

Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca

Physical characteristics of cassava modified starch films

Celina Maria HENRIQUE^{1*}, Marney Pascoli CEREDA², Silene Bruder Silveira SARMENTO³

Resumo

Amidos de mandioca podem ser matérias-primas para a obtenção de filmes biodegradáveis, sendo que para a formação destes é necessária a elaboração de suspensões filmogênicas. Alguns processos de modificação do amido podem torná-lo miscível em água fria, e outros processos de modificação podem alterar as propriedades dos filmes, tornando-os mais fortes e flexíveis. O objetivo deste trabalho foi verificar as características físicas de filmes biodegradáveis elaborados com amidos modificados de mandioca pelo processo de *casting* (desidratação de uma solução filmogênica sobre placas de Petri). Os amidos modificados utilizados foram: *cross linked*; carboximetilamido (CMA) de baixa viscosidade e alta viscosidade e esterificado. A viscosidade é fator importante para a elaboração da suspensão filmogênica e foi avaliada utilizando-se o equipamento Rapid Visco Analyser (RVA). Os filmes elaborados foram comparados a um filme de PVC comercial com espessura de 0,0208 a 0,0217 mm. Os amidos foram caracterizados por avaliação da composição físico-química, granulometria, microscopia eletrônica e viscosidade (*Rapid Visco Analyser*). A análise por microscopia eletrônica dos filmes ressaltou as diferenças entre os diferentes amidos utilizados. O RVA mostrou que, com exceção do *cross linked*, todos os amidos modificados apresentaram certa solubilidade a frio, o que facilita o preparo das soluções filmogênicas, entretanto, todos os amidos modificados apresentaram redução acentuada da tendência à retrogradação, propriedade geralmente associada à formação de filmes. As espessuras dos filmes de amido variaram de 0,0551 a 0,1279 mm, cujas espessuras mínimas foram a dos filmes de amido *cross linked*. Os filmes mostraram-se transparentes, manuseáveis e bem homogêneos. Não houve interferência da espessura na permeabilidade ao vapor d'água, e os filmes com 5% de matéria-seca, independente do tipo de amido modificado, foram mais permeáveis que o PVC. Porém, quando se compara o filme biodegradável de amidos modificados com o filme comercial de PVC, ainda há muito que se trabalhar na formulação para melhorar várias propriedades deste tipo de embalagem, que tem amplo uso atualmente.

Palavras-chaves: mandioca; filmes; amidos modificados; viscosidade.

Abstract

Cassava starches may be used as raw materials for developing biodegradable films. Some starch modification processes can make them miscible in cold water and others can modify their film properties, making them stronger and more flexible. The aim of this study was to evaluate the physical characteristics of biodegradable films developed from cassava modified starches using the casting process (dehydration of a filmogenic solution on Petri dishes). The modified starches used were cross linked, low and high viscosity carboxymethyl starches and esterified starch. Starch viscosity is an important property to produce the filmogenic solution and it was tested using the Rapid Visco Analyser (RVA). Excepting cross linked starch, all modified starches presented cold solubility. This property enables an easier preparation of the filmogenic solutions. However, all modified starches presented a severe reduction of setback values, property associated with film formation. The cassava modified starch films were compared to commercial PVC films of 0.0208 to 0.0217 mm thickness. The cassava modified starch films presented thickness values from 0.0551 to 0.1279 mm. The minimum thickness values were observed in pre-gelatinized and cross linked films. The scanning electron microscopy analysis of the films showed differences among the starches. The resulting films were transparent and homogeneous. There was no significant interference of film thickness in water vapor permeability and the films with 5% dry matter were more permeable than the PVC film. However, when modified starch films are compared to PVC commercial films, there is still much research to be made in the formulation to improve several properties necessary to fulfill the requirements of food packaging today.

Keywords: cassava; modified starch; film; viscosity.

1 Introdução

A poluição do meio ambiente devido ao descarte de filmes plásticos de polímeros sintéticos sem nenhum controle é um grande problema mundial. Para minimizar este problema, existe a possibilidade da utilização de biofilmes, e o amido é um dos materiais que pode participar da elaboração desse material, sendo biodegradável quando lançado no meio ambiente.

Biofilme é um filme fino preparado a partir de materiais biológicos, que age como barreira a elementos externos e, conseqüentemente, pode proteger o produto embalado de danos físicos e biológicos e aumentar a sua vida útil.

Recentemente tem havido um grande interesse pelo desenvolvimento de biofilmes comestíveis ou degradáveis biolo-

Recebido para publicação em 23/1/2007

Aceito para publicação em 24/7/2007 (002184)

¹ Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios – Apta (Regional Centro Sul), Rod. SP 127, km 30, CP 28, Piracicaba - SP, Brasil, E-mail: celina@apta.sp.gov.br

² Centro de Tecnologias para o Agronegócio – CeTeAgro, Instituto São Vicente, Universidade Católica Dom Bosco – UCDB, Campo Grande - MS, Brasil, E-mail: cereda@terra.com.br

³ Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ, Piracicaba - SP, Brasil

*A quem a correspondência deve ser enviada

gicamente, principalmente devido à demanda por alimentos de alta qualidade, às preocupações ambientais sobre o descarte dos materiais não renováveis das embalagens para alimentos e às oportunidades para criar novos mercados para as matérias-primas formadoras de filme, derivadas de produtos agrícolas.

Os biofilmes são geralmente produzidos com materiais biológicos, como polissacarídeos, proteínas, lipídios e derivados. A obtenção dos mesmos, assim como a de coberturas biodegradáveis, está baseada na dispersão ou solubilização dos biopolímeros em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos) e acréscimo de aditivos (plastificantes ou agentes de liga) obtendo-se uma solução ou dispersão filmogênica. Após o preparo, estas coberturas devem passar por uma operação de secagem para a formação dos filmes ou coberturas tipo *casting* (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992).

O amido é um dos biopolímeros mais utilizados para compor materiais biodegradáveis pelo seu custo e disponibilidade. Os tipos de amido utilizados para este fim podem ser os naturais, obtidos de diversas fontes vegetais, ou os modificados.

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são os principais determinantes do comportamento das pastas de amido. Essas propriedades têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamentos como viscoamílografo Brabender e mais recentemente o Rapid Visco Analyser (RVA).

Quando uma pasta de amido fica em repouso, sem agitação antes ou depois do resfriamento, a tendência é que se estabeleçam ligações intermoleculares, formando um gel. As regiões de tais ligações nos géis aumentam em número durante o período de repouso, tornando a rede mais firme e compacta em diferentes graus, segundo o número, tamanhos e distribuição das regiões micelares (HODGE; OSMAN, 1985).

O amido de mandioca é considerado de alta expansão porque seus grânulos sofrem grande inchamento quando aquecidos em água. Como as forças associativas internas tornam-se frágeis sob agitação mecânica, o viscograma Brabender apresenta um alto pico de viscosidade, seguido de acentuada queda durante o cozimento (FRANCO et al., 2001).

Em sistemas hidrotérmicos, os grânulos de amido se expandem em até 20% devido à difusão e absorção de água nas regiões amorfas, porém essa expansão é reversível com a secagem (BILIADERIS, 1991).

