permeabilidade ao vapor de água (MCHUGH *et al.*, 1994; SOTHORNVIT e KROCHTA, 2000; CAO *et al.*, 2009).

A adição de lipídeos em filmes a base de amido ou proteína permitiu obter filmes com excelente propriedade de barreira contra umidade, mas sensíveis à oxidação, alterando as suas características sensoriais (GUILBERT *et al.* 1997).

Visando melhorar as propriedades de filmes a base de biopolímeros isolados como proteínas e amidos, vários autores têm estudado o uso de farinha extraída de diversas matérias primas como quinoa, arroz, banana, achira, amaranto e pinhão

(ARAUJO-FARRO, 2008; DIAS *et al.*, 2010; PELISSARI *et al.*, 2013b, ANDRADE MAHECHA *et al.*, 2012; TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007; DAUDT *et al.*, 2016, MANIGLIA *et al.*, 2017). Segundo estes autores, nestas blendas, as ligações entre as proteínas, amido e lipídios ocorrem naturalmente, portanto apresentam boa compatibilidade nas proporções em que se encontram na matéria prima e permitem formar filmes com boas propriedades mecânicas e de barreira (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007).

No capítulo anterior, foi estudado o efeito da concentração de glicerol em filmes de farinha de canihua, sendo que a adição de 12 g glicerol/100 g farinha, obteve filmes com boa permeabilidade ao vapor de água, baixa solubilidade, boa tensão na ruptura e moderada elongação.

Neste capítulo, foi estudada a contribuição do amido, proteína, lipídios e antioxidantes nos filmes de farinha de canihua. Para tal, foram produzidos filmes de farinha desengordurada, de amido e de proteína de canihua, além dos filmes de farinha. Estes filmes foram caracterizados quanto suas propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, microestruturais e cristalinidade.

6.2 Materiais e Métodos

6.2.1 Obtenção do amido, proteína, farinha e farinha desengordurada de canihua

O amido e a proteína foram obtidos a partir dos grãos de canihua da variedade *Illpa*, previamente macerados com solução de hidróxido de sódio (0,25%) por 24 horas a 5 °C. Logo a seguir, foi adicionado ao material original um volume de solução de hidróxido de sódio a 0,25%, suficiente para permitir a moagem utilizando uma processadora (Oster Maximum, São Paulo) durante dois minutos, a máxima potência. O material moído foi filtrado através de uma peneira de aço inoxidável de abertura 80 mesh. O resíduo não filtrado (fibra) foi processado quatro vezes com adição de solução de NaOH 0,25%, em quantidades suficientes para assegurar a moagem sem que se manifestasse elevação de temperatura no material. O material foi peneirado sucessivamente utilizando-se peneiras com aberturas de 200 e 270 mesh.

O líquido filtrado (fração líquida) foi centrifugado a 4500 rpm durante 20 minutos, e separado o sobrenadante, que está composto por proteína e lipídios. O sobrenadante foi seco em um liofilizador e posteriormente desengordurado para a separação dos lipídeos e obtenção da proteína pura.

Os sólidos sedimentados na centrifugação foram resuspensores em água, neutralizados utilizando uma solução de HCl 0,2 mol/L e secos em estufa de convecção forçada (37°C/24h) para a obtenção do amido. A seguir, o material seco foi moído e peneirado com peneira de aço inoxidável de 80 mesh de abertura. A proteína e amido de canihua obtidos foram conservados em frascos de vidro escuros e armazenados a 5°C.

A farinha de canihua da variedade illpa foi obtida pelo método de moagem úmida em meio neutro como descrito no item 3.2.2. A farinha de canihua desengordurada foi obtida utilizando o método Soxhlet para a determinação de lipídios (AOAC, 1997) utilizando-se éter de petróleo como solvente. A farinha desengordurada foi colocada em bandejas de alumínio para posterior secagem em estufa a 60 °C por 30 min.

6.2.2 Elaboração de filmes a base de farinha, farinha desengordurada, amido e proteína de canihua da variedade *Illpa*

Os filmes foram elaborados segundo a técnica *casting*, a partir de uma solução de água destilada contendo 4% (p/p) de farinha, farinha desengordurada, amido ou proteína de canihua como descrito no item 4. Os parâmetros utilizados para a elaboração destes filmes foram: A temperatura do processo foi 94 °C, pH=9 da solução filmogênica (SF) e foi adicionado 12 g de glicerol/100g de matéria-prima.

6.3 Caracterização dos filmes

6.3.1 Propriedades físico-químicas, mecânicas, cor e opacidade

A determinação do teor de umidade foi determinada de acordo com o método gravimétrico da ASTM D644-99 (ASTM, 1999). A densidade foi realizada de acordo ao método descrito por Pelissari *et al.* (2012b). A determinação da solubilidade dos biofilmes foi realizada segundo a metodologia descrita por Gontard *et al.* (1992). Os parâmetros utilizados para os testes de propriedades mecânicas foram escolhidos de acordo com a norma da ASTM D882-02 (ASTM 2002). A cor, representada como a diferença de cor (ΔE^*), foi determinada de acordo com a metodologia descrita por Gennadios *et al.* (1996) no modo de transmitância. A opacidade foi determinada segundo o método da Hunterlab (SOBRAL, 1999).

6.3.2 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada usando o método padrão modificado ASTM E96-95 (ASTM, 1995). Amostras de biofilmes foram fixadas em células de permeação com abertura circular de 34 mm de diâmetro, correspondendo à área do biofilme exposta para a troca, vedada hermeticamente, e contendo sílica gel no seu interior (0% UR, 0 mmHg pressão do vapor de água), em ambiente climatizado a 25 °C. As células de permeação foram colocadas dentro de dessecadores contendo água destilada (100% UR; 32,23 mmHg pressão do vapor de água). A massa ganha pelas células foi determinada em balança semi-analítica, em intervalos de 30 minutos, durante 8 horas. As análises foram conduzidas em triplicata e a permeabilidade ao vapor de água foi calculada utilizando a Equação 4.3 (item 4. 3.5), expressada em g/ m.s. Pa.

6.3.3 Propriedades térmicas, transmissão de luz, difração de raios-X

As propriedades térmicas, microestruturais, transmissão de luz, difração de raios-X foram realizadas de acordo aos métodos descritos no capítulo 4 deste trabalho.

6.4 Análise estatística dos dados

Análise de variância (ANOVA) e o Teste de Tukey foram realizados para determinar diferenças significativas a um nível de 5% ($p < 0,05$) entre as médias das propriedades dos filmes de farinha de canihua e foram realizadas com o uso do *Software Statistica V 8.0*.

6.5 Resultados e discussão

6.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A estrutura polimérica dos filmes é resultado da sua composição, peso molecular e interações entre os seus componentes (PELISSARI *et al.*, 2013b). A Figura 6.1 (a, b, c, d, e, f, g, h) apresenta as micrografias da superfície e seção transversal dos filmes de farinha. Os filmes de farinha de canihua (Figura 6.1 a, b) apresentaram uma seção transversal com alguns pequenos poros e menos densa e uma superfície rugosa quando comparados aos filmes de amido de canihua (Figura 6.1 g, h), isso devido a que os filmes de farinha contêm outros componentes além do amido, como as proteínas, ácidos graxos, antioxidantes, com maiores interações amido-proteína, proteína-lipídios, amido-lipídios. Outros autores relataram comportamento similar para filmes de farinhas (PELISSARI *et al.* 2013b; ANDRADE-MAHECHA *et al.*, 2012, DAUDT *et al.*, 2016).

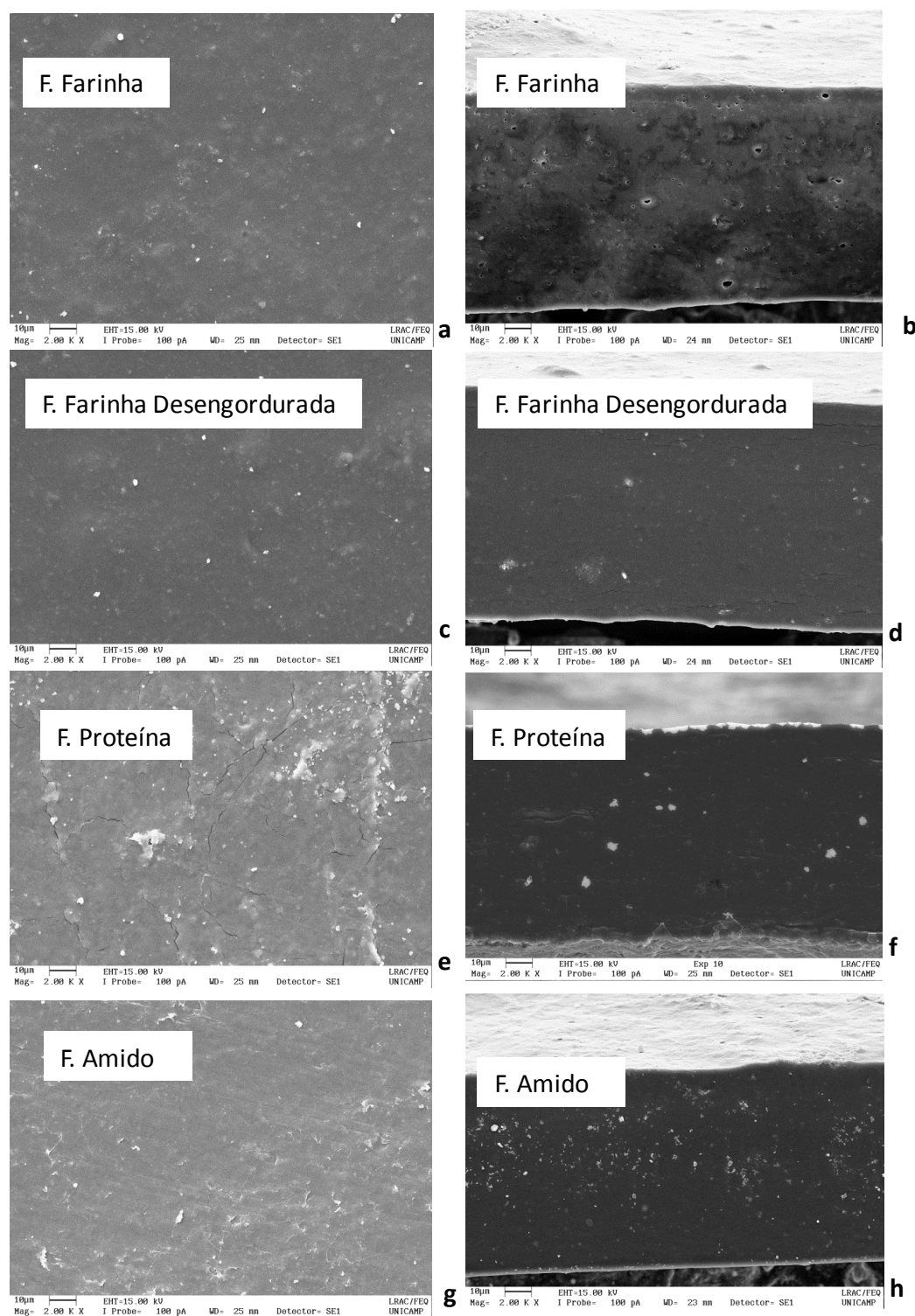


Figura 6.1 Micrografias MEV de Filmes de farinha de canihua otimizados a,b) Superfície e Seção transversal de Filmes de farinha; c,d) Superfície e Seção transversal de Filmes de farinha desengordurada; e,f) Superfície e Seção transversal de Filmes de Proteína; g,h) Superfície e Seção transversal de Filmes de Amido

A seção transversal dos filmes de proteínas apresenta-se menos densa e mais porosa, com saís e com fissuras na superfície (Figura 6.1 e, f) comparados aos

outros filmes elaborados de canihua. Isso devido à ausência de amido na sua matriz polimérica que promove as ligações amilose-amilopectina e as interações do amido com os outros componentes que tornaram a estrutura polimérica mais compacta dos outros filmes de canihua (TAPIA-BLÁCIDO *et al.*, 2007). Por outro lado, os filmes de farinha desengordurada apresentaram superfície pouco rugosa e seção transversal sem poros e bem compacta quando comparados aos filmes de farinha.

6.5.2 Propriedades Físico-Químicas

Na Tabela 6.1, estão apresentados os resultados das propriedades físico-químicas dos filmes de subprodutos de grãos de canihua da variedade *Illpa* (farinhas, amido e proteína). Todos os filmes foram obtidos com uma espessura aproximadamente constante, na faixa de 81 e 85 μm .

Os filmes de farinha, farinha desengordurada ou proteína apresentaram maiores valores de umidade do que os filmes de amido; isto indica que os filmes de farinha e proteína apresentaram maior número de grupos hidroxilas disponíveis para a interação com as moléculas de água, possivelmente dos aminoácidos que formam as proteínas. Pelissari *et al.* (2013b) também observaram que os filmes de farinha de banana apresentaram maior teor de umidade do que os filmes de amido. Segundo estes autores, outros componentes diferentes do amido presentes na farinha poderiam influenciar na retenção de água na matriz polimérica.

Tabela 6.1 Propriedades físico-químicas dos filmes de canihua

Filmes	Espessura (μm)	Umidade (%) t= 48 h	Densidade (g/cm^3)	Solubilidade (%)	PVA ($10^{-10}\text{g}/\text{m.s.Pa}$)
Farinha	$0,083 \pm 0,002^a$	$12,78 \pm 0,05^b$	$1,26 \pm 0,03^b$	$25,80 \pm 0,50^b$	$4,71 \pm 0,03^b$
Farinha desengord.	$0,085 \pm 0,004^a$	$11,90 \pm 0,40^b$	$1,17 \pm 0,02^a$	$30,00 \pm 0,50^c$	$5,66 \pm 0,18^b$
Proteína	$0,081 \pm 0,006^a$	$14,50 \pm 0,20^c$	$1,10 \pm 0,01^a$	$28,90 \pm 0,50^c$	$7,23 \pm 0,38^c$
Amido	$0,083 \pm 0,009^a$	$8,60 \pm 0,30^a$	$1,50 \pm 0,05^c$	$12,70 \pm 0,90^a$	$0,87 \pm 0,047^a$

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

A solubilidade variou em torno de $30,0 \pm 0,5\%$ para filmes de farinha de canihua desengordurada; $25,8 \pm 0,5\%$ para filmes de farinha, $28,9 \pm 0,5\%$ para filmes de proteína e $12,7 \pm 0,9\%$ para filmes de amido de canihua. Os filmes de amido apresentaram-se mais hidrofóbicos, pois sua estrutura apresenta maiores ligações amilose-amilose, amilopectina-amilopectina, amilose-amilopectina, com menos grupos hidroxilas disponíveis para formar ligações de hidrogênio com a água. Estas cadeias poliméricas podem formar uma estrutura densa que inibe a solubilidade dos filmes em água. Maiores valores de solubilidade em água ($15,9 \pm 0,1\%$) foram reportados por Araujo-Farro *et al.* (2010) para filmes de amido de quinoa.

Ahmad *et al.* (2015) elaboraram filmes de gelatina de peixe e farinha de arroz em diferentes proporções. Segundo estes autores a solubilidade destes filmes foi diminuindo à medida que foi acrescentada a farinha de arroz, sendo que as interações intermoleculares entre os polímeros amido-proteína e amilose-amilopectina da matriz polimérica aumentaram, tornando os filmes mais hidrofóbicos.

Por outro lado, os filmes elaborados com farinha de canihua apresentaram menores valores de solubilidade quando comparados com os filmes elaborados com farinha desengordurada e proteína pura de canihua, isso devido à presença de lipídios na farinha, que aumentam a hidrofobicidade dos filmes (TAPIA-BLÁCIDO *et al.*, 2007, DICK *et al.*, 2016). Pagno *et al.* (2016) elaboraram filmes de farinha de quinoa com a adição de óleos essenciais de orégano e tomilho. Segundo estes autores, as adições destes óleos essenciais reduziram os seus valores de solubilidade em água. Valores similares de solubilidade em água ($27,9 \pm 1,3\%$) foram reportados por Pelissari *et al.* (2013a) para filmes de farinha de banana ($25,57 \pm 0,54\%$) e por Dick *et al.*, (2016) para filmes de farinha de chia, no entanto valores maiores de solubilidade em água ($55,9 \pm 1,2\%$) foram reportados por Andrade-

Mahecha *et al.* (2012) para filmes de farinha de achira; $42,9 \pm 1,8\%$ para filmes de farinha de amaranto (TAPIA-BLÁCIDO *et al.*, 2007), 40% para filmes de farinha de Triticale (AGUIRRE *et al.*, 2011).

Os filmes de proteína não foram totalmente solúveis, já que houve uma reticulação das proteínas durante seu tratamento de extração com NaOH (Valenzuela *et al.*, 2009) e uma desnaturação das proteínas a altas temperaturas (94°C) durante a elaboração dos filmes. Maiores ligações $-\text{SH}$ e $-\text{SS}$ devem estar contidas na matriz dos filmes de proteína, o qual diminui sua solubilidade. Outros autores reportaram maiores valores de solubilidade para proteínas de amaranto ou queratina (CONDES *et al.*, 2013; MOORE *et al.*, 2006).

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes depende de vários fatores, tais como a integridade do filme, a relação de áreas cristalinas e amorfas, o número de ligações hidrófilas-hidrófobas, a mobilidade da cadeia polimérica e a densidade (CHAMBI *et al.*, 2014, TAPIA-BLÁCIDO *et al.*, 2007; CUQ *et al.*, 1998; DAUDT *et al.*, 2016). Os filmes de farinha de canihua apresentaram menores valores de permeabilidade ao vapor de água ($4,7 \times 10^{-10}$ g/m. Pa. s.) quando comparado aos filmes elaborados de proteína de canihua ($7,2 \times 10^{-10}$ g/m. Pa. s.). Estes resultados estão de acordo com os resultados reportados por Tapia-Blácido *et al.* (2007). Segundo estes autores, os filmes de farinha apresentaram menor PVA quando comparados aos filmes feitos de proteína pura, devido à existência de uma forte interação dos ácidos graxos com as proteínas presentes na farinha e a sua distribuição homogênea na matriz polimérica formada, maioritariamente de amido. Vários autores adicionaram ácidos graxos na matriz polimérica para reduzir os valores da PVA, tais como para amido de milho (JIMENEZ *et al.*, 2012, 2013), proteína de peixe (TANAKA *et al.*, 2001) e farinha de quinoa (PAGNO *et al.*, 2016). Os filmes de farinha desengordurada de canihua também apresentaram menores valores de PVA do que o filme de proteína. A baixa permeabilidade dos filmes de farinha quando comparados aos de proteínas pode ser devido à presença de amido, pois os filmes de amido tiveram menor PVA. Similar comportamento foi reportado por Dick *et al.* (2016) na elaboração de filmes de farinha de chia comparados com filmes de misturas de farinha de chia e amido de milho em diferentes proporções, sendo que maior a quantidade de amido, menor a permeabilidade ao vapor de água. No entanto, o conteúdo de proteínas nos filmes de farinha de canihua também

influencia na sua PVA, porque aumenta a afinidade do filme pela água, já que os grupos hidrofílicos livres nas proteínas favorecem a sorção e transferência de vapor de água (CUQ *et al.*, 1998, PESARELLI *et al.*, 2013b). Vários estudos apresentaram menores valores de PVA de filmes de farinhas de banana ($2,1 \pm 0,2 \times 10^{-10}$ g/m. Pa. s.), arroz ($1,1 \pm 0,1 \times 10^{-10}$ g/m. Pa. s.), pinhão ($3,75 \times 10^{-10}$ g/m. Pa. s.), sendo que as farinhas utilizadas na elaboração destes filmes tiveram um baixo conteúdo de proteína (PESARELLI *et al.*, 2013b; DIAS *et al.*, 2010; DAUDT *et al.*, 2016), quando comparados à farinha utilizada para a elaboração de filmes de canihua (13 g proteína/ 100 g farinha m. s.).

