

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO MESQUITA FILHO"**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS**  
**CAMPUS DE BOTUCATU**

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE FÉCULAS MODIFICADAS DE  
MANDIOCA COMO SUBSÍDIOS PARA APLICAÇÃO EM PÓS-  
COLHEITA DE HORTÍCOLAS**

**CELINA MARIA HENRIQUE**

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP - Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia - Área de Concentração Horticultura.

**BOTUCATU - SP**

**Outubro - 2002**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO MESQUITA FILHO"**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS**  
**CAMPUS DE BOTUCATU**

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE FÉCULAS MODIFICADAS DE  
MANDIOCA COMO SUBSÍDIOS PARA APLICAÇÃO EM PÓS-  
COLHEITA DE HORTÍCULAS**

**CELINA MARIA HENRIQUE**

Orientadora: Prof.a. Dra. Marney Pascoli Cereda

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP - Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia - Área de Concentração Horticultura.

**BOTUCATU - SP**

**Outubro - 2002**

Sei que na minha caminhada tem um destino e uma direção,  
Por isso devo medir meus passos,  
Prestar atenção no que faço e no que fazem  
os que por mim também passam ou pelos quais passo eu...  
Que eu não me iluda com o ânimo e o vigor dos primeiros trechos,  
porque chegará o dia em que os pés não terão tanta força  
e se ferirão no caminho e se cansarão mais cedo...  
Todavia, quando o cansaço houver, que eu não me desespere  
e acredite que ainda terei forças para continuar,  
principalmente quando houver quem me auxilie...  
É oportuno que, em meus sorrisos, eu me lembre de que existem os que choram,  
que, assim, meu riso não ofenda a mágoa dos que sofrem.  
Por outro lado, quando chegar a minha vez de chorar,  
que eu não me deixe dominar pela desesperança,  
mas que eu entenda o sentido do sofrimento,  
que me nivela, que me iguala, que torna todos os homens iguais...  
Quando o dia brilhar, que eu tenha vontade de ver a noite  
em que a caminhada será mais fácil e mais amena;  
Quando for noite, porém, e a escuridão tornar mais difícil a chegada,  
que eu saiba esperar o dia como aurora, o calor como bênção...  
Que eu perceba que a caminhada sozinho pode ser mais rápida, mas muito mais vazia...  
Quando eu tiver sede, que encontre a fonte no caminho...  
Quando eu me perder, que ache a indicação, a seta, a direção...  
Que eu não siga os que desviam, mas que ninguém se desvie seguindo os meus passos...  
Que a pressa em chegar não me afaste da alegria  
de ver as flores simples que estão à beira da estrada...  
Que eu não perturbe a caminhada de ninguém; que eu entenda que seguir faz bem.....

- Drumond -

# Dedico

Aos meus pais Antonio e Leonilda, por acreditarem e me fazerem persistir sempre, mesmo quando parecia impossível.

Obrigado pelo grande amor, apoio e muita sabedoria que doaram.

Ao meu irmão Reinaldo, que sempre foi o meu melhor amigo, seu apoio foi fundamental na minha conquista.

Aos meus amigos que torceram e apoiaram,

À todos os meus familiares

À Deus,

Pela benção de capacidade e perseverança !

## **AGRADECIMENTOS**

À minha orientadora Prof.a Dra. Marney Pascoli Cereda, pela orientação, amizade, incentivo e confiança, foi um orgulho ter recebido os ensinamentos de uma pessoa maravilhosa !

Ao Diretor do CERAT Claudio Cabello, que cedeu as dependências físicas e os equipamentos para este trabalho, e principalmente pela amizade e grande experiência que passou.

Aos professores e principalmente amigos Dr. João Domingos Rodrigues, Dra. Giuseppina Pace Pereira Lima, Regina Marta Evangelista e Romy Goto, pelos constantes incentivos e amizade

A todos os professores do departamento de Horticultura, que através da amizade, sugestões e atenção contribuíram em minha formação.

À Prof.a. Márcia M. C. Ferreira e a aluna de doutorado Luciana C. Sabino do Departamento de Físico - química, Instituto de Química, UNICAMP, pela atenção e orientação quanto as análises de Quimiometria.

A Nathalie Dupuy da Universidade de Ciência e Tecnologia de Lille (França) pela cooperação com as análises de Infravermelho.

Ao Prof. Paulo J. do A. Sobral da Universidade do Estado de São Paulo (USP), departamento de Zootecnia / Pirassununga, por ter cedido os equipamentos e o laboratório para as análises de propriedades mecânicas e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A Profa. Leia, departamento de Gestão e Tecnologia Agroindustrial, Faculdade de Ciências Agrônomicas, UNESP, Botucatu, por ter cedido o equipamento de atividade de água e pela orientação nesta análise.

A Prof.a. Silene Bruder Silveira Sarmento, departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição, no Laboratório de Amidos e Féculas, ESALQ/USP , pelas análises RVA e pela orientação nesta análise e amizade.

Ao Técnico Nivalde Antonio Basto, Microscopia Eletrônica, Instituto de Biologia (IB), UNESP, Botucatu, pela colaboração e orientação nas fotografias de microscopia eletrônica.

Aos funcionários do Cerat Aura Cristina Bruder Pereira, Fábio Antonio Urbano, Fabio Iachel da Silva, Luiz Henrique Urbano, Maria do Carmo Rigatto, Douglas Alexandre Janes, Sergio Ricardo Inove, Claudio Luiz da Cruz e Natália Vitor Monteiro, que cada um a sua maneira me ajudaram e incentivaram muito. Obrigado pela grande amizade !

Aos funcionários do Departamento de Horticultura pela colaboração, convívio e amizade.

Aos funcionários da Biblioteca “Paulo de Carvalho Mattos” e as secretárias da pós-graduação, pela eficiência e rápido atendimento..

Às secretárias e amigas Alessandra Regina Batista, Rosemeire Pessoa Penaloza, Yara P. Chaves, pela paciência, colaboração e muitas alegrias.

Aos funcionários da seção de fotografia, pela colaboração, paciência e muita boa vontade na realização das fotos.

Ao Olivier François Vilpoux pela colaboração no projeto, incentivo e amizade.

Aos amigos da pós graduação Alessandra, Carioca, Célio, Fedra, Juliana Audi, Kathia, Liziele, Madalena, Magnólia, Mauro, Mosca, Natália, Paulinho, Polyana, Santino, Silvio, Susan, Susy, pela grande amizade, colaboração, sugestões e ótimos momentos de descontração.

Aos amigos Érica Regina Daiuto, Magali Leonel, Marcelo Alvares de Oliveira, Nívea Maria Vicentini, Priscila Grego Veiga e Tarcísio Mauro Rosseto de Castro pela grande colaboração, amizade e muitas alegrias.

“ Seguir ... é preciso, mas sentirei saudades dos meus amigos ”

## SUMÁRIO

	Página
RESUMO .....	1
SUMMARY .....	3
1 INTRODUÇÃO .....	5
2 REVISÃO DE LITERATURA .....	8
2.1 Embalagens .....	9
2.1.1 embalagens flexíveis.....	9
2.1.2 embalagens biodegradáveis .....	17
2.2 Amido .....	20
2.2.1 amidos modificados .....	27
2.3 Película de amido .....	30
2.4 Transmissão de umidade e ação dos filmes .....	34
2.5 Espectroscopia dos filmes .....	41
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	48
3.1 Material .....	48
3.2 Métodos .....	49
3.2.1 caracterização da matéria-prima.....	49
3.2.2 elaboração e formação do filme .....	50
3.2.3 caracterização dos filmes - variáveis dependentes .....	54
3.3 Delineamento estatístico .....	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	71
4.1. Caracterização das matérias-primas .....	71

4.2. Caracterização da solução filmogênica.....	76
4.3. Caracterização dos filmes .....	76
4.3.1. microscopia eletrônica de varredura .....	77
4.3.2. espessura .....	81
4.3.3. gramatura .....	86
4.3.4. propriedade mecânica - teste tração .....	90
4.3.5. perfuração .....	93
4.3.6. solubilidade em água .....	95
4.3.7. permeabilidade ao vapor d'água (PVA) .....	97
4.3.8. cor .....	100
4.3.9. transparência .....	101
4.3.10. atividade em água (aw) .....	102
4.3.11. curva de sorção .....	104
4.3.12. colorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	105
4.3.13. infra vermelho .....	108
4.3.14. análises dos componentes principais .....	110
4.3.15. calibração multivariada .....	116
4.3.16. considerações finais .....	122
5. CONCLUSÃO .....	124
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	125

## LISTA DE QUADROS

Quadros	Página
1 Taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TTVA), em relação ao material e espessura.....	10
2 Endotermas de geleificação de amidos .....	25
3 Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), obtidos em DSC .....	27
4 Atividade de água propicia para desenvolvimento de microorganismos .....	36
5 Caracterização da matéria-prima utilizada .....	49
6 Peso dos filmes utilizados na cápsulas de alumínio .....	63
7 Características dos sais utilizados na curva de sorção... ..	65
8 Planejamento experimental utilizado .....	66
9 Viscosidade da féculas de modificadas e natural de mandioca .....	74
10 pH da solução filmogênica de féculas modificadas de mandioca aos 30 minutos após elaboração .....	76
11 Espessura dos filmes (mm) .....	82
12 Gramatura dos filmes ( $g/m^2$ ) .....	86
13 Propriedade mecânica - Tração, dos filmes de fécula modificada de mandioca .....	90
14 Propriedade mecânica - Perfuração, dos filmes de fécula modificada de mandioca .....	93
15 Solubilidade do filme de fécula modificada de mandioca (% solúvel) .	95

16	Permeabilidade média ao vapor d'água dos filmes de fécula modificada de mandioca .....	97
17	Índice de cor, referente aos filmes de fécula modificada de mandioca, considerando a transmitância .....	100
18	Índice de transparência, referente aos filmes de fécula modificada de mandioca, considerando a transmitância .....	102
19	Atividade de água, nos filmes de fécula modificada de mandioca .....	103
20	Colorimetria diferencial de varredura dos filmes de fécula modificada de mandioca .....	106
21	Variância presente no modelo para a classificação dos filmes de fécula, em relação a concentração.....	112
22	Contribuição das propriedades originais para descrever as componentes principais.....	113
23	Variância presente no modelo para a classificação dos filmes de fécula, em relação à modificação química.....	116
24	Contribuição das propriedades originais para descrever as componentes principais.....	116
25	Modelo de calibração utilizando todas as variáveis - Etapa de Validação.....	117
26	Modelo de calibração utilizando 139 variáveis - Etapa de Validação...	119
27	Modelo de calibração utilizando 139 variáveis - Etapa de Calibração..	119

## LISTA DE FIGURAS

Figuras	Página
1 Curva característica da relação resistência à tração <i>versus</i> deformação ..	12
2 Relação da resistência à tração e deformação de diferentes materiais plásticos.....	14
3 Material com comportamento elástico .....	15
4 Material com comportamento não elástico .....	15
5 RVA típico da curva de pasta de amido, mostrando seus parâmetros.....	24
6 Esquema das reações de deterioração de qualidade dos alimentos em função da atividade de água .....	37
7 Função fotótica da luminosidade .....	42
8 Representação da diferença de cromaticidade no espaço bidimensional ...	44
9 Fluxograma - preparo dos filmes de fécula modificada de mandioca e sua caracterização.....	52
10 Retirada dos filmes das placas de plexiglass .....	54
11 Sistema de medida de força e deformação com destaque (seta) para célula de vidro com abertura circular na tampa para o teste de perfuração	56
12 Determinação do esforço de tração com destaque (seta) para as garras....	57
13 Sistema para avaliar a solubilidade do filme em água .....	59
14 Sistema para permeabilidade ao vapor d'água dos filmes .....	61
15 Recipientes adaptados para obtenção das curvas de sorção .....	65
16 Conjunto de espectros que representam as amostras da matriz X .....	69

17	Microscopia eletrônica de varredura (SEM), grânulos de féculas modificadas .....	72
18	Microscopia eletrônica de varredura (SEM), grânulos de féculas modificadas .....	73
19	Viscosidade da pasta de féculas de mandioca natural e modificada pelo Rapid Visco Analyser .....	75
20	Microscopia eletrônica de varredura (SEM), comparação dos filmes de fécula modificada à 3% .....	77
21	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) superficial, comparação dos corte dos filmes de fécula modificada à 3% .... .....	78
22	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) superficial, comparação dos filmes de fécula modificada à 5% .....	79
23	Microscopia eletrônica de varredura (SEM), comparação dos corte dos filmes de fécula modificada à 5% .....	80
24	Histogramas da frequência da espessura do controle (PVC), em 45 avaliações/tratamento.....	83
25	Histogramas da frequência da espessura nos filmes de CMA de alta e baixa viscosidade com 3 e 5%, em 45 avaliações/tratamento.....	84
26	Histogramas da frequência da espessura nos filmes de fécula cross link e estrificada com 3 e 5%, em 45 avaliações/tratamento.....	85

27	Histogramas da frequência da gramatura do controle (PVC), em 45 avaliações/tratamento.....	87
28	Histogramas da frequência da gramatura nos filmes de CMA de alta e baixa viscosidade com 3% e cross link com 3 e 5%, em 45 avaliações/tratamento.....	88
29	Histogramas da frequência da gramatura nos filmes de CMA de alta e baixa viscosidade com 5% e esterificada com 3 e 5%, em 45 avaliações/tratamento.....	89
30	Comportamento dos filmes de fécula modificada de mandioca e o controle (PVC), na deformação na ruptura (Tração) .....	92
31	Comportamento dos filmes de fécula modificada de mandioca e o controle (PVC), na deformação na ruptura (Perfuração) .....	94
32	Porcentagem de solubilidade dos filmes .....	96
33	Permeabilidade ao vapor d'água, durante 120 horas e 20 °C.....	98
34	Permeabilidade média ao vapor d'água, em função da espessura do material.....	99
35	Comparação das atividade de água, dos filmes de fécula modificada de mandioca e dos valores adequados para contaminação por microorganismos.....	103
36	Curvas de sorção dos filmes de fécula modificada de mandioca, acondicionados em diferentes atividade de água à 25 °C.....	104
37	Curvas de Colorimetria diferencial de varredura (DSC) dos filmes de fécula modificada de mandioca .....	107

38	Espectros infravermelho médio dos filmes de fécula modificada de mandioca, na região espectral de 4000 a 500 $\text{cm}^{-1}$ .....	108
39	Espectros infravermelho médio do controle (PVC), na região espectral de 4000 a 500 $\text{cm}^{-1}$ .....	109
40	Análise dos componentes principais para a caracterização dos filmes de fécula modificada, utilizando todas as variáveis .....	111
41	Escores para classificação dos filmes em relação a sua concentração.....	112
42	Loadings para a classificação dos filmes em relação a sua concentração...	114
43	Escores para classificação dos filmes em relação a modificação química sofrida pela fécula.....	115
44	Loadings para a classificação dos filmes em relação a modificação química sofrida pela fécula.....	115
45	Correlograma para a determinação da gramatura.....	118
46	Região do espectro selecionada para a construção dos modelos .....	118
47	Valores previstos <i>versus</i> valores determinados experimentalmente utilizando a validação cruzada.....	120
48	Valores previstos <i>versus</i> valores determinados experimentalmente.....	121