A estrutura química do amido pode ser alterada por métodos químicos, físicos, enzimáticos ou pela combinação de todos, com a formação de produtos com propriedades diferentes do amido nativo (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003). Dependendo da intensidade deste processo vários produtos podem ser obtidos, estabelecendo-se amplo campo de desenvolvimento de pesquisa e de aplicação de conhecimento tecnológico. Entre estes, os acetilados são bastante utilizados na confecção e acabamento de tecidos e na cobertura de papel, graças a sua propriedade de formar filmes (VEIGA; VILPOUX; CEREDA, 1995).

Para obter amido com viscosidade reduzida de pasta e mudança nas suas propriedades, pode ser utilizada a oxidação com agentes como hipoclorito e peróxido de hidrogênio. Esse tipo de modificação leva à formação de compostos nos quais algumas hidroxilas são oxidadas a carbonilas ou carboxilas. Devido aos grupos carbonílicos e carboxílicos serem mais volumosos do que os hidroxílicos, esses grupos tendem a manter as cadeias de amilose separadas, evitando assim a retrogradação do amido. Essa separação é auxiliada pela ionização dos grupos carboxílicos que têm efeito esférico. A oxidação do amido não promove a ruptura do grânulo, mantendo a estrutura original. O amido modificado é ainda imiscível em água fria, mas apresenta pasta clara ou baixa tendência a espessamento ou retrogradação. Depois de secos, os filmes formados por amidos oxidados são claros e firmes. Esse tipo de amido pode ser usado em indústria de papel, têxtil e de componentes de adesivos (BOBBIO; BOBBIO, 1980).

Nos amidos oxidados, as cadeias de amilose são mantidas separadas, evitando a retrogradação, não só pela redução de algumas hidroxilas, mas também pela introdução de radicais carregados negativamente nas cadeias, que ao se repelirem também mantêm as cadeias afastadas (BOBBIO; BOBBIO, 1980).

O éster de amido fosfatado é mais branco, tem maior pico de viscosidade e grande resistência à retrogradação se comparado com o natural. Em alimentos pode ser usado no preparo de balas de goma, colóides, ou para formar filmes claros e flexíveis. Apresenta estabilidade nas fases alternadas de congelamento e descongelamento, e por sua característica de polaridade pode ser empregado como agente emulsificante (CEREDA, 1989).

A espessura dos filmes formados é um parâmetro que influencia suas propriedades (CUQ et al., 1996). O controle da espessura dos filmes é importante para se avaliar a uniformidade desses materiais, a repetibilidade da medida de suas propriedades e a validade das comparações entre filmes. O controle da espessura dos filmes é difícil, sobretudo nos processos de produção do tipo *casting* (SOBRAL, 1999).

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

Ao estudar filme de proteínas do leite Chen (1995) verificou relação entre a permeabilidade ao vapor d'água e a espessura. Park e Chinnam (1995) observaram comportamento linear entre permeabilidade e espessura dos biofilmes à base de zeína, glúten e derivados de celulose.

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

Os objetivos do presente trabalho foram avaliar alguns amidos modificados de mandioca visando a obtenção de filmes comestíveis e caracterizar fisicamente os filmes biodegradáveis obtidos pelo processo de *casting*.

2 Material e métodos

2.1 Material

Os amidos modificados de mandioca utilizados para a elaboração dos filmes biodegradáveis foram fornecidos por diversas empresas brasileiras e foram os seguintes: 1) *cross linked*; 2) carboximetilamido de baixa viscosidade; 3) carboximetilamido de alta viscosidade; e 4) esterificado, e foram escolhidos pela disponibilidade e facilidade de solubilização e gelatinização a frio, sendo um fator importante para formação dos filmes.

Os filmes de amido foram comparados ao filme de PVC de baixa densidade, o qual é comumente utilizado no mercado para embalar produtos alimentícios.

2.2 Métodos

Os amidos foram avaliados quanto aos teores de umidade por gravimetria (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1986), amido por método de hidrólise enzimática (RICKARD; BEHN, 1987), seguido de dosagem de açúcares redutores por Somogy-Nelson (NELSON, 1944). O teor de amilose foi determinado de acordo com a ISO 6647 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 1987). Foram avaliados os teores de carboidratos solúveis totais (NELSON, 1944); cinzas (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1986); fibra bruta por hidrólise ácida e alcalina (AOAC, 1990); lipídios utilizando-se o éter de petróleo como solvente (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1986) e nitrogênio por micro-Kjeldhal (AOAC, 1990). O fator utilizado para a conversão do nitrogênio em proteína bruta foi 6,25.

A acidez titulável (AT) foi determinada por titulação potenciométrica com hidróxido de sódio 0,10 N, conforme Instituto Adolfo Lutz (1986).

Amostras de amido foram depositadas em fitas adesivas sobre suportes de alumínio recobertos com película de ouro (40-50 nm) e observadas em microscópio eletrônico de varredura Phillips 515 (VICENTINI, 1999).

As propriedades da pasta dos amidos em pH natural foram avaliadas pelo *Rapid Visco Analyser* (RVA), série 4, da *Newport Scientific* e programa de computador *Thermocline for Windows*. Foi utilizada a concentração de 2,5 g de amostra em 25 mL de água, corrigidos para a base de 14% de umidade. O equipamento operou pelo modo *standard 2* (NEWPORT SCIENTIFIC, 1998), com modificações na programação: 50 °C por 1 minuto, aquecimento de 50 a 92 °C a uma taxa de 5,6 °C/min., manutenção da pasta a 92 °C por 5 minutos, resfriamento de 92 a 50 °C a uma taxa de 5,6 °C/min. Esta modificação se fez necessária, uma vez que a solução de amido *cross link* entra em ebulição na temperatura de 95 °C, com conseqüente perda de amostra. Dos perfis viscoamilográficos obtidos, foram extraídos os parâmetros temperatura de pasta, viscosidade máxima (pico), quebra de viscosidade (diferença entre a viscosidade máxima e da pasta mantida a 92 °C por 5 minutos), viscosidade final e tendência à retrogradação (diferença entre viscosidade final e da pasta a 92 °C por 5 minutos). Os viscogramas de amidos modificados foram comparados com o de amido natural (amostra comercial). A viscosidade foi expressa em RVU (*Rapid Visco Units*).

As suspensões filmogênicas de amido esterificado foram obtidas através da gelatinização do amido em água. Foram testadas as concentrações de 3% (30 g de amido em 1 L de água destilada) e 5% (50 g em 1 L de água destilada). As suspensões foram aquecidas até 80 °C, sob agitação constante, até ocorrer a total gelatinização, ou seja, por 15 a 20 minutos, de acordo com Oliveira (1996). Em seguida, as soluções foram mantidas por 30 minutos em aparelho de ultra-som (Bransom 2510D-DSTH) para a retirada de bolhas de ar.

As suspensões dos amidos modificados *cross linked* e carboximetilamido (CMA) de baixa e alta viscosidade foram obtidas através da dispersão do amido modificado em água, nas mesmas concentrações, sob agitação constante, em temperatura ambiente até que ocorresse total solubilização, o que exigiu entre 5 e 10 minutos. A solução foi mantida por 50 minutos em ultra-som para a retirada de bolhas, sendo um tempo superior ao da solução esterificada, por ter recebido maior aeração durante a agitação.

Os filmes biodegradáveis foram preparados segundo a técnica de casting (YANG; PAULSON, 2000), que consiste na desidratação de uma solução filmogênica (SF) aplicada sobre placas de Petri de diâmetro de 15 cm. As suspensões foram submetidas à desidratação em estufa com ventilação forçada, à temperatura de 40 °C por 24 horas. Posteriormente, as placas foram armazenadas em dessecadores com temperatura de ± 21 °C e umidade relativa de 54% (NaCl) durante 3 dias, para a retirada dos filmes.