Cabe ressaltar que os resultados de PVA dos filmes estão estreitamente ligados à macro e micro estrutura. Assim, filmes de amido formaram uma matriz mais densa devido as maiores entrelaçamentos entre as cadeias de amido que resultam em maiores valores de densidade ($1,5 \text{ g/cm}^3$) e consequentemente menores valores de PVA ($0,87 \times 10^{-10}$ g/m. Pa. s.) e solubilidade, como observado na Figura 6.1 e na Tabela 6.1, quando comparados aos filmes de farinha, farinha desengordurada e proteína de canihua, sendo que neste trabalho quanto mais porosa é a matriz polimérica, menor é a densidade dos filmes e maiores os valores de PVA e solubilidade dos filmes (PELISSARI *et al.*, 2013b; DAUDT *et al.*, 2016), como consequência do conteúdo de proteínas, ácidos graxos e antioxidantes. Maiores valores de PVA e menores valores de densidade dos filmes de farinha em relação aos filmes de amido também foram reportados por Pelissari *et al.*, (2013b), Dias *et al.* (2010) e Daudt *et al.* (2016). Por outro lado, os resultados de PVA dos filmes de amido de canihua foram menores que filmes de amido de pinhão, milho, batata, achira, amaranto e banana (DAUDT *et al.*, 2016, JIMENEZ *et al.*, 2012, MORENO *et al.*, 2015, ANDRADE-MAHECHA, 2009; TAPIA-BLACIDO, 2006; PELISSARI *et al.*, 2013b), no entanto maiores que os filmes de amido de quinoa, inhame e arroz (ARAUJO-FARRO *et al.*, 2010, MALI *et al.*, 2004, DIAS *et al.*, 2010).

6.5.3 Difração de raios-X

Os padrões de difração de DRX para filmes de farinha, farinha desengordurada, proteína e amido de canihua estão apresentados na Figura 6.2.

Todos os filmes de canihua elaborados apresentaram características semicristalinas. Os filmes de amido e farinhas de canihua apresentaram a cristalinidade tipo V_H , com picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente entre $19,7^\circ$ e $19,9^\circ$ (Figura 6.2, Tabela 6.2), sendo que esta cristalinidade do tipo V_H pode ser devido à formação de complexos entre a amilose e glicerol, após o processo de gelatinização do amido (FAMA *et al.*, 2005). Outra hipótese é que esta cristalização V_H foi induzida pelo fenômeno de retrogradação após a gelatinização do amido durante o resfriamento da solução filmogênica na formação dos filmes, passando inicialmente por um estado amorfo para um estado cristalino, onde as moléculas de amido foram reassociadas em estruturas mais ordenadas, formando estruturas cristalinas ou complexos de amido-lipídio (VÁZQUEZ e ALVAREZ, 2009; JIMENEZ *et al.*, 2012a, JIMENEZ *et al.* 2012b; PESARELI *et al.*, 2013b). Similar comportamento de cristalinidade V_H foi reportado para filmes de amido ou farinha de banana ou milho (PELLISSARI *et al.*, 2013b; JIMENEZ *et al.*, 2012b; 2013).

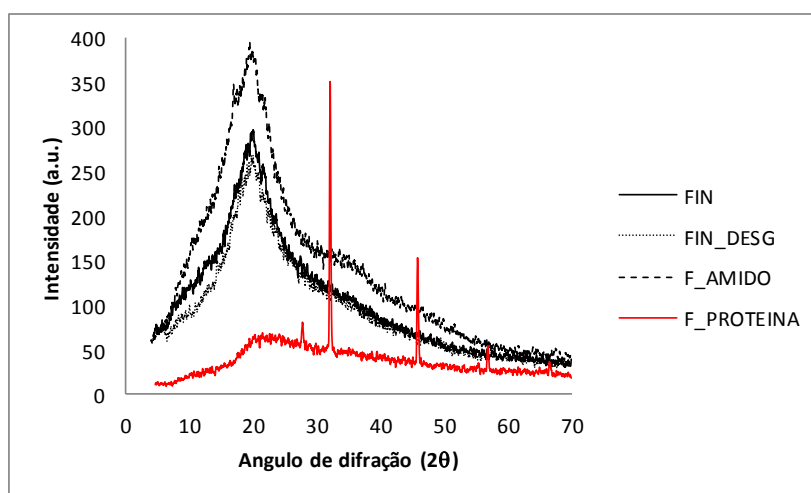


Figura 6.2 Padrões de Difração de Raios-X para filmes de farinha (FIN), farinha desengordurada (FIN_DESG), filmes de proteína (F_PROTEINA), filmes de amido (F_AMIDO) de canihua

Os valores de cristalinidade dos filmes elaborados com canihua podem ser correlacionados com seus valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA),

sendo que se a estrutura foi mais cristalina, menor será o valor de PVA do filme (AHMAD *et al.*, 2015). Assim, os filmes de amido de canihua que tiveram menores valores de PVA (Tabela 6.1), apresentaram maiores valores de índice de cristalinidade quando comparados aos outros filmes de canihua. Jaganth *et al.* (2003) elaboraram filmes de amido de milho misturado com várias proteínas como caseína, albumina ou gelatina. Segundo estes autores existe a possibilidade de que pequenas porções de proteína e amido tenham sido convertidas em fases cristalinas sendo esta fase do biopolímero insolúvel em água (JAGANNTH *et al.*, 2003).

Os filmes de proteína de canihua tiveram seu padrão de difração diferente dos outros filmes de canihua elaborados neste trabalho (Figura 6.2). Estes filmes tiveram menores valores de área cristalina, com um índice de cristalinidade de 11,26%, apresentando cinco picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ entre $27,8^\circ$ e $66,6^\circ$ (Figura 6.2, Tabela 6.2). No entanto, esses picos são saís presentes nestes filmes devido à extração alcalina de proteínas.

Os dados de cristalinidade são relevantes para avaliar as propriedades físico-químicas, mecânicas e termodinâmicas de filmes. Nesse sentido, pode-se correlacionar os dados de cristalinidade com a permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas dos filmes de canihua, sendo que maiores valores de cristalinidade apresentados nos filmes de canihua resultarão em menores valores de permeabilidade, porém os filmes de canihua serão mais rígidos (GARCIA *et al.*, 2000; CANEVAROLO, 2006, MALI *et al.*, 2006). Assim, os filmes de amido de canihua deste trabalho apresentaram maior proporção de áreas cristalinas/amorfas com menores valores de permeabilidade ao vapor de água e maiores valores de tensão à ruptura, quando comparados aos filmes de farinha, farinha desengordurada ou proteína de canihua, os quais tiveram menores proporções de áreas Cristalina/amorfa. Na Figura 6.2, observa-se que os picos dos filmes de amido de canihua tiveram maior intensidade, o que confirma sua maior tendência cristalina, devido à ausência de proteínas, ácidos graxos e antioxidantes, quando comparados com os filmes elaborados de farinha ou farinha desengordurada de canihua, sendo que as proteínas e lipídeos presentes nestes materiais inibem a retrogradação do amido contido na farinha. Similar tendência foi encontrada por Pelissari *et al.* (2013b). Os filmes de farinhas e amido de canihua tiveram menores índices de cristalinidade que os reportados para os filmes de amido de milho e inhame, porém

maiores que filmes de farinha de banana e amido de mandioca (MALI *et al.*, 2006 e PELISSARI *et al.*, 2013b).

Tabela 6.2 Índices de cristalinidade de filmes de canihua

Filmes	Índice de Cristalinidade (%)	Pico (2 θ)
Farinha	12,46	19,97 $\pm$ 0,03
Farinha Desengordurada	12,85	19,79 $\pm$ 0,03
Amido	17,86	19,68 $\pm$ 0,03
Proteína	8,26	

6.5.4 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de filmes ou coberturas dependem do tipo de material usado para sua elaboração, especialmente, da sua coesão estrutural, sendo que esta coesão depende da habilidade de um polímero para formar numerosas ligações moleculares fortes entre as cadeias poliméricas. Já esta capacidade de coesão depende da estrutura do polímero, como a força molecular, geometria, distribuição de peso molecular e tipo de posição de seus grupos laterais. As propriedades mecânicas dos filmes também estão relacionadas com as condições de formação, processo de elaboração, parâmetros de processo e aditivos utilizados no seu preparo (GUILBERT *et al.*, 1996; LIMA *et al.*, 2007; Cuq *et al.*, 1998).

Observa-se, na Tabela 6.3, que os filmes de amido de canihua demonstraram ser mais resistentes em relação aos filmes de farinha, farinha desengordurada e proteína com valores significativos de tensão na ruptura (22,6 $\pm$ 3,39 MPa) e módulo de Young (1805,2 $\pm$ 132,8 MPa), porém menos flexíveis (4,27 %). A tensão na ruptura da matriz polimérica é altamente dependente da distribuição e intensidade das interações inter e intramoleculares na matriz polimérica (CUQ *et al.*, 1998; BILBAO- SAÍNZ *et al.*, 2010), altos valores de tensão na ruptura nos filmes de amido podem ser atribuídos às ligações de amilose-amilose, amilose-amilopectina, amilopectina-amilopectina que diminuem os grupos hidrofílicos que interagem com as moléculas de água (PELISSARI *et al.*, 2013b; MALI *et al.* 2006) aumentando assim as forças intermoleculares ao longo das cadeias poliméricas da matriz, diminuindo movimento das cadeias, formando matrizes poliméricas mais compactas e tornado os filmes mais rígidos. Por outro lado, conhecer o grau de cristalinidade,

densidade e umidade das matrizes poliméricas é importante, pois permite explicar melhor as propriedades mecânicas dos filmes. Neste trabalho, os filmes de amido apresentaram maiores valores de densidade e índice de cristalinidade e menores valores de umidade, apresentando matrizes menos porosas com maiores valores de tensão na ruptura, quando comparados aos filmes elaborados de farinhas e proteína de canihua. A tensão na ruptura e módulo de *Young* dos filmes de amido de canihua tiveram maiores valores que os reportados para filmes de amido de biri, amaranto, arroz, banana e pinhão, milho e cassava (ANDRADE-MAHECHA, 2009; TAPIA-BLACIDO, 2006; DIAS *et al.*, 2010, PELISSARI *et al.*, 2013b, DAUDT *et al.*, 2016; MALI *et al.*, 2006) e menores valores de módulo de *Young* que filmes de amido de banana (PELISSARI *et al.*, 2013b). Os filmes de amido de canihua tiveram baixos valores de elongação quando comparados aos filmes de amido elaborados por Tapia-Blacido, (2006); Araujo-Farro, (2008), similares aos reportados por Pelissari *et al.* (2013b) e maiores que os reportados por Andrade-Mahecha (2012), Dias *et al.* (2010) e Daudt *et al.* (2016).

Vários pesquisadores compararam as propriedades mecânicas de filmes de farinha e amido da mesma matéria prima tais como de banana, arroz, biri, amaranto, quinoa, piñhao, chia (PESARELLI *et al.*, 2013b; DIAS *et al.*, 2010; ANDRADE-MAHECHA, 2009; TAPIA-BLACIDO, 2006, DAUDT *et al.*, 2016). A maioria destes autores relataram que os filmes elaborados de farinha e amido tiveram diferenças significativas em suas propriedades mecânicas, porém somente Dias *et al.* (2010) não reportaram diferenças significativas.

Tabela 6.3 Propriedades mecânicas dos filmes de canihua

Filmes	Tensão na ruptura (MPa)	Elongação (%)	Modulo <i>Young</i> (MPa)
Farinha	4,8 ± 0,2 ^{a,b}	32,8 ± 1,6 ^c	251,9 ± 44,5 ^b
Farinha desengordurada	6,3 ± 0,7 ^b	38,5 ± 1,2 ^d	392,9 ± 59,7 ^c
Proteína	1,62 ± 0,09 ^a	24,6 ± 2,8 ^b	83,9 ± 7,8 ^a
Amido	22,6 ± 3,39 ^c	4,27 ± 0,9 ^a	1805,2 ± 132,8 ^d

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

Os filmes de farinha e farinha desengordurada apresentaram maiores valores de elongação, pode ser devido à presença de ácidos graxos (ácido linoleico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido linolênico e ácido esteárico), proteínas e antioxidantes formando novas interações entre estes componentes, tornando os filmes mais

flexíveis, porém menos resistentes, sendo que os lipídios e proteínas presentes nos filmes alteram as propriedades mecânicas, pois podem atuar como plastificantes (TAPIA-BLÁCIDO *et al.*, 2007, PELISSARI *et al.* 2013b, DICK *et al.*, 2016, PAGNO *et al.*, 2016). Similar comportamento foi reportados por Pagno *et al.*, (2016) para filmes elaborados com farinha de quinoa (13 % de proteínas e 6 % de lipídios) com adição de óleos essenciais, sendo que quanto maior proporção de óleo adicionado, maior flexibilidade tiveram estes filmes.

Segundo Cuq *et al.* (1998) a cooperação de lipídios e proteínas no filme permite estabilizar a matriz polimérica. Assim, também a adição de ácidos graxos em filmes elaborados de farinha, amidos e proteínas para melhorar as suas propriedades mecânicas, em especial a adição de ácido oleico, podem provocar uma redução da rigidez na matriz polimérica (JIMÉNEZ *et al.*, 2013; TANAKA *et al.*, 2001, ACOSTA *et al.*, 2015). Acosta *et al.* (2015) elaboraram filmes de gelatina e amido de mandioca adicionando ésteres de ácidos graxos e glicerol como plastificante. Segundo estes autores, os lipídios adicionados enfraquecem as forças de ligação proteína-proteína, amido-amido na matriz polimérica, favorecendo as interações proteína-lipídios, amido-lipídios, amolecendo a rede polimérica e tornando os filmes mais flexíveis.

Cabe ressaltar que o conteúdo de água dos filmes após o acondicionamento a 58% de UR antes de serem analisados, também influenciou nas propriedades mecânicas, pois a água age como um plastificante nestes filmes, diminuindo assim o número de pontes de hidrogênio entre suas moléculas, reduzindo as forças intermoleculares.

As propriedades mecânicas dos filmes elaborados à base de amidos são influenciadas também pela proporção de amilose/amilopectina (PELLISARI *et al.*, 2013a), sendo que os filmes com maior proporção de amilose formam filmes mais estáveis e resistentes (STADING *et al.*, 1998, PELISSARI *et al.*, 2013b), quando comparados aos filmes com maior percentagem de amilopectina, os quais tiveram melhores interações com os plastificantes como o glicerol, com maiores valores de elasticidade (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2005, SALAS-VALERO *et al.*, 2015, ARAUJO-FARRO, 2008). Assim, neste trabalho, os valores de elongação de filmes elaborados de farinha de canihua com 87,38 g amilopectina/ 100 g de farinha, mostraram-se maiores que os relatados para filmes de banana, arroz, achira e pinhão com

amilopectina na faixa de 63-70 g/ 100 g de farinha, porém foram menos alongáveis que os filmes de farinha de amaranto e quinoa com amilopectina em torno de 90 g/ 100 g de farinha (TAPIA-BLACIDO, 2006; ARAUJO-FARRO, 2008). Cabe ressaltar que os filmes elaborados com outras matérias primas acima mencionados foram elaborados com 17-22% de glicerol quando comparados aos elaborados neste trabalho com 12 % de glicerol.

Os filmes de farinha desengordurada possuem maiores valores alongação, tensão na ruptura e módulo de *Young* quando comparados com os filmes de farinha de canihua. Esta maior resistência dos filmes desengordurados deve-se à ausência dos lipídios como ácidos graxos (ácidos linoleico, oleico, palmítico, linolênico e esteárico) presentes na farinha de canihua. Assim, houve mais interações de amilose-amilopectina, amilose-amilose amilopectina-amilopectina nestes filmes, tornando os filmes mais fortes. Os valores de tensão dos filmes de farinha desengordurada foram similares aos relatados por Mariniello *et al.* (2003) para filmes de farinha desengordurada de soja (6.8 MPa) e os valores de alongação foram maiores do que o relatado por estes autores (11,4%).

Os filmes de proteína de canihua apresentaram baixos valores de tensão à ruptura, módulo de *Young* e alongação, quando comparados aos valores dos filmes elaborados com farinhas e amido de canihua. Isto significa que os valores de tensão na ruptura dos filmes de farinha de canihua estão fortemente relacionados à presença do amido, corroborando o anteriormente mencionado, pois os filmes elaborados com proteína pura não formaram interações resistentes. Os valores de módulo de *Young* dos filmes de proteína de canihua foram maiores que os reportados por Tapia-Blacido *et al.* (2007) para filmes de proteínas de amaranto da variedade *Amaranthus caudatus*. Valenzuela *et al.* (2013) elaboraram filmes de proteína de quinoa a diferentes pHs (8-12), sendo que a pH=12 obtiveram melhores resultados, de 16,6% de alongação e 15,7 MPa. Segundo estes autores, os baixos valores de alongação e altos valores de tensão à ruptura são devidos à reticulação das proteínas durante a sua extração, obtendo maiores ligações dissulfeto tornando a matriz polimérica mais resistente, no entanto nestes filmes não foi adicionado nenhum plastificante, quando comparado com os filmes elaborados neste trabalho e outros filmes de proteínas de amaranto (1,3 MPa tensão; 87,7% alongação) por Tapia-Blacido *et al.* (2007), soja (7,3 MPa tensão; 66,2% alongação a pH = 9) por

Cho *et al.* (2007), miofibrilar de peixe (11 MPa tensão; 29,5% alongação a pH = 9) por Shiku *et al.* (2003), peixe (5,2 MPa tensão; 67,8% alongação) por Tanaka *et al.* (2001); queratina (5,4 MPa tensão; 30,5% alongação) por Moore *et al.* (2006). Todos estes filmes foram elaborados com glicerol em torno de 20-30%, sendo que este plastificante inibe a formação de pontes S-S, de hidrogênio e ligações eletrostáticas na matriz polimérica tornando-os mais flexíveis (MOORE *et al.*, 2006).