## **RESUMO**

A proposta de trabalho seguiu a linha de pesquisa iniciada no mestrado, na qual foi avaliado o efeito da película de fécula de mandioca natural como revestimento pós-colheita de limão Siciliano. A película de fécula atua como barreira física, da mesma forma que ceras, plásticos, proteínas, entre outras matérias-primas. Os resultados embora promissores, foram pouco uniformes. As razões para essa desuniformidade pode estar nas características do filme, que ainda não tinham sido estabelecidas. O objetivo desta pesquisa, foi caracterizar esses filmes na expectativa de elucidar as causas da variação e tornar o filme aplicável ao setor hortifrutícola. Para contornar a fragilidade dos filmes de fécula natural foram elaborados filmes com féculas modificadas: carboximetilamido (CMA) de baixa e alta viscosidade, cross link (pré gelatinizado modificado) e esterificada, todas com 3 e 5% de matéria-seca (MS). As soluções filmogênicas foram secas por 24 hs/40°C em suporte de plexiglass. Logo após a secagem, os filmes foram acondicionados a 20°C e 64% de umidade relativa, em uma atividade de água de 0,645 por 10 dias, para análises posteriores. Os filmes assim obtidos foram comparados com os filmes de policloreto de vinila (PVC). As avaliações

foram quanto às características microscópicas, físicas e dimensionais, além das propriedades mecânicas e de barreira ao vapor d' água. As espessuras mínimas alcançadas foram 0,5 - 0,6 mm nos filmes de fécula cross link. Não houve interferência da espessura na permeabilidade ao vapor d' água, onde os filmes com 5% de MS, independentemente do tipo de fécula modificada, apresentaram-se mais permeáveis e onde os filmes de fécula esterificada à 5% atingiram o maior valor com 0,55 g.mm/m<sup>2</sup>.dia.mmHg de permeabilidade. Os filmes apresentaram alto índice de solubilidade (superior à 65%). Todos os filmes demonstraram luminosidade e transparência semelhante ao filme de PVC com baixa densidade. Quanto as propriedades mecânicas os resultados de deformação na tração e perfuração, caracterizaram filmes não elásticos, embora os filmes de CMA de alta e baixa à 3 e 5% tenderam a maior elasticidade que os demais. A microscopia eletrônica de varredura evidenciou a presença de poros e não homogeneidade do material. Comparando-se ao filme de PVC, os resultados mostraram filmes com alta permeabilidade, contudo, foi possível selecionar os filmes de CMA de alta e baixa viscosidade como sendo os de melhores características para uso em hortícolas, mas modificações na formulação ainda devem ser realizadas.

---

Palavras-chaves: amido modificado, filmes, embalagens, biodegradabilidade, permeabilidade

CHARACTERIZATION OF FILMS FROM MODIFIED CASSAVA STARCH FOR THE CONSERVATION OF HORTICULTURAL CROPS POST-HARVEST. Botucatu, 2002,

154p. TESE (Doutorado em Agronomia/Horticultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: Celina Maria Henrique

Adviser: Marney Pascoli Cereda

## **SUMMARY**

This work follows the research line of the master of Science thesis, where natural cassava starch film was evaluated as post-harvest a coating of sicilian lemon. The starch film acts as a physical barrier in the same way as waxes, plastics, proteins and other raw materials. The results were variable due to the lack of standardization of the characteristics of the films, which still have to be established. The aim of the current work was to elucidate the problems previously found with natural starch and to develop a film to replace those in use for wrapping fruits and vegetables. The new film is made of new and biodegradable raw material, does not leave residue, it is cheap and non-toxic. Films of the following modified starches were developed: carboxymethyl starch (CMS) of low and high viscosity, cross link and esterified, with 3 and 5% of dry matter (DM). The film forming solutions were dried for 24 h/40°C in plexiglass support. Subsequently the films were stored at 20°C and 64% of relative humidity in an water activity of 0,645 for 10 days, for further analysis. The microscopic, physic and dimensional characteristics were evaluated as well as the mechanical properties and water vapor permeability. The results still showed a film with problems to humidity, but with high solubility index (superior to 65%). There was no interference of the thickness on the permeability to water vapor. The films with 5% of DM, independently of the modified starch

showed to be more permeable whilst the esterified starch films at 5% reached a permeability of 0,55 gmm/m<sup>2</sup>.day.mmHg. The minimum thickness observed was 0,5 - 0,6 mm in pre-gelatinized starch films. All films showed brightness and transparency similar to a PVC film of low density. With regard to mechanical properties, malformation in perforation and traction indicated a non-elastic film. CMS films however, both with low and high viscosity at 3 and 5% showed higher elasticity when compared to others. The scanning electron microscopy highlighted the presence of pores and non-homogenous material. It was possible to select CMS films of low and high viscosity with better characteristics for use in horticulture , although modifications in the formulation should still be necessary.

---

Keywords: modified starch, films, packing, biodegradable, permeability

## **1 - INTRODUÇÃO**

Nos últimos anos as indústrias de embalagens vêm crescendo consideravelmente, tanto em materiais quanto em processos. O uso de plástico na embalagem de alimentos é crescente, sendo considerado como uma das formas mais econômicas e seguras. Cerca de 60% do polietileno fabricado e 27% do poliestireno são empregados na produção de embalagens. Grande parte desses materiais se aplicam a produtos alimentícios (Alvim & Gil, 1994).

A principal finalidade da embalagem é proteger o produto alimentício contra a ação deteriorativa de natureza física, química ou biológica, desde o acondicionamento até o consumo final. Por outro lado, a embalagem de alimentos qualifica o produto através de elementos visuais, permitindo que o consumidor veja o produto antes de adquirir (Medina, 1980).

Contudo, a questão do impacto ambiental das embalagens sintéticas tem impulsionado as pesquisas sobre materiais biodegradáveis e, particularmente, sobre biofilmes. Biofilmes, são filmes flexíveis que podem ser elaborados com macromoléculas biológicas capazes de formarem uma matriz contínua (Gontard & Guilbert, 1996). Os biopolímeros com os quais os filmes são elaborados, são biodegradáveis e considerados comestíveis, caso sejam usados em sua elaboração somente aditivos de grau alimentício.

Dentre os polímeros utilizados na elaboração de biofilmes destacam-se amido, pectina, celulose e seus derivados, colágeno, gelatina e proteínas miofibrilares. (Carvalho et al., 1997).

Segundo García et al. (1997a), uma das vantagens que os biofilmes oferecem, além da possibilidade de serem consumidos com o próprio alimento, é a extensão da vida útil dos produtos, retardamento da migração da umidade de gases e transporte de soluto, melhoramento das características organolépticas, nutricionais e propriedades mecânicas do alimento, permitindo a conservação da textura. Biofilmes tendo o amido como base na sua formação, estão sendo estudados de forma mais intensa, sendo a fécula de mandioca selecionada como matéria-prima mais adequada pela transparência e brilho (Cereda et al., 1992).

A fécula nativa foi bastante estudada como cobertura de frutos como o limão siciliano, morango, goiaba, abacate, etc. (Oliveira, 1996; Henrique, 1999). Hortaliças tais como couve - flor, pimentão, pepino, cenoura, tomate, etc. (Vicentini & Cereda, 1997 e Vicentini, 1999) e rosas (Ferraz, 2000) mas os resultados mostraram-se muito variáveis. Para melhor utilização há necessidade de caracterizar os filmes antes de selecioná-los o uso, como ocorre com os sintéticos.

Os amidos modificados têm sido menos estudados embora sejam muito utilizados como ingrediente em alimentos processados. Para aprofundar as pesquisas que vêm sendo realizadas em aplicação de películas de fécula de mandioca em matérias-primas agrícolas, estabeleceu-se como meta a caracterização de filmes com féculas modificadas de mandioca. Essas féculas apresentam características diferentes da fécula nativa, e essas

características podem influir nas características dos filmes. Os filmes de fécula modificada foram elaborados nas concentrações das suspensões filmogênicas em água (3 e 5%) e avaliados quanto as características microscópica, física e dimensional, além das propriedades mecânicas (tração e perfuração) e de barreira ao vapor de água

## **2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

A preservação de produtos agrícolas em pós colheita está avançando para aplicação de métodos combinados (embalagens, ceras, alteração do pH e atividade de água), que podem agir sinergisticamente para inibir ou retardar o crescimento microbiano resultando em produtos estáveis à temperatura ambiente e de boas características físicas e sensoriais.

O grande avanço no uso de métodos combinados foi proporcionado pela associação da atividade de água, pH, conservantes, embalagens inteligentes, entre outros. Essa combinação pode estender a vida útil e fornecer produtos para o consumo através de tratamentos mais brandos, com a redução de aditivos empregados e menores perdas (Torrezan et al., 1997).

A embalagem flexível tem-se mostrado muito eficiente para comercialização de produtos agrícolas em relação a outros materiais, devido a sua transparência, versatilidade, produção em grande escala e baixo custo.

### **2.1 Embalagens**

A embalagem é um produto típico de demanda derivada, razão pela qual não é de fato um produto, mas um complemento fundamental que facilita o consumo dos alimentos.

Por isso a importância da embalagem para a indústria de produtos de consumo é vital e insubstituível, passando mesmo a integrar o produto (Muller, 1994).

Olsmats (1997) reconheceu como evolutivo o processo do sistema de embalagem nos últimos 50 anos e em prever um processo acelerado e explosivo do desenvolvimento da área de embalagem nos próximos 5 anos. Nas décadas de 70 e 80 as principais funções da embalagem eram: "conter, proteger e vender" o produto. Hoje, além desses requisitos básicos, a embalagem deve satisfazer requisitos ligados a aspectos "funcionais, industriais e legais", considerando o transporte, a distribuição e o meio ambiente.

### 2.1.1 Embalagens flexíveis

Os filmes flexíveis são usados em embalagens de transporte e acondicionamento, como sacos, materiais de impermeabilização e envoltórios. Na embalagem em geral, incluindo venda e proteção de produtos alimentícios, há utilização de uma ampla variedade de materiais laminados, como o náilon, celofane, policloreto de vinila, polipropileno, polietileno, entre outros. A escolha do material depende das características do produto a ser embalado quanto barreira para umidade, gases, graxas e odores, além de resistência mecânica; termossoldagem; transparência; temperaturas máxima e mínima de trabalho; etc. (ENAI/IPT, 1998).

O Quadro 1 informa a taxa de permeabilidade ao vapor d' água (TTVA) na espessura indicada para alguns materiais tradicionais para embalagens.

Quadro 1: Taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TTVA), em relação ao material e espessura.

Material	Espessura (mm)	TTVA (g/m <sup>2</sup> 24 h)
Polietileno (alta densidade)	0,1	4
Papel	0,3	20
Polietileno (baixa densidade)	0,03	20

Alumínio	0,05	0.5
Policloreto de vinila	0,1	50
Papel parafinado - não dobrado	0,15	17
Papel parafinado - dobrado	0,15	100
Papel betumado - não dobrado	—	45
Papel betumado - dobrado	—	90
Papel 'kraft'	—	4000

Fonte: Manual Técnico - Embalagem e Acondicionamento - (ENAI/IPT, 1998).

O polietileno é bastante usado na elaboração de filmes flexíveis, é obtido pela polimerização do monômero etileno. Dependendo das condições de polimerização, tem-se o polietileno de alta, média ou baixa densidade. Na confecção de filmes normalmente é utilizado o polietileno de baixa densidade, mas quando se necessita maior impermeabilidade ao vapor d'água e/ou gases, utiliza-se material de maior densidade. Os sacos plásticos industriais são geralmente de polietileno com espessura de parede de 0,2 mm e dimensões padronizadas (ENAI/IPT, 1998).

O filme de polietileno é obtido por extrusão do material fundido, através de um molde reto, seguido de resfriamento em calandra de cilindros refrigerados, ou molde circular, em que se forma um tubo que pode ser estirado por sopro e tração antes do resfriamento ao ar (ENAI/IPT, 1998).

Devido as características de baixa permeabilidade ao vapor de água, inércia química, boa transparência e grande resistência à tração, o polietileno apresenta ampla utilização como embalagens de frutas "in natura" e resfriadas. Nos supermercados as frutas podem ser acondicionadas em bandejas de fibra ou poliestireno expandido, recobertas com um filme de polietileno ou policloreto de vinila (PVC). Desse modo, ocorre um controle adequado

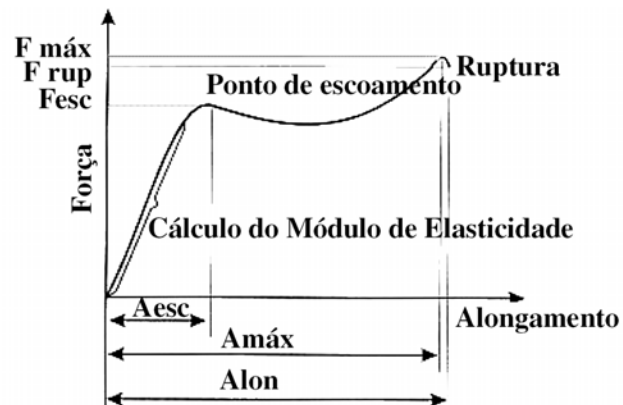
das concentrações de  $O_2$  e  $CO_2$  aumentando a vida útil das frutas e possibilitando uma perfeita visualização do produto nos locais de venda (Medina, 1980).

O PVC oferece maior resistência à passagem de gases e menor resistência à passagem de vapor de água, quando comparado com o polietileno. A pré-embalagem de frutas frescas, permite o estabelecimento de atmosferas controladas dentro da embalagem.

O polipropileno apresenta boa resistência a gases e ao vapor de água, mas na alongação estira com dificuldade, tornando-se esbranquiçado, e mostra maior dificuldade na termossoldagem. Devido as características de baixa permeabilidade, boa transparência e brilho acentuado, é um material adequado para embalagem de alimentos desidratados que requerem um atrativo maior para a compra (Medina, 1980).

O poliestireno é um material que "respira" e pode ser usado em produtos que requerem filmes altamente permeáveis. As principais limitações são a baixa resistência ao rasgo, fraca durabilidade e pobres características de vedação (Medina, 1980).

As propriedades de tração são úteis para identificação e caracterização de filmes flexíveis. A Figura 1, apresenta uma curva característica da relação resistência à tração versus deformação (alongamento) de filmes flexíveis.