A avaliação da espessura dos filmes foi realizada utilizando-se micrômetro digital e os resultados foram expressos em milímetros (mm). Foram medidos nove pontos por repetição, considerando a espessura do filme como a média das 45 leituras (SOBRAL, 1999).

A gramatura foi determinada através da pesagem de uma área definida do filme em balança analítica, utilizando-se a Equação 1:

$$G = 10.000 \times p/a, \text{ sendo } G = \text{gramatura (g/m}^2\text{);}$$

$$p = \text{peso do filme (g) e } a = \text{área do filme (cm}^2\text{)} \quad (1)$$

(SOBRAL, 1999).

A permeabilidade foi determinada gravimetricamente segundo teste da ASTM (1995), modificado por Gontard, Guilbert e Cuq (1992). O filme foi colocado em célula contendo sílica gel (UR = 0%; 0 mm Hg pressão de vapor), constituindo uma membrana. A célula então foi colocada dentro de um dessecador contendo água destilada (UR = 100%; 32,23 mm Hg pressão de vapor), em sala climatizada a 22 °C. A célula foi pesada em balança semi-analítica a cada 24 horas. A permeabilidade foi calculada através da Equação 2:

$$P_v = G \cdot V / A \cdot T \cdot (p_1 - p_2) \quad (2)$$

em que: P_v = permeabilidade ao vapor d'água (g.mm/m².dia.mm.Hg); G = peso ganho pela célula durante 24 horas (g); V = espessura média do filme (mm); A = superfície de permeação do filme (m²); T = tempo (dias); $p_1 - p_2$ = gradiente de pressão de vapor entre as superfícies do filme (32,23 mmHg).

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com 5 blocos e 5 repetições. Os dados experimentais foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas através do teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade. O processamento dos resultados foi realizado com o programa Statistical Analysis System (SAS). Para a elaboração de histogramas para a espessura e a gramatura, foi utilizado o programa Systat 8.0.

3. Resultados e discussão

A composição dos amidos utilizados na elaboração dos filmes (Tabela 1) mostra os percentuais de amido mais reduzidos no caso dos amidos esterificados (CMA) de alta e baixa viscosidade, principalmente em função do elevado teor de cinzas. O teor de cinzas nestes amidos provavelmente seja decorrente do resíduo de sal (NaCl) que se forma na reação de modificação. Os teores de umidade dos amidos *cross link* e esterificado foram mais baixos que os demais. O pH também foi um fator de diferenciação entre os amidos utilizados (Tabela 1). O amido modificado *cross link* apresentou pH mais próximo ao normal. Os éteres de amido (CMA de alta e baixa viscosidade) apresentaram reação básica (pH próximo a 12), resultado da modificação em meio de catalisador alcalino.

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e a retrogradação são os principais determinantes do comportamento da pasta desses amidos. As propriedades da pasta do amido nativo de mandioca e de seus modificados podem ser observadas na Tabela 2 e Figura 1.

O amido de mandioca nativo apresentou perfil de viscosidade característico para amido desta fonte vegetal, com pico agudo, quebra acentuada e certa tendência à retrogradação.

O processo de esterificação conferiu certo grau de viscosidade a frio (25 RVU) para este amido. O pico de viscosidade,

semelhante ao do amido de mandioca natural em formato e valor, foi obtido quase que instantaneamente, ou seja, pouco após o RVA ter se estabilizado a 50 °C. A elevada quebra de viscosidade evidenciou instabilidade no início do aquecimento, sob agitação. A viscosidade final e a tendência à retrogradação foram baixas, características típicas deste tipo de modificação que reduz o poder de retrogradação.

Os carboximetilamidos (CMA) apresentaram certa solubilidade em água a 50 °C, comportamento já esperado. A carboxilação do amido aumenta progressivamente a solubilidade em água fria, conforme o grau de substituição se eleva (WURZBURG, 1986). O CMA de alta viscosidade apresentou viscosidade inicial de 27 RVU, seguida de aumento de viscosidade com a elevação da temperatura até 92 °C. Posteriormente, houve redução da viscosidade em virtude da quebra de grânulos durante o tratamento térmico sob agitação mecânica. A amostra apresentou viscosidade final inferior à inicial, uma vez que a tendência à retrogradação também foi baixa.

O CMA de baixa viscosidade apresentou 18 RVU a 50 °C, ocorrendo o pico de viscosidade durante o ciclo de manutenção à temperatura de 92 °C. Este amido apresentou valores de viscosidade muito baixos e não apresentou tendência à retrogradação. Isto se deve provavelmente porque seu processo de obtenção requer um tratamento prévio, normalmente com ácido, para reduzir a viscosidade característica do amido nativo.

Dentre os amidos modificados, o tipo *cross linked* foi o único a apresentar temperatura de pasta definida (69 °C). Este tipo de modificação do amido de mandioca conduziu a uma elevação substancial na viscosidade do amido nativo, chegando a um pico de 1040 RVU. Segundo Wurzburg (1986), este tipo de modificação tem efeito pronunciado nas propriedades da pasta, particularmente dos amidos de tuberosas. Devido às ligações

Tabela 1. Características físico-químicas dos amidos utilizados como matéria-prima para a elaboração dos filmes.

Determinações	Amido nativo	Amidos modificados			
		Carboximetilamido		<i>Cross link</i>	Esterificado
		Viscosidade alta	Viscosidade baixa		
Umidade (%)	14,9	10,7	11,1	3,4	7,3
Amido (%)	87,6	85,0	86,5	92,2	89,3
Fibras (%)	0,5	0,4	0,4	0,9	0,6
Matéria-graxa (%)	0,2	0,1	0,4	0,2	0,3
Açúcares totais (%)	0,2	0,2	0,3	0,5	0,4
Cinzas (%)	0,2	13,8	12,0	0,8	6,4
Proteínas (%)	0,2	0,07	0,06	0,02	0,04
pH	5,6	11,9	12,0	6,0	4,0
Acidez ⁽¹⁾	-	-	-	0,2	2,3

⁽¹⁾mL NaOH N/100 g.

Tabela 2. Propriedades de pasta do amido nativo de mandioca e seus modificados.