6.5.5 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas de um biofilme dependem da formulação e processo de fabricação, como também da espessura do filme e concentração de plastificantes (GUILBERT *et al.*, 1996; SOBRAL, 2000; BERTUZZI *et al.*, 2007). Os filmes de canihua apresentaram uma cor amarela, sendo os mais escuros os filmes de proteína, quando comparados aos filmes de amido que foram transparentes (Figura 6.3).

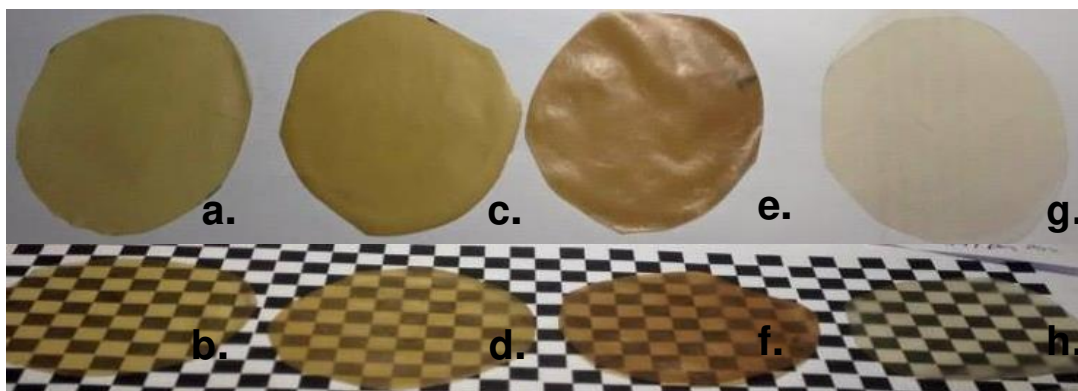


Figura 6.3 Filmes de farinha (a,b), farinha desengordurada (c,d), proteína (e,f) e amido (g,h) de canihua

a) Cor e Opacidade

As opacidades, diferenças de cor (ΔE^*) e parâmetros de cor dos filmes dos subprodutos de canihua estão apresentados na Tabela 6.4. Os filmes de proteína de canihua apresentaram-se significativamente ($p < 0,05$) mais opacos (77,7 %), com baixo valor de luminosidade ($L^* = 27,9$) e altos valores de diferença de cor ($\Delta E^* = 68,5$), quando comparado aos filmes de amido, farinha e farinha desengordurada de canihua. Isto foi devido a seu alto conteúdo em proteínas e ausência de amido, tendo uma cor amarela escura. Valores similares de luminosidade foram relatados

para filmes de proteínas de quinoa ($L^* = 21,6$) e mamona ($22,2 \pm 0,3$ a $\text{pH} = 10$) (VALENZUELA *et al.*, 2013; CHAMBI *et al.*, 2014). Vários autores reportaram menores valores de opacidade, parâmetro de b , ΔE^* e uma cor amarela característica em filmes de proteínas de amaranto, quinoa, soja e trigo (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007; CONDES *et al.*, 2015; VALENZUELA *et al.*, 2013, CHO *et al.*, 2007, RAYAS *et al.*, 1997). Foram reportados valores bem mais altos de $\Delta E^* = 83,4$ e parâmetros de cor $a^* = 22,2 \pm 0,3$ e $b^* = 32,2 \pm 0,5$ para filmes de mamona. Segundo estes autores a cor marrom foi desenvolvida durante a extração alcalina das proteínas em uma reação entre os compostos fenólicos e os grupos catiônicos das proteínas presentes na farinha (CHAMBI *et al.*, 2014), o que também poderia ter contribuído na coloração amarela escura dos filmes de proteína de canihua, já que a farinha integral de canihua contém altos valores de proteínas e compostos fenólicos (Capítulo 3).

Tabela 6.4 Propriedades ópticas dos filmes de canihua

Filmes	Opacidade (%)	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
Farinha	$61,3 \pm 0,4^b$	$54,3 \pm 0,95^b$	$4,5 \pm 0,3^c$	$26,0 \pm 0,6^c$	$46,6 \pm 0,8^c$
Farinha desengord.	$58,5 \pm 0,8^b$	$66,8 \pm 0,93^c$	$1,6 \pm 0,4^b$	$25,2 \pm 0,9^c$	$35,8 \pm 1,0^b$
Proteína	$77,7 \pm 1,1^c$	$27,9 \pm 1,23^a$	$4,0 \pm 0,2^c$	$20,7 \pm 0,7^b$	$68,5 \pm 1,4^d$
Amido	$52,5 \pm 1,9^a$	$92,1 \pm 1,16^d$	$-0,1 \pm 0,01^a$	$6,61 \pm 0,4^a$	$5,5 \pm 0,6^a$

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

Os filmes de farinha de canihua tiveram valores significativamente ($p < 0,05$) maiores de opacidade e valores de parâmetros de cor “ a^* ” e “ b^* ”, porém menores valores de luminosidade quando comparados aos filmes de amido de canihua. Os valores altos e positivos dos parâmetros de cor “ a^* ” e “ b^* ” e opacidade dos filmes de farinha e farinha desengordurada com uma cor amarela foram devido ao conteúdo de proteínas, ácidos graxos e antioxidantes nas farinhas e às reações existentes entre estes durante a elaboração dos filmes. Esta tendência está de acordo com os relatados por Pelissari *et al.* (2012b) e Daudt *et al.* (2016), Dick *et al.* (2016), para filmes de farinha quando comparados aos filmes de amido de banana, pinhão e chia, sendo que os filmes de amido apresentam-se com maiores valores do parâmetro L^* , valores negativos do parâmetro de cor a e baixos valores da diferença de cor ΔE^* , isso devido a seu conteúdo maior de amido (DICK *et al.*, 2016). Por outro lado, a reação de Maillard (entre amino ácidos e açúcares redutores presentes na farinha de

canihua) que acontece durante a formação dos filmes de farinha e farinha desengordurada a temperaturas altas, também contribuiu na cor amarela destes filmes de canihua. Cabe destacar que os valores de ΔE^* , opacidade e valores do parâmetro de cor “b*” dos filmes de farinha ou amido de canihua foram mais altos quando comparados a outros filmes de farinha e amido de outros biopolímeros (ANDRADE-MAHECHA *et al.*, 2012, PELISSARI *et al.*, 2013b, TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007). Estes altos valores de opacidade nos filmes de farinhas e amido podem ser devidos também ao baixo teor de glicerol utilizado na elaboração de estes filmes (12 g glicerol/ 100 g farinha) quando comparado aos valores de opacidade de filmes amido de quinoa (1,52 % opacidade), amido e farinha de pinhão (8,9 e 10,3 % opacidade), farinha de amaranto (15,2% opacidade), amido de banana (29,5% opacidade) e farinha de biri (~ 20% opacidade) com adição de glicerol em torno de 17-22,5 g/ 100 g biopolímero (ARAUJO-FARRO *et al.*, 2010; DAUDT *et al.*, 2016; TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007; PELISSARI *et al.*, 2013b; ANDRADE-MAHECHA *et al.*, 2012), como também dos filmes elaborados com farinha de canihua da mesma variedade com 20 g glicerol/100g farinha (52,53%) ou 29,7 glicerol g/ 100g farinha (45,7%), mencionados nos capítulos anteriores. Este comportamento do decréscimo da opacidade com o aumento do glicerol também foi reportado por Andrade Mahecha *et al.* (2012).

b) Transmissão de Luz

A Figura 6.4 mostra a porcentagem de transmissão de luz (Tr) em filmes elaborados com farinha, farinha desengordurada, proteína e amido de canihua, no comprimento de onda de 190-780 nm em comparação com filmes de polietileno (PE) e tomando como referencia a transmitância do Ar. Observa-se na Figura 6.4 e Tabela 6.5 que os valores de transmissão de luz dos filmes de proteína de canihua foram menores quando comparados aos filmes de farinha e amido de canihua, isso devido ao maior conteúdo de proteínas tornando os filmes mais opacos e com uma cor amarela escura formando uma forte barreira à luz é medida luz ultravioleta. Vários autores tem considerado que os filmes de proteína tem boas propriedades de barreira à luz ultravioleta devido a seu conteúdo de aminoácidos aromáticos que absorvem luz ultravioleta (HAWAGUCHI *et al.*, 2007; NILSUWAN *et al.*, 2016). Segundo Tomihata *et al.* (1992) e Buffo e Han (2005) os aminoácidos tirosina e

fenilalanina são aminoácido aromáticos capazes de absorver luz e ser recombinados para formar ligações reticuladas covalentes em proteínas. Os filmes de proteína de canihua apresentaram boa barreira à luz ultravioleta quando comparado a outros filmes elaborados com proteínas de músculo de Marlin azul e de gelatina de peixe, especialmente na faixa de 280-700 nm (HAWAGUCHI *et al.*, 2007; NILSUWAN *et al.*, 2016; AHMAD *et al.*, 2015), ver Tabela 6.5.

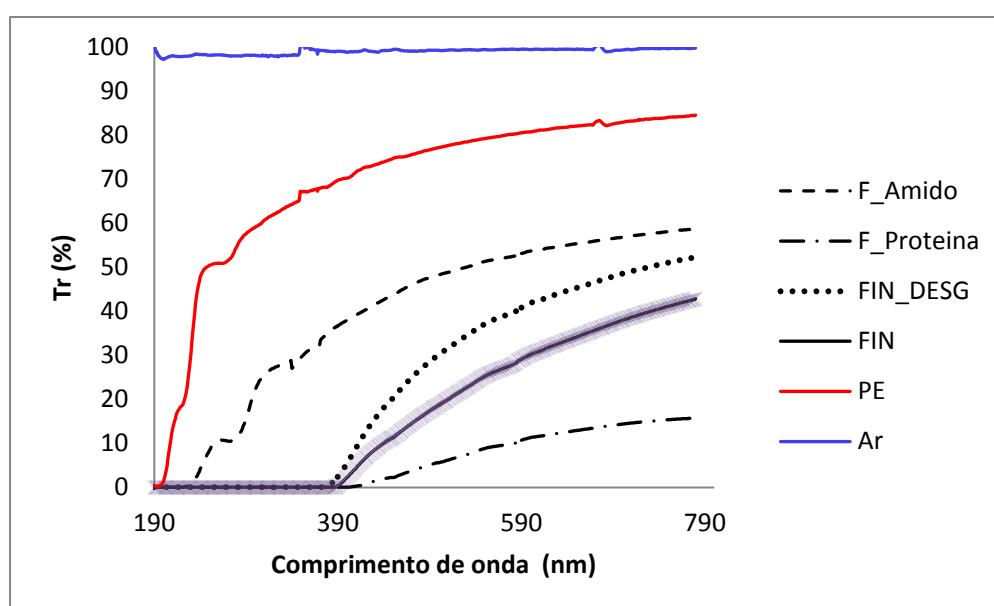


Figura 6.4 Transmissão de luz de filmes de farinha (FIN), desengordurada (FIN_DESG), Filmes de proteína (F_proteína) e filmes de amido (F_amido) e transmissão de luz do ar (Ar), em comparação com a transmissão de luz de um filme de polietileno (PE)

Os filmes de farinhas de canihua tiveram valores significativamente menores de transmitância quando comparados aos filmes de amido (Tabela 6.5 e Figura 6.4) e filmes de polietileno (PE), devido a seu alto conteúdo de proteínas, ácidos graxos e antioxidantes como compostos fenólicos e aminoácidos aromáticos que dissipam ou absorvem a radiação UV. Dick *et al.* (2016) elaboraram filmes de farinha de chia e amido de milho em diferentes proporções, segundo estes autores a maior proporção de amido, menores foram os valores de transmitância nos filmes, isso devido a seus menores conteúdos de proteínas, ácidos graxos e antioxidantes quando comparado aos filmes somente de farinha de chia. Cabe ressaltar que os resultados de transmissão de luz dos filmes elaborados neste trabalho estão correlacionados com os valores de opacidade e diferença de cor (Tabela 6.4), sendo que quanto maiores

os valores de opacidades e ΔE^* , menores serão os valores de transmissão de luz dos filmes. Assim, os filmes de amido tiveram menores valores de opacidade e ΔE^* e, conseqüentemente, maiores valores de transmitância, como apresentado na Figura 6.4. e Tabela 6.5. Outros autores reportaram comportamento similar para filmes de gelatina de peixe ou amido de banana com adição de óleo palma ou micropartículas de ácidos graxos (ácido oleico e láurico) contendo ácido ascórbico. Segundo estes autores a adição de estes lipídios confere uma alta opacidade e cor amarela aos filmes dificultando a transmissão de luz UV através dos filmes, além disso, o conteúdo de ácido ascórbico poderia atuar como um protetor da oxidação dos alimentos pela luz UV (NILSUWAN *et al.*, 2016; SARTORI e MENEGALLI, 2016). Por outro lado, a reação de Maillard entre os aminoácidos das proteínas e açúcares redutores em altas temperaturas durante a formação dos filmes possivelmente também promoveu a cor amarela escura dos filmes de farinha de canihua, melhorando a sua barreira a luz UV.

Tabela 6.5 Transmissão de Luz (%) em diferentes comprimentos de onda (nm) de filmes biodegradáveis

Filme	Espessura (mm)	Transmissão de Luz (%) em diferentes comprimentos de onda							Referencia
		200	280	350	400	500	600	700	
Farinha de canihua	0,085	0,00	0,00	0,00	2,28	18,63	30,20	37,99	Neste Trabalho
FIN_Desg	0,082	0,00	0,00	0,00	5,49	30,07	41,94	48,57	Neste Trabalho
F_Proteína	0,080	0,00	0,00	0,00	0,00	5,57	11,32	14,38	Neste Trabalho
F_Amido	0,081	0,00	11,39	29,58	38,06	48,28	53,76	56,90	Neste Trabalho
F_polietileno	0,08	1,36	54,80	67,32	70,34	77,27	80,88	83,04	Neste Trabalho
Proteína de musculo marlin azul		0,3	0,3	34,4	39,3	44,9	46,9	48,7	Hamaguchi et al., 2007
Gelatina de pele de peixe		0,0	1,03	22,83	36,75	55,05	64,96	72,89	Nilsuwan et al., 2016
Gelatina de peixe		0,01	50,08	81,89	84,17	86,35	87,46	88,22	Ahmad et al., 2015
Farinha de chia	0,247	0,01	0,01	0,01	0,32	1,71	2,93	3,83	Dick et al., 2016

A barreira à transmissão de luz dos filmes de farinha, farinha desengordurada e proteína de canihua foi influenciada pelo seu conteúdo em proteínas, ácidos graxos, antioxidantes e açúcares redutores, como também o seu baixo conteúdo de glicerol, formando filmes amarelos com altos valores de opacidade e ΔE^* com baixíssimos valores de transmissão à luz ultravioleta na faixa de 190–390nm de comprimento de onda (Figura 6.4. Tabela 6.5) quando comparado aos filmes de amido e polietileno (PE) de espessura similar. Os valores de transmitância de filmes de canihua foram

maiores que os apresentados por Dick *et al.* (2016), para filmes de farinha de chia, sendo que esses filmes tiveram uma espessura 247 μm e a farinha de chia apresenta altos valores de proteínas (23%), fibra (33%) e lipídios (32%) quando comparada aos filmes de farinha de canihua deste trabalho.

6.5.6 Propriedades térmicas

Na Tabela 6.6 e Figura 6.5 estão apresentadas as propriedades térmicas e termogramas dos filmes de canihua em condições de 0% e 58% de umidade relativa, respectivamente.

Os filmes de farinha e farinha desengordurada apresentaram duas temperaturas de transição vítrea (Tg_1 e Tg_2) a umidade relativa de 0% ou 58%, em contraste com os filmes de proteína e amido de canihua. Sendo que a Tg_1 a baixas temperaturas de -34,96 a 0 % de UR e -35,63 $^{\circ}\text{C}$ a 58% de UR para filmes de farinha de canihua (FIN), -30,69 $^{\circ}\text{C}$ a 0% de UR e -31,45 $^{\circ}\text{C}$ a 58% de UR para filmes de farinha desengordura (FIN_DESG) e -28,84 $^{\circ}\text{C}$ a 0 % de UR e -29,43 $^{\circ}\text{C}$ a 58% de UR para filmes de proteína de canihua (F_Prot) estão relacionadas à fração rica em proteínas, como reportado para filmes de farinha e proteína de amaranto por Tapia-Blacido *et al.* (2007). Por outro lado as Tg_2 em altas temperaturas (Tabela 6.6) dos filmes de farinha, farinha desengordura e amido de canihua estão relacionadas à fração rica em amido, como reportado para filmes de farinha e amido de banana, amaranto e quinoa (ARAUJO-FARRO, 2008, PELISSARI *et al.*, 2013; TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007).

Cabe ressaltar que nos termogramas dos filmes elaborados neste trabalho não foi encontrada uma Tg relacionada ao glicerol, como relatado em outros filmes de farinhas e amidos (ARAUJO-FARRO, 2008 e TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007, SALAS-VALERO *et al.*, 2015; JIMENEZ *et al.*, 2013; SOBRAL *et al.*, 2002, 2005; DENADI *et al.*, 2009).

Por outro lado, o aumento de umidade nas condições de armazenamento dos filmes de farinha trouxe uma significativa diminuição dos valores da Tg_2 de 34,43 $^{\circ}\text{C}$ a 0% UR para 8,33 $^{\circ}\text{C}$ a 58% UR, sendo que a água teve um efeito plastificante nestes filmes.