$F_{m\acute{a}x}$  = força máxima                       $A_{lon}$  = alongamento no ponto de ruptura  
 $F_{rup}$  = força da ruptura                       $A_{m\acute{a}x}$  = alongamento na máxima força  
 $F_{esc}$  = força no ponto de escoamento       $A_{esc}$  = alongamento no ponto de escoamento

Figura 1: Curva característica da relação resistência à tração *versus* deformação. Fonte: CETEA/1996

Observa-se que inicialmente o material oferece resistência crescente à solicitação de tração, a qual provoca seu alongamento. A partir de um certo ponto, o aumento de resistência passa a ser menor para um mesmo aumento de deformação até o ponto de escoamento (yield point) a partir do qual é possível alongar o material sem que este responda com um aumento de resistência. Continuando o alongamento, o material irá resistir até que ocorra sua ruptura (Oliveira et al., 1996). As principais propriedades de tração são:

- Resistência máxima à tração - é a resistência máxima oferecida pelo corpo-de-prova quando submetido à tração;
- Resistência à tração na ruptura - é a resistência oferecida pelo corpo-de-prova no ponto de ruptura;

- Fator de ruptura - é a relação entre a força máxima de tração por unidade de largura do corpo-de-prova. É um parâmetro alternativo para caracterizar a resistência à tração de filmes cuja secção transversal não é homogênea ou cuja espessura não pode ser determinada com precisão necessária.

Os materiais plásticos diferem entre si quanto à resposta à deformação por tração, conforme ilustrado na Figura 2.

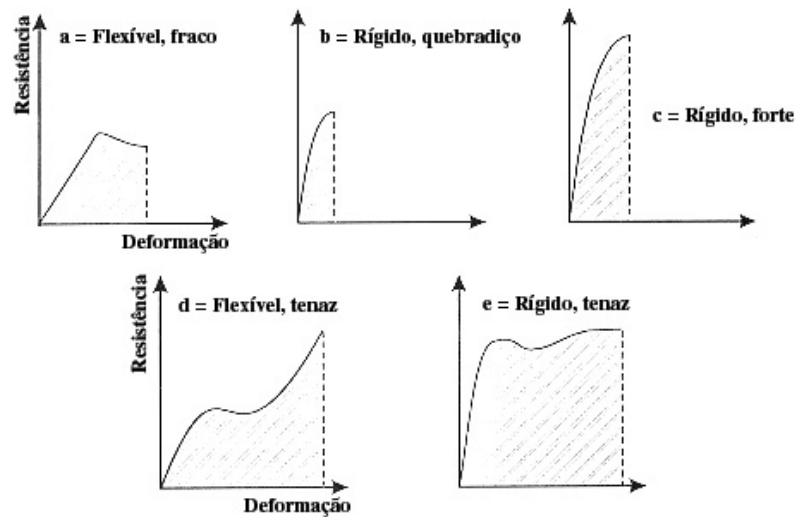


Figura 2: Relação da resistência à tração e deformação de diferentes materiais plásticos. Fonte: CETEA/ 1996.

As propriedades de tração dependem do tipo de material, das dimensões do corpo-de-prova, da velocidade de tração e da forma de fixação do corpo-de-

prova (Oliveira et al., 1996). As Figuras 3 e 4 representam um material elástico e não elástico respectivamente.

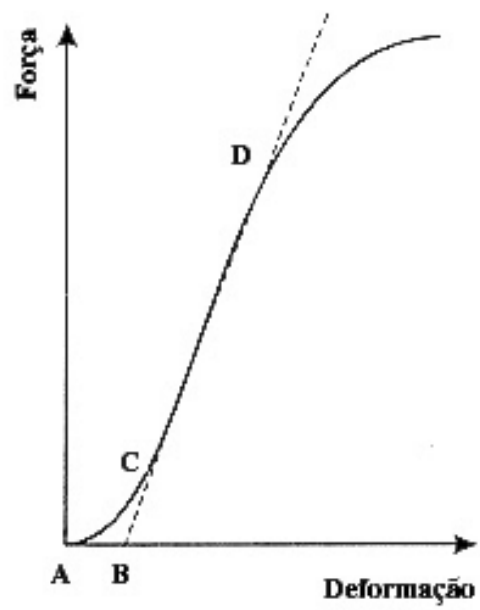


Figura 3: Material com comportamento elástico (ASTM D882-91, 1996). Fonte: CETEA/1996.

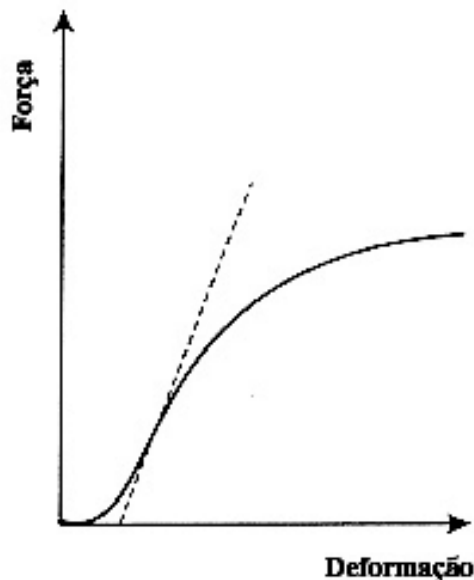


Figura 4: Material com comportamento não elástico (ASTM D882-91, 1996). Fonte: CETEA/1996.

Segundo Chen (1995), os filmes produzidos à partir de proteínas apresentam propriedades mecânicas melhores que as dos filmes à base de polissacarídeos.

A espessura, definida como a distância perpendicular entre duas superfícies principais do material, é um parâmetro importante para filmes plásticos. Conhecendo-se a espessura é possível obter informações sobre a resistência mecânica e as propriedades de barreira a gases e ao vapor d'água do material. Podendo avaliar a homogeneidade de um filme (Oliveira et al., 1996). Um parâmetro que influencia as propriedades dos filmes (Cuq et al., 1996), por isso o controle da espessura dos filmes é importante para a uniformidade desses materiais, para a repetitividade das medidas das propriedades e validade das comparações entre as propriedades dos filmes. O controle da

espessura dos filmes é difícil, sobretudo nos processos de produção do tipo "casting" (Sobral, 1999).

Segundo Cuq et al. (1996) a variação da espessura (inicial) da solução filmogênica não tem implicação sobre possíveis arranjos moleculares durante o processo de secagem. E Crank (1975) salientou que a espessura do filme não deveria influenciar a permeabilidade ao vapor d' água.

A gramatura de filmes é o peso de uma determinada área do material, sendo expressa em gramas por metro quadrado ( $\text{g/m}^2$ ) (Oliveira et al., 1996).

O controle da espessura ocorre através do conhecimento da gramatura de solução do suporte. Ayaranci & Cetin (1995) elaboraram biofilmes à partir de uma solução de celulose de concentração constante, adicionando concentrações crescentes de proteínas de pistache, onde observaram espessuras variando de 0,014 até 0,045 mm, a partir da espessura inicial de 5 mm de solução no suporte. Gennadios et al. (1993) elaboraram biofilmes à base de glúten, misturados com zeína ou isolado protéico de soja, com diversos tipos de plastificantes, espalhando as soluções nos suportes com aplicador de cromatografia delgada, obtendo espessuras entre 0,064 e 0,101 mm.

A gramatura está diretamente relacionada com a resistência mecânica, pois uma maior gramatura oferece uma maior resistência mecânica (Oliveira et al., 1996).

### 2.1.2 Embalagens biodegradáveis

A grande expansão do uso de plástico dos últimos anos aumentou o problema da poluição ambiental. Para contornar essa problemática tem aumentado a busca por

produtos biodegradáveis. Segundo a literatura os principais materiais avaliados na elaboração de materiais biodegradáveis foram os carboidratos, em particular amido, celulose e sacarose, por serem materiais com grande disponibilidade, preço baixo e variabilidade (Mantovani & Vaccani, 1990). Entre esses materiais podem ser citados os biopolímeros produzidos pela fermentação de carboidratos da bactéria *Alcaligenes eutrophus*; polilactatos derivado direta ou indiretamente de amido ou sacarose; material à base de amido ou da incorporação de amido no plástico tradicional. A literatura cita ainda outros produtos derivados da sacarose (poliester de sacarose, polifrutose, etc.), porém, o alto custo desses produtos comparado com os derivados de petróleo tem restringido seu uso em larga escala.

O desafio da utilização de filmes biodegradáveis é substituir embalagens convencionais com a mesma eficácia na vida de prateleira dos alimentos e na inibição da migração de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, aromas e lipídios (Kester & Fennema, 1986; Krochta & Muller - Johnston, 1997).

O primeiro agro-material comercial foi desenvolvido pela técnica de extrusão misturando amido nativo granular (5-20%) e aditivos pré e auto oxidativos com o polímero sintético. Este produto tem sido comercializada por várias empresas, porém a biodegradabilidade desses materiais é uma grande controvérsia, sendo melhor classificado como "biofragmentável" (Guilbert et al., 1997).

Filmes podem ser definidos como estruturas que são formadas e aplicadas sobre um produto (Guilbert et al., 1996) e se degradados completamente pela ação de microorganismos são considerados biodegradáveis ou até comestíveis, dependendo da sua composição química (Krochta & Muller - Johnston, 1997).

E são completamente biodegradáveis são elaborados apenas com amido sem qualquer aditivo. Embalagens termoplásticas de amidos tem sido desenvolvidas, mas encontram limitações pelo tipo de material que é muito sensível a água. Sua aplicação é limitada à produtos com curta vida de prateleira (Guilbert et al., 1997).

São formados principalmente por forças coesivas entre moléculas de polímero e por forças adesivas entre o filme e o substrato. Em filmes de proteínas, a desnaturação ou a incorporação de aditivos que promovam a ligação cruzada, resultam em maior ordenação molecular e conseqüentemente, maior coesão e rigidez dos filmes (Guilbert et al., 1996).

Os filmes comestíveis são películas de espessuras diversas constituídas por substâncias naturais e ou sintéticas, que isolam o alimento, sem riscos para a saúde do consumidor (Maia et al., 2000). A função deste tipo de filme depende do produto e principalmente do tipo de deterioração a que este produto está submetido, e pode ser formado diretamente como revestimento, ou como pré-formado e colocado sobre o alimento ou entre seus componentes (Krochta & Mulder-Johnston, 1997)

Quanto à composição os filmes citados na literatura podem ser classificados em:

- a) filmes de lipídios: variados compostos lipídicos têm sido empregados como revestimentos protetores de alimentos, incluindo monoglicerídios acetilados, ceras naturais e surfactantes. Em função da sua baixa polaridade, a principal atuação do revestimento lipídico é bloquear o transporte de umidade (Kester & Fennema, 1986).

- b) filmes de proteína: o grau de hidrofiliçidade do resíduo de aminoácido da proteína controla a influência da umidade na propriedade de transporte de massa do filme, tornando esses filmes uma barreira para substâncias não polares, como o oxigênio. Podem ser de colágeno, gelatina e zeína de milho (Kroçhta & Mulder-Johnston, 1997).
- c) filmes de polissacarídios: os polissacarídios propostos como revestimentos comestíveis, têm-se apresentado pobres como barreira contra umidade, devido sua natureza hidrofílica, mas alguns podem retardar a perda de umidade de alimentos, quando aplicados na forma de gel. A explicação é de que o gel age como agente sacrificante, ou seja, a umidade do gel se perde por evaporação, antes mesmo da desidratação do alimento revestido (Kester & Fennema, 1986). Alguns exemplos são: alginato de sódio, pectina, carragena, amido, dextrinas, derivados de celulose.

Filmes a base de lipídios são eficientes barreiras a água e podem reduzir a perda de peso. Entretanto, a espessura das camadas de cera modificam as trocas de oxigênio e dióxido de carbono do produto, o que ocasiona condições anaeróbias de armazenamento, induzindo ao amadurecimento não homogêneo de frutas e hortaliças (Debeaufort et al., 1998).

Os filmes de proteínas geralmente apresentam baixa resistência ao vapor de água devido a sua natureza hidrofílica, porém aqueles que são moderadamente solúveis em água, como glúten de trigo e zeína, proporcionam maior resistência à passagem de vapor de água do que os hidrocolóides solúveis em água (Donhowe & Fennema, 1994).

## 2.2 Amido

Sendo o amido uma das matérias primas mais populares para elaboração de materiais biodegradáveis pelo baixo custo e disponibilidade é importante conhecê-lo melhor.

Cada amido é único em termos de organização dos grânulos e estrutura de seus constituintes poliméricos e generalizações para amidos de diferentes fontes devem ser limitadas (BeMiller, 1997).

Amido e fécula são sinônimos, porém na legislação brasileira (Brasil, 1978) denomina-se amido a fração amilácea encontrada em órgãos aéreos como grãos e frutas, enquanto fécula, é a fração amilácea de órgãos subterrâneos como raízes e tubérculos. A diferenciação não ocorre na composição química, mas sim na origem do produto e em propriedades funcionais e tecnológicas (Veiga et al., 1995).

Geleificação é o colapso de ordem molecular dentro do grânulo de amido manifestada em mudanças irreversíveis nas propriedades tais como inchamento do grânulo, fusão de cristais, perda da birrefringência e solubilização do amido (Atwell et al., 1988).

O processo de geleificação do amido exige uma combinação de disponibilidade de água e temperatura adequada e inicia-se com a transformação ocasionada na suspensão aquecida até um certo limite, levando a ligeiro entumescimento dos grânulos. Medcalf (1973) caracteriza a geleificação, entre as propriedades reológicas do amido, como sendo a relação entre o amido e água em excesso, sob condições de aquecimento. Com o aumento da temperatura, ocorre rompimento da estrutura do grânulo, extravasando os seus constituintes (amilose e amilopectina) que se transformam em substâncias gelatinosa,

denominada gel de amido. Admite-se que o gel é formado pela amilopectina, retendo em sua estrutura a amilose. A temperatura na qual se dá a geleificação varia com a fonte botânica do amido. Na mandioca inicia-se à 52°C, finalizando mais ou menos a 64 °C. O processo de expansão torna-se irreversível acima da temperatura de geleificação, devido a perda da estrutura cristalina no gel expandido (Morrison, 1995). O gel disperso em água quente, com o resfriamento pode-se reunir através de pontes de hidrogênio, o que dá origem a moléculas maiores. Ocorrendo polimerizações, formam-se produtos insolúveis em processo denominado de retrogradação (Franco et al., 2001).

A retrogradação é o processo que ocorre quando as moléculas de amido geleificadas começam a se reassociar favorecendo uma estrutura mais ordenada. O nome retrogradação é dado porque o amido volta à sua condição de insolubilidade em água fria. É frequente em pastas de amido envelhecidas. Considera-se que a retrogradação se origina da tendência das moléculas ou de grupos de moléculas, de amido dissolvido, se unirem umas às outras através de pontes de hidrogênio, dando formação a partículas de maior tamanho, numa tentativa de cristalização de moléculas grandes e pesadas que, por essa razão, precipitam (Atwell et al., 1988, citado por Franco et al, 2001). As moléculas de amido começam a reassociar-se favorecendo uma estrutura mais ordenada sob condições favoráveis, esta estrutura ordenada pode se desenvolver em forma cristalina (Atwell et al., 1988).

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante geleificação e retrogradação são os principais determinantes do comportamento de pastas dos amidos. Essas propriedades têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o

aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamentos como viscoamilógrafo e mais recentemente o Rápido Viscoanalisador (RVA).

A fécula de mandioca é um amido de alta expansão porque seus grânulos sofrem grande inchamento quando aquecidos em água. Como as forças associativas internas tornam-se frágeis à agitação mecânica, fazem com que o viscograma Brabender apresente um alto pico de viscosidade, seguido de acentuada queda durante o cozimento, (Franco et al., 2001).