Tipo de amido	Viscosidade (RVU)				Temperatura de pasta (°C)
	Pico	Quebra	Final	Tendência à retrogradação	
Nativo	263	152	168	58	66,9
Carboximetilamido (alta viscosidade)	74	35	52	13	-
Carboximetilamido (baixa viscosidade)	57	43	17	3	-
<i>Cross link</i>	1040	300	762	22	69,0
Esterificado	239	213	41	16	-

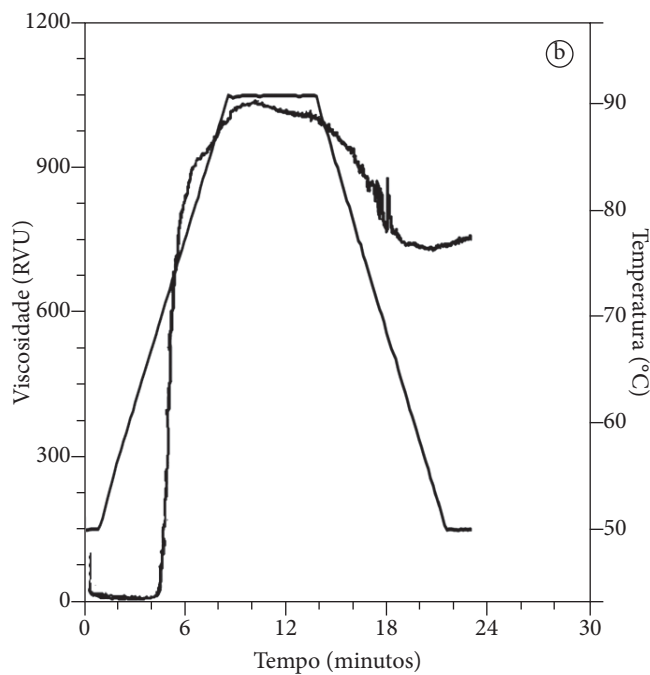
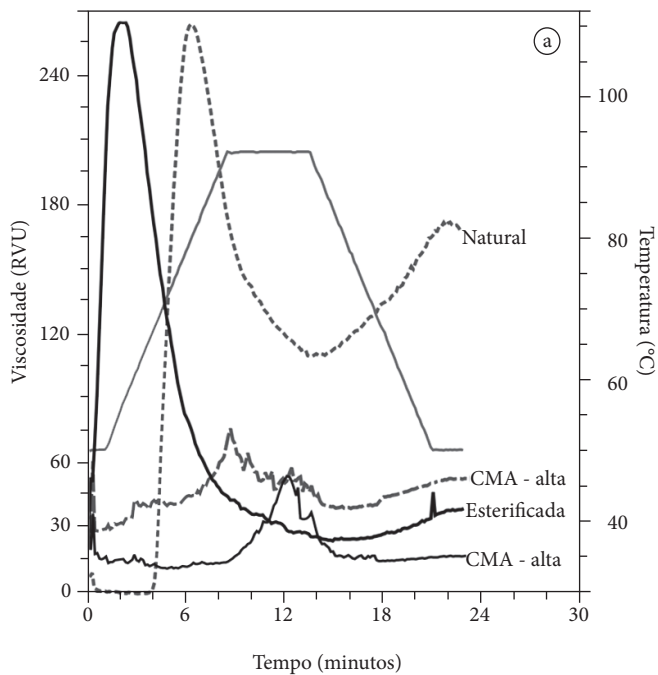


Figura 1. Viscosidade das pastas de amido de mandioca avaliadas em Rapid Visco Analyser (RVA). a) amido nativo e modificados do tipo carboximetilamido e esterificado; e b) amido modificado *cross link*.

químicas que são formadas, os grânulos de amido resistem mais à ruptura e reduzem os solúveis que são lixiviados para fora dos grânulos durante a cocção. O amido *cross linked* apresentou certa quebra de viscosidade após o pico, a qual se manteve mesmo durante o ciclo de resfriamento. A tendência à retrogradação também se mostrou baixa.

Os amidos modificados observados por microscopia eletrônica de varredura (Figura 2) apresentaram diferenças no

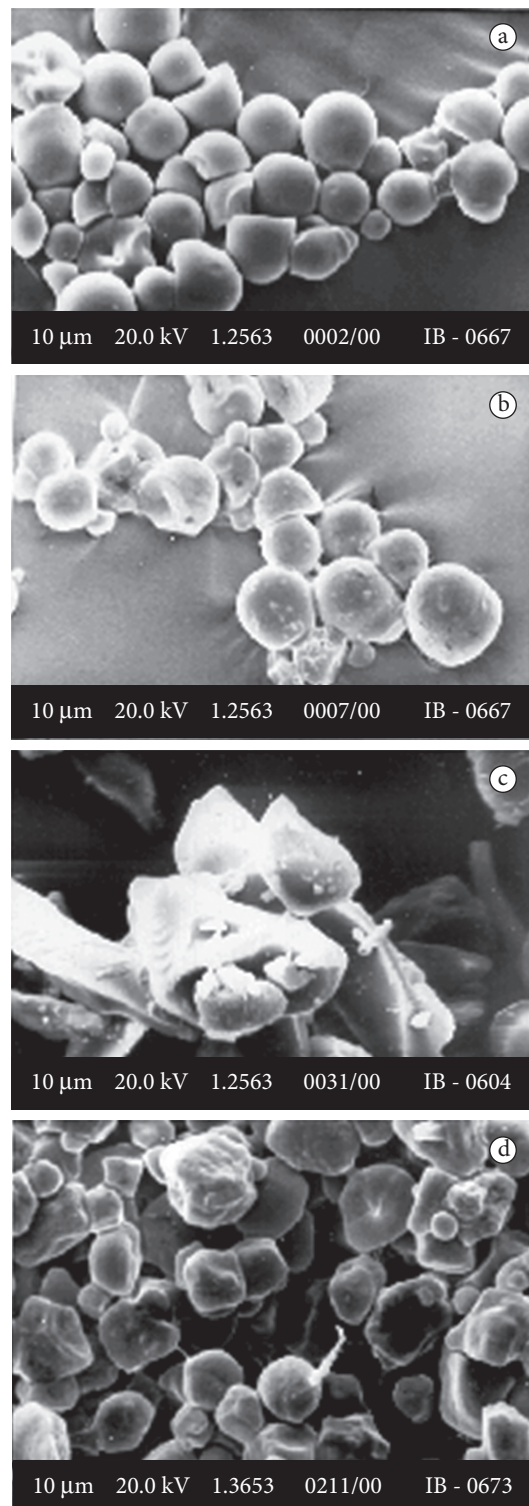


Figura 2. Aspectos dos grânulos de amidos modificados de mandioca vistos em microscópio eletrônico de varredura. a) CMA de baixa viscosidade; b) CMA de alta viscosidade; c) *cross link*; e d) esterificado.

aspecto geral dos grânulos, decorrentes do processo de modificação. Os grânulos do amido CMA de baixa e alta viscosidade apresentaram os formatos e aspectos superficiais característicos dos grânulos de amido de mandioca. O amido *cross linked* não apresentou estrutura granular característica, uma vez que a

pré-gelatinização provoca inchamento dos grânulos, com formação de massa coesa (aglomerados) e fragmentos residuais de grânulos. Os carboximetilamidos tiveram sua estrutura granular alterada, principalmente no aspecto superficial mais deformado, apresentando formato irregular e quebrado.