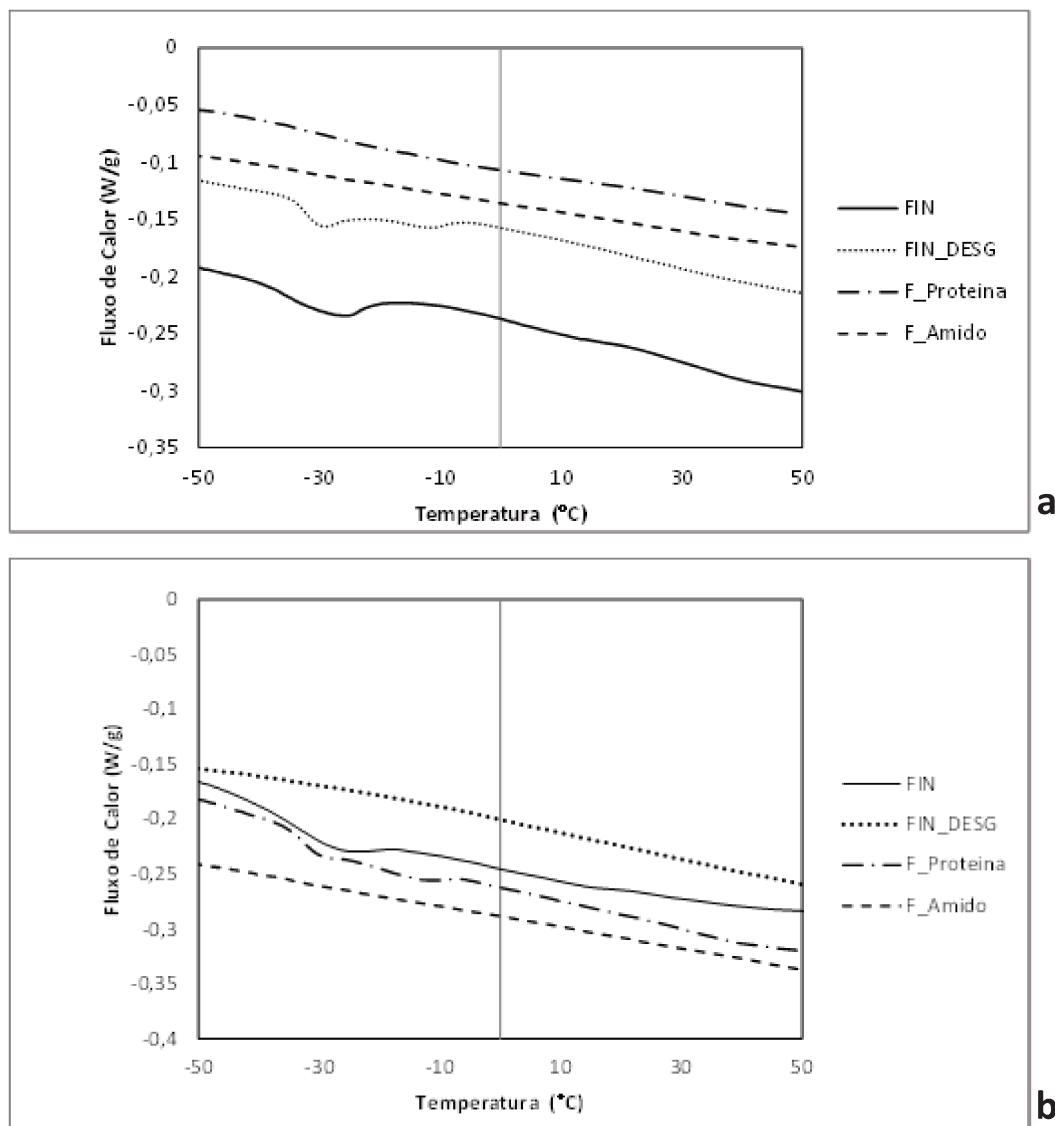


Figura 6.5 a. Termogramas dos filmes de farinha da variedade *illpa* extraída pelo método aquoso neutro (FIN), FIN desengordura (FIN_DESG), proteína (F_Proteína) ou amido (F_amido) de canihua a 0 % UR; b. Termogramas dos filmes de farinha de canihua a 58 % UR

Os filmes de farinha de canihua apresentaram menores valores de T_{g2} (8,33 °C) a 58 % UR que os filmes de amido de canihua (21,75 °C), isso devido à presença de outros componentes tais como as proteínas, ácidos graxos e antioxidantes que atuaram como plastificante diminuindo os valores da T_g nos filmes de farinha. Outros autores reportaram comportamento similar para filmes de farinha e amido do mesmo biopolímero (PELISSARI *et al.*, 2013b; TAPIA-BLACIDO, 2006).

Os filmes de amido e proteína apresentaram só uma T_g para ambas as condições de armazenamento (Tabela 6.6), assim estas matrizes poliméricas sem

separação de fases, indicam uma mistura homogênea de todos seus componentes (CANEVAROLO, 2006). Os filmes de amido de canihua apresentaram uma Tg em altas temperaturas, similar resultados foi relatado por Pelissari *et al.* (2013b), Dauth *et al.* (2016), Mali *et al.* (2006), com maiores Tgs para filmes de amidos de banana (46,4 °C), pinhão (77 °C), milho (29,57 °C), mandioca (38,17 °C) e inhame (26,52 °C) com adição de glicerol em torno de 20%.

Por outro lado, os filmes elaborados com proteína de canihua apresentaram uma Tg em temperaturas abaixo de 0 °C (Tabela 6.6) em ambas as condições de armazenamento, sendo que estas Tg₁ estão associadas à fração rica em proteínas, como relatada para proteínas de amaranto ou proteína miofibrilar de tilapia do Nilo, porém estes autores reportaram duas fases nesses filmes (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2007; SOBRAL *et al.*, 2002; 2005). Por outro lado Bozic *et al.* (2015) e Moore *et al.* (2006) apresentaram Tgs em altas temperaturas entre 50 °C - 122 °C para filmes de proteína de soja e queratina de penas.

Tabela 6.6 Propriedades térmicas dos filmes de farinha, farinha desengordurada, proteína e amido de canihua.

Filmes	0% UR		58% UR	
	Tg ₁ (°C)	Tg ₂ (°C)	Tg ₁ (°C)	Tg ₂ (°C)
Farinha	-34,96 ± 0,74 ^a	34,43 ± 1,01 ^c	-35,63 ± 0,55 ^a	8,33 ± 1,27 ^a
Farinha desengord.	-30,69 ± 1,14 ^b	25,59 ± 0,87 ^a	-18,95 ± 0,61 ^c	31,45 ± 0,78 ^c
Proteína	-28,84 ± 2,06 ^b	-	-29,43 ± 4,37 ^b	-
Amido	-	28,25 ± 1,34 ^b	-	21,75 ± 0,98 ^b

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

As temperaturas de transição vítrea (Tgs) dos filmes de canihua podem ser correlacionadas com as propriedades mecânicas destes filmes, sendo que a maiores temperaturas de transição vítrea, maiores serão os valores de tensão e modulo de Young (MOORE *et al.*, 2006). Sendo que os filmes de amido apresentaram uma só Tg em altas temperaturas com maiores valores de tensão na ruptura e módulo de Young, quando comparados aos filmes de proteína com uma só Tg em baixas temperaturas e com os menores valores de tensão na ruptura e módulo Young.

6.6 Conclusões

Este estudo demonstrou que os conteúdos de amido, proteína e lipídios, contribuem nas propriedades físico-químicas, mecânicas, ópticas e térmicas dos filmes de canihua devido à formação de boas e novas interações entre os polímeros e lipídios que formam a matriz polimérica dos filmes. Assim os filmes de amido de canihua são muito mais resistentes e insolúveis em água que os filmes de proteína devido a maiores interações amilose-amilose e amilose-amilopectina e à retrogradação do amido durante o armazenamento do filme. Por outro lado, as proteínas, lipídios e antioxidantes presentes na farinha de canihua tiveram um papel plastificante na rede polimérica podendo formar novas interações proteína-amido, proteína-lipídio, lipídio-amido produzindo filmes mais alongáveis que os filmes de amido. Os filmes elaborados de farinha de canihua mostram-se interessantes já que tiveram os menores valores de solubilidade, permeabilidade ao vapor de água quando comparados aos filmes de farinha desengordura ou proteína de canihua. Os filmes de proteínas de canihua apresentaram a melhor barreira à luz UV sendo os mais opacos. Os filmes de farinha e farinha desengordurada apresentaram duas Tgs, no entanto os filmes de proteínas (baixo 0 °C) e amido (acima de 0 °C) somente uma Tg. Por outro lado, os filmes de farinha desengordurada e amido de canihua apresentaram a superfície pouco rugosa e seção transversal compacta quando comparados os filmes de farinha e proteína que apresentaram uma seção transversal com pequenos poros e menos densa e uma superfície rugosa.

Assim, os filmes de farinha, farinha desengordurada e proteína apresentaram valores de solubilidade, mais alongáveis, melhor barreira à luz UV, mais opacos quando comparado aos filmes de amido de canihua. Os filmes elaborados de farinha de canihua mostram-se interessantes já que tiveram os menores valores de solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e foram mais flexíveis.

6.7 Referências Bibliográficas

ACOSTA, S.; JIMENEZ, A.; CHAFER, M.; GONZALEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT A. Physical properties and stability of starch-gelatin based films as affected by the addition of esters of fatty acids. *Food Hydrocolloids*, v. 49, p. 135-143, 2015.

AGUIRRE, A.; BORNEO, R.; LEÓN, A.E. Properties of triticale flour protein based films. *LWT-Food Science and Technology*, v. 44, n. 9, p. 1853-1858, 2011.

ANDRADE-MAHECHA, M. M.; TAPIA BLACIDO, D.R.; MENEGALLI F. C. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, n. 2, p. 449-458, 2012.

AHMAD, M.; HANI, N. M.; NIRMAL, N. P.; FAZIAL, F. F.; MOHTAR, N. F.; ROMLI, S. R. Optical and thermo-mechanical properties of composite films based on fish gelatin/rice flour fabricated by casting technique. *Progress in Organic Coatings*, v. 84, p. 115-127, 2015.

ARAUJO FARRO, P. C. (2008). Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) da variedade “Real”. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

ARAUJO-FARRO, P. C.; PODADERA G.; SOBRAL P. J.A.; MENEGALLI F. C. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, n. 4, p. 839-848, 2010.

ASTM (1995). Designation E 96-95: Standard method for water vapor transmission of materials. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

ASTM (2002). Designation D 882-02: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

ASTM (1999). Designation D 644-99: Standard test method for moisture content of paper and paperboard by oven drying. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

AOAC Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists: 16.ed. Washington, v.2, p. 850, 1997.

BERTUZZI, M.A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J.C. Physicochemical characterization of starch based films, *Journal of Food Engineering*, v. 82, n. 1, pp. 17–25, 2007.

BENELHADJ, S.; GHARSALLAOUI, A.; DEGRAEVE, P.; ATTIA, H.; GHORBEL, D. Effect of pH on the functional properties of *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis* protein isolate. *Food chemistry*, v. 194, p. 1056-1063, 2016.

BILBAO-SÁINZ, C.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; WOOD, D. F.; WILLIAMS, T. G., MCHUGH, T. H. Composite edible films based on hydroxypropyl methylcellulose reinforced with microcrystalline cellulose nanoparticles. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 58, n. 6, p. 3753-3760, 2010.

BOZIC, M.; MAJERIC, M.; DENAC, M.; KOKOI, V. Mechanical and barrier properties of soy protein isolate films plasticized with a mixture of glycerol and dendritic polyglycerol. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 17, 2015.

BUFFO, Roberto A.; HAN, J. H. Edible films and coatings from plant origin proteins. *Innovations in food packaging*, v. 239, 2005.

CANO, A.; JIMÉNEZ, A.; CHÁFER, M.; GÓNZALEZ, C.; CHIRALT, A. Effect of amylose: amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. *Carbohydrate polymers*, v. 111, p. 543-555, 2014.

CAO, N.; YANG, X.; FU, Y. (2009). Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. *Food hydrocolloids*, v. 23, n. 3, p. 729-735, 2009.

CARVALHO, R. A.; GROSSO, C. R. F. Efeito do tratamento térmico e enzimático nas propriedades de filmes de gelatina. *Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2006

CAZÓN, P., VELAZQUEZ, G., RAMÍREZ, J. A., & VÁZQUEZ, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids*, v. 68, 136-148, 2017.

CONCA, K. R., Protein-based films and coatings for military packaging applications, In: Proteinbased Films and Coatings (A. Gennadios, ed.), Ch.23, Boca Raton, Florida, CRC Press, 2002.

CHO, S. Y., PARK, J. W., BATT, H. P., E Thomas, R. L. (2007). Edible films made from membrane processed soy protein concentrates. *LWT-Food Science and Technology*, v. 40, n. 3, p. 418-423, 2007.

CANEVAROLO S. Jr, Ciência dos Polimeros, 2a ed. Artiiber Editora Ltda, SP, Brasil 2006.

CHAMBI, H. N.M.; LACERDA, R. S.; MAKISHI, G. L.A.; BITTANTE, A. M. Q.B.; GOMIDE, C. A.; SOBRAL, P. J.A. Protein extracted from castor bean (*Ricinus communis* L.) cake in high pH results in films with improved physical properties, *Industrial Crops and Products*, v. 61, p. 217-224, 2014.

CHU, Y. F.; WISE, M. L.; GULVADY, A. A.; CHANG, T.; KENDRA, D. F.; VAN KLINKEN, B. J. W.; SHI, Y.; O'SHEA M. In vitro antioxidant capacity and anti-inflammatory activity of seven common oats. *Food chemistry*, v. 139, n. 1, p. 426-431, 2013

CONDÉS, M. C.; AÑÓN, M. C.; MAURI, A. N. Amaranth protein films from thermally treated proteins. *Journal of Food Engineering*, v. 119, n. 3, p. 573-579, 2013

CONDÉS, M. C.; AÑÓN, M. C.; MAURI, A. N.; DUFRESNE, A. Amaranth protein films reinforced with maize starch nanocrystals. *Food Hydrocolloids*, v. 47, p. 146-157, 2015.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Proteins as Agricultural Polymers for Packaging Production. *Cereal chemistry*, v. 75, n. 1, p. 1-9, 1998.

DAUDT, R.M.; AVENA-BUSTILLOS, R.J.; WILLIAMS, T.; WOOD, D.F.; KÜLKAMP-GUERREIRO, I.C.; MARCZAK, L.D.F.; MCHUGH, T.H. Comparative study on

properties of edible films based on pinhão (*Araucaria angustifolia*) starch and flour, *Food Hydrocolloids*, v. 60, p. 279-287, 2016.

DIAS, A. B.; MÜLLER, C. M. O.; LAROTONDA, F. D. S.; LAURINDO, J. B. (2010). Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*, v. 51, n. 2, p. 213-219, 2010.

DICK, M.; PAGNO, C. H.; COSTA, T. M. H.; GOMAA, A.; SUBIRADE, M.; RIOS, A. O.; FLORES, S. H. Edible films based on chia flour: Development and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 2, 2016.

FAMA, L.; ROJAS, A. M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. *LWT-food science and technology*, v. 38, n. 6, p. 631-639, 2005.

FARRIS, S.; SCHAICH, K.; LIUC, L.; PIERGIOVANNIA, L.; YAM, K.; Development of polyioncomplex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: a review. *Trends in food science & technology*, v. 20, n. 8, p. 316-332, 2009.

GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Journal of food science*, v. 65, n. 6, p. 941-944, 2000.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; HANNA, M. A.; FRONING, G. W. Mechanical and barrier properties of egg albumen films. *Journal of Food Science*, v. 61, n. 3, p. 585-589, 1996.

GUERRERO, P.; DE LA CABA, K. Thermal and mechanical properties of soy protein films processed at different pH by compression. *Journal of Food Engineering*, v. 100, n. 2, p. 261-269, 2010.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L.G.M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *LWT-food science and technology*, v. 29, n. 1, p. 10-17, 1996.

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

JIMENEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, v. 5, n. 6, p. 2058-2076, 2012a.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A.; Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. *Food Hydrocolloids*, v. 26, n. 1, p. 302-310, 2012b.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Phase transitions in starch based films containing fatty acids. Effect on water sorption and mechanical behavior. *Food Hydrocolloids*, v. 30, n. 1, p. 408-418, 2013.

HAMAGUCHI, P. Y.; YIN, W. W.; TANAKA, M. Effect of pH on the formation of edible films made from the muscle proteins of Blue marlin (*Makaira mazara*). *Food Chemistry*, v. 100, n. 3, p. 914-920, 2007.

HAN, J.; SHIN, S. H.; PARK, K. M.; KIM, K. M. (2015). Characterization of physical, mechanical, and antioxidant properties of soy protein-based bioplastic films containing carboxymethylcellulose and catechin. *Food Science and Biotechnology*, v. 24, n. 3, p. 939-945, 2015.

JONES, O.; MCCLEMENTS, D. Functional biopolymer particles: design, fabrication, and applications, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. v.9, p. 374- 397, 2010.

KOSHY, R. R.; MARY, S. K.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A. Environment friendly green composites based on soy protein isolate. A review. *Food Hydrocolloids*, v. 50, p.174-192, 2015.

KOELSCH, C. Edible water vapor barriers: Properties and promise, *Trends in Food Science & Technology*, v. 5, n. 3, p. 76-81, 1994.

LI, X.; JI, N.; QIU, C.; XIA, M.; XIONG, L.; SUN, Q. The effect of peanut protein nanoparticles on characteristics of protein-and starch-based nanocomposite films: A comparative study. *Industrial Crops and Products*, v. 77, p. 565-574, 2015.

LIMA, A. M.; 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. *Química Nova*, v. 30, n. 4, p. 832-837, 2007.

LOURDIN, D.; DELLA VALLE, G.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate polymers*, v. 27, n. 4, p. 261-270, 1995.

LIU, Q. (2005). Understanding starches and their role in foods. In S.Cui (Ed.), *Food carbohydrates: Chemistry, physical properties and applications* (pp. 309–355). Broken Sound Parkway, NW: CRC Press, Taylor & Francis Group.

LU, Y.; TIGHZERT, L.; BERZIN, F.; RONDOT, S. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources. *Carbohydrate Polymers*, v.61, n.2, p.174 – 182, 2005

MARINIELLO, L.; DI PIERRO, P.; ESPOSITO, C.; SORRENTINO, A.; MASI, P.; PORTA, R. Preparation and mechanical properties of edible pectinesoy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase. *Journal of Biotechnology*, v. 102, n. 2, p. 191-198, 2003.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N., ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, n. 2, p. 129-135, 2004.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*, v. 75, n. 4, p. 453-460, 2006.

MOORE, G. R. P.; MARTELLIA, S. M.; GANDOLFOA, C.; SOBRAL P. J. A.; LAURINDO J. B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. *Food Hydrocolloids*, v. 20, n. 7, p. 975-982, 2006.

MELLINAS, C.; VALDÉS, A.; RAMOS, M.; BURGOS, N.; GARRIGÓS, M. D. C.; JIMÉNEZ, A. Active edible films: Current state and future trends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 2, 2016.

MORENO, O.; ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Effect of the incorporation of antimicrobial/antioxidant proteins on the properties of potato starch films. *Carbohydrate polymers*, v. 133, p. 353-364, 2015.

MCHUGH, T.; AUJARD, J.; KROCHTA, J. Plasticized whey protein edible films: water vapor permeability properties. *Journal of Food Science*, v. 59, n. 2, p. 416-419, 1994.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the relationship between water saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. *Starch-Stärke*, v. 35, n. 12, p. 407-410, 1983.

NILSUWAN, K.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Influence of palm oil and glycerol on properties of fish skin gelatin-based films. *Journal of food science and technology*, v. 53, n. 6, p. 2715-2724, 2016.

PAGNO, C. H.; KLUG, T. V.; COSTA, T. M. H.; RIOS, A. O.; FLORES, S. H. Physical and antimicrobial properties of quinoa flour-based films incorporated with essential oil. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 16, 2016.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *LWT-Food Science and Technology*, v. 52, n. 1, p. 1-11, 2013a.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocolloids*, v. 30, n. 2, p. 681-690, 2013b.

RAYAS, L. M.; HERNANDEZ, R. J.; NG P. K.W. Development and characterization of biodegradable/edible wheat protein films. *Journal of Food Science*, v. 62, n. 1, p. 160-162, 1997.

RHIM, J. W.; NG, P.K. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical reviews in food science and nutrition*, v. 47, n. 4, p. 411-433, 2007.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 10, p. 1629-1652, 2013.

SALAS-VALERO, L. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Biofilms based on Canihua flour (*Chenopodium Pallidicaule*): design and characterization. *Química Nova*, v. 38, n. 1, p. 14-21, 2015.