Segundo Biliaderis (1991), grânulos de amido expandem um pouco em água fria (até 20%), devido a difusão e absorção de água dentro de regiões amorfas, porém, essa expansão é reversível pela secagem. Morrison (1995) afirma que nas zonas amorfas os componentes que expandem são a amilose e um pouco de amilopectina, sendo limitada sua expansão por causa das camadas contínuas de amilopectina cristalina.

As pastas dos amidos também são afetadas pela distribuição do comprimento de cadeias da amilopectina e pelo teor de amilose. O aumento no teor de amilose juntamente com lipídeos e fosfolipídeos acarreta em um sensível aumento na temperatura de pasta dos amidos, diminuição do pico de viscosidade, quebra e aumento da viscosidade final (Jane et al., 1999). Amidos não modificados geralmente são insolúveis em água abaixo de 50°C.

A curva típica da viscosidade da pasta quente ou fria do amido em água é representada na Figura 5.

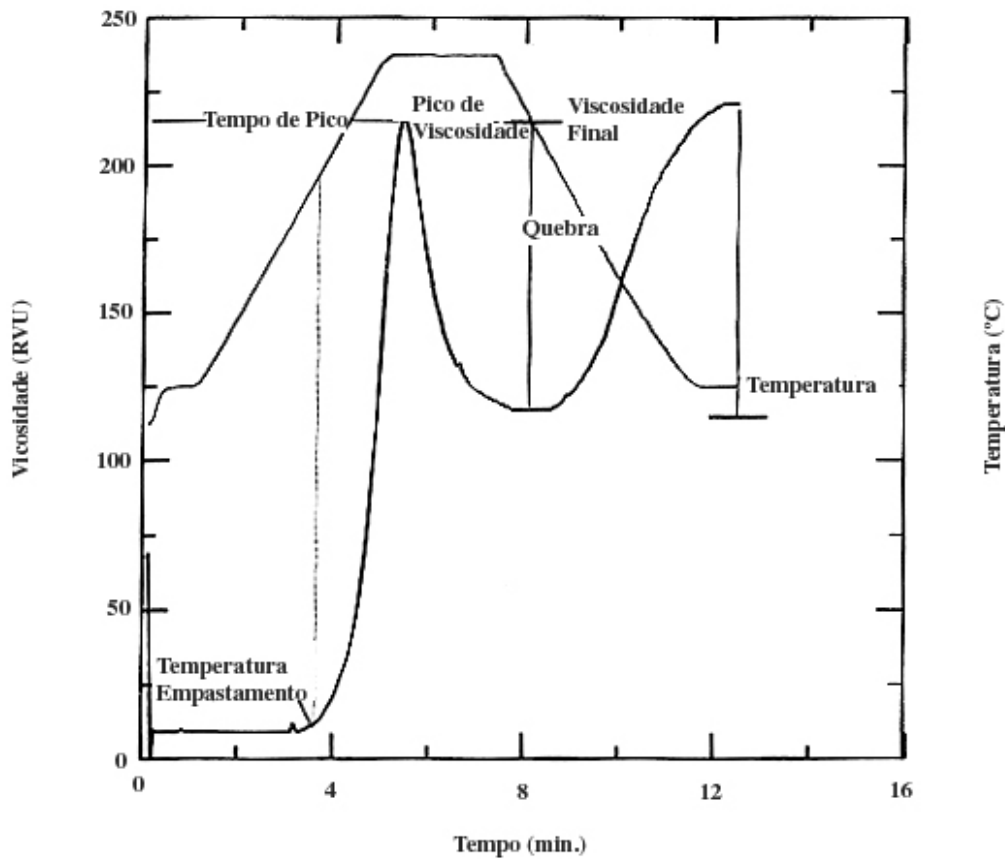


Figura 5: RVA típico da curva de pasta de amido, mostrando seus parâmetros. Fonte: New Port Scientific / 1998

O aquecimento de suspensões de amido em excesso de água (>60%) causa uma transição irreversível denominada geleificação, que pode ser caracterizada por uma endoterma obtida através da calorimetria diferencial de varredura (DSC), perda da birrefringência observada usando-se microscopia de luz polarizada (perda da cruz malta) e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciada pela difração de raio X (Garcia et al., 1997b).

O DSC quando aplicado em análise de amido, fornece medidas quantitativas do fluxo de calor associado à geleificação, enquanto que picos de endotérmicos são indicativos de fusão. Para detecção das fases de transição nos amidos, os métodos de DSC têm a vantagem de serem independentes da birrefringência dos grânulos. Esta é uma diferença importante naquelas situações em que a birrefringência se deve a orientação molecular nas regiões amorfas, ou está ausente devido aos cristais serem pequenos ou casualmente orientados. As mudanças de entalpia observadas por DSC geralmente são relacionados a transição do tipo ordem/desordem dos cristais presentes em extensos arranjos ordenados internos e em regiões de menor ordem cristalina do grânulo (Sievert & Pomeranz, 1990, citado por Franco et al., 2001).

A entalpia de geleificação é de cerca de 15 J/g para todos os amidos nativos (Quadro 2), mas é geralmente mais elevada para amidos de tuberosas. A temperatura de geleificação do pico da endoterma dos amidos nativos em geral é de 65°C, mas pode variar com a planta, com a variedade e as condições do campo (Franco et al., 2001).

Quadro 2: Endotermas de geleificação de amidos

Origem Botânica	Temperatura de pico °C	$\Delta H$ (J/g m.s)
Cereais		
- milho	65	14
- arroz	65 a 75	9 a 13
Tuberosas		
- mandioca	65	17
- batata	65	18

Fonte: Mestres (1996)

Segundo Mestres (1996) citado por Franco et al., (2001), a transição vítrea ocorre entre a cocção e o resfriamento do amido. Esta mudança é devida à parte amorfa

do amido, quando os sólidos semi-cristalinos são aquecidos podem ser observadas mudanças de fases.

A primeira transição vítrea ocorre a uma temperatura ( $T_g$ ), quando se passa de um sólido rígido a um sólido elástico, esse fenômeno ocorre porque acima desta temperatura as partes amorfas podem mover-se. A uma temperatura mais alta ( $T_f$ ), ocorre a fusão que leva a formação de um líquido (Segundo Mestres, 1996 citado por Franco et al., 2001). No caso do amido  $T_g$  está muito próxima da temperatura de geleificação e é de difícil verificação. E a  $T_g$  de um amido pré-gelatinizado é menor do que de um amido nativo.

As propriedades mecânicas dos materiais amorfos são seriamente modificadas quando a temperatura desses compostos supera a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). O fenômeno da  $T_g$  separa o material de acordo com estrutura e diferentes propriedades. Abaixo da  $T_g$  o material é rígido e maior que a  $T_g$  passa ser viscoelástico até líquido (Guilbert et al., 1997).

A transição vítrea fica maior ao aumentar a massa molecular e diminui ao aumentar a concentração de agente plastificante. O agente principal plastificante dos biopolímeros é a água, com sua baixa massa molecular e sua alta compatibilidade ocorre uma diminuição da  $T_g$ . As características plastificantes não implicam na solubilidade, por exemplo o glúten é altamente plastificado pela água, mas não é solúvel nela (Buera, 1997).

O Quadro 3, apresenta alguns exemplos de  $T_g$ , para filmes de diferentes matérias primas biodegradáveis.

Quadro 3: Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), obtidos em DSC

Tipo de material	T <sub>g</sub> °C
Poliéster + amido	-30
Polibutileno	-30
Policaprolactona	-60
Acetato	155

Fonte: Avérous & Frigant (2001)

### 2.2.1 Amidos modificados

Além das modificações genéticas, a estrutura química do amido pode ser modificada por métodos químicos ou enzimáticos, com formação de produtos com propriedades diferentes do amido natural (Bobbio & Bobbio, 1980).

Amidos são modificados química ou fisicamente para ganhar propriedades que não tem naturalmente na forma nativa.

As mais antigas tentativas de modificar as propriedades do amido nativo no sentido de melhorar sua funcionabilidade para aplicações industriais e assim expandir a utilidade do amido foram direcionadas para tornar possível seu cozimento em maiores concentrações do que o amido não modificado. Estas modificações são normalmente chamadas conversões e envolvem o tratamento de grãos de amido por meios químicos e/ou físicos para causar a ruptura de algumas ou todas as moléculas de amido, que assim enfraquecem os grânulos, diminuem a capacidade de inchar em soluções pastosas ou ao cozinhar em água, e diminuindo o tamanho das moléculas. Como resultado, a viscosidade da solução produzida de amido aquecida em água é reduzida, permitindo à estas serem dispensadas em maiores concentrações do que amidos não modificados (Maia et al., 2000)

As citações da literatura sobre outros usos de amido modificado, a não ser aplicação como alimentos, têxtil e papel, são raras.

A modificação pode ser resultado da influência do calor, ácidos, enzimas, etc., incidente sobre a estrutura e propriedade do amido (Cabello & Cereda, 1996). Dependendo da intensidade deste processo, (Vilpoux & Cereda, 1995), vários produtos podem ser obtidos, estabelecendo-se amplo campo de desenvolvimento de pesquisa e de aplicação de conhecimento tecnológico, especialmente considerando-se o universo industrial. 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 et al., 1995). Fringant et al. (1997) descrevem o uso de acetatos de amido na formação de um filme impermeabilizante sobre materiais hidrofílicos.

No Brasil existem indústrias que elaboram amidos acetilados a partir da fécula de mandioca e estes amidos modificados estão sendo avaliados para impermeabilização da superfície de embalagens rígidas e flexíveis para melhoria das características de bio-embalagens.

Para obter pasta de amido com viscosidade reduzida e mudança nas suas propriedades usa-se a oxidação. Agentes como hipoclorito e peróxido de hidrogênio, podem ser empregados no processo. Esse tipo de modificação leva a 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 (Bobbio & Bobbio, 1980). A oxidação do amido não promove a ruptura do grânulo, mantém a estrutura original. O amido modificado é insolúvel em água fria, 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 na colagem superficial, têxtil e componentes adesivos.

O aumento do consumo de alimentos congelados e enlatados, espessantes, estabilizantes, etc., possibilitou um grande desenvolvimento de amidos pré-gelatinizados. Certas características como, quebra de grânulos e retrogradação, dão a estes amidos, menor viscosidade e firmeza a frio do que pastas de amido natural e estas características permitem a utilização destes amidos em vários setores industriais (Bobbio & Bobbio, 1980).

O ácido fosfórico pode reagir com o amido formando dois grupos de compostos: o amido mono - éster - fosfato ou o amido di - éster - fosfato que são denominados amidos esterificados. A reação de amidos com ácido fosfórico leva à formação de amido fosfatado. Neste caso, também, 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 mantém as cadeias afastadas (Bobbio & Bobbio, 1980).

O éster de amido fosfatado é mais branco, tem maior pico de viscosidade e grande resistência à retrogradação. Em alimentos pode ser usado no preparo de gelatinas, gomas e colóides, formando filmes claros e flexíveis. Apresenta estabilidade às fases alternadas de congelamento e descongelamento e por sua característica polaridade, pode ser empregado como agente emulsificante (Cereda, 1989)

### 2.3 Película de amido

Segundo Schoch (1945), as características físicas do amido baseiam-se inicialmente na organização em grânulos individuais e no efeito específico de suas frações (amilose e amilopectina). Amido de diferentes origens exibem diferentes padrões de geleificação que devem-se, em parte, a relação amilose/amilopectina. Os filmes de amido usam como matéria - prima o gel de amido.

O grânulo de amido apresenta regiões cristalinas, mais ordenadas e regiões amorfas. As áreas cristalinas mantêm a estrutura do grânulo, controlam o seu comportamento na água, tornando-o relativamente resistente ao ataque enzimático ou químico. A região amorfa é menos densa, mais susceptível às modificações químicas e enzimáticas, absorve mais água em temperatura abaixo do ponto de geleificação (Biliaderis, 1991).

El-Dash (1996) apresenta uma hipótese para a formação de uma rede tridimensional de polissacarídeos, rede essa baseada apenas em ligações do tipo pontes de hidrogênio. Segundo o autor, uma estrutura de amido estabelecida sob condições adequadas, poderia apresentar propriedades viscoelásticas. Moléculas de amilose e amilopectina contém um grande número de unidades de glicose capazes de acoplarem-se por meio de ligações intermoleculares de pontes de hidrogênio, dando origem a uma rede tridimensional (filme ou folha) que seria capaz de reter gases e água.

Portanto a propriedade do amido que leva à formação das películas a retrogradação dos géis que são formados pela combinação do calor e umidade.

De acordo com Kester & Fennema (1986), a disposição entre cadeias poliméricas é que determina o entrelaçamento dos segmentos moleculares e as propriedades

físicas dos filmes. Segundo Guilbert (1986), as propriedades mecânicas dependem do tipo de polímero, bem como de sua coesão estrutural. O grau de coesão, de importância fundamental para as suas propriedades, depende da estrutura química das macromoléculas, da presença de plastificantes e de agentes de reticulação, além da natureza do solvente usado, do método de aplicação, do processo de eliminação do solvente (secagem) e da espessura do filme. A organização da cadeia polimérica na matriz formadora do filme, influencia a rigidez, a resistência e a flexibilidade (Souza et al., 1997).

Para a formação de filmes e recobrimentos comestíveis é necessária a dispersão ou solubilização das macromoléculas em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos) para se obter uma solução filmogênica que será a seguir aplicada sobre o alimento ou sobre um suporte, em seguida, ocorrerá a evaporação do solvente com consolidação do filme (Gontard, 1994).

Podendo ser utilizado o método de moldagem, onde a solução formadora de filme é depositado sob uma superfície e posteriormente secas (Banerjee & Chen, 1995).

Quando se trabalha com alta concentração de proteína na solução filmogênica, essa se torna muito viscosa, comportando-se como fluido de Bingham. Nesse caso, a solução é espalhada com um equipamento conveniente, mantendo-se uma espessura da solução no suporte, que permite o conhecimento da espessura do filme depois de seco, porém apresenta como inconveniente a formação de bolhas na solução, devido à propriedade de formação de espuma das proteínas. Utilizando soluções mais diluídas, o controle da espessura ocorre através do conhecimento da gramatura de solução no suporte. Neste caso exige-se

controle rigoroso da forma do suporte e do nível da estufa, para evitar diferenças de espessura provocadas por desnível no suporte (Sobral, 1999).

García et al. (1998) estudaram coberturas a base de amidos nativos de milho em pós-colheita de morango, avaliando várias misturas com glicerol e sorbitol, e variações de temperatura e alta umidade relativa e verificaram que quando amido é misturado com sorbitol ocorre menor permeabilidade ao vapor d' água e com glicerol uma maior perda de peso, porém ambos mantiveram a textura e coloração das frutas.