Na Figura 3 são apresentadas as microfotografias por microscopia eletrônica de varredura dos filmes obtidos a partir dos

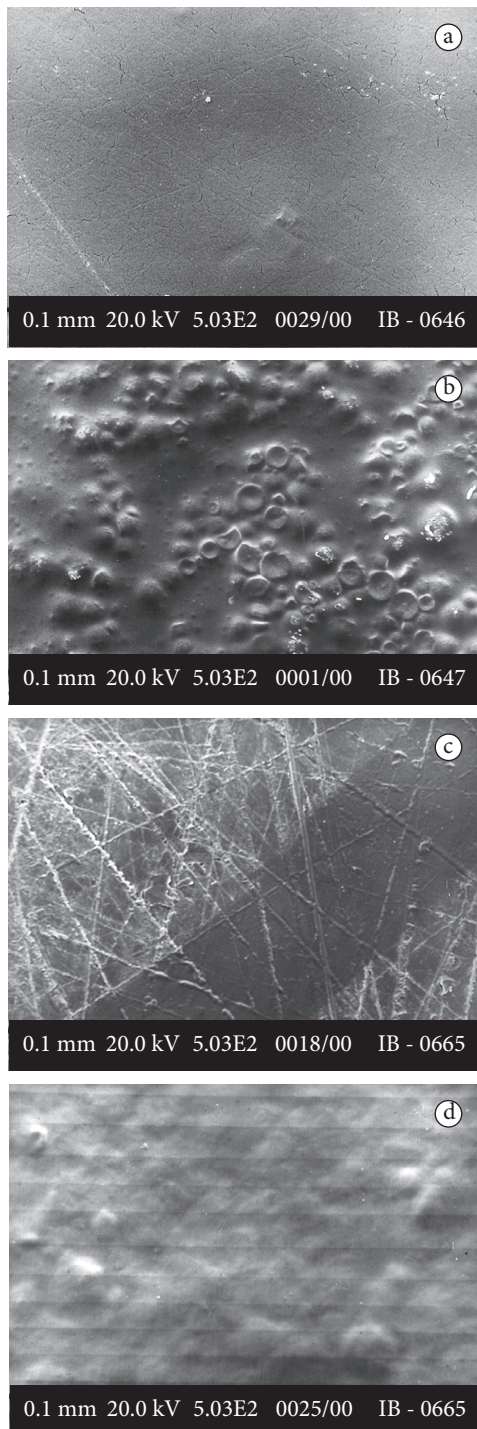


Figura 3. Aspecto dos filmes obtidos de amidos modificados de mandioca vistos em microscópio eletrônico de varredura (600X). a) CMA de baixa viscosidade; b) CMA de alta viscosidade; c) *cross link*; e d) esterificado.

diversos amidos. Todos os filmes apresentaram uma superfície contínua, porém os filmes de CMA de alta viscosidade e o esterificado mostraram um maior número de poros, que provavelmente são microbolhas de ar que permaneceram mesmo após a desaeração no ultra-som. No trabalho realizado por Cereda et al. (2000), foi também verificada uma superfície contínua em filmes de amido nativo e modificado com presença de poros.

A espessura é um parâmetro que influencia as propriedades dos filmes e quando controlada permite a uniformidade do material e a validade das comparações entre suas propriedades. Os filmes de amidos de mandioca modificados sob diferentes concentrações apresentaram variação de espessura entre 0,06 e 0,12 mm. As espessuras dos filmes elaborados com glúten e plastificantes estudados por Gennadios, Weller e Testin (1993) variaram de 0,06 a 0,10 mm, apresentando menor faixa de variação.

As espessuras dos filmes de amidos modificados foram significativamente superiores à espessura do PVC comercial (Tabela 3). Apenas o filme de CMA de alta viscosidade a 3% não diferiu significativamente do filme comercial (Tabela 3).

Não houve diferença de espessuras entre os filmes obtidos a partir dos amidos modificados de mandioca e nem entre as concentrações utilizadas.

As Figuras 4, 5 e 6 representam, através de histogramas, as espessuras dos filmes estudados, já observando juntamente

Tabela 3. Valores médios de espessura (mm) dos filmes de PVC e de amidos modificados.

Tratamento	Amido (%)	Espessura	
		Média	Varição (\pm)
PVC comercial	-	0,0213 ^b	0,0005
CMA	3	0,0626 ^{ab}	0,0075
Alta viscosidade	5	0,0942 ^a	0,0242
CMA	3	0,0940 ^a	0,0236
Baixa viscosidade	5	0,0898 ^a	0,0239
<i>Cross link</i>	3	0,0858 ^a	0,0009
	5	0,1202 ^a	0,0077
Esterificado	3	0,0715 ^a	0,0125
	5	0,0843 ^a	0,0123

CV (coeficiente de variação) = 28,25; e médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

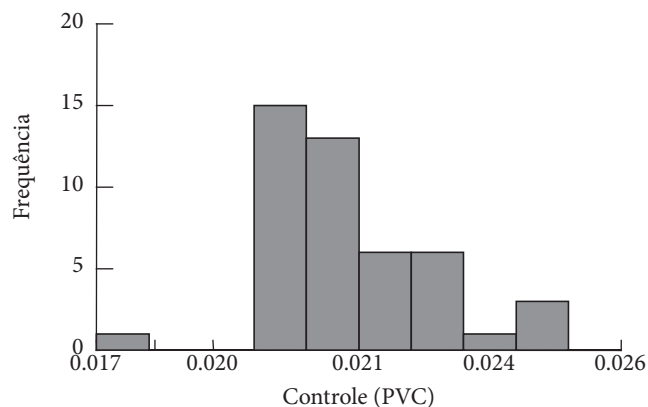


Figura 4. Histogramas da frequência da espessura do controle (PVC), em 45 avaliações/tratamento.