SARTORI, T.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of unripe banana starch films incorporated with solid lipid microparticles containing ascorbic acid. *Food Hydrocolloids*, v. 55, p. 210-219, 2016.

SABERI, B.; THAKUR, R.; VUONG, Q. V.; CHOCKCHASAWASDEE, S.; GOLDING, J. B.; SCARLETT, C. J.; STATHOPOULOS, C. E. Optimization of physical and optical properties of biodegradable edible films based on pea starch and guar gum. *Industrial Crops and Products*, v. 86, p. 342-352, 2016.

SHIKU, Y.; HAMAGUCHI, P. Y.; TANAKA, M. Effect of pH on the preparation of edible films based on fish myofibrillar proteins. *Fisheries science*, v. 69, n. 5, p. 1026-1032, 2003.

SOBRAL, P.J.A. Influencia da espessura sobre certas propriedades de biofilmes a base de proteínas miofibrilares. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.35, n.6, pp.1251-1259, 2000.

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

SOBRAL, P. J. A.; SANTOS, J. S.; GARCIA, F. T. Effect of protein and plasticizer concentrations in film forming solutions on physical properties of edible films based on muscle proteins of a Thai Tilapia. *Journal of Food Engineering*, v. 70, n. 1, p. 93-100, 2005.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on oxygen permeability of B-lactoglobulin films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, n. 12, p. 6298-6302, 2000.

STADING, M.; HERMANSSON, A. M.; GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, v. 36, n. 2-3, p. 217-224, 1998.

TAPIA-BLÁCIDO, D. R. (2006). Filmes a base de derivados do amarantho para uso em alimentos. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MAURI A.N.; MENEGALLI F.C., SOBRAL, P.J.A.; AÑON M.C. Contribution of the starch, protein, and lipid fractions to the physical, thermal, and structural properties of amaranth (*Amaranthus caudatus*) flour films. *Journal of Food Science*, v. 72, n. 5, p. E293-E300, 2007.

TANAKA, M.; ISHIZAKI, S.; SUZUKI, T.; TAKAI, R. Water Vapor Permeability of Edible Films Prepared from Fish Water Soluble Proteins as Affected by Lipid Type. *Journal of Tokyo University of Fisheries*, v. 87, p. 31-37, 2001.

TOMIHATA, K.; BURCZAK, K.; SHIRAKI, K.; IKADA, Y. 1992. Polym. Preprints, 33:534–535.

VÁZQUEZ, A.; ÁLVAREZ, V. A. Starch-cellulose fiber composites. In L. Yu (Ed.), Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources, New York: Wiley, p. 239-286, 2009.

WANG, H.; HU, D.; MA, Q.; WANG, L. Physical and antioxidant properties of flexible soy protein isolate films by incorporating chestnut (*Castanea mollissima*) bur extracts. *LWT- LWT-Food Science and Technology*, v. 71, p. 33-39, 2016.

YANG, H. J.; LEE, J. H.; WON, M.; SONG, K. B. Antioxidant activities of distiller dried grains with solubles as protein films containing tea extracts and their application in the packaging of pork meat. *Food chemistry*, v. 196, p. 174-179, 2016.

ZHANG, H.; MITTAL, G.; Biodegradable protein-based films from plant resources: A Review, *Environmental progress & sustainable energy*, v. 29, n. 2, p. 203-220, 2010.

CAPITULO 7 DISCUSSÕES GERAIS

7.1 Obtenção e caracterização de grãos, farinha e amido de caninha (*Chenopodium pallidicaule*)

Neste trabalho, a obtenção da farinha em meio neutro permitiu o isolamento do amido conjuntamente com a extração de 86% das proteínas de grãos *Cupi* e uma perda de 14 % de proteínas, e em meio alcalino 79% das proteínas foram extraídas originando uma perda de 21%. O restante das proteínas não encontradas na farinha isolada se encontra junto com as fibras (no farelo) descartadas durante o processo de extração.

A metodologia usada para obter farinha modifica a composição centesimal inicial, capacidade antioxidante, fenólicos totais, o teor de vários ácidos graxos e suas propriedades térmicas. Sendo que a extração por moagem em meio neutro, resultou nas menores perdas de proteínas, cinzas, fenólicos totais e capacidade antioxidante. Estas farinhas apresentaram valores significativamente maiores de temperatura (T_o , T_p e T_f) e entalpias de gelatinização. Esse comportamento foi associado maiores teores de proteínas requerendo maior quantidade de energia (ΔH) para gelatinizar os grânulos de amido. Nas farinhas extraídas pelo processo alcalino se verificam os maiores teores de amido, lipídios e amilose.

Por outro lado, a composição centesimal de amidos isolados de grãos de canihua das variedades (*Cupi* e *Illpa*) pelo método de moagem úmida alcalina foi eficiente no isolamento de amido com elevado grau de pureza (95 %). Os grânulos de amido mostraram uma diminuição da intensidade de difração observando-se três picos bem definidos na mesma faixa de ângulo de difração ($2\theta = 15, 18$ e 23°), padrão de cristalinidade tipo "A", que é o tipo representativo de amidos de cereais. Os amidos de canihua apresentaram menores temperaturas de gelatinização quando comparadas às farinhas extraídas de canihua, isso poderia ser devido à presença de proteínas e fibras nas farinhas que tendem a decrescer a velocidade de sorção e difusão da água necessária para a gelatinização do amido, aumentando os valores de temperatura de gelatinização nas farinhas.

7.2 Estudo comparativo das propriedades de filmes de farinhas de canihua (*Chenopodium pallidicaule*) obtidas por moagem úmida em meio alcalino ou neutro

Os filmes elaborados com farinhas extraídas em meio neutro (FCN e FIN) apresentaram valores significativamente maiores de fenóis totais, diferença de cor (ΔE^*), parâmetro de cor b^* , opacidade, alongação e menores de valores de transmitância (Tr), porém menores valores de luminosidades, tensão na ruptura, módulo de Young, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e uma cor mais amarelada quando comparados aos filmes elaborados com as farinhas extraídas em meio alcalino (FCA e FIA). Estes resultados podem ser atribuídos ao método de extração das farinhas, já que com o método de moagem úmida neutra se obtiveram farinhas com maiores teores de proteína, cinzas, amilopectina (87%), compostos fenólicos e antioxidantes.

Os maiores valores de alongação, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água e menores valores de tensão na ruptura dos filmes FCN e FIN de este trabalho podem ser atribuídos às interações proteínas-lipídios, amilopectina-lipídios, proteínas-antioxidantes, formando filmes mais flexíveis. Os valores altos de tensão na ruptura e módulo de Young e baixos valores de solubilidade, absorção de umidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes FCA e FIA, podem ser também atribuídos ao maior teor de amido e ao processo de desnaturação das proteínas que ocorre durante o processo de extração alcalina das farinhas. A desnaturação das proteínas promove a formação de ligações intra e intermoleculares reticuladas envolvendo ligações SS das proteínas, formando filmes mais resistentes com menores interações entre polímeros e lipídios ou antioxidantes presentes na matriz polimérica, porém maiores interações intra e intermoleculares entre polímeros.

Os filmes de canihua manifestaram características semicristalinas (zonas amorfas e polímeros cristalinos). Os filmes apresentaram um pico de difração em $2\theta = 12^\circ$, característico do polímero cristalino tipo-A, típico em cereais. Nos filmes de canihua, existe também a cristalinidade tipo V_H , apresentando picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente 12° e $19,7^\circ$. Esta cristalinidade tipo V_H é resultado da formação de complexos entre a amilose e outras substâncias tais

como ácidos graxos, emulsificantes, surfactantes ou glicerol, após o processo de gelatinização do amido.

Os filmes de canihua FCN e FIN, também apresentaram uma seção transversal densa, quando comparados aos filmes FCA e FIA, devido à boa interação dos lipídios com os demais biopolímeros presentes na matriz polimérica, onde não houve separação da fase lipídica.

7.3 Otimização do processo de elaboração de biofilmes de farinha de Canihua

Os filmes de farinha de canihua apresentaram coloração amarelada escura e uma superfície homogênea e contínua em todos os ensaios realizados segundo o Delineamento Central Composto Rotacional 2². As variáveis de resposta: densidade, solubilidade, propriedades mecânicas (tensão, elongação e modulo de Young) e o parâmetro de cor b, geraram modelos matemáticos preditivos, pois seus valores de $F_{Calculado}/F_{Tabelado}$ foram menores do que o valor de $F_{Tabelado}$. Assim, para a obtenção da formulação ótima somente foram considerados os modelos matemáticos da Solubilidade e Modulo de Young, pois esses modelos obtidos foram significativos e preditivos.

Neste estudo foi evidenciada a influência da concentração de glicerol e o pH nas propriedades dos filmes. Altas concentrações de glicerol e pHs alcalinos afetaram a densidade, umidade, solubilidade, propriedades mecânicas e o parâmetro de cor “b” dos filmes de farinha de canihua.

O pH também teve efeito significativo sobre as propriedades mecânicas, solubilidade em água e parâmetro de cor “b” dos filmes de canihua. As proteínas dos filmes elaborados a pHs alcalinos foram solubilizadas e contribuem para a formação de superfícies hidrofóbicas (maiores interações inter e intra moleculares com ligações covalentes mais fortes de S-S), sendo que existe uma reticulação alcalina, tornando os filmes mais resistentes à ruptura e menos solúveis em água.

Filmes mais solúveis foram obtidos em maiores concentrações de glicerol na solução filmogênica. As propriedades mecânicas estão correlacionadas com a densidade dos filmes quando acrescentado glicerol, sendo que este plastificante tem

baixo peso molecular e as moléculas hidrofílicas podem-se- posicionar facilmente entre as cadeias poliméricas, proteína-proteína, amido-amido, rompendo fortes ligações S-S, presentes nestes filmes, induzindo na formação de interações proteína-glicerol, amido-glicerol, decrescendo assim, os valores da densidade e tensão à ruptura e aumentando os valores de alongação, como também à afinidade dos filmes pela água.

As condições de processo ótimas foram: concentração de glicerol de 18,3% e pH=9. Nestas condições foram obtidos filmes de farinha de canihua com altos valores de alongação ($52,90 \pm 1,95\%$) e moderada solubilidade ($35,85 \pm 0,60\%$).

7.4 Filmes elaborados a base de farinha, farinha desengordurada, proteína e amido de grãos de canihua (*chenopodium pallidicaulle*).

Os filmes de farinha de canihua apresentaram uma seção transversal com alguns pequenos poros e menos densa, e uma superfície rugosa quando comparados aos filmes de amido de canihua, isso devido a que os filmes de farinha contêm outros componentes além do amido, com maiores interações amido-proteína, proteína-lipídios, amido-lipídios.

Os resultados de PVA dos filmes estão estreitamente ligados à macro e micro estrutura. Assim, filmes de amido formaram uma matriz mais densa devido as maiores entrelaçamentos entre as cadeias de amido que resultam em maiores valores de densidade ($1,5 \text{ g/cm}^3$) e consequentemente menores valores de PVA ($0,87 \cdot 10^{-10} \text{ g/m. Pa. s.}$) e solubilidade quando comparados aos filmes de farinha, farinha desengordurada e proteína de caninha, sendo que quanto mais porosa é a matriz polimérica, menor é a densidade dos filmes e maiores os valores são os valores de PVA e de solubilidade dos filmes como consequência do conteúdo de proteínas, ácidos graxos e antioxidantes.

Os filmes de amido de canihua demonstraram ser mais resistentes em relação aos filmes de farinha, farinha desengordurada e proteína com valores significativos de tensão na ruptura ($22,6 \pm 3,39 \text{ MPa}$) e módulo de Young ($1805,2 \pm 132,8 \text{ MPa}$), porém menos flexíveis ($4,27 \%$). Altos valores de tensão na ruptura nos filmes de amido podem ser atribuídos às ligações de amilose-amilose, amilose-amilopectina,

amilopectina-amilopectina que diminuem os grupos hidrofílicos que interagem com as moléculas de água.

Os filmes de farinha e farinha desengordurada apresentaram maiores valores de alongação na ruptura, devido à presença de lipídios (ácidos graxos e glicerol), proteínas e antioxidantes formando novas interações como amido-lipídios e proteína-lipídios, proteínas-antioxidantes, amido-antioxidantes, tornando os filmes mais flexíveis, porém menos resistentes, sendo que os lipídios e proteínas presentes nos filmes alteram as propriedades mecânicas, pois podem atuar como plastificantes.

Os filmes de proteína de canihua apresentaram baixos valores de tensão à ruptura, módulo de Young, quando comparados aos valores dos filmes elaborados com farinhas e amido de canihua. Isto significa que os valores de tensão na ruptura dos filmes de farinha de canihua estão fortemente relacionados à presença do amido, corroborando o anteriormente mencionado, pois os filmes elaborados com proteína pura não formaram interações resistentes.

Os filmes de farinhas de canihua tiveram valores significativamente menores de transmitância e maiores valores de opacidade e valores de parâmetros de cor “a*” e “b*”, porém menores valores de luminosidade quando comparados aos filmes de amido, devido a seu alto conteúdo de proteínas, ácidos graxos e antioxidantes como compostos fenólicos e aminoácidos aromáticos que dissipam ou absorvem a radiação UV, tornando os filmes mais opacos e amarelos.

Nos termogramas dos filmes elaborados neste trabalho não foi encontrada uma Tg relacionada ao glicerol. Os filmes de farinha e farinha desengordurada apresentaram duas Tgs, no entanto os filmes de proteínas ($T_g < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) e amido ($T_g > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) somente uma Tg.

CAPITULO 8 CONCLUSÕES GERAIS

A realização deste estudo demonstrou que as metodologias utilizadas para a obtenção de farinhas sem fibras a partir de grãos de canihua influenciaram significativamente na composição centesimal, capacidade antioxidante, cor e nas propriedades térmicas das farinhas. As farinhas extraídas por moagem em meio neutro dos grãos das variedades *Cupi* e *Illpa*, apresentaram altos teores de proteínas, cinzas, fenólicos totais, alta capacidade antioxidante, e elevadas temperaturas e entalpias de gelatinização. As farinhas extraídas por moagem úmida alcalina de grãos de canihua das variedades *Cupi* e *Illpa* apresentaram maiores teores de amilose, amido, lipídios e maiores valores de cristalinidade em relação às extraídas em meio neutro. No entanto, as farinhas obtidas em meio neutro tiveram maior rendimento, menor custo e menor tempo de obtenção conservando melhor sua qualidade nutricional. O amido obtido apresentou um alto teor de pureza com elevado teor de amilopectina.

As metodologias empregadas (moagem úmida alcalina ou neutra) demonstraram-se eficientes na obtenção das farinhas de canihua sem fibras cujas características físico-químicas e funcionais foram satisfatórias para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis. Os filmes elaborados com farinhas extraídas de grãos de canihua por moagem úmida em meio neutro (FCN e FIN) apresentaram alta flexibilidade, maiores valores de fenólicos totais, moderada solubilidade, porém baixa resistência quando comparados aos filmes elaborados com farinhas extraídas por moagem úmida alcalina (FCA e FIA). Além disso, filmes elaborados com farinha obtida de grãos de canihua da variedade *Illpa* apresentaram maior tensão à ruptura e módulo de *Young* e menores valores de solubilidade e umidade quando comparados aos filmes produzidos com farinhas obtidas de grãos de canihua da variedade *Cupi*.

A farinha da variedade *Illpa* obtida por moagem úmida neutra foi escolhida para a otimização do processo de elaboração dos filmes por apresentar boa flexibilidade, moderada solubilidade e baixa e boa barreira à incidência de luz na faixa ultravioleta.

As propriedades dos filmes de farinha de canihua da variedade *Illpa* foram influenciadas pelos parâmetros de processo estudados (concentração de glicerol e

pH). A metodologia de otimização empregada mostrou-se eficaz na obtenção de parâmetros do processo de elaboração dos filmes que permitiram maximizar a resistência e a flexibilidade dos filmes em termos de tensão na ruptura, alongação e módulo de Young, e minimizar sua solubilidade em água. Tais condições otimizadas foram concentração de glicerol de 18 g de glicerol/100 g de farinha e pH=9. Nestas condições foram obtidos filmes de farinha de canihua com altos valores de alongação ($52,90 \pm 1,95\%$) e moderada solubilidade ($35,85 \pm 0,60\%$).

Com o intuito de analisar o papel dos diversos componentes foram elaborados filmes de farinha, farinha desengordurada, amido e proteína de canihua (***Chenopodium pallidicaule***) e caracterizados em relação a suas propriedades físico-químicas, térmicas, cor, opacidade, transmissão à luz UV, capacidade antioxidante, fenólicos totais, cristalinidade e propriedades microestruturais.

As farinhas, farinha desengordurada, amido e proteína de canihua da variedade *Illpa* (*Chenopodium pallidicaule*) tem potencial para serem usadas como matérias primas para formar filmes com propriedades adequadas, sendo uma alternativa promissora para a área de filmes biodegradáveis. Foi corroborado o papel do conteúdo do amido, proteínas, lipídios e antioxidantes nas propriedades físico-químicas, mecânicas, óticas e térmicas dos filmes. Sendo que o amido nos filmes de farinha estabelece novas interações intermoleculares entre os outros componentes da farinha tornando os filmes mais resistentes na ruptura, menos permeáveis ao vapor de água e menos solúveis. Já, o alto conteúdo de proteínas (14,26 g/100 g m.s.), lipídios (10,28 g/100 g m.s.) e fenólicos e antioxidantes (17 μmol Trolox/g m.s.) nas farinhas de canihua melhoraram a flexibilidade e a transmitância dos filmes. Os filmes de proteínas de canihua apresentaram a melhor barreira à luz UV sendo os mais opacos. Os filmes de farinha de canihua mostraram-se promissores para uso em embalagem de alimentos, uma vez que atuam como uma boa barreira à incidência de luz na faixa ultravioleta, já que apresentaram baixos valores de transmitância (Tr), são flexíveis e com moderada solubilidade.

8.1 Trabalhos futuros sugeridos

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

Preparação e caracterização reológica das farinhas, amidos, proteínas e suspensões de nanocompositos de canihua apresenta-se como uma ferramenta importante para aprofundar o conhecimento das propriedades dessas suspensões e o tipo de interações moleculares formadas entre os componentes da mistura.

A aplicação de nanocelulose do farelo da canihua nos filmes de canihua pode abrir novas possibilidades para melhorar não só as propriedades (diminuição do seu caráter hidrofílico e capacidade de absorção de água, aumento das propriedades mecânicas), mas também o uso de todos os componentes do grão de canihua.

Avaliar a toxicologia das nanofibras de celulose frente à saúde humana

Aplicar os filmes e nanocompositos de canihua em alimentos frescos e estudar seu efeito na vida útil destes alimentos.

CAPITULO 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUGOCH J., L. E. Quinoa (*Chenopodium quinoa Willd.*): composition, chemistry, nutritional, and functional properties. *Advances in food and nutrition research*, v. 58, p. 1-31, 2009.