Diversos trabalhos foram realizados, utilizando película de fécula natural de mandioca, em várias concentrações e diferentes frutas e hortaliças: Laranjas (Vieites et al., 1996); pêra (Arruda et al., 1995); goiabas (Oliveira, 1996); bananas (Silva et al., 1996); tangerina murcote (Mizusaki & Vieites, 1996); tomate, pimentão, pepino (Vicentini & Cereda, 1997); rosas (Ferraz, 2000); morango (Henrique & Cereda, 1999); couve-flor (Vicentini, 1999); limão siciliano (Henrique, 1999). Nesses relatos a película sempre foi aplicada por imersão do produto em suspensão geleificada, em substituição à ceras comerciais embelezadoras. Os resultados mostraram que na maioria das matérias-primas onde a película de fécula natural de mandioca foi aplicada em concentração de 3%, obteve-se maior brilho aos frutos, mas não foi possível deter a perda de peso. Foi observada tendência de retenção da coloração verde, nas aplicações sobre limão siciliano, goiaba, laranjas, pimentão, pepino e banana. Apesar do número de trabalhos, não foi possível uma conclusão sobre a viabilidade do uso da película. Vicentini (1999) através de microfotografias dos filmes formados por fécula de mandioca natural, notou que constituem uma superfície contínua, coesa, densa, sem poros

ou fissuras, que embora com certa rugosidade, pode ser considerada homogênea. Na concentração de 2 e 4% de fécula, a película formou um filme de 0,05 e 0,1 mm respectivamente.

Henrique (1999) estudou a conservação de frutos de limão Siciliano desverdecidos por recobrimento com película de fécula natural de mandioca nas concentrações 1, 3 e 5% . Os resultados mostraram que a película não foi efetiva na retenção da perda de peso, provavelmente devido a alta permeabilidade ao vapor d'água. As evidências das manchas verdes, porém são de proporcionar barreira adequada ao CO<sub>2</sub>, impedindo a ação do etileno, pois o CO<sub>2</sub> retido compete pelo mesmo sítio ativo.

Jokay et al. (1967) relataram que em amidos com alto teor de amilose, a esterificação parcial com oxido de propileno, produz o derivado hidroxipropilato, melhorando a solubilidade em água. Como esperado, filmes produzidos de amido hidroxipropilato não apresentaram resistência à passagem do vapor de água, porém como os filmes de amilose pura, a resistência ao transporte do oxigênio é substancial. Os filmes aplicados sobre amêndoas, conseguiram retardar a rancificação oxidativa deste produto durante o armazenamento.

#### 2.4 Transmissão de umidade e ação dos filmes

Vários produtos alimentícios são suscetíveis à deterioração devido ao ganho de umidade. Alimentos em pó empedram ou aglomeram; biscoitos, snacks, et. perdem a crocância; carne, queijos, hortícolas perdem peso, ressecam ocorrem alterações de cor e textura. Além da possibilidade de crescimento de microorganismos (Oliveira et al., 1996).

O conceito de atividade de água ( $a_w$ ) está estritamente vinculado a estabilidade do alimento, porque sua definição está relacionada a todos os parâmetros que, em conjunto, asseguram a vida útil e as características do ponto nutricional, higiênico sanitário e sensorial (Almitran, 1993).

A água presente nos alimentos nem sempre se encontra disponível para os microrganismos contaminantes. A presença de solutos e íons, colóides hidrófilos, etc., impede que a água seja utilizada diretamente. Nessas condições, a água disponível em alimentos é comumente expressa em termos de atividade de água ( $a_w$ ).

A  $a_w$  é definida como sendo a relação entre a pressão de vapor da solução ( $P$ ) e a pressão de vapor do solvente ( $P_0$ ), que no caso de alimentos, geralmente é a água. De acordo com a lei de Raoult " a pressão da solução em relação à do solvente é igual à fração molar do solvente". A  $a_w$  de um alimento varia de 0 a 1. Em condições de equilíbrio a  $a_w$  relaciona-se com a umidade relativa do ambiente (Frazier, 1967)

A  $a_w$  é uma das propriedades mais importantes para o processamento, conservação e armazenamento de alimentos. Ela quantifica o grau de ligação da água contida no produto e conseqüentemente sua disponibilidade para agir como um solvente e participar das transformações químicas, bioquímicas e microbiológicas (Labuza, 1977).

Quando um alimento se encontra em ambiente com umidade relativa correspondente a  $a_w$  inferior àquela do alimento, ele tenderia à desidratação até atingir uma posição de equilíbrio. Por outro lado, se a umidade relativa do ambiente for superior à  $a_w$  do alimento, haverá absorção de água pelo alimento, até o equilíbrio (Medina, 1980).

Alzamora et al. (1993), estudando pós colheita de mamão papaia, verificaram que é possível inibir o desenvolvimento de *Saccharomyces cerevisiae* em uma aw maior 0,89 (aw mínima para o crescimento de microorganismos) fazendo diferentes combinações de aw, pH, sorbato de potássio (KS). Com aw de 0,97; combinado com pH 4,0 e 500 ppm de KS houve inibição do crescimento de microorganismos, porém com aw de 0,93 (100 ppm KS e pH 4,0) não foi possível inibir o crescimento.

Existem valores críticos de aw para proliferação microbiana em alimentos e reações de deterioração química e enzimática (Kester & Fennema, 1986). O Quadro 4 e a Figura 6, mostram as principais contaminações por microorganismos, de acordo com a aw.

Quadro 4: Atividade de água propícia para desenvolvimento de microorganismos

Grupo de microorganismos	Exemplos	Aw	Produtos afetados
Bactérias	<i>Salmonella</i> sp <i>Clostridium botulinium</i>	0,91	Carne fresca Leite
Leveduras	<i>Torulopsis</i> sp	0,88	Suco de fruta concentrado
Fungos	<i>Aspergillus flavus</i> <i>Aspergillus chevalieri</i> <i>A. candidus</i>	0,80 0,65	Geleias Nozes, doces de leite, chocolate
	<i>Saccharomices rouxii</i>	0,60	Frutas secas, mel,

<i>Aspergillus echinulatus</i>		caramelos
Não há proliferação de microorganismos	0,50 0,40 0,30 0,03	Bolos, vegetais secos, sopas desidratadas, macarrão

Fonte : Chirife & Favetto, 1992

As modificações na  $a_w$  ou no conteúdo de umidade do alimento podem ocorrer dentro dos próprios constituintes do alimento, como no caso de alimentos heterogêneos (pizzas com molho de tomate), ou então, entre o alimento e a atmosfera ambiente. Em ambos os casos, o principal meio é por difusão da fase de vapor, conduzida por gradiente no potencial químico da água em diferentes localizações. A umidade pode também migrar por outros mecanismos, tais como difusão líquida direcionada por um gradiente de concentração da água, movimento líquido causado por forças capilares e difusão de superfície da água absorvida em interfaces sólidas (Kester & Fennema, 1986).

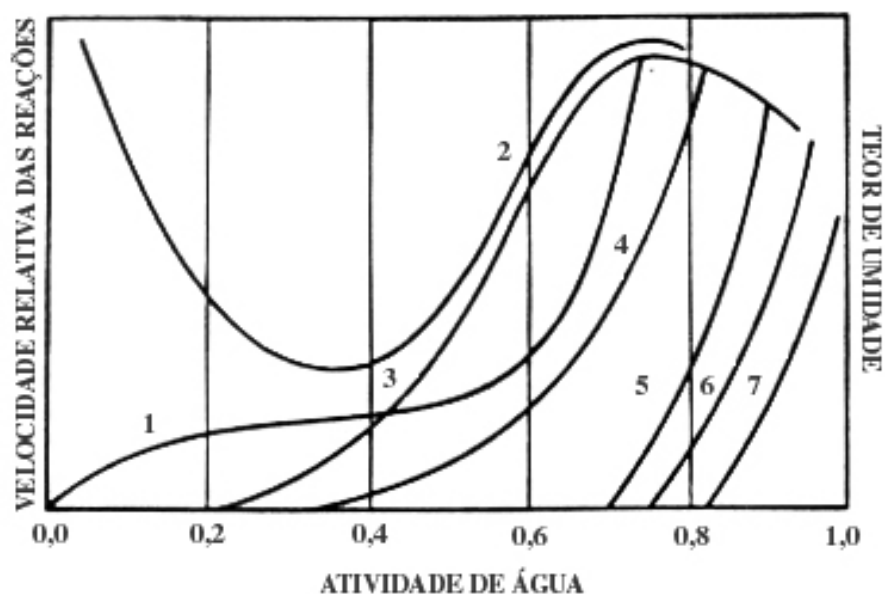


Figura 6: Esquema das reações de deterioração de qualidade dos alimentos em função da atividade de água. (1- oxidação de lipídios, 2 - isoterma de sorção de umidade, 3 - escurecimento não-enzimático, 4 - atividade enzimática, 5 - crescimento de fungos, 6 - crescimento de leveduras, 7 - crescimento de bactérias.) Fonte: Kester & Fennema, 1986.

É mais fácil reduzir a transmissão de umidade entre o alimento e o meio ambiente do que entre os componentes do mesmo alimento. Uma das maneiras para atingi-lo é diminuir o gradiente de pressão de vapor de água, principal força que impede a difusão do permeante. Isto pode ser conseguido pela redução da temperatura de armazenamento e pelo ajuste dos valores da aw dos componentes do alimento mais próximo. O outro meio para retardar o transporte de umidade entre as partes do alimento seria o uso de filme comestível entre elas (Kester & Fennema, 1986). Os mesmos autores usaram filme bicamada, composto de hidroxipropilmetilcelulose e mistura de ácido palmítico-esteárico para retardar a transferência de umidade de massa de tomate salgado para biscoitos "cream craker.

Mas utilizando o mesmo filme para isolar pão e molho de tomate assados e os autores detectaram sabor amargo na análise sensorial, possivelmente resultante do resíduo lipídico do filme após aquecimento. Quanto mais hidrofílico for o polímero, mais fácil será a transmissão da umidade, logo, os filmes protéicos e de polissacarídios podem não ser uma boa opção neste caso.

A umidade é considerada como fator importante na conservação de alimentos, principalmente naqueles em que a deterioração ocorre por perda ou ganho de água. Com base nesse fator, o conhecimento dos valores de permeabilidade ao vapor d'água de materiais flexíveis para embalagem permite avaliar, teoricamente, a vida de prateleira de um determinado produto (Alvin & Gil, 1974).

Os níveis críticos de  $a_w$  precisam ser mantidos em muitos alimentos, para o produto apresentar boa qualidade e segurança aceitável, conforme Labuza (1982), citado por Maia et al. (2000). Esses autores explicaram que alimentos secos e crocantes tornam-se amolecidos e inaceitáveis sob o ponto de vista da textura, em valores 0,35 a 0,5 de  $a_w$ . Park et al. (1996), afirmaram que batata palha torna-se inaceitável a partir de  $a_w$  equivalente a 0,4.

Atividade de água acima de 0,2 - 0,3 podem proporcionar reações químicas e enzimáticas, tais como escurecimento enzimático e degradação das vitaminas, pigmentos e lipídios são acentuados, porque existe água suficiente para dissolver e mobilizar catalisadores e reagentes (Maia et al., 2000).

As frutas e seus sucos apresentam, de um modo geral,  $a_w$  superior a 0,95; razão pela qual a grande maioria dos microorganismos teria condições favoráveis de

água disponível para seu desenvolvimento nesses alimentos, no entanto, outros fatores intrínsecos do alimento limitam a microflora capaz de nele se desenvolver (Cabral et al, 1980).

Alimentos com idêntica aw podem apresentar teores de umidade disponível bastante variáveis; assim o leite desidratado com 8% de umidade, sementes de leguminosas com 15%, hortaliças desidratadas com 12-20% e frutas desidratadas com 18-25%, apresentam aw próxima a 0,70 em condições de equilíbrio, (Frazier, 1967)

No caso dos produtos com aw superior a 0,95 a deterioração pode ocorrer em 1-2 dias, podendo ser causada por bactérias e leveduras, principalmente; neste grupo se enquadra a maioria dos produtos frescos, tanto de origem animal (carnes em geral) como vegetal (hortaliças e frutas) (Cabral et al, 1980).

A permeabilidade através dos filmes normalmente ocorre quando o vapor entra em contato com o polímero, por difusão, de um potencial químico para um de potencial inferior através da matriz do polímero. Sua intensidade é dependente do polímero e da molécula penetrante (Murray, 1985).

De acordo com Chen (1995), a permeabilidade ao vapor d'água de biofilmes varia com a espessura segundo uma lei da potência, cujo expoente varia de - 1,2 a - 0,8 entre 0,01 e 0,1 mm de espessura. Park & Chinnan (1995) estudaram o efeito da espessura de biofilmes à base de zeína, glúten e derivados de celulose sobre a permeabilidade ao vapor d'água e CO<sub>2</sub> a 21°C, e O<sub>2</sub> a 30°C, entre 0,1 e 0,5 mm, e observaram comportamento linear entre essas propriedades e a espessura dos filmes. Mahmoud & Savello (1992) relataram que a espessura dos biofilmes influencia a resistência mecânica e a permeabilidade ao vapor de água.

Segundo a Lei de Fick e Henry a permeabilidade ao vapor de água não deveria ser influenciada pela espessura.

Cuq et al. (1996) trabalharam com filmes á base de proteínas miofibrilares de sardinha e observaram que a força na ruptura e a permeabilidade ao vapor d'água aumentam linearmente com a espessura entre 0,010 e 0,055 mm, enquanto que a deformação na ruptura permaneceu constante.

Sobral (1999) trabalhou com filmes à base de gelatina de couro bovino e de pele suína, obteve uma espessura variando de 0,011 as 0,163. Observou que a força na ruptura, a permeabilidade ao vapor d'água e a cor dos filmes são fortemente influenciadas pela espessura, de maneira linear. Porém, a deformação na ruptura não depende da espessura.

Bowser & Wilhelm (1996) estudaram filmes de amido de batata, arroz e milho modificado e verificaram que em 30 minutos para os filmes de batata com espessura de 2,6 mm, temperatura 44°C, uma permeabilidade de 400g/m<sup>2</sup>, filmes de arroz com espessura de 1,9 mm, 420 g/m<sup>2</sup> e filmes de amido modificado de milho com espessura de 3,2 mm, 350 g/m<sup>2</sup>.

A solubilidade pode ser definida como a propriedade de uma substância de formar solução com outra. Pode também ser considerada como uma medida da capacidade que tem uma determinada substância de se dissolver em outra, expressa pela concentração da solução saturada da primeira na segunda (dissolver é o mesmo que desfazer, desagregar, dispersar, dissipar) (Ferreira, 1986).

Segundo Kester & Fennema (1986), os processos de formação de filmes para hidrocolóides incluem:

- coacervação simples - que consiste na evaporação do solvente aquoso de um hidrocoloíde, na adição de outro solvente não eletrolítico (ex. álcool), no qual o hidrocoloíde é insolúvel e na adição de um eletrolítico pode causar ligação cruzada ou alteração do pH;
- coacervação complexa - consiste na combinação de duas soluções hidrocoloídes de cargas opostas, causando interação e precipitação de polímeros complexos;
- gelatinização térmica ou precipitação - pode envolver aquecimento de uma proteína causando desnaturação seguida por geleificação (ex. albumina do ovo) ou precipitação, ou resfriamento de uma suspensão hidrocoloíde quente, causando transformação sol - gel (ex. gelatina).