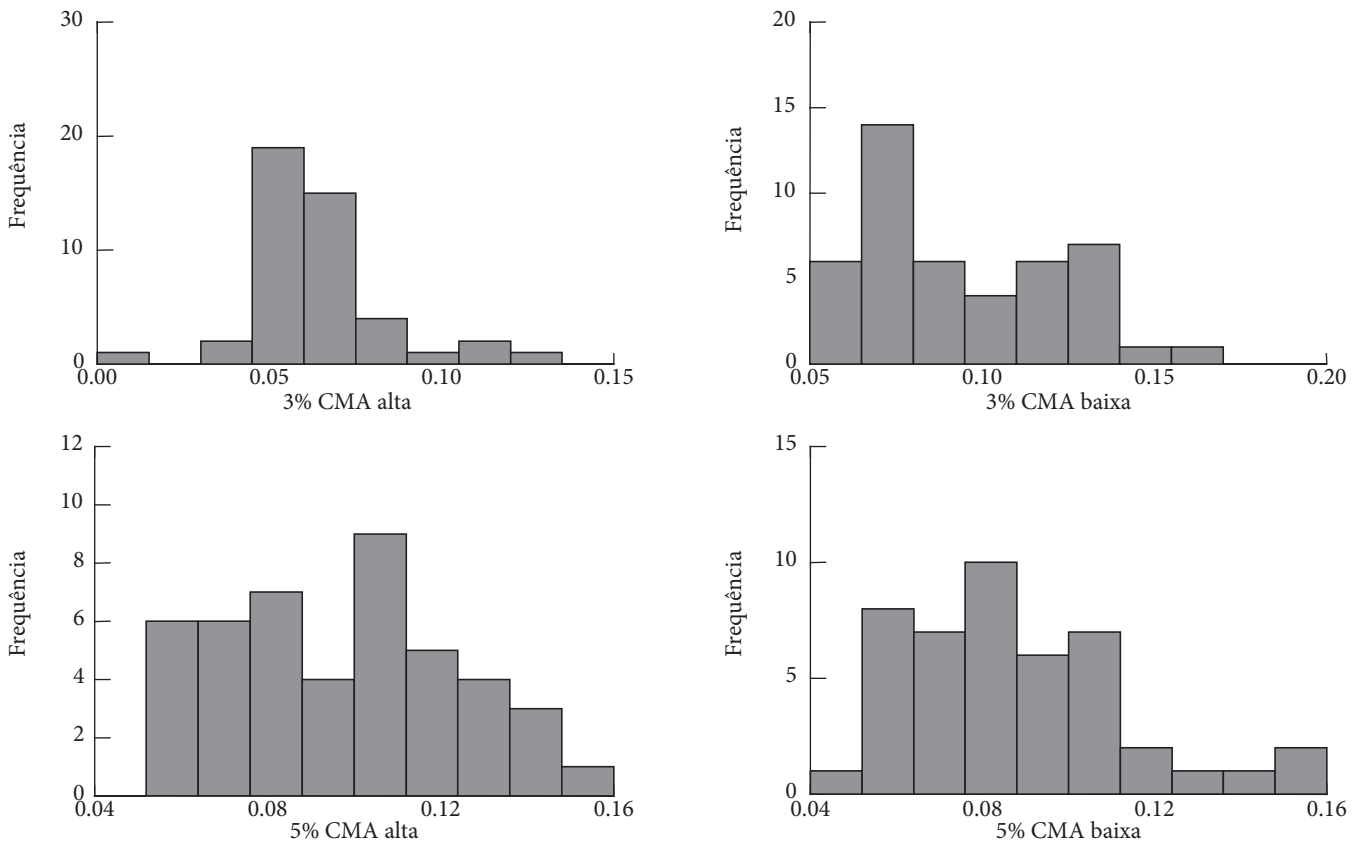


Figura 5. Histogramas da frequência da espessura nos filmes de amido CMA com alta e baixa viscosidade com 3 e 5%, em 45 avaliações/tratamento.

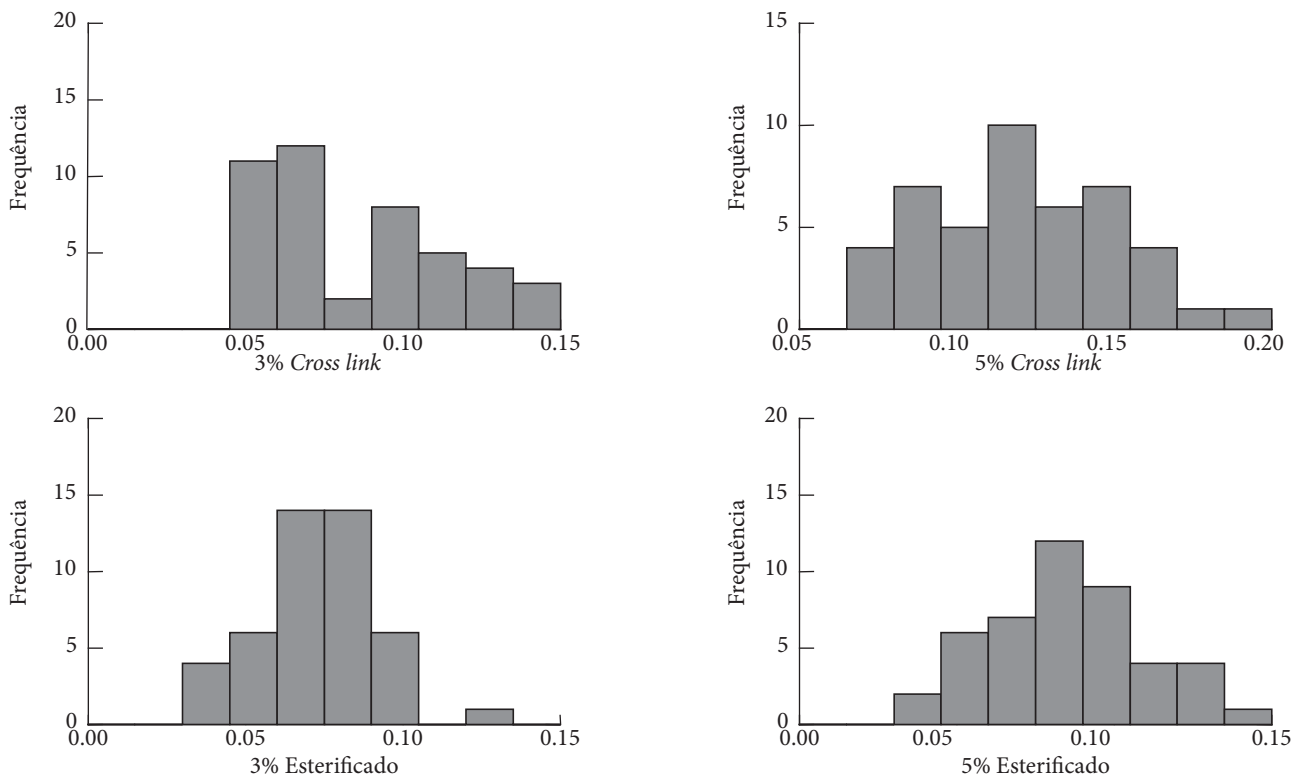


Figura 6. Histogramas da frequência da espessura nos filmes de amido *cross link* e esterificado com 3 e 5%, em 45 avaliações/tratamento.

com a Figura 2, os filmes de amido *cross linked* a 3% foram os que apresentaram menor homogeneidade.

Pelos histogramas, os filmes que apresentaram menor espessura foram os *cross linked* a 3%, com maior número de valores de espessura na faixa de 0,05-0,06 mm. Os demais filmes demonstraram uma grande dispersão dos valores, porém com a maioria representada na faixa de 0,09 mm. Todos os histogramas diferiram do histograma do filme de PVC comercial, o qual possui espessura na faixa de 0,02 mm, mas também apresentou uma pequena variação.

Como a gramatura (Figuras 7, 8 e 9) é calculada em função de uma área conhecida do material e seu peso, os valores confirmaram o já observado para a espessura, ou seja, a gramatura do plástico foi significativamente inferior a dos filmes de amidos modificados, em quaisquer das concentrações utilizadas (Tabela 4).

Variações de gramatura de 200 a 500 g/m² foram observadas para os diferentes filmes de amidos modificados. Embora tenham sido observadas grandes variações, os valores médios não diferiram estatisticamente entre si. Com exceção do CMA de alta viscosidade, todos os filmes obtidos com concentrações menores (3%) de amido apresentaram valores numéricos menores de gramatura, o que pode ser devido ao teor de matéria seca presente, já que o volume da suspensão filmogênica depositado no suporte era o mesmo para todos os tratamentos.

Os filmes de amidos modificados de mandioca não apresentaram diferenças significativas para permeabilidade ao vapor d'água (Tabela 5), diferindo apenas do filme de PVC. Os filmes de amidos na concentração de 5%, a exemplo da espessura, apresentaram permeabilidade média numericamente maior que

Tabela 4. Valores médios de gramatura (g/m²) dos filmes de PVC e amidos modificados.

Filmes	Amido (%)	Gramatura	
		Média	Variação (±)
PVC comercial	-	40,95 ^b	0,07
Carboximetilamido	3	423,86 ^a	8,51
Alta viscosidade	5	380,72 ^a	9,66
Carboximetilamido	3	344,82 ^a	19,33
Baixa viscosidade	5	457,89 ^a	12,44
<i>Cross link</i>	3	321,86 ^a	34,11
	5	335,27 ^a	28,88
Esterificado	3	370,97 ^a	21,69
	5	382,85 ^a	38,00

CV (coeficiente de variação) = 8,21; e médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

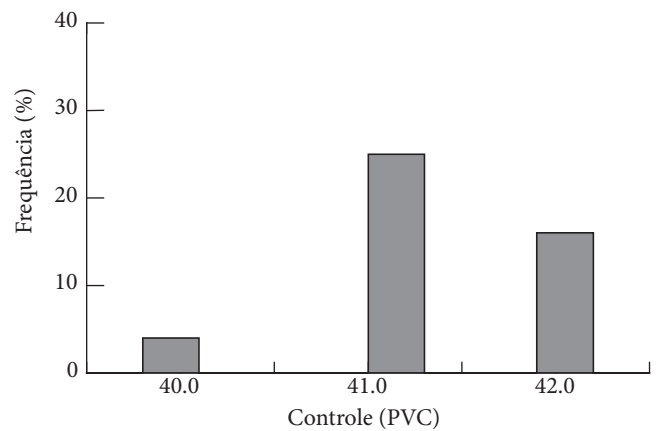


Figura 7. Histograma da frequência da gramatura do controle (PVC).