ABUGOCH L., CASTRO E, TAPIA C., ANON M. C., GAJARDO P. VILLARREAL A. Stability of quinoa flour proteins (*Chenopodium quinoa Willd.*) during storage. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 44, p. 2013-2020, 2009.

ABDERRAHIM, F., HUANATICO, E., REPO-CARRASCO-VALENCIA, R., ARRIBAS, S. M., GONZALEZ, M. C., CONDEZO-HOYOS, L. Effect of germination on total phenolic compounds, total antioxidant capacity, Maillard reaction products and oxidative stress markers in canihua (*Chenopodium pallidicaule*). *Journal of Cereal Science*, v. 56, n. 2, p. 410-417, 2012.

ACOSTA S., JIMENEZ A., CHAFER M., GONZALEZ-MARTÍNEZ C., CHIRALT A. Physical properties and stability of starch-gelatin based films as affected by the addition of esters of fatty acids. *Food Hydrocolloids*, v. 49, p. 135-143, 2015.

ADOM, K. K.; LIU, R. H. Antioxidant activity of grains. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 50, n. 21, p. 6182-6187, 2002.

AGUIRRE A., BORNEO R., LEÓN A.E. Properties of triticale flour protein based films. *LWT-Food Science and Technology*, v. 44, n. 9, p. 1853-1858, 2011.

ALVAREZ-JUBETE, L.; ARENDT, E. K.; GALLAGHER, E. Nutritive value and chemical composition of pseudocereals as gluten-free ingredients. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, v. 60, n. sup4, p. 240-257, 2009.

ALEMDAR, A., SAIN, M.. Biocomposites from wheat straw nano fibers: morphology, thermal and mechanical properties. *Compos. Science. Technology*, v.68, p.557–565, 2008.

ALVES, V. D., MALI, S., BELÉIA, A., GROSSMANN, M. V. E. (2007). Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, v. 78, n. 3, p. 941-946, 2007.

AHMAD M., HANI N. M., NIRMAL N. P., FAZIAL F. F., MOHTAR N. F., ROMLI S. R. Optical and thermo-mechanical properties of composite films based on fish gelatin/rice flour fabricated by casting technique. *Progress in Organic Coatings*, v. 84, p. 115-127, 2015.

ANDRADE MAHECHA, M. M. (2009). Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009

ANDRADE MAHECHA, M. M. Tapia-Blácido D.R. , Menegalli F.C. , Development and optimization of biodegradable films based on achira flour, *Carbohydrate Polymers*, v. 88 p. 449– 458, 2012.

ARCAN I, YEMENICIOGLU. A Incorporating phenolic compounds opens a new perspective to use zein films as flexible bioactive packaging materials. *Food Research International*, v. 44, n. 2, p. 550-556, 2011.

ARVANITOYANNIS, I.S.; NAKAYAMA, A; AIBA, S.; Chitosan and gelatin based edible films: State diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate polymers*, v. 37, n. 4, p. 371-382, 1998.

ASTM (1995). Designation E 96-95: Standard method for water vapor transmission of materials. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

ASTM (1999). Designation D 644-99: Standard test method for moisture content of paper and paperboard by oven drying. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

ASTM (2002). Designation D 882-02: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

AOAC. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists: 16.ed. Washington, v.2, 850 p. 1997.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of analysis of AOAC International. 18. ed. Washington: AOAC, 2005.

ARAUJO, P. C. (2008). Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) da variedade "Real". Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

ARAUJO-FARRO P. C., PODADERA G., SOBRAL P. J.A., MENEGALLI F. C. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, n. 4, p. 839-848, 2010.

ATWELL W. A.; PATRIK B. M.; JHONSON L.A. Glass R. W.; Characterization of Quinoa Starch. *Cereal Chemistry*, v. 60, p. 9-11, 1983.

AZEREDO, H., MATTOSO, L. H. C., WOOD, D., WILLIAMS, T. G., AVENA-BUSTILLOS, R. J., MCHUGH, T. H. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *Journal of food science*, v.74 n.5, p. N31-N35, 2009.

BADIFU, G. O. AKUBOR, P.I. Influence of pH and sodium chloride on selected functional and physical properties of African breadfruit (*Treculia Africana* Decne) kernel flour. *Plants Foods for Nutrition*, v.56, p.105-115, 2001.

BALDWIN, P.M., Melia, C.D., Davies, M.C., 1997. The surface chemistry of starch granules studied by time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *Journal of cereal science*, v. 26, n. 3, p. 329-346, 1997.

BECKER, R., WHEELER, E. L., LORENZ, K., STAFFORD, A. E., GROSJEAN, O. K., BETSCHART, A. A., & SAUNDERS, R. M.. A compositional study of amaranth grain. *Journal of Food Science*, v. 46, n.4, p.1175-1180, 1981.

BERGO, P. V. A., CARVALHO, R. A., SOBRAL, P. J. A., dos Santos, R. M. C., da Silva, F. B. R., Prison, J. M. Physical properties of edible films based on cassava starch as affected by the plasticizer concentration. *Packaging Technology and Science*, v. 21, n. 2, p. 85-89, 2008.

BENELHADJ, S., GHARSALLAOUI, A., DEGRAEVE, P., ATTIA, H., & GHORBEL, D. . Effect of pH on the functional properties of *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis* protein isolate. *Food chemistry*, v. 194, p. 1056-1063, 2016.

BERTUZZI M.A., ARMADA M., GOTTIFREDI J.C. Physicochemical characterization of starch based films, *Journal of Food Engineering*, v. 82, n. 1, p. 17-25, 2007.

BILBAO-SÁINZ, C.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; WOOD, D. F.; WILLIAMS, T. G., MCHUGH, T. H. Composite edible films based on hydroxypropyl methylcellulose reinforced with microcrystalline cellulose nanoparticles. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 58, n. 6, p. 3753-3760, 2010.

BREND, Y., GALILI, L., BADANI, H., HOVAV, R., GALILI, S. Total Phenolic Content and Antioxidant Activity of Red and Yellow Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Seeds as Affected by Baking and Cooking Conditions. *Food and Nutrition Sciences*, v. 3, n. 08, p. 1150, 2012.

BOZIC M., MAJERIC M., DENAC M., KOKOI V. Mechanical and barrier properties of soy protein isolate films plasticized with a mixture of glycerol and dendritic polyglycerol. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 17, 2015.

BRIASSOULIS, D. J.; Mechanical performance and design criteria of biodegradable low-tunnel films. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 14, n. 3, p. 289-307, 2006.

BLIGH, E. G., DYER, W. J.; Can. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian journal of biochemistry and physiology*, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.

BONILLA, J., TALÓN, E., ATARÉS L., VARGAS, M., CHIRALT A. Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch–chitosan films. *Journal of Food Engineering*, v. 118 n.3, p. 271–278, 2013

BORNEO, Rafael; ALBA, Natalia; AGUIRRE, Alicia. New films based on triticale flour: Properties and effects of storage time. *Journal of Cereal Science*, 2016, vol. 68, p. 82-87.

BRAVO e VALDIVIA. X. Usos tradicionales y nuevos de quinua, cañihua y kiwicha. 2010. En: Bravo R, Valdivia R, Andrade K, Padulosi S, Jäger M (editores). 2010. Granos Andinos. Avances, logros y experiencias desarrolladas en quinua, cañihua y kiwicha en Perú. *Bioversity International*, Roma, Italia.

BRUIN, A. de. Investigation of the food value of quinua and cañihua seed. *Journal of Food Science*, v. 29, n. 6, p. 872-876, 1964.

BUFFO, Roberto A.; HAN, J. H. Edible films and coatings from plant origin proteins. *Innovations in food packaging*, v. 239, 2005.

CAI J., YANG Y., MAN J., HUANG J., WANG Z., ZHANG C., GU M., LIU Q., WEI C. Structural and functional properties of alkali-treated high-amylose rice starch. *Food Chemistry*, v. 145, p 245-253, 2014.

CANO, A., JIMÉNEZ, A., CHÁFER, M., GÓNZALEZ, C., AND CHIRALT, A. 2014. Effect of amylose: amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. *Carbohydrate polymers*, v. 111, p. 543-555, 2014.

CAO, N., YANG, X. FU, Y. (2009). Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. *Food hydrocolloids*, v. 23, n. 3, p. 729-735, 2009.

CARVALHO, R. A (2002). Elaboração e caracterização de filmes à base de gelatina modificada enzimática e quimicamente. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

CARVALHO, R. A.; GROSSO, C. R. F. Efeito do tratamento térmico e enzimático nas propriedades de filmes de gelatina. *Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2006

CARVALHO, Antonio JF. Starch: major sources, properties and applications as thermoplastic materials. Elsevier, Amsterdam, 2008

CANEVAROLO S. Jr, Ciência dos Polimeros, 2a ed. Artiiber Editora Ltda, SP, Brasil 2006.

CARDOSO M. B., PUTAUX J. L., SAMIOS D., SILVEIRA N. P. Influence of alkali concentration on the deproteinization and/or gelatinization of rice starch, *Carbohydrate Polymers*, 2007, v. 70, p. 160-165, 2007.

CALLISAYA A., J. C. (2011). Aislados proteínicos de granos andinos "quenopodiáceas" quinua "Chenopodium quinoa" y Canihua "Chenopodium Pallidicaule" por precipitación isoeléctrica, Tese em química, Universidad Mayor de San Andres, Facultad de Ciencias Puras y Naturales, Química, 2011. <http://hdl.handle.net/123456789/1391>.

CAZÓN, P., VELAZQUEZ, G., RAMÍREZ, J. A., & VÁZQUEZ, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids*, v. 68, 136-148, 2017.

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

CHAMBI H. N.M., LACERDA R. S., MAKISHI G. L.A., BITTANTE A. M. Q.B., GOMIDE C. A., SOBRAL P. J.A. Protein extracted from castor bean (*Ricinus communis* L.) cake in high pH results in films with improved physical properties, *Industrial Crops and Products*, v. 61, p. 217-224, 2014.

CHEFTEL, J. C.; CUQ, J. L.; LORIENT, D. Amino acids, peptides, and proteins. *Food chemistry*, v. 2, p. 245-369, 1985

CHEN Y., LIU C., CHANG P. R., CAO X., Anderson D. P. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers*, v. 76, p. 607–615, 2009.

CHIOTELLI, E., LE MESTE, M. Effect of triglycerides on gelatinisation and rheological properties of concentrated potato starch preparations. *Food hydrocolloids*, v. 17, n. 5, p. 629-639, 2003.

CHO, S. Y., PARK, J. W., BATT, H. P., E Thomas, R. L. (2007). Edible films made from membrane processed soy protein concentrates. *LWT-Food Science and Technology*, v. 40, n. 3, p. 418-423, 2007.

CHOI H.; KIMB W.; SHIN M. Properties of Korean Amaranth Starch Compared to Waxy Millet and Waxy Sorghum Starches, *Starch/Stärke*, v. 56, 469–477, 2004. DOI 10.1002/star.200300273.

CHU Y. F.; WISE M. L.; GULVADY A. A.; CHANG T.; KENDRA D. F.; VAN KLINKEN B. J. W.; SHI Y.; O'SHEA M. In vitro antioxidant capacity and anti-inflammatory activity of seven common oats. *Food chemistry*, v. 139, n. 1, p. 426-431, 2013.

CORREIA, P.R., BEIRAO-DA-COSTA M.L. Chestnut and a corn starch properties affected by isolation methods. *Starch/Starke*, v. 62, p. 421–428, 2010.

CONCA, K. R., Protein-based films and coatings for military packaging applications, In: Protein-based Films and Coatings (A. Gennadios, ed.), Ch.23, Boca Raton, Florida, CRC Press, 2002.

COLLA, E., SOBRAL, P.J.A., MENEGALLI, F.C. Amaranthus cruentus flour edible films: influence of stearic acid addition, plasticizer concentration, and emulsion stirring speed on water vapor permeability and mechanical properties. *Journal of agricultural and Food Chemistry*, v. 54, n. 18, p. 6645-6653, 2006.

CONDÉS M. C., AÑÓN M.C., MAURI A. N. Amaranth protein films from thermally treated proteins. *Journal of Food Engineering*, v. 119, n. 3, p. 573-579, 2013.

CONDÉS, M.C.; AÑÓN, M.C.; MAURI, A.N. Amaranth protein films prepared with high-pressure treated proteins. *Journal of Food Engineering*, v.166, p. 38-44, 2015.

CONDÉS, M. C., AÑÓN, M. C., MAURI, A. N., e DUFRESNE, A. Amaranth protein films reinforced with maize starch nanocrystals. *Food Hydrocolloids*, v. 47, p. 146-157, 2015.

CULBERTSON, Food Protein Functionality, In: Handbook of Food Science, Technology, and Engineering - 4 Volume Set Edited by Y. H. HUI, CRC Press 2005, DOI: 10.1201/b15995-9.

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

CUQ. B., GONTARD N., GUILBERT S. Proteins as Agricultural Polymers for Packaging Production, *Cereal Chemistry*, v.75, p. 1–9 1998.

DAUDT, R. M., AVENA-BUSTILLOS, R. J., WILLIAMS, T., WOOD, D. F., KÜLKAMP-GUERREIRO, I. C., MARCZAK, L. D. F., & MCHUGH, T. H. Comparative study on properties of edible films based on pinhão (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. *Food Hydrocolloids*, v.60, p. 279-287, 2016

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J.A.; VOILLEY A. Edible films and coatings: tomorrow' s packagings: A review. *Critical Reviews in Food Science*, v.38, n.4, p. 299-313, 1998.

DENG G. F.; XU X. R.; GUO Y. J.; XIA E. Q.; LI S.; WU S.; CHEN F. LING W. H. LI, H. B. Determination of antioxidant property and their lipophilic and hydrophilic phenolic contents in cereal grains. *Journal of Functional Foods*, v. 4, n. 4, p. 906-914, 2012.

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

DENAVI, G., TAPIA-BLÁCIDO, D. R., AÑÓN, M. C., SOBRAL, P. J. A., MAURI, A. N., & MENEGALLI, F. C. *Journal of Food Engineering*, v. 90, n. 3, p. 341-349, 2009.

DIAS, A. B., MÜLLER, C. M. O., LAROTONDA, F. D. S., LAURINDO, J. B. (2010). Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*, v. 51, n. 2, p. 213-219, 2010.

DIAS, A. B., MÜLLER, C. M. O., LAROTONDA, F. D. S., AND LAURINDO, J. B. Mechanical and barrier properties of composite films based on rice flour and cellulose fibers. *LWT-Food Science and Technology*, v. 44, n. 2, p. 535-542, 2011.

DICK M., PAGNO C. H., COSTA T. M. H., GOMAA A., SUBIRADE M., RIOS A. O., FLORES S. H. Edible films based on chia flour: Development and characterization. *Jornal Applied Polymer Science*, v. 133, n. 2, 2016. DOI: 10.1002/APP.42455.

ENRIONE J. OSORIO F., PEDRESCHI F., HILL S. Prediction of the glass transition temperature on extruded waxy maize and rice starches in presence of glycerol . *Food and bioprocess technology*, v.3, p. 791-796, 2010.

ESTRADA-LEON, R.J.;MOO-HUCHIN, V.M.;RIOS-SOBERANIS,C.R.; BETANCUR-ANCONA, D.; MAY-HERNANDEZ,L.H.; CARRILLO-SANCHEZ, F.A.....PEREZ-PACHECO, E.The effect of isolation method on properties of parota (*Enterolobium cyclocarpum*) starch. *Food Hydrocolloids*, v. 57, p. 1-9, 2016.

FAO-RLC.

http://www.rlc.fao.org/es/agricultura/produ/cdrom/contenido/libro07/Cap3_3.htm#3.

Acesso: 20 de junho de 2011.

FAMA, L., ROJAS, A., GOYANES, S., E GERSCHENSON, L. (2005). Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. *LWT-food science and technology*, v. 38, n. 6, p. 631-639, 2005.

FABRA, M. J., JIMÉNEZ, A., ATARÉS, L., TALENS, P., & CHIRALT, A. (2009). Effect of fatty acids and beeswax addition on properties of sodium caseinate dispersions and films. *Biomacromolecules*, v. 10, n. 6, p. 1500-1507, 2009.

FARRIS, S.; SCHAICH, K.; LIUC, L.; PIERGIOVANNIA, L.; YAM, K.; Development of polyioncomplex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: a review. *Trends in food science & technology*, v. 20, n. 8, p. 316-332, 2009.

FERNANDEZ, L., DE APODACA, E. D., CEBRIÁN, M., VILLARÁN, M. C., & MATÉ, J. I. Effect of the unsaturation degree and concentration of fatty acids on the properties of WPI-based edible films. *European Food Research and Technology*, v. 224, n. 4, p. 415-420, 2007.

GUERRERO, P.; DE LA CABA, K. Thermal and mechanical properties of soy protein films processed at different pH by compression. *Journal of Food Engineering*, v. 100, n. 2, p. 261-269, 2010.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L.G.M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensmittel Wissenschaft and Technologie*, v.29, p.10-17, 1996.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; HANDA, M. A.; FRONING, G. W. Mechanical and barrier properties of egg albumen films. *Journal of Food Science*, v. 61, n. 3, p. 585-589, 1996.

GENNADIOS, A. (2002). Protein based films and coatings. Boca Raton, FL: CRC Press.

GARCIA, M. A., MARTINO, M. N., & ZARITZKY, N. E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Journal of food science*, v. 65, n. 6, p. 941-944, 2000.

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

GOMEZ-GUILLEN C, IHL M, BIFANI V, SILVA A, MONTERO P. Edible films made from Tuna-fish gelatin with antioxidant extracts of two different murta ecotypes leaves (*Ugni molinae* Turcz). *Food Hydrocolloids*, v. 21, n. 7, p. 1133-1143, 2007

GOMEZ-ESTACA J, BRAVO L, GOMEZ-GUILLÉN MC, ALEMÁN A, MONTERO P (2009) Antioxidant properties of tuna-skin and bovine-hide gelatin films induced by the addition of origanum and rosemary extracts. *Food Chemistry*, v. 112, n. 1, p. 18-25, 2009.

GONZÁLEZ, A., IGARZABAI, C. I. A.. Nanocrystal-reinforced soy protein films and their application as active packaging. *Food Hydrocolloids*, v.43, p. 777-784, 2015.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L.G.M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensmittel Wissenschaft and Technologie*, v.29, p.10-17, 1996.

GRANT, L.A. Effects of starch isolation, drying, and grinding techniques on its gelatinization and retrogradation properties. *Cereal Chemistry*, v.75, p. 590-594, 1998.

GUTIÉRREZ SG. (2003). Evaluación sensorial de preparaciones con dos variedades de cañihua. Tesis para optar el título de Licenciada en Nutrición Humana. Universidad Nacional del Altiplano-Puno, 2003.

HAMAGUCHI, P. Y., WUYIN, W. E. N. G., KOBAYASHI, T., RUNGLERTKREINGKRAI, J., TANAKA, M. Effect of fish meat quality on the properties of biodegradable protein films. *Food science and technology research*, v. 13 n.3, p. 200-204, 2007.