Tais processos resultam em revestimentos e filmes que são insolúveis e outros solúveis em água.

## 2.5 Espectroscopia dos filmes

A necessidade de se descrever as cores de maneira adequada assumiu grande importância. A tolerância da cor representa um compromisso entre o que o comprador gostaria de ter e o que o produto pode oferecer a preços razoáveis (Judd & Wyszecki, 1975).

A faixa de comprimento de onda visível ao olho humano compreende uma pequena parte do espectro eletromagnético inteiro, que varia aproximadamente de 390 a 750 nm (Francis & Clydesdale, 1975).

As cores contidas dentro da faixa visível do espectro podem ser descritas objetivamente pelo comprimento de onda. Assim o vermelho tem um comprimento de onda ao redor de 680 nm, o amarelo ao redor de 575 nm, o verde ao redor de 520 nm e o

violeta ao redor de 450 nm, o conjunto de todas corresponde a luz branca, ou seja, ela é composta por todas as cores do espectro visível. O corpo negro ideal seria o que absorve e emite toda a radiação, conforme Figura 7 (Ferreira, 1991).

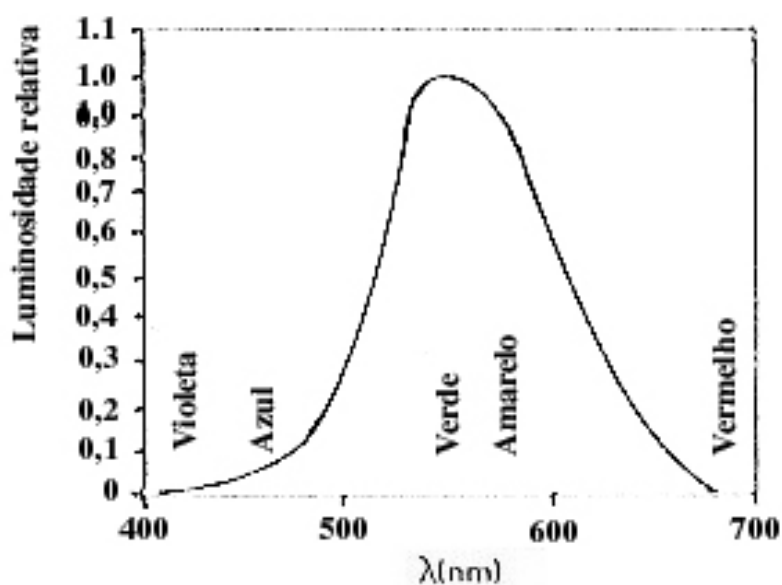


Figura 7: Função fotométrica da luminosidade. Fonte: Ferreira, 1991.

A CIE (Commission Internationale de l' Eclairage) definiu em 1931 três fontes padrão A, B e C, simulando, respectivamente, a luz de tungstênio ou da lâmpada incandescente (2854°K), a luz do sol (4870°K) e a luz do dia (6770°K), visando medidas das cores sob condições reprodutíveis de iluminação. Em 1976 foi desenvolvida a série de iluminantes D, que incluíam no espectro pequena porção da luz na faixa do ultravioleta, incluindo os iluminantes D<sub>55</sub> (5500°K), D<sub>65</sub> (6500°K) relativos a luz do dia e D<sub>75</sub> (7500°K) (Ferreira, 1991).

A transmissão da luz pode ser definida como a relação entre a intensidade ( $I_o$ ) da luz emergente da solução e a intensidade ( $I_e$ ) da luz que penetra na solução, sendo que uma determinada proporção da luz que penetra na solução é perdida durante a passagem (Ferreira, 1991).

Ghorpade et al. (1995) mediram cores de filmes através dos padrões CIE C Lab ( $L = 0$  preto, 100 branco),  $a = -$  verde,  $+$  vermelho,  $b = -$  azul,  $+$  amarelo).

Croma é parte da cor onde não há participação da luminosidade, ou seja, é representada no espaço bidimensional e pode ser observada na Figura 8.

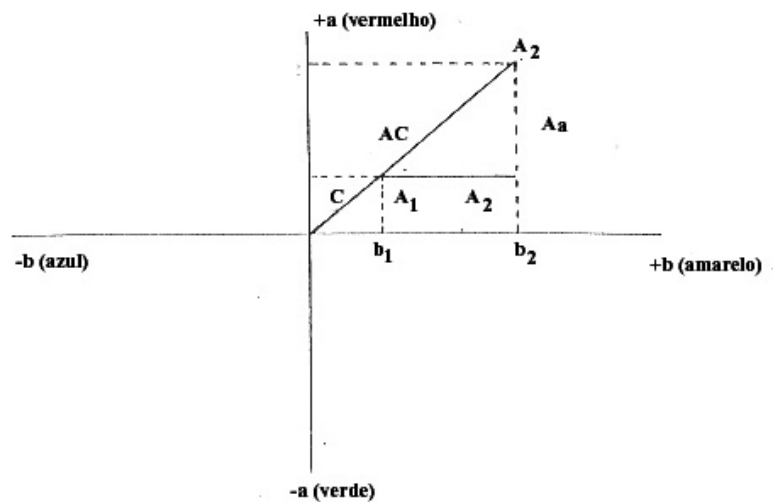


Figura 8: Representação da diferença de cromaticidade no espaço bidimensional. Fonte: Ferreira, 1991

O objeto é considerado transparente quando a luz incidente o atravessa com mínimo de absorção e reflexão. O oposto da transparência é a opacidade, onde o objeto absorve ou reflete toda luz nele incidente, sem que ocorra a transmissão de luz. A cor das amostras transparentes é avaliada pela transmissão da luz, fazendo a leitura da luz transmitida (Ferreira, 1991).

A transparência (baixa opacidade) é importante em situações onde o produto embalado deva ser visto. Poucos são os trabalhos que relatam cor e transparência em biofilmes, e os que fazem a determinam por absorbância em espectrofotômetro (Cuq et al., 1996; Gontard et al., 1994). Sobral (1999), determinou cor e opacidade de filmes de gelatina e proteínas miofibrilares por colorimetria.

O emprego da espectroscopia com transformada de Fourier na região do infravermelho médio (FTIR) tem sido bastante usado para a confirmação de copolímerização entre amidos e outros polímeros (Gao et al, 1998).

A absorção da radiação infravermelha depende do aumento da energia de vibração ou de rotação associado com uma ligação covalente, desde que esse aumento resulte numa variação do momento dipolar da molécula. Isso significa que quase todas as moléculas contendo ligações covalentes mostrarão algum grau de absorção seletiva no infravermelho. As únicas exceções são os elementos diatômicos como  $H_2$ ,  $N_2$  e  $O_2$ , porque nesse caso não há movimento de rotação ou vibração que produza um momento dipolar (Ewing, 1972).

As causas dessas alterações podem se localizar no aparelho espectrofotométrico (devido a variáveis como largura da fenda e velocidade de varredura) ou na amostra (efeitos de solventes e temperatura) (Ewing, 1972).

Segundo Dupuy (1997), a faixa espectral que deve ser considerada para analisar amidos é de  $4000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ , com ênfase na região denominada "impressão digital", de  $2000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ , que possibilita uma investigação da estrutura molecular dos compostos.

O estudo espectroscópico na região do infravermelho de amostras de fécula nativas de mandioca e de batata doce foi considerado por Santha et al. (1990) com o objetivo de observar diferenças estruturais entre as féculas de diferentes variedades. Eles compararam os espectros obtidos, mas não conseguiram correlacioná-los com diferenças no poder de inchamento dos grânulos.

VanSoest et al. (1995) realizaram estudos de fécula de batata empregando a espectroscopia na região do infravermelho médio. Concluíram que a diferença de cristalinidade granular, ou seja, relacionada a quantidade de material amorfo nos grânulos e portanto a quantidade de água interagindo com pontes de hidrogênio intramoleculares, pôde ser estimada através das bandas de absorção a  $1047$ ,  $1022$  e  $994 \text{ cm}^{-1}$ .

Com a espectroscopia pode-se estudar as mudanças do espectro do amido durante a geleificação e retrogradação, o que permite diferenciar espécies, determinar grau de cristalinidade em filmes de amido (Rindalav et al., 1997).

Inagaki et al. (1994) estudaram regiões das bandas do infravermelho médio em filmes de poliamidos e separaram algumas regiões e suas prováveis estruturas:

1738 a 1689  $\text{cm}^{-1}$  seriam vibrações dos grupos carbônicos; 1750  $\text{cm}^{-1}$  C=O; 1650 a 1615  $\text{cm}^{-1}$  C=O; 1558 a 1512  $\text{cm}^{-1}$  C=C; 1375  $\text{cm}^{-1}$  C-CH<sub>3</sub>; 1240  $\text{cm}^{-1}$  C - O e 1020 a 1040  $\text{cm}^{-1}$  COH. Porém, existem situações onde a absorção no infravermelho é alterada mais ou menos fortemente pelas condições onde é observada, devido essas alterações deve-se ter cautela ao determinar a estrutura de uma substância desconhecida.

Amidos oxidados assim como alguns derivatizados (carboximetil, carboxietil, entre outros) apresentam carboxilas em sua moléculas, mas em concentrações comumente menores que 1% e que raramente atingem 3% (Smith, 1967).

Cereda et al., (2000) verificaram em fotos de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de filmes de fécula natural e modificada de mandioca uma superfície contínua, porém com presença de poros, provavelmente microbolhas de ar. Os mesmos autores demonstraram pelas fotos de SEM que diferentemente da fécula natural e do Amylum, o Carboximetilamido mesmo sob aquecimento, não se dispersa em água, mas mantém a estrutura granular intacta. Isso explica a aparência microscópica do filme, onde placas de amido granular pouco alteradas, são unidas por finas películas formadas pelas gelatinização das porções de amilose e amilopectina que conseguem sair para o exterior do grânulo, formando uma rede frágil, que se destrói mesmo ao impacto do feixe de elétrons.

### **3 - MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 Material**

Como matéria-prima para a formação dos filmes foram utilizadas féculas modificadas comerciais de mandioca: cross link - fécula pré gelatinizada modificada (Amidomax 3500 - Cargill), carboximetilamido de baixa e alta viscosidade (Flexamid -

Celuflok), esterificada (Lorenz), fécula natural (Brasimid). As concentrações avaliadas foram as suspensões filmogênicas em água de 3 e 5%.

Como controle foi utilizado o filme plástico de policloreto de vinila (PVC) de baixa densidade, utilizado comercialmente para embalar produtos alimentícios e produtos hortícolas minimamente processados.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Caracterização da matéria - prima

As matérias primas utilizadas foram caracterizadas no CERAT/UNESP e apresentaram a composição conforme Quadro 5. Também foram caracterizadas pela viscosidade e microscopia eletrônica de varredura.

- Análise físico química

Quadro 5 : Caracterização da matéria - prima utilizada.

Análises	Féculas Modificadas			
	CMA alta viscosidade	CMA baixa viscosidade	Cross link	Esterificada
Base úmida (%)				
Umidade	10,7	11,1	3,4	7,3
Amido	85,0	86,5	92,2	89,3
Fibras	0,4	0,4	0,9	0,6
Matéria-graxa	0,1	0,4	0,2	0,3
Açúcares redutores	0,1	-	0,1	0,1
Açúcares totais	0,2	0,3	0,5	0,4
Cinzas	13,8	12,0	0,8	6,4
Proteínas	0,07	0,06	0,02	0,04
PH	11,9	12,0	6,0	9,0

Acidez (1)	-	-	0,2	2,3
------------	---	---	-----	-----

Fonte: CERAT/UNESP  
(1) NaOH N/100g

- Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Através da microscopia eletrônica de varredura foi caracterizada a microestrutura dos grânulos de fécula. As amostras foram montadas sobre suportes de alumínio e recobertos com película de ouro (40-50nm) (Vicentini, 1999).

- Propriedades da pasta das féculas

A viscosidade foi realizada no Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição, no Laboratório de Amidos e Féculas, ESALQ/USP, onde foi utilizado o Rapid ViscoAnalyser (RVA). As suspensões de féculas modificadas, nas concentrações 2,5 matéria-seca em 12,5 ml de água, foram corrigidas para a base de 14% de umidade, passaram pela seguinte programação tempo/temperatura: 50°C por 1 minuto, aquecimento 50 a 95°C a uma taxa de 6°C/minuto. A viscosidade foi expressa em RVU, sendo obtido um gráfico onde puderam ser avaliados os seguintes parâmetros: temperatura de empastamento, viscosidade máxima (pico), queda de viscosidade final e tendência a retrogradação (diferença entre viscosidade final e da pasta a 95°C por 5 min.).

### 3.2.2 Elaboração e formação do filme

Os filmes a base de féculas modificadas, foram preparados segundo técnica de “casting”, que consiste na desidratação de uma solução filmogênica (SF), aplicada

sobre placas de petri Bioplass, com diâmetros de 15 cm. As suspensões foram submetidas à desidratação em estufa com ventilação forçada, temperatura 40°C, por 24 horas. Posteriormente foram acondicionadas a temperatura de  $\pm 21$  °C e umidade relativa de 54% (NaCl) durante 3 dias, para retirada dos filmes (Yang & Paulson, 2000).

O controle de peso foi feito com balança semi-analítica. A espessura foi controlada através da relação volume/área da solução.

Foram avaliadas as influências das variáveis independentes: temperatura de secagem (40°C), concentração da fécula (3 e 5%) e tipo de fécula modificada; e nas variáveis dependentes: espessura, gramatura, atividade de água, cor, transparência, estrutura molecular (espectro de infra vermelho médio), curva de sorção, solubilidade, determinação calorimétrica (DSC), resistência a tração e perfuração, permeabilidade ao vapor de água e microscopia eletrônica de varredura (Figura 9).