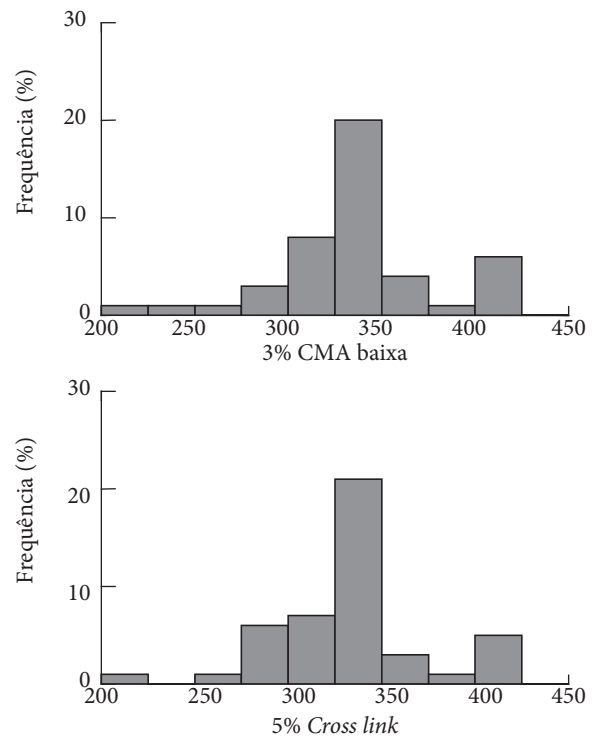
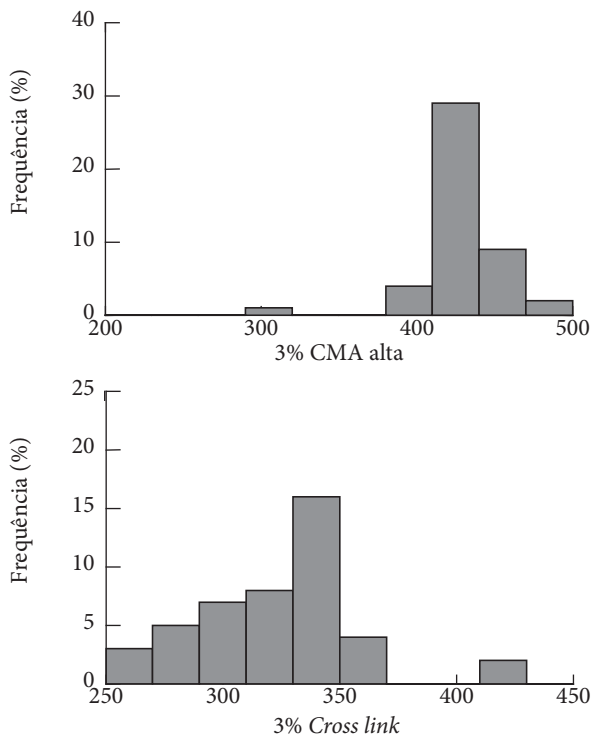


Figura 8. Histogramas da frequência da gramatura nos filmes de amido de CMA de alta e baixa com 3% e *cross link* com 3 e 5%.

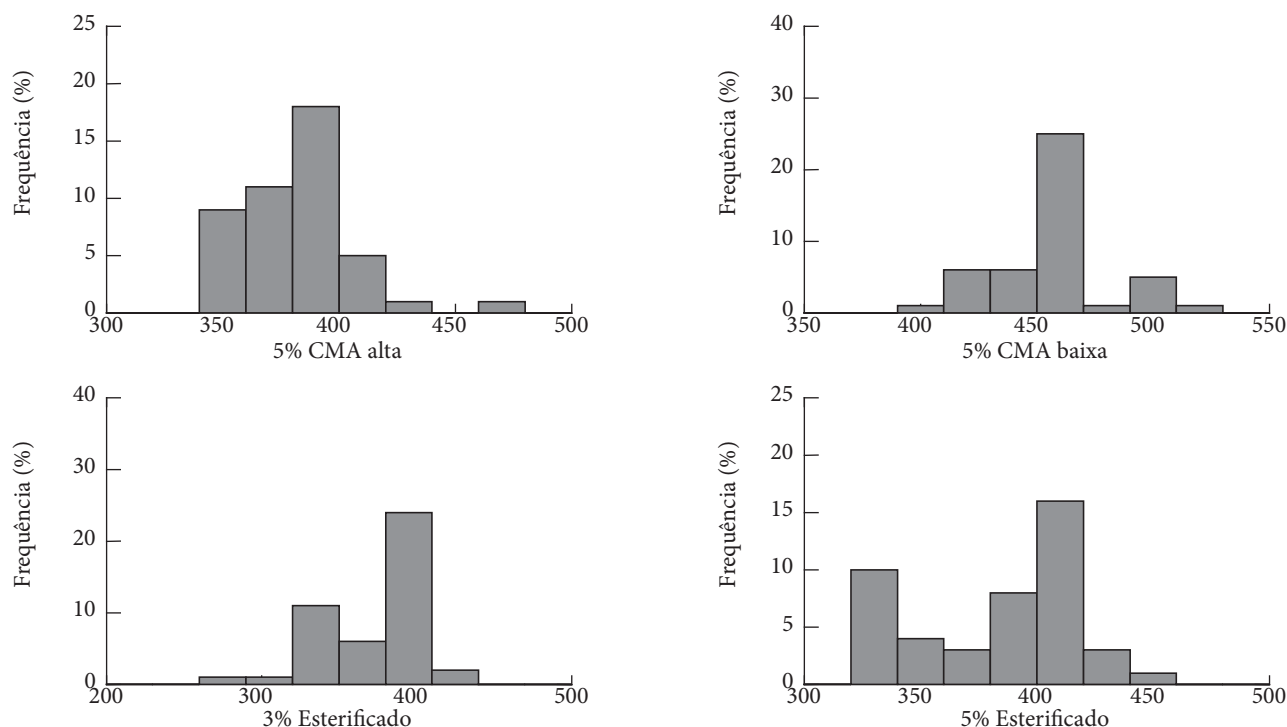


Figura 9. Histogramas da frequência da gramatura nos filmes de amido CMA de alta e baixa viscosidade (5%) e esterificado (3 e 5%).

Tabela 5. Permeabilidade ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{dia}\cdot\text{mmHg}$) média ao vapor d'água dos filmes de amido modificado de mandioca, após 5 dias.