HAMAGUCHI P. Y., YIN W. W., TANAKA M. Effect of pH on the formation of edible films made from the muscle proteins of Blue marlin (*Makaira mazara*). *Food Chemistry*, v. 100, n. 3, p. 914-920, 2007.

HAN, J.; GENNADIOS, G., Edible films and coating: a review. In: *Innovations in Food Packaging* (Han J. H, ed), p. 239-262, Monitoba, Canada, Elsevier Academic Press, 2005.

HAN, J., SHIN, S. H., PARK, K. M., and KIM, K. M. (2015). Characterization of physical, mechanical, and antioxidant properties of soy protein-based bioplastic films containing carboxymethylcellulose and catechin. *Food Science and Biotechnology*, v. 24, n. 3, p. 939-945, 2015.

HANCCO GOMEZ, A.E (2007). Evaluación de las características del almidón de dos variedades de cañihua (*Chenopodium pallidicaule* aellen) cupi y ramis. Universidad Nacional Del Altiplano – Puno, Ingeniería Agroindustrial, 2007.

HART, P.E., and BLANSHARD, J.M.V. The effect of extraction method upon the gelatinization behavior of wheat starch granules. *Starch/Starke*, v.34, p. 293–296, 1982.

HARTMAN, L. & LAGO, R. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, v.22, n.8, p. 475-476, 1973.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A review. *Carbohydrate Polymers* 45:253–267, 2001.

HOSSEINI, S. F., REZAEI, M., ZANDI, M., FARAHMANDGHAVI, F. Fabrication of bio-nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, v. 44, p. 172-182, 2015.

IBÁÑEZ, A. M., WOOD, D. F., YOKOYAMA, W. H., PARK, I. M., TINOCO, M. A., HUDSON, C. A., ... & SHOEMAKER, C. F. Viscoelastic properties of waxy and nonwaxy rice flours, their fat and protein-free starch, and the microstructure of their cooked kernels. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 55, n. 16, p. 6761-6771, 2007.

IMAM S. H., WOOD D. F., ABDELWAHAB M. A., CHIOU BOR-SEN, WILLIAMS T. G., GLENN G.M., and ORTS W. J. Starch, Chemistry, Microstructure, Processing, and Enzymatic Degradation, In: *Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites Chemistry, Processing, and Applications*, Edt : AHMED J. ; TIWARI B. K, IMAM S. H., RAO M. A, CRC Press 2012, DOI: 10.1201/b11848-3.

IMRE, B., PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal*, v. 49, n. 6, p. 1215-1233, 2013

JANE, J. L., KASEMSUWAN, T., LEAS, S., ZOBEL, H., AND ROBYT, J. F.. Anthology of starch granule morphology by scanning electron-microscopy. *Starch/Stärke*, v. 46, p. 121–129, 1994.

JIMÉNEZ, A., FABRA, M. J., TALENS, P., & CHIRALT, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, v. 5, p.2058-2076, 2012.

JIMENEZ, A., FABRA, M. J. TALENS, P., & CHIRALT, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, v. 5, n. 6, p. 2058-2076, 2012a.

JIMÉNEZ, A., FABRA, M. J., TALENS, P., & CHIRALT, A.; Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. *Food Hydrocolloids*, v. 26, n. 1, p. 302-310, 2012b.

JIMÉNEZ A., FABRA M. J., TALENS P., CHIRALT A. Phase transitions in starch based films containing fatty acids. Effect on water sorption and mechanical behavior. *Food Hydrocolloids*, v. 30, p.408-418, 2013.

JONES, O.; MCCLEMENTS, D. Functional biopolymer particles: design, fabrication, and applications, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. v.9, n. 4, p.374- 397, 2010.

KAUSHIK A., SINGH M., VERMA G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, v. 82, n. 2, p. 337-345, 2010.

KENT, N. Technology of Cereals. Third Edition. Pergamon Press. Oxford, New York, 1983.

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

KLIMCZAK, I.; MALECKA, M.; PACHOLEK, B. Antioxidant activity of ethanolic extracts of amaranth seeds. *Nahrung/Food*, v. 46, n. 3, p. 184, 2002.

KROCHTA, J.M.; de MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology*, v.51, n.2, p.60-74, 1997.

KROCHTA. J.M., Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities, In: Protein-based Films and Coatings (A. Gennadios, ed.), Ch. 1, Boca Raton, Florida, CRC Press, 2002.

KOSHY, R. R., MARY, S. K., THOMAS, S., POTHAN, L. A. Environment friendly green composites based on soy protein isolate—A review. *Food Hydrocolloids*, v. 50, p.174-192, 2015.

KOELSCH, C. Edible water vapor barriers: Properties and promise, Trends in Food Science & Technology, v.5, n. 3, p.76-81, 1994.

KONG X., BAO J., CORKE H. Physical properties of Amaranthus starch, *Food Chemistry*, v.113, p. 371-376, 2009.

KONG X, Stefan Kasapis, Eric Bertoft and Harold Corke, Rheological properties of starches from grain amaranth and their relationship to starch structure, *Starch/Starke*, v. 62, p. 302-308, 2010.

KOWALCZYK, Dariusz; BARANIAK, Barbara. Effects of plasticizers, pH and heating of film-forming solution on the properties of pea protein isolate films. *Journal of Food Engineering.*, vol. 105, no 2, p. 295-305, 2011.

KHOSHGOZARAN-ABRAS, S., AZIZI, M. H., HAMIDY, Z., & BAGHERIPOOR-FALLAH, N. (2012). Mechanical, physicochemical and color properties of chitosan based-coatings as a function of Aloe vera gel incorporation. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, n. 3, p. 2058-2062, 2012.

KHURI, A. J., CORNELL, F. A. Response surfaces: design and analyses (2nd ed.). v. 152. CRC press, 1996.

LAEMMLI U. K., Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4 . *Nature*, v. 227, p. 680-685, 1970.

LAGOS, J. B., VICENTINI, N. M., DOS SANTOS, R. M., BITTANTE, A. M. Q., & SOBRAL, P. J. Mechanical properties of cassava starch films as affected by different plasticizers and different relative humidity conditions. *International Journal of Food Studies*, v. 4, n. 1, 2015.

LINDEBOOM N.,CHANG P. R., FALK K. C., R. T. TYLER R. T. Characteristics of Starch from Eight Quinoa Lines, *Cereal Chemistry*, v. 82, p. 216-222, 2005.

LI, X., JI, N., QIU, C., XIA, M., XIONG, L., and SUN, Q. The effect of peanut protein nanoparticles on characteristics of protein-and starch-based nanocomposite films: A comparative study. *Industrial Crops and Products*. v.77, p.565-574, 2015.

LIGARDA C. A. S., REPO-CARRASCO R., ENCINA C. R. Z. , HERRERA I. B., QUINDE-AXTELL Z. Extracción con soluciones neutra y alcalina para el aislamiento de fibra soluble e insoluble a partir de salvado de quinua (*chenopodium quinoa* willd.), kiwicha (*amaranthus caudatus* L.) y cañihua (*chenopodium pallidicaule* aellen.), *Revista de la Sociedad Química del Perú*, v.78 n.1, 2012.

LIMA, A. M.; 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. *Quimica Nova*, v. 30, n. 4, p. 832-837, 2007.

LOUBES M.A., CALZETTA RESIO A.N., TOLABA M.P., Suarez C. Mechanical and thermal characteristics of amaranth starch isolated by acid wet-milling procedure, *LWT - Food Science and Technology*, v. 46, p. 519-524, 2012.

LORENZ K. Quinoa (*Chenopodium quinoa*) Starch Physico-chemical Properties and Functional Characteristics. *Starch/starke*, v. 42 n. 3, p. 81-86, 1990.

LOURDIN, D., DELLA VALLE, G., & COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate polymers*, v. 27, n. 4, p. 261-270, 1995.

LU, Y., TIGHZERT, L., BERZIN, F., & RONDOT, S. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources. *Carbohydrate Polymers*, v.61, n.2, p.174 – 182, 2005.

LU Y. S., WENG L. H., CAO X. D., Biocomposites of plasticized starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter. *Macromolecular Bioscience*, v. 5, n. 11, p. 1101-1107, 2005.

LIU, CHIN-CHI; TELLEZ-GARAY, ANGELA M.; CASTELL-PEREZ, M. ELENA. Physical and mechanical properties of peanut protein films. *LWT-Food Science and Technology*. v. 37, n. 7, p. 731-738, 2004.

LIU, Q. (2005). Understanding starches and their role in foods. In S.Cui (Ed.), *Food carbohydrates: Chemistry, physical properties and applications* (p. 309–355). Broken Sound Parkway, NW: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005.

LUNA M. G. (2005). Efecto del proceso de cocción extrusión en la fracción indigestible, capacidad antioxidante, polifenoles totales, fitatos y algunas propiedades funcionales en 3 variedades de cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen). Tesis para optar el Título de Magíster Scientae Universidad Nacional Agraria la Molina. Lima. Perú, 2005.

MADHUJITH T, SHAHIDI F., Antioxidant potential of barley as affected by alkaline hydrolysis and release of insoluble-bound phenolics. *Food Chemistry*, v. 117, n. 4, p. 615-620, 2009.

MARTINS J. T., CERQUEIRA M. A., VICENTE A. A. Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. *Food Hydrocolloids*, v. 27, n. 1, p. 220-227, 2012.

MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. N., ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 56 n. 2, p. 129-135, 2004.

MALI, S., KARAM, L. B., RAMOS, L. P., AND GROSSMANN, M. V. E. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 52, n. 25, p. 7720-7725, 2004.

MALI, S., SAKANAKA, L. S., YAMASHITA, F., GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, n.3, p. 283-289, 2005.

MALI S., GROSSMANN M. V. E., GARCIA M. A., MARTINO M. N., ZARITZKY N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*, v. 75, n. 4, p. 453-460, 2006.

MARINIELLO, L., DI PIERRO, P., ESPOSITO, C., SORRENTINO, A., MASI, P., E PORTA, R. (2003). Preparation and mechanical properties of edible pectinesoy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase. *Journal of Biotechnology*, v. 102, n. 2, p. 191-198, 2003.

MCHUGH, T., AUJARD, J. KROCHTA, J. (1994). Plasticized whey protein edible films: water vapor permeability properties. *Journal of Food Science*, v. 59, n. 2, p. 416-419, 1994.

MELLINAS, C., VALDÉS, A., RAMOS, M., BURGOS, N., GARRIGÓS, M. D. C., & JIMÉNEZ, A. (2016). Active edible films: Current state and future trends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 2, 2016.

MORENO O., ATARÉS L., CHIRALT A. Effect of the incorporation of antimicrobial/antioxidant proteins on the properties of potato starch films. *Carbohydrate polymers*, v. 133, p. 353-364, 2015.

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

MARCOS B., AYMERICH T. , MONFORT J. M., GARRIGA M. Physical Performance of Biodegradable Films Intended for Antimicrobial Food Packaging, *Journal of food science*, v. 75, n. 8, p. E502-E507, 2010.

MAURI, A.N., AÑÓN, M.C. Effect of solution pH on solubility and some structural properties of soybean protein isolate films. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 86, n. 7, p. 1064-1072, 2006.

MENEGALLI, F. C. Films and coating from starch and gums In: Food preservation Technologies Series - Edibles films and coatings. Fundamentals and application. 1 ed. CRC Press ; Taylor & Press, v.1, p. 620-640, 2017.

MOORE G. R. P., MARTELLIA S. M., GANDOLFOA C., SOBRAL P. J. A., LAURINDO J. B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. *Food Hydrocolloids*, v. 20, n. 7, p. 975-982, 2006.

MORRISON, W.R. Lipids in cereal starches: A review. *Journal of Cereal Science*, v. 8, n. 1, p. 1-15, 1988.

MOKREJS P., LANGMAIER F., JANACOVA D., MLADEK M., KOLOMAZNIK K., V. VASEK. Thermal study and solubility tests of films based on amaranth flour starch-protein hydrolysate. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 98, n. 1, p. 299-307, 2009.

MORRISON, W. R., LAW, R. V., SNAPE, C. E. Evidence for inclusion complexes of lipids with V-amylase in maize, rice and oat starches. *Journal of Cereal Science*, v. 18, n. 2, p. 107-109, 1993.

MUJICA A. Potencialidades de los cultivos andinos en el desarrollo nacional y su riqueza nutricional y cultural. Revista Thaki, Instituto Peruano de Investigación Quechua Aymara (JATHA-MUHU), 2009.

MUJICA A. 1992. Granos y leguminosas andinas. Em: Hernández J, Bermejo J, León J. (editores). Cultivos marginados: otra perspectiva de 1492. Organización de la Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación FAO, Roma. pp. 129-146.

MUJICA A., DUPEYRAT R., JACOBSEN S., MARCA S, CANAHUA A., VIDAL A., AGUILAR P., ORTIZ R., CHURA E. La cañihua (*Chenopodium pallidicaule*) en la nutrición humana del Perú. Editorial Universia, Puno Perú. 2002.

MUJICA A. Potencialidades de los cultivos andinos en el desarrollo nacional y su riqueza nutricional y cultural. Revista Thaki, Instituto Peruano de Investigación Quechua Aymara (JATHA-MUHU), 2009.

MÜLLER, C. M., YAMASHITA, F., LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, v.72 n.1, p. 82-87, 2008.

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

NAKAZAWA, Y.; WANG Y. J. Effect of annealing on starch–palmitic acid interaction. *Carbohydrate Polymers*, v. 57, n. 3, p. 327-335, 2004.

NAGARAJAN, M., BENJAKUL, S., PRODPRAN, T., & SONGTIPYA, P.. Properties and characteristics of nanocomposite films from tilapia skin gelatin incorporated with ethanolic extract from coconut husk. *Journal of food science and technology*, v.52, n.12, 7669-7682, 2015.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the relationship between water saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. *Starch-Stärke*, v. 35, n. 12, p. 407-410, 1983.

NILSUWAN K., BENJAKUL S., PRODPRAN T. Influence of palm oil and glycerol on properties of fish skin gelatin-based films. *Journal of food science and technology*, v. 53, n. 6, p. 2715-2724, 2016.

NUTHONG, P., BENJAKUL, S., & PRODPRAN, T. (2009). Effect of phenolic compounds on the properties of porcine plasma protein-based film. *Food Hydrocolloids*, v. 23, n. 3, p. 736-741, 2009.

PAEZ A. W., EYZAGUIRE P. La cañahua merece regresar. *LEISA Revista agroecológica*, junio del 2004

PAGNO C. H., KLUG T. V., COSTA T. M. H., RIOS A. O., FLORES S. H. Physical and antimicrobial properties of quinoa flour-based films incorporated with essential oil. *Jornal Applied Polymer Science*, 2016. DOI: 10.1002/APP.43311.

PALACIOS-FONSECA A.J. , CASTRO-ROSAS J. , GÓMEZ-ALDAPA C.A. , Tovar-Benítez T. , Millán-Malo B.M. , del Real A., Rodríguez-García M.E. Effect of the alkaline and acid treatments on the physicochemical properties of corn starch, *CyTA-Journal of Food*, v. 11, n. sup1, p. 67-74, 2013.

PELEGRINE, D. H. G., E GASPARETTO, C. A. Whey proteins solubility as function of temperature and pH. *LWT-Food Science and Technology*, v. 38, n. 1, p. 77-80, 2005.

PEÑARRIETA J. M., J. Antonio Alvarado, Björn Åkesson, Björn Bergenståhl, TOTAL ANTIOXIDANT CAPACITY IN ANDEAN FOOD SPECIES FROM BOLIVIA, *Revista Boliviana de Química*, v. 22, n.1, 2005.

PEÑARRIETA J. M., ALVARADO J. A., ÅKESSON B, BERGENSTÅHL B. Total antioxidant capacity and content of flavonoids and other phenolic compounds in canihua (*Chenopodium pallidicaule*): An Andean pseudocereal. *Molecular nutrition & food research*, v.52, n. 6, p. 708-717, 2008.

PELISSARI F. M., ANDRADE-MAHECHA M. M., SOBRAL P. J. A., MENEGALLI F. C. Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Starch/Starke*, v 64, p. 382-391, 2012.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*); *LWT - Food Science and Technology*, v. 52, p. 1-11, 2013a

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocolloids*, v.30, p. 681-690, 2013b

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocolloids*, v.30, p. 681-690, 2013b.

PECHYEN, C.; UMMARTYOTIN, S. Effect of montmorillonite in fish water soluble protein composite film as a prototype of biodegradable packaging materials. *Applied Clay Science*, v. 132, p. 430-437, 2016.

PEREZ E., Y. A. Bahnassey, W. M. Breene, A Simple Laboratory Scale Method for Isolation of Amaranth *Starch-Stärke*, v. 45, n. 6, p. 211-214, 1993.

PINELO, M.; ARNOUS, A.; MEYER, A. Upgrading of grape skins: Significance of plant cell-wall structural components and extraction techniques for phenol release. *Trends in Food Science & Technology*, v. 17, n. 11, p. 579-590, 2006.

PIWANDES. 2003. Desarrollar criterios para encontrar estándares de calidad y procesamiento. Informe Anual 2002-2003. Proyecto. Em: Bravo R, Valdivia R, Andrade K, Padulosi S, Jäger M (editores). 2010. Granos Andinos. Avances, logros y experiencias desarrolladas en quinua, cañihua y kiwicha en Perú. Bioversity International, Roma, Italia.

PRODPRAN, T., BENJAKUL, S., & PHATCHARAT, S. Effect of phenolic compounds on protein cross-linking and properties of film from fish myofibrillar protein. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.51, p. 774–782, 2012.

PUSHPADASS H. A., MARX D. B., WEHLING R. L. and HANNA M. A.; Extrusion and Characterization of Starch Films. *Cereal Chemistry*, v. 86, n. 1, p. 44-51, 2009.

QAZANFARZADEH, Z.; KADIVAR, M. Properties of whey protein isolate nanocomposite films reinforced with nanocellulose isolated from oat husk. *International Journal of Biological Macromolecule*, v. 91, p. 1134-1140, 2016.

QIAN J, YANGZHOU AND KUHN MANFRED, STUTTGART. Characterization of *Amaranthus cruentus* and *Chenopodium quinoa* Starch, *Starch/Stärke* 1999, v 51, n. 4, p. 116-120, 1999.

RACHTANAPUN, P., TONGDEESOONTORN, W. Effect of antioxidants on properties of rice flour/cassava starch film blends plasticized with sorbitol. *Kasetsart Journal (Natural Science)*, v. 43, p. 252-258, 2009.

RAMÍREZ, M. (2004) Obtención del aislado proteico de la Cañihua (*Chenopodium Pallidicaule* Aellen), mediante el proceso químico y evaluación de sus propiedades funcionales. Universidad Nacional del Altiplano, Perú. 2004. Tesis Doctoral. Tesis de pregrado de la Facultad de Ingeniería Química. 2004.

RAMOS-DIAZ, J. M. R., KIRJORANTA, S., TENITZ, S., PENTTILÄ, P. A., SERIMAA, R., LAMPI, A. M., & JOUPPILA, K. Use of amaranth, quinoa and kañiwa in extruded corn-based snacks. *Journal of Cereal Science*, v. 58 n.1, p. 59-67, 2013.