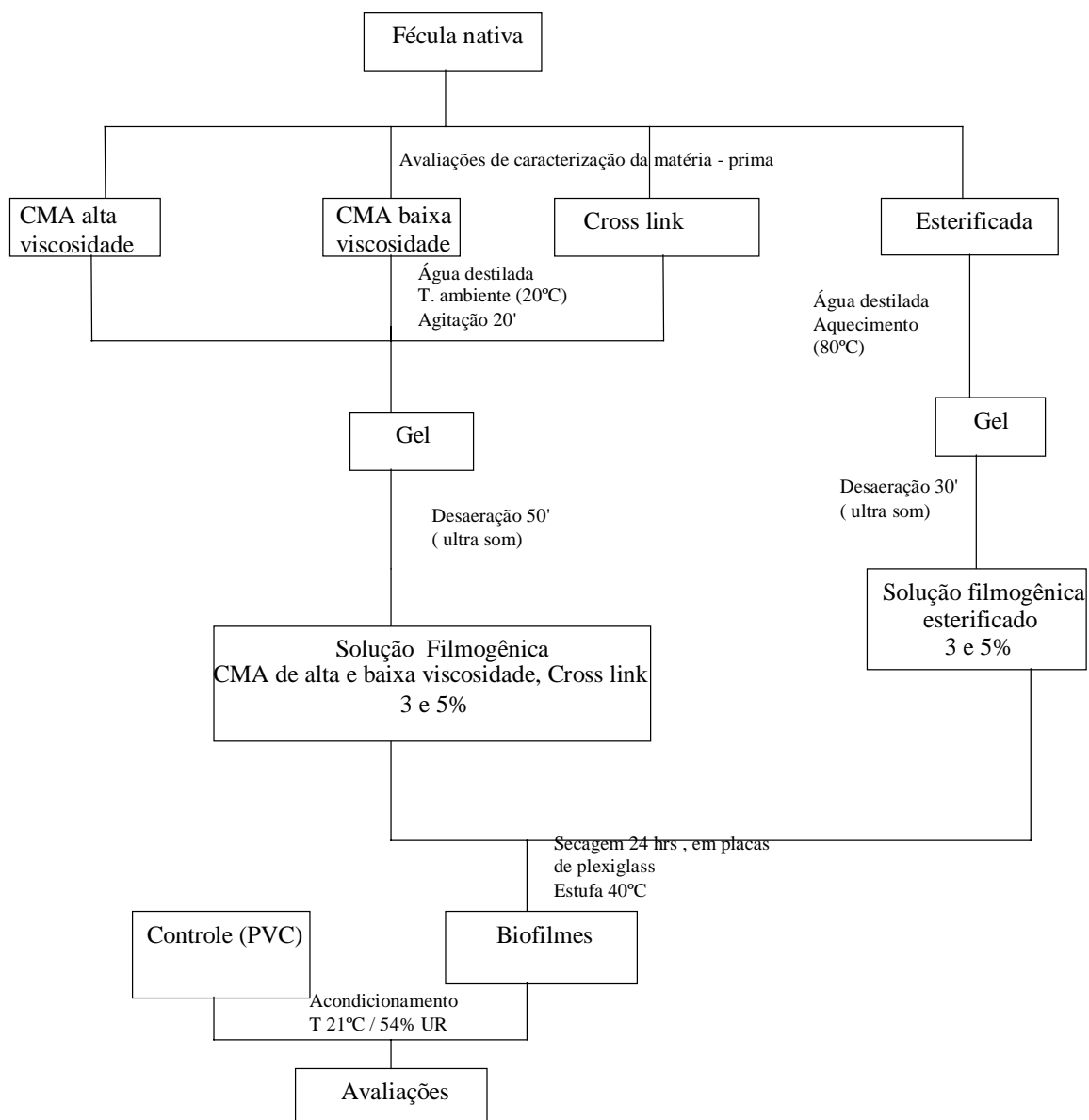


Figura 9: Fluxograma - Preparo dos filmes de fécula modificada de mandioca e sua caracterização

### Preparo das soluções filmogênicas

- Formulação da suspensão de fécula esterificada

As formulações foram obtidas através da geleificação da suspensão de fécula esterificada em água (Figura 9). Para se obter a concentração de 3%, usou-se 30 gramas de fécula em um litro de água destilada e para 5%, 50 gramas de fécula em um litro de água destilada. A suspensão foi aquecida até 80° C sob agitação constante até ocorrer a geleificação da mesma, o que ocorreu entre 15 e 20 minutos. A solução foi desaerada durante 30 minutos em aparelho de ultra som (Aparelho Bransom 2510D-DSTH) para a retirada de bolhas (Oliveira, 1996).

- Formulação da suspensão de fécula cross link e carboximetilamido (CMA) de baixa e alta viscosidade

As formulações foram obtidas através da dispersão da fécula cross link e carboximetilamido de baixa e alta viscosidade em água, com agitação constante, em temperatura ambiente até que ocorresse total solubilização, o que exigiu entre 05 e 10 minutos. A solução foi desaerada durante 50 minutos em aparelho de ultra som para a retirada de bolhas, sendo um tempo superior que a esterificada, por ter recebido maior aeração durante a agitação.

Após secagem na estufa (40°C) os filmes eram destacados facilmente com ajuda de um estilete (Figura 10).



Figura 10: Retirada dos filmes das placas de plexiglass

Os filmes foram acondicionados a 20°C e 64% de umidade relativa, em dessecadores contendo solução saturada de  $\text{NaNO}_2$  ( $a_w$  de 0,645) por 10 dias, antes de serem avaliados, em todas as análises.

### 3.2.3 Caracterização dos filmes - variáveis dependentes:

#### a) Espessura

Foi determinada através de micrômetro digital e os resultados expressos em milímetros (mm). Foram medidos nove pontos por repetição, considerando a espessura do filme como média entre as nove leituras (Sobral, 1999).

#### b) Gramatura

Foi determinada através da pesagem do filme com área definida em balança analítica e pela fórmula:

$$G = 10.000 \times p / a$$

Fórmula 1:

onde

$$G = \text{gramatura (g/m}^2\text{)} \quad p = \text{peso do filme (g)} \quad a = \text{área do filme (cm}^2\text{)}$$

## c) Força e deformação na ruptura (perfuração)

As análises foram realizadas no departamento de Zootecnia, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos/ USP.

A força e a deformação na ruptura foram determinados em testes de perfuração, segundo metodologia de Gnanasambandam et al., (1997). Os filmes foram cortados na forma de discos com 6 cm de diâmetro, aproximadamente, e fixados em uma célula de vidro, com abertura circular na tampa (Figura 11). Foram fixados em uma célula com 52,6 mm de diâmetro de abertura e perfurados por uma sonda de 3 mm de diâmetro, deslocando-se a 1 mm/s. Com os resultados deste sensor foi determinada a curva força x deslocamento e o valor para ruptura, obtido como ponto de interrupção desta curva. Esses testes foram realizados com um instrumento de medidas físicas TA.XT2. A força (F) na perfuração e o deslocamento da sonda (D) na perfuração foram determinados diretamente das curvas de força em função do deslocamento da sonda, com emprego do programa “Texture Expert” V. 1.15 (SMS). A deformação na ruptura ( $\Delta l / l_0$ ) foi calculada com a fórmula : (Gontard, 1992)

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{D^2 + l_0^2 - l_0}{l_0}$$

Fórmula 2:

onde

$l_0$  = comprimento inicial do filme, igual ao raio da célula de medida (26,3 mm)

D= deslocamento da sonda



Figura 11: Sistema de medida de força e deformação com destaque (seta) para célula de vidro com abertura circular na tampa para o teste de perfuração

#### d - Propriedades mecânicas de tração

Análises realizadas no departamento de Zootecnia, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos/ USP.

As propriedades de tração expressam a resistência do material ao alongamento e mesmo ao rompimento, quando submetido a tração

Os filmes foram cortados na forma de tiras com 18mm de largura e 100 mm de comprimento, aproximadamente, fixados em duas garras com a distância de 80 mm entre elas, (Figura 12). Com os resultados deste teste foi determinada a tensão na ruptura e a extensão no ponto de ruptura. Esses testes foram realizados com um instrumento de medidas físicas TA.XT2.

As principais propriedades de tração são:

- resistência máxima a tração (MPa) =  $F_{\text{máx}} / A$
- tensão na ruptura (MPa) =  $F_{\text{rup}} / A$

onde:

$F_{\text{máx}}$  = força máxima registrada (N)

$F_{\text{rup}}$  = força registrada no ponto de ruptura (N)

$L$  = largura inicial do corpo de prova (m)

$A$  = área transversal inicial do corpo de prova ( $\text{m}^2$ ) =  $e_{\text{mín}} \times L$

$e_{\text{mín}}$  = espessura mínima inicial do corpo de prova (m)

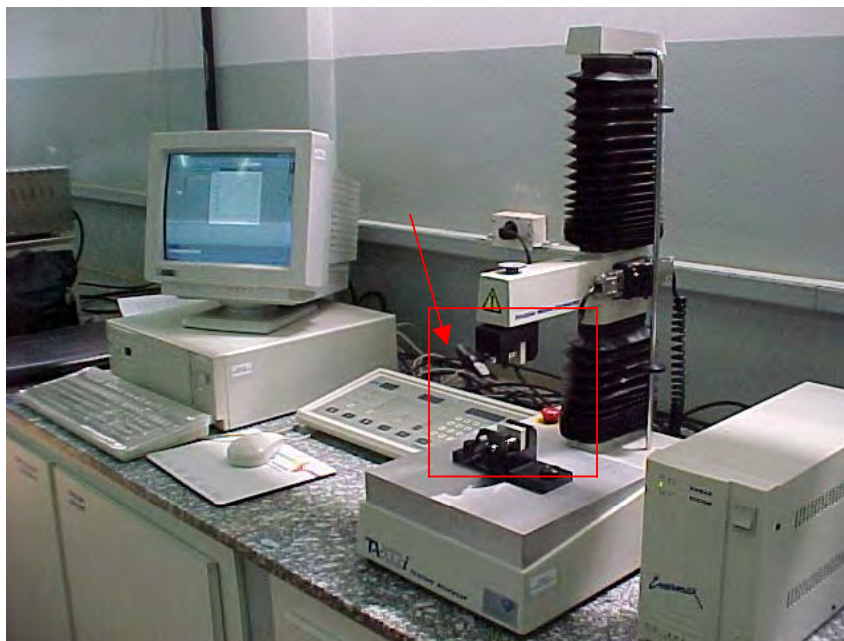


Figura 12: Determinação de esforço de tração com destaque (seta) para as garras

e) Solubilidade em água

Análise realizada no laboratório do CERAT/ UNESP, Botucatu.

Foram retiradas duas amostras por repetição de cada filme com 2 cm de diâmetro as quais foram pesadas e colocados sobre uma tela de malha fina, a qual foi mergulhada em 200 ml de água desmineralizada a 20°C, agitados lenta e periodicamente com agitador magnético (Figura 13), durante 5 minutos. Após a solubilização visível, a solução foi colocada em estufa á 105°C por 24 hs, para determinar o peso do material que foi solubilizado, utilizando a seguinte fórmula: (Gontard et al., 1992; adaptado por Henrique et al., (2002)<sup>1</sup>.

$$\%MS = \frac{Pf \times 100}{Pi}$$

Fórmula 3:

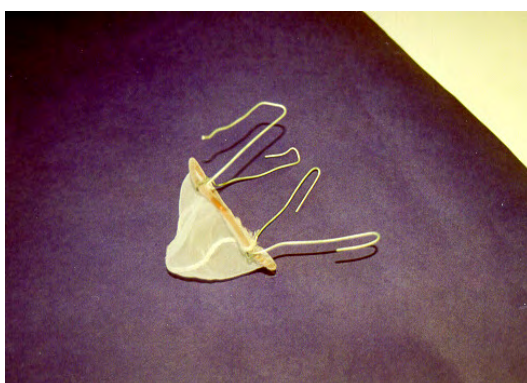
Pi

onde:

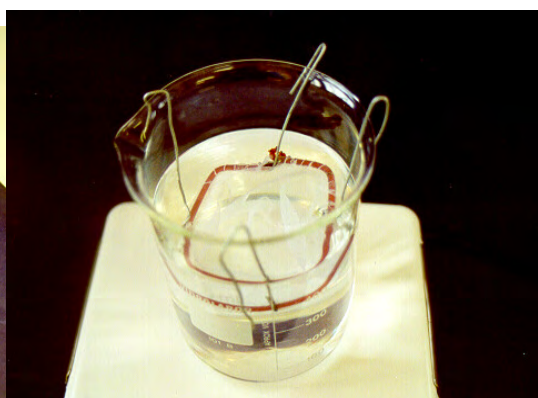
% MS = porcentagem de material seco não solubilizado

Pi = peso inicial do material seco

Pf = peso final do material seco não solubilizado



a



b

<sup>1</sup> Henrique, C.M.; Castro, T.M.R.; Cereda, M.P. Metodologia de solubilidade adaptada para biofilmes. (No prelo), 2002.



Figuras 13: Sistema para avaliar a solubilidade do filme em água (a - redinha utilizada para apoiar o filme durante a agitação, b - redinha + filme mergulhados em água desmineralizada, c - esquema geral)

#### f) Permeabilidade ao vapor d'água

Análise realizada no laboratório do CERAT/ UNESP, Botucatu.

A característica de barreira foi avaliada pela taxa de permeabilidade ao vapor d'água, definida como a quantidade de água que passa através de uma unidade de área, por unidade de tempo. A permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente segundo técnica baseada no teste da ASTM (1983) modificado por Gontard et al. (1992). O filme foi colocado em célula contendo sílica gel (UR = 0%; 0 mmHg pressão de vapor), constituindo uma membrana (Figura 14). A célula então colocada dentro de um dessecador contendo água destilada (UR= 100%; 32,3 mmHg pressão de vapor), em sala climatizada a 22°C. A célula foi pesada em balança semi-analítica à cada 24 horas. A permeabilidade ao vapor de água ( $p_v$ ) foi calculada através da fórmula:

$$P_v = \frac{G \cdot V}{A \cdot T \cdot (p_1 - p_2)}$$

Fórmula 4:

onde

$P_v$  = permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{dia}\cdot\text{mmHg}$ )

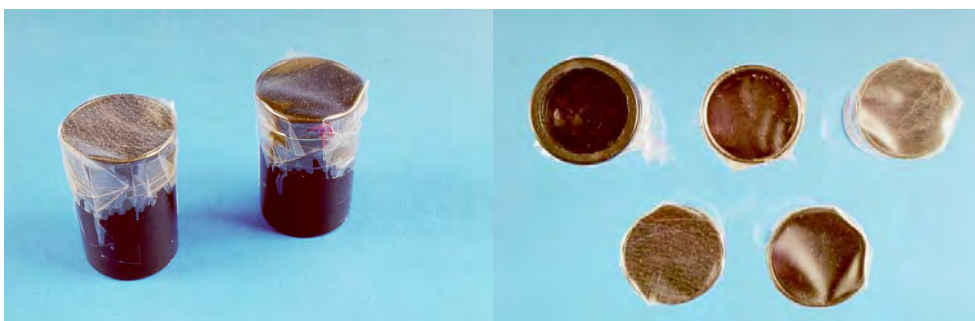
$G$  = peso ganho pela célula durante 24 horas (g)

$V$  = espessura média do filme (mm)

$A$  = superfície de permeação do filme ( $\text{m}^2$ )

$T$  = tempo (dia)

$p_1 - p_2$  = gradiente de pressão de vapor entre as superfícies do filme (32,23 mmHg)



a

b



c

d

Figura 14: Sistema para avaliação de permeabilidade ao vapor d' água dos filmes (a e b - potes de filmes fotográfico, com o filme de fécula recobrimdo a superfície, formando uma tampa, c - sílica dentro do pote para constatação da permeabilidade, d - caixa de vidro utilizada como dessecador)

g) Cor

Análise realizada no laboratório do CERAT/ UNESP, Botucatu.

A caracterização da cor foi feita utilizando espectrofotômetro U.V. visível - Cary 50 Bio - Varian, Programa Color. Na faixa de 780 nm a 380 nm, intervalo 1 nm, coletando dados nos iluminantes CIE C e CIE D 65, com observação de 10 graus. As análises foram feitas em transmitância Hunter Lab. Foram coletados 2 espectros por repetição de amostra.

h) Transparência

Análise realizada no laboratório do CERAT/ UNESP, Botucatu.