Filmes	Amido (%)	Permeabilidade	
		Média	Varição (\pm)
PVC comercial	-	0,056 ^a	0,011
CMA alta viscosidade	3	0,147 ^b	0,026
	5	0,194 ^b	0,027
CMA baixa viscosidade	3	0,165 ^b	0,103
	5	0,201 ^b	0,042
Cross link	3	0,122 ^b	0,019
	5	0,213 ^b	0,055
Esterificado	3	0,117 ^b	0,032
	5	0,183 ^b	0,044

CV (coeficiente de variação) = 4,698; e médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

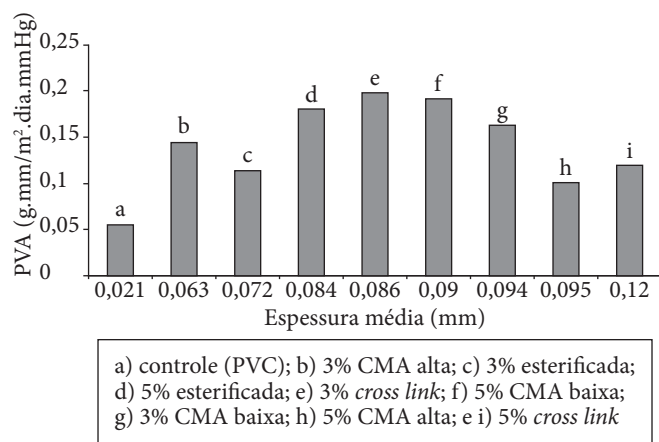


Figura 10. Permeabilidade ao vapor d'água em função da espessura do material.

os filmes com 3%. Esses resultados contrariam as afirmações de autores como Cuq et al. (1996), Bowser e Wilhelm (1996) e Sobral (1999), que descreveram a influência da espessura, gramatura e matéria seca na permeabilidade ao vapor d'água.

O tipo de amido influenciou a formação dos filmes gerando taxas de permeabilidade/espessura variáveis (confirmar posteriormente pelos valores). A presença de poros também pode influenciar a permeabilidade, já que os filmes não eram muito homogêneos, conforme se pode observar pela Figura 3, de microscopia eletrônica de varredura (Figura 10).

Esses resultados divergiram das afirmações de Chen (1995), nas quais foi verificada uma variação da permeabilidade quando variava a espessura. Park e Chinnam (1995) também observaram comportamento linear entre permeabilidade e espessura. Crank (1975), porém, salientou que a espessura do filme não deveria influenciar a permeabilidade ao vapor d'água.

Bowser e Wilhelm (1996) estudaram a permeabilidade após 30 minutos a 44 °C de filmes de diferentes amidos. Os filmes de amido de batata, de espessura de 2,6 mm, apresentaram permeabilidade de 400 g/m^2 ; os de arroz, com espessura de 1,9 mm, apresentaram permeabilidade de 420 g/m^2 e os de amido modificado de milho, com espessura de 3,2 mm, apresentaram permeabilidade de 350 g/m^2 .

4 Conclusões

Os amidos modificados de mandioca apresentaram facilidade de gelatinização, não necessitando de aquecimento para o processo de obtenção de filmes plásticos. Os filmes biodegradáveis de amido modificado de mandioca apresentaram boas características, principalmente em relação à permeabilidade ao

vapor d'água. Quando os filmes possuem baixas permeabilidades não devem ser utilizados para uso em pós-colheita ou para embalar alimentos, devido a problemas de fermentação.

A análise comparativa entre os filmes biodegradáveis de amidos modificados e os filmes de PVC evidencia a necessidade de outros trabalhos que visem ajuste na formulação para o atendimento às características de qualidade necessárias para este tipo de produto.

Referências bibliográficas

- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 15 ed. Washington: 1990. 1141 p., v. 1.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standart test methods for water vapor transmission of materiais – E96 – 95**. Philadephia: ASTM, 1985. 8 p.
- BILLADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food. **Canadian J. of Physiology and Pharmacology**, Ottawa, v. 69, p. 60-78, 1991.
- BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, Unicamp, 1980. 85 p.
- BOWSER, T. J.; WILHEM, L. R. A water permeable drying surface for thin films **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 39, n. 2, p. 617-623, 1996.
- CEREDA, M. P. Alternativas de uso industrial para amido de mandioca. **Rev. Bras. de Mandioca**, Cruz das Almas, v. 8, n. 1, p. 63-71, 1989.
- CEREDA, M. P. et al. Characterization of edible films of cassava starch by electron microscopy. **Brazilian J. of Food Tec.**, Campinas, v.3, p. 91-95, 2000.
- CEREDA, M. P. et al. (Ed.). **Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Sul Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. v. 3, cap. 12, p. 246-.332.
- CHEN, H. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. **J. of Dairy Science**, Champaign, v. 78, n. 11, p. 2563-2583, 1995.
- CRANK, W. M. **The mathematics of diffusion**. London: Oxford University Press, 1975.
- CUQ, B. et al. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as effected by film thickness. **J. of Food Sci.**, Chicago, v. 61, n. 3, p. 580-584, 1996.
- FRANCO, C. M. L. et al. **Propriedades gerais do amido**. Séries: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargill. v. 1, 2001.
- GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. F. Property modification of edible wheat, gluten-based films. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 36, n. 2, p. 465-470, 1993.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **J. of Food Sci.**, Chicago, v. 53, n. 1, p. 206-211, 1992.
- HODGE, J. E.; OSMAN, E. M. Hidratos de carbono. In: FENNEMA, O. R. **Introducción a la ciencia de los alimentos**. Barcelona: Reverté, 1985. v. 1, p. 48-160.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1986. v. 1
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION ISO. **Norme intemationale: Riz - détermination de la teneur en amylose**. S. I., 1987. 5 p. (ISO 6647).
- NELSON, N. A. Photometric adaptation of the Somogy method for the determination of glucose. **J. Biol. Chem.**, Baltimore, n. 153, p. 375-380, 1944.
- NEWPORT SCIENTIFIC. **Applications Manual for the Rapid Visco Analyser**. Australia: Instrument Support Group, 1998. 92 p.
- OLIVEIRA, M. A. **Utilização de película de fécula de mandioca como alternativa à cera na conservação pós-colheita de frutos de Goiaba (*Psidium guajava*)**. 1996, 73 p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo (USP), Piracicaba, 1996.
- OLIVEIRA, L. M. et al. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem, CETEA, 1996. 219 p.
- PARK, H. J.; CHINNAN, M. S. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. **J. of Food Eng.**, Oxford, v. 25, p. 497-507, 1995.
- RICKARD, J. E.; BEHN, K. R. Evaluation of acid and enzyme hydrolytic methods for the determination of cassava starch. **J. of Sci. of Food and Agric.**, London, v. 41, n. 4, p. 373-379, 1987.
- SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. **Ciência & Engenharia**, Uberlândia, v. 8, n. 1, p. 60-67, 1999.
- VEIGA, P.; VILPOUX, O.; CEREDA, M. P. **Possíveis usos de amido de mandioca: critérios de qualidade**. Boletim Técnico do CERAT, 1995.
- VICENTINI, N. M. **Utilização de películas de amido de mandioca para conservação pós-colheita de couve-flor (*Brassica oleraceae var. Botrytis*)**. 1999, 85 p. Tese (Mestre em Horticultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Botucatu, 1999.
- WURZBURG, O. B. **Modified Starches: Properties and Uses**. Boca Raton, Florida: CRC-Press, Inc., 1986.
- YANG, L.; PAULSON, A. T. Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. **Food Research Internacional**, Canada, v. 33, n. 7, p. 563-570, 2000.