RAYAS L. M., HERNANDEZ R. J., NG P. K.W. Development and characterization of biodegradable/edible wheat protein films. *Journal of Food Science*, v. 62, n. 1, p. 160-162, 1997.

REPO-CARRASCO, R. Andean Crops and Infant Nourishment. University of Helsinki. Institute of Development Studies. Report B 25. Finland 1992.

REPO-CARRASCO R. Introduccion la ciencia y tecnologia de cereales y granos andinos , Lima, Péru. 1998.

REPO-CARRASCO, R.; ESPINOZA, C. JACOBSEN, S. Nutritional value and uses of andean crops quinoa (*Chenopodium quinoa*) and kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*). *Food Research International*, v.19. p. 179-189, 2003.

REPO-CARRASCO R. E CHRISTIAN RENE ENCINA ZELADA. Determinación de la capacidad antioxidante y compuestos fenólicos de cereales andinos: quinoa (*Chenopodium quinoa*), KAÑIWA (*Chenopodium pallidicaule*) y KIWICHA (*Amaranthus caudatus*), *Revista Sociedad Química del Perú*. 2008, v.74, n. 2, p. 85-99, 2008.

REPO-CARRASCO-VALENCIA R.; LA CRUZ A. A.; ALVAREZ J. C I.; KALLIO H. Chemical and Functional Characterization of Kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) Grain, Extrudate and Bran. *Plant foods for human nutrition*, v.64, n.2, p.94–101, 2009. DOI 10.1007/s11130-009-0109-0

REPO-CARRASCO-VALENCIA R.; LA CRUZ A. A.; ALVAREZ J. C I.; KALLIO H. Chemical and Functional Characterization of Kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) Grain, Extrudate and Bran. *Plant foods for human nutrition*, v.64, n.2, p.94-101, 2009a. DOI 10.1007/s11130-009-0109-0

REPO-CARRASCO-VALENCIA R., J. PENA, H. KALLIO, S. SALMINEN. Dietary fiber and other functional components in two varieties of crude and extruded kiwicha (*Amaranthus caudatus*). *Journal of Cereal Science* v.49, p. 219–224, 2009b

REPO-CARRASCO-VALENCIA R., HELLSTRÖM J. K., PIHLAVA J.-M., MATTILA P. H. Flavonoids and other phenolic compounds in Andean indigenous grains: Quinoa (*Chenopodium quinoa*), kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) and kiwicha (*Amaranthus caudatus*). *Food Chemistry*, n 120, p.128–133, 2010.

REPO-CARRASCO-VALENCIA, R. A., ENCINA, C. R., BINAGHI, M. J., GRECO, C. B., & RONAYNE DE FERRER, P. A. Effects of roasting and boiling of quinoa, kiwicha and kañiwa on composition and availability of minerals in vitro. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. v.90, n. 12, p. 2068-2073, 2010a

REPO-CARRASCO-VALENCIA R., HELLSTRÖM J. K., PIHLAVA J.-M., MATTILA P. H. Flavonoids and other phenolic compounds in Andean indigenous grains: Quinoa (*Chenopodium quinoa*), kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) and kiwicha (*Amaranthus caudatus*). *Food Chemistry*, n 120, p.128–133, 2010b.

RESIO A.N. C; TOLABA M.P.; SUAREZ C. Some physical and thermal characteristics of amaranth starch Algunas propiedades físicas y térmicas del

almidón de amaranto. *Food Science and Technology International*, v. 6, p. 371-378, 2000.

RHIM, J. W. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. *LWT-Food Science and Technology*, v. 37, n. 3, p. 323-330, 2004.

RHIM, J. W.; NG, Pkw; Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications; *Critical reviews in food science and nutrition*, v. 47, n. 4, p. 411-433, 2007.

RHIM, J. W., PARK, H. M., & HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 10, p. 1629-1652, 2013.

ROJAS W. Pinto M., Soto J. L. Distribución geográfica y variabilidad genética de los granos andinos. Em: Bravo R, Valdivia R, Andrade K, Padulosi S, Jäger M (editores). 2010. Granos Andinos. Avances, logros y experiencias desarrolladas en quinua, cañihua y kiwicha en Perú. Bioversity International, Roma, Italia.

ROJAS W, CAMARGO A. 2004. Distribución geográfica de la variabilidad genética de la colección de germoplasma de cañahua. Informe Anual 2003/2004. Proyecto SIBTA-SINARGEAA "Manejo, conservación y uso sostenible de los recursos genéticos de granos altoandinos en el marco del SINARGEAA" Fundación PROINPA. p. 2-5, 2004.

ROJAS W., Pinto M., Soto J. L. La erosión genética de la cañahua. *LEISA Revista de Agroecología*, v.20, n. 1, 2004.

ROSELL, CRISTINA M.; CORTEZ, GLADYS; REPO-CARRASCO, RITVA. Breadmaking use of Andean crops quinoa, kaniwa, kiwicha, and tarwi. *Cereal chemistry*, v. 86, n. 4, p. 386, 2009.

SABERI, B., THAKUR, R., VUONG, Q. V., CHOCKCHASAWASDEE, S., GOLDING, J. B., SCARLETT, C. J., & STATHOPOULOS, C. E. Optimization of physical and optical properties of biodegradable edible films based on pea starch and guar gum. *Industrial Crops and Products*, v. 86, p. 342-352, 2016.

SAKAI, K.; TAKAHASHI, S.; KOBAYASHI, A.; AKUTAGAWA, T.; NAKAMURA, T.; DOSEN, M.; KATO, M.; NAGASHIMA, U. DALTON. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) in six-coordinated zinc (ii)-quinoxaline complexes with ligand hydrogen bonds: their fluorescent properties sensitive to axial positions. Dalton Transactions, v. 39, n. 8, p. 1989-1995, 2010.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADUA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M.; GARCIA, E. E. C. (2002), Embalagens Plásticas Flexíveis - Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades. 1. Ed. Campinas: CETEA/ITAL pp. 180-181, 209.

SATHE S. K. Food Proteins and Peptides Chemistry, Protein Solubility and Functionality in: Functionality, Interactions, and Commercialization Navam S . Hettiarachchy , Kenji Sato , Maurice R . Marshall , and Arvind Kannan, CRC Press 2012

SALAS VALERO L. M (2011). elaboração e caracterização de filmes a base de alginato de sódio, reticulados com íons bário (Ba^{2+}), estrôncio (Sr^{2+}) ou alumínio (Al^{3+}). 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SALAS-VALERO, L. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Biofilms based on Canihua flour (*Chenopodium Pallidicaule*): design and characterization. *Química Nova*, v. 38, n. 1, p. 14-21, 2015.

SANYANG, M. L., SAPUAN, S. M., JAWAID, M., ISHAK, M. R., & SAHARI, J. Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch for food packaging. *Journal of food science and technology*, v. 53, n. 1, p. 326-336, 2016.

SATHE S. K. Food Proteins and Peptides Chemistry, Protein Solubility and Functionality in: Functionality, Interactions, and Commercialization Navam S. Hettiarachchy , Kenji Sato , Maurice R . Marshall , and Arvind Kannan, CRC Press 2012.

SARTORI, T.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of unripe banana starch films incorporated with solid lipid microparticles containing ascorbic acid. *Food Hydrocolloids*, v. 55, p. 210-219, 2016.

SHIKU, Y., HAMAGUCHI, P. Y., TANAKA, M. Effect of pH on the preparation of edible films based on fish myofibrillar proteins. *Fisheries science*, v. 69, n. 5, p. 1026-1032, 2003.

SILVA C.R. E. REPO-CARRASCO-VALENCIA R. and JACOBSEN S-E. DETERMINACION DE TOCOFEROLES POR HPLC EN ACEITE DE QUINUA (Chenopodium quinoa) Y KAÑIWA (Chenopodium pallidicaule). <http://www.rlc.fao.org/es/agricultura/produ/cdrom/contenido/libro14/cap5.9.htm>.

SILVA-WEISS A. Ihl M., Sobral P. J. A. , Gomez-Guillen M. C., Bifani V. Natural Additives in Bioactive Edible Films and Coatings: Functionality and Applications in Foods. *Food Engineering Reviews*, v. 5, n. 4, p. 200-216, 2013.

SMITH, A. M. The biosynthesis of starch granules. *Biomacromolecules*, v. 2, n. 2, p. 335-341, 2001.

SORRENTINO A; GORRASI G. E VITTORIA V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology* v.18, p 84-95, 2007.

SOBRAL, P. D. A. (1999). Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. *Ciência & Engenharia*, v. 8, n. 1, p. 60-67, 1999.

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

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

SOBRAL, P. J. A., SANTOS, J. S., & GARCIA, F. T. (2005). Effect of protein and plasticizer concentrations in film forming solutions on physical properties of edible

films based on muscle proteins of a Thai Tilapia. *Journal of Food Engineering*, 2005, v. 70 n.1, p. 93-100, 2005.

SOLIMAN E. A.; TAWFIK M. S.; EL-SAYED H.; MOHARRAM Y. G. Preparation and characterization of soy protein based edible biodegradable film. *Americam Jornal of Food Technology*, v 2 , n 6, p. 462-476, 2007.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on oxygen permeability of B-lactoglobulin films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, n. 12, p. 6298-6302, 2000.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizers in edible films and coatings. In: *Innovations in Food Packaging* (Han J. H, ed), p. 403-433, Monitoba, Canada, Elsevier Academic Press, 2005.

SOTHORNVIT, R., E PITAK, N. Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. *Food Research International*, 2007, v.40 n. 3, 365 - 370, 2007.

SOLANO M. Botánica sistemática. Facultad de ciencias agrarias de la Universidad nacional del Altiplano. 1999.

SOLANO, A. C. V.; DE GANTE, C. R. Development of biodegradable films based on blue corn flour with potential applications in food packaging. Effects of plasticizers on mechanical, thermal, and microstructural properties of flour films. *Journal of Cereal Science*, v. 60, n.1, p. 60-66, 2014.

SREERAMULU,C D.. V. K. REDDY,ANITHA CHAUHAN,N. BALAKRISHNA,and M. RAGHUNATH. Natural Antioxidant Activity of Commonly Consumed Plant Foods in India: Effect of Domestic Processing, *Oxidative medicine and cellular longevity*, v. 2013, 2013

STADING, M., HERMANSSON, A. M., & GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, v. 36, n. 2-3, p. 217-224, 1998.

STEFFOLANI M. E., LEON A. E. AND PEREZ G. T. Study of the physicochemical and functional characterization of quinoa and kañiwa starches, *Starch/Stärke*, v. 00, p. 1-8, 2013

STONE L. A. Lorenz K., C. F. The Starch of *Amaranthus* - Physico-chemical Properties and Functional Characteristics. *Starch/Starke*, 1984, vol 36, n. 7, pp. 232-237.

TAN, I., WEE, C. C., SOPADE, P. A., & HALLEY, P. J. (2004). Investigation of the starch gelatinisation phenomena in water–glycerol systems: application of modulated temperature differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, v. 58, n. 2, p. 191-204.

TANAKA M., ISHIZAKI S., SUZUKI T.; TAKAI R. Water Vapor Permeability of Edible Films Prepared from Fish Water Soluble Proteins as Affected by Lipid Type. *Journal of Tokyo University of Fisheries*, v. 87, p. 31-37, 2001.

TANGS H., WATANABE K. MITSUNAGA T. Characterization of storage starches from quinoa, barley and adzuki seeds. *Carbohydrate Polymer*. 2002, v. 49, p. 13-22, 2002.

TAPIA M., La quinua y Kañihua, Centro internacional de investigaciones para el desarrollo (CIID), Bogota. 1979.

TAPIA M., MORON C., AYALA G., FRIES A. Valor nutritivo y padrones de consumo. Em: Cultivos andinos sub explotados y sus aporte a la alimentación. 1997. Edit. Oficina Regional de la FAO para América Latina, Santiago de Chile.

TAPIA, M. E. Y A.M. FRIES. 2007. Guía de campo de los cultivos andinos. FAO y ANPE. Lima, Perú. <http://www.fao.org/docrep/010/ai185s/ai185s.pdf>

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

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

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

TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MAURI A.N.; MENEGALLI F.C., SOBRAL P.J.A. e AÑON M.C. (2007). Contribution of the starch, protein, and lipid fractions to the physical, thermal, and structural properties of amaranth (*Amaranthus caudatus*) flour films. *Journal of Food Science*, v. 72, n. 5, p. E293-E300, 2007

TAPIA BLÁCIDO, Delia R.; SOBRAL, Paulo JA; MENEGALLI, Florencia C. Potential of *Amaranthus cruentus* BRS Alegria in the production of flour, starch and protein concentrate: chemical, thermal and rheological characterization. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 90, n 7, p. 1185-1193, 2010.

TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; DO AMARAL SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. *LWT-Food Science and Technology*, v. 44, n 8, p. 1731-1738, 2011.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. Trends in *Food Science and Technology*, v.14, pp.71-78, 2003.

THOMAS, D. J., & ATWELL, W. A. (1997). Starches. St. Paul: Eagan Press Handbook Series.

TOMIHATA, K., BURCZAK, K., SHIRAKI, K. and IKADA, Y. Polym. Preprints, 33:534–535, 1992.

TOWLE, M. A. The ethnobotany of pre-Columbian Peru. Viking Fund Publications in Anthropology, n. 30. Aldine Publishing Company, Chicago. Ubbelohde-Doering, Heinrich, 1961.

TORREJÓN I.; MARTIN BL. ; De la PUENTE TB. ; NASSER JR. ; RIZZI R. Efecto de la kañihua (*Chenopodium Palladicaude Aellen*) sobre el sistema inmune de ratones albinos desnutridos. *Congreso internacional de la quinua*. Puno-Peru 2017.

URIYAPONGSON, J., RAYAS-DUARTE, P. Comparison of yield and properties of amaranth starches using wet and dry-wet milling processes. *Cereal Chemistry*, v. 71, p. 571–577, 1994.

VALENZUELA C., ABUGOCH L., TAPIA C. AND GAMBOA A. Effect of alkaline extraction on the structure of the protein of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) and its influence on film formation. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 48, n.4, p. 843-849, 2013.

VAN SOEST, J.J.G.; VLIEGENTHART, J.F.G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. *Trends in biotechnology*, v. 15, n. 6, p. 208-213, 1997.

VASANTHAN T. , LI J., BRESSLER D. , AND HOOVER R. Starch as Gelling Agent, In: *Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites Chemistry, Processing, and Applications*, Edt : AHMED J., TIWARI B. K, IMAM S. H. RAO M . A, CRC Press 2012, DOI: 10.1201/b11848-4

VÁZQUEZ, A., ÁLVAREZ, V. A.. Starch-cellulose fiber composites. In L. Yu (Ed.), *Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources*, New York: Wiley, p. 239-286, 2009.

VILCACUNDO, R; HERNÁNDEZ-LEDESMA, B. Nutritional and biological value of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Current Opinion in Food Science*, v. 14, p. 1-6, 2017.

WANG M., HETTIARACHCHY N. S., BURKS M. QI, W. AND SIEBENMORGEN T. Preparation and Functional Properties of Rice Bran Protein Isolate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 47, n. 2, p. 411-416, 1999.

WANG, L., WANG, Y.J. Comparison of protease digestion at neutral pH with alkaline steeping method for rice starch isolation. *Cereal Chemistry*, v. 78, p. 690–692, 2001.

WANG L., DONG Y., MEN H., TONG J., ZHOU J. Preparation and characterization of active films based on chitosan incorporated tea polyphenols. *Food Hydrocolloids*, v. 32, n. 1, p. 35-41, 2013.

WANG, H., HU, D., MA, Q., WANG, L. Physical and antioxidant properties of flexible soy protein isolate films by incorporating chestnut (*Castanea mollissima*) bur extracts. *LWT- LWT-Food Science and Technology*, v. 71, p. 33-39, 2016.

WATANABE K., PENG N. L., TANG H. and MITSUNAGA T. Molecular Structural Characteristics of Quinoa Starch, *Food Science Thecnology Res.*, v. 13, n.3, p. 73-76, 2007.

WATERHOUSE, A.L. Determination of total phenolics, in current protocols in food analytical chemistry. 2001. Disponível em: <<http://www.nshtvn.org/ebook/molbio/Current%20Protocols/CPFAC/fai0101.pdf>>. Acesso em: 05 maio 2012.

WHITE P, ALVISTUR E, DIAS C, VINAS E, WHITE H, COLLAZOS C. Nutrient content and protein quality of quinoa and cañihua, edible seed products of the Andes mountains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 3, n. 6, p. 531-534, 1955. Doi:10.1021/jf60052a009.

WHITE B. L. , Howard L. R, Prior R. L. Release of Bound Procyanidins from Cranberry Pomace by Alkaline Hydrolysis. *Jornal Agricultural Food Chemistry*. v. 58, p. 7572-7579, 2010

WU H. ,YUE S., SUN H., BEIJING , CORKE H., Physical Properties of Starch from Two Genotypes of *Amaranthus cruentus* of Agricultural Significance in China. 1995. *Starch/ Stärke*, v. 47, p. 295-297, 1995.

YANG, H. J., LEE, J. H., WON, M., SONG, K. B. Antioxidant activities of distiller dried grains with solubles as protein films containing tea extracts and their application in the packaging of pork meat. *Food chemistry*, v. 196, p. 174-179, 2016.

YUAN, R. C.; THOMPSON, D. B.; BOYER, C. D. Fine structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behavior of maize starches from three wx-containing genotypes in two inbred lines. *Cereal Chemistry*, v. 70, p. 81-81, 1993.

ZACTITI, E. M.; KIECKBUSCH, T. G.; Release of potassium sorbate from active films of sodium crosslinked with calcium chloride. *Packaging Technology and Science*, v. 22, p. 349-358, 2009.

ZHANG, H.; MITTAL, G.; Biodegradable protein-based films from plant resources: A Review, *Environmental progress & sustainable energy*, v. 29, n. 2, p. 203-220, 2010.

ZINK, J., WYROBNIK, T., PRINZ, T., & SCHMID, M. Physical, Chemical and Biochemical Modifications of Protein-Based Films and Coatings: An Extensive Review. *International Journal of Molecular Sciences*, v.17, p.1376, 2016.

ZINOVIADOU, Kyriaki G.; KOUTSOUMANIS, Konstantinos P.; BILIADERIS, Costas G. Physico-chemical properties of whey protein isolate films containing oregano oil and their antimicrobial action against spoilage flora of fresh beef. *Meat Science*, v. 82, n. 3, p. 338-345, 2009.

ZHOU, Z., ROBARDS, K., HELLIWELL, S., BLANCHARD, C. Effect of the addition of fatty acids on rice starch properties. *Food research international*, v.40, n.2, p. 209-214, 2007.

ZOBEL HF, YOUNG S.N., ROCCA L.A. 1988. Starch gelatinization. An X-ray diffraction study. *Cereal Chemistry* 66:443–6.