A caracterização da transparência foi feita utilizando espectrofotômetro U.V. visível - Cary 50 Bio - Varian, Programa Simple Reads, sendo avaliada indiretamente pela transmitância, faixa de 720 nm.

i) Atividade de água

Análise realizada no departamento de Agroindústria, laboratório Tecnologia animal, Faculdade de Ciências Agronômicas /UNESP, Botucatu.

A atividade de água foi medida em 3 repetições por tratamento por bloco de coleta. Foi utilizado o aparelho Aqualab, Series 3 Quick Start com leitura direta e resultados expressos em aw.

j) Determinações calorimétricas (DSC)

Análises realizadas no departamento de Zootecnia, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos/ USP.

As determinações calorimétricas foram realizadas em um calorímetro diferencial de varredura (DSC 2010, TA Instruments) equipado com controlador TA 5000. Os filmes foram cortados e pesados (Quadro 6) em cápsulas de alumínio em balança de precisão (Scientech, AS210), foram realizadas triplicatas das análises.

Quadro 6: Pesos dos filmes utilizados na cápsulas de alumínio

FÉCULA MODIFICADA	% DE FÉCULA	PESO (mg)
CMA alta viscosidade	3	15,23
	5	17,15
CMA baixa viscosidade	3	14,49
	5	14,26
Cross link	3	13,48
	5	13,32
Esterificada	3	13,95
	5	14,93

As panelas, hermeticamente seladas, foram aquecidas a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de -50 a  $150^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de 10 ml de  $\text{N}_2/\text{minuto}$ . O instrumento foi calibrado usando indium como padrão e utilizou-se uma panela vazia como referência. A temperatura do ponto médio da mudança de linha de base foi identificada como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura do pico das endotermas foram consideradas como a temperatura de fusão ( $T_m$ ). As temperaturas inicial ( $T_o$ ), pico ( $T_p$ ) e a entalpia de gelatinização ( $\Delta H$ ) foram calculadas com a ajuda do software Universal Analysis V1,7F (TA Instruments).

#### l) Infravermelho (IV)

As análises foram realizadas no laboratório de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) / Université des Sciences et Technologie de Lille (França).

Os filmes foram caracterizados através da espectroscopia na região do infravermelho médio. A análise foi realizada empregando-se um espectrofotômetro Perkin-Elmer (Spectrum One), provido com acessório de reflectância total atenuado (ATR), equipado com um cristal de diamante. Os espectros foram coletados no mínimo 4 vezes por amostra, tendo sido feitas 20 varreduras em cada repetição com resolução  $4\text{ cm}^{-1}$ . A faixa espectral considerada foi de  $4000$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ , com ênfase na região denominada " impressão digital ", de  $2000$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ , que possibilita uma investigação da estrutura molecular dos compostos analisados (Dupuy, 1993;1997).

#### m) curva de sorção

As análises foram realizadas no laboratório do CERAT/ UNESP, Botucatu.

Foram estabelecidas curvas de sorção com umidades padronizadas, proporcionadas por 9 sais diferentes. Amostras dos filmes foram retiradas, pesadas e colocadas em recipientes hermeticamente fechados, contendo solução saturada dos sais (Figura 15). Os recipientes foram mantidos em temperatura de 25°C e umidade controlada. As amostras foram pesadas a cada 24 horas até peso constante, o que ocorreu de forma variada, levando em consideração o tipo de filme e o sal. Sais utilizados (Quadro 7).

Quadro 7: Características dos sais utilizados na curva de sorção

TIPO DE SAL	PESO MOLECULAR (PM)	ATIVIDADE DE ÁGUA ( $a_w$ ) à 25°C
Cloreto de Lítio - LiCl	42,39	0,11
Cloreto de magnésio - MgCl <sub>2</sub>	203,30	0,33
Carbonato de potássio - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138,21	0,43
Oxido de fósforo - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	141,94	0,50
Nitrito de sódio - NaNO <sub>2</sub>	67,00	0,65
Cloreto de sódio - NaCl	58,44	0,75
Cloreto de potássio - KCl	74,55	0,84
Sulfato de amônio - (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .SO <sub>4</sub>	132,14	0,90
Hidróxido de bário - Ba (OH) <sub>2</sub>	315,46	0,91



Figura 15: Recipientes adaptados para obtenção das curvas de sorção

#### n) Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Análise realizada no laboratório de Microscopia Eletrônica/IB/UNESP, Botucatu.

Através da microscopia eletrônica de varredura foi caracterizada a microestrutura dos filmes. As amostras foram montadas sobre suportes de alumínio e recobertos com película de ouro (40-50nm) (Vicentini, 1999).

### 3.3 Delineamento Estatístico

A análise estatística para caracterização foi realizada através do planejamento em blocos (cada bloco representou uma repetição, que é a época de coleta (Quadro 8).

Quadro 8: Planejamento experimental utilizado

BLOCOS	FÉCULA	
	Tipo	Concentração %
1 2 3 4 5	Esterificado	3
		5
	CMA - baixa	3
	viscosidade	5
	CMA - alta	3
	Viscosidade	5
	Cross link	3
		5

Obs: os blocos 1, 2, 3, 4 e 5 são repetições que diferiram apenas na época de elaboração dos filmes, com espaço de 20 dias cada, aproximadamente. A temperatura de secagem foi de 40°C.

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 ao nível de 5% de probabilidade. O processamento dos resultados foi realizado com o programa "Statistical Analysis System" (SAS). Foi utilizado o programa Systat 8.0 para elaboração de histogramas para espessura e gramatura.

Os espectros médios foram convertidos em arquivos numéricos, e sobre os valores das análises metodológicas, foi realizada análise de componentes principais (PCA) (Windig, 1988) e para as análises quantitativas empregou-se a metodologia denominada regressão de quadrados mínimos parciais (PLS) (Martens & Naes, 1988.)

A aplicação da análise de componentes principais foi dividida de acordo com Aspectos Qualitativos (Análise Exploratória e Classificação) e Quantitativos (Calibração Multivariada).

- Parte 1 - Análise exploratória e classificação

No tratamento quimiométrico um conjunto de dados, objeto de estudo, passa a ser representado por uma matriz, baseando-se nos conceitos de álgebra linear. Nas linhas encontram-se descritas as amostras, enquanto as colunas descrevem suas propriedades tanto físicas como químicas (variáveis).

A presença de variáveis que possuem alta correlação, reflete a possibilidade de se encontrar uma nova base para representar os dados originais, onde a quantidade de informação dos mesmos é mantida, mas considerada em poucas dimensões podendo ser melhor visualizada espacialmente em gráficos de duas ou três dimensões.

Esta nova base passa a ser descrita por vetores que recebem o nome de Componentes Principais. Estes vetores são obtidos a partir da combinação linear das variáveis originais, sendo sua direção relacionada com a máxima variância presente nos dados originais.

Os modelos foram construídos utilizando o software Pirouette 2.02 e Matlab com os dados anteriormente autoescalados.

- Parte 2 - Calibração Multivariada

Realizou-se a construção dos Modelos de Calibração Multivariado com o objetivo de relacionar dados espectroscópicos (espectros de Infravermelhos obtidos na região de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ ) com propriedades ou parâmetros físico-químicos utilizados para descrever os filmes obtido pela modificação química da fécula.

Os parâmetros matemáticos utilizados para calcular a relação  $y = f(X)$  para a calibração multivariada foi baseada no método PLS (Método dos Quadrados Mínimos Parciais) o qual representa um método de mínimos quadrados inverso. Os métodos inversos

de calibração multivariada descrevem como é a relação entre as medidas e a concentração que está sendo modelada.

Os modelos foram construídos utilizando também o software Pirouette 2.02 e Matlab. Para cada modelo construído os dados foram centrados na média e os valores previstos foram plotados *versus* os valores determinados experimentalmente para demonstrar como foi sendo realizada a previsão dos modelos.

Nesta etapa o vetor  $y$  das variáveis dependentes foi descrito por um parâmetro físico-químico, a gramatura dos filmes.

A matriz de dados  $X$  foi representada pelos espectros de Infravermelho (Figura 16), onde as linhas descrevem as amostras dos filmes em triplicata e as colunas descrevem os comprimentos de onda. Estas amostras foram organizadas de acordo com as modificações químicas da fécula.

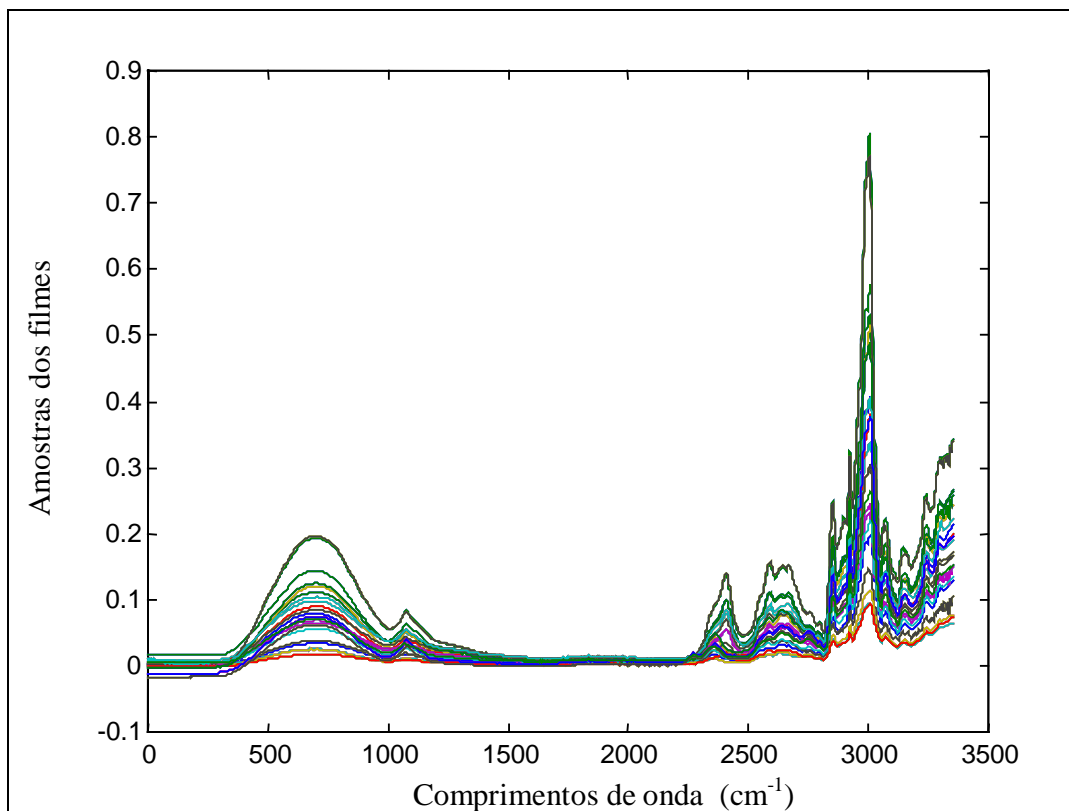


Figura 16 - Conjunto de espectros que representam as amostras da matriz **X**.

O conjunto de dados foi dividido em dois subconjuntos: o primeiro representou o conjunto de Calibração e Validação com um número de amostras igual a 36 e o segundo conjunto nomeado como de Previsão Externo com 8 amostras.

A validação cruzada é o método que consiste na construção do modelo a partir da retirada de uma amostra e sua posterior previsão nas condições estabelecidas. Este procedimento tem como objetivo a construção de modelos de calibração estáveis capazes de realizarem boas previsões para novas amostras e evitar modelos *overfitting* ou *underfitting*, sendo adotado então na etapa de Validação e Calibração. As condições otimizadas foram testados com o conjunto de previsão externo e finalizando assim a validação dos modelos

construídos. O número de Variáveis Latentes para descrever o modelo foi definido pelo mínimo valor de PRESS (Soma dos Quadrados dos Resíduos dos Erros de Previsão) ou SEV (Erro Padrão de Validação) representados matematicamente pela equação 1:

$$SEV = \left[ \frac{\sum (y_{iexp} - y_{ipred})^2}{n-1} \right]^{1/2} = \left[ \frac{PRESS}{n-1} \right]^{1/2} \quad (1)$$

onde:

$(n-1)$  = número de amostras utilizadas na validação cruzada,

$y_{exp}$  = valor da propriedade físico-química determinada experimentalmente para

$i^{th}$  = amostra

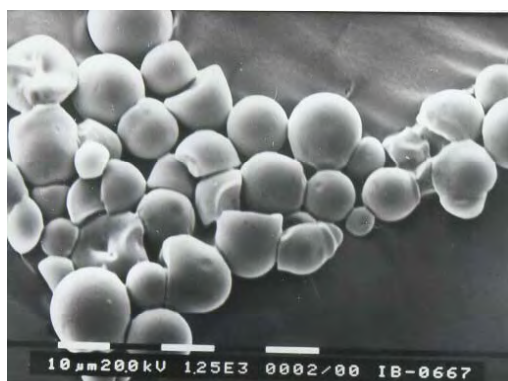
$y_{pred}$  = valor previsto pelo modelo construído sem amostra  $i$ .

## **4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES**

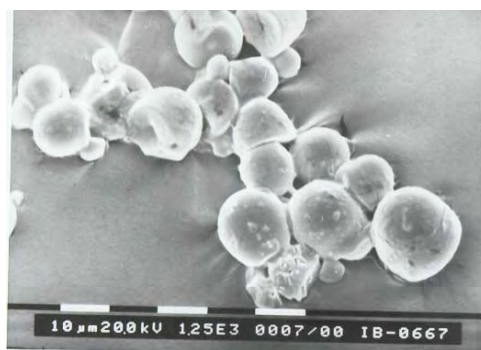
### 4.1 Caracterização das matérias primas

- Microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos grânulos

Nas Figuras 17 e 18, são apresentadas as féculas modificadas, sendo possível notar as diferenças nos grânulos, conforme a modificação sofrida. Os grânulos de carboximetilamido de baixa e alta viscosidade apresentam formatos arredondados, praticamente os grânulos estão inteiros. Os grânulos de cross link e esterificada possuem formatos irregulares, foram quebrados e deformados devido a modificação sofrida e o cross link por ser uma fécula pré gelatinizada e modificada, possui pontos de gelatinização.



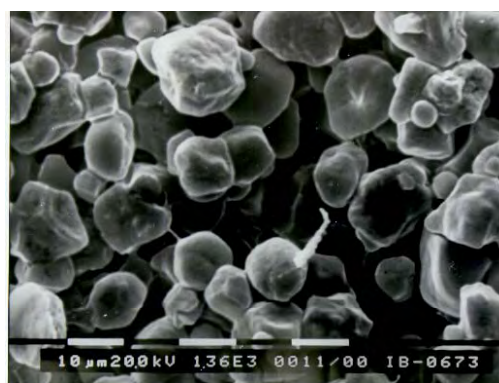
a



b



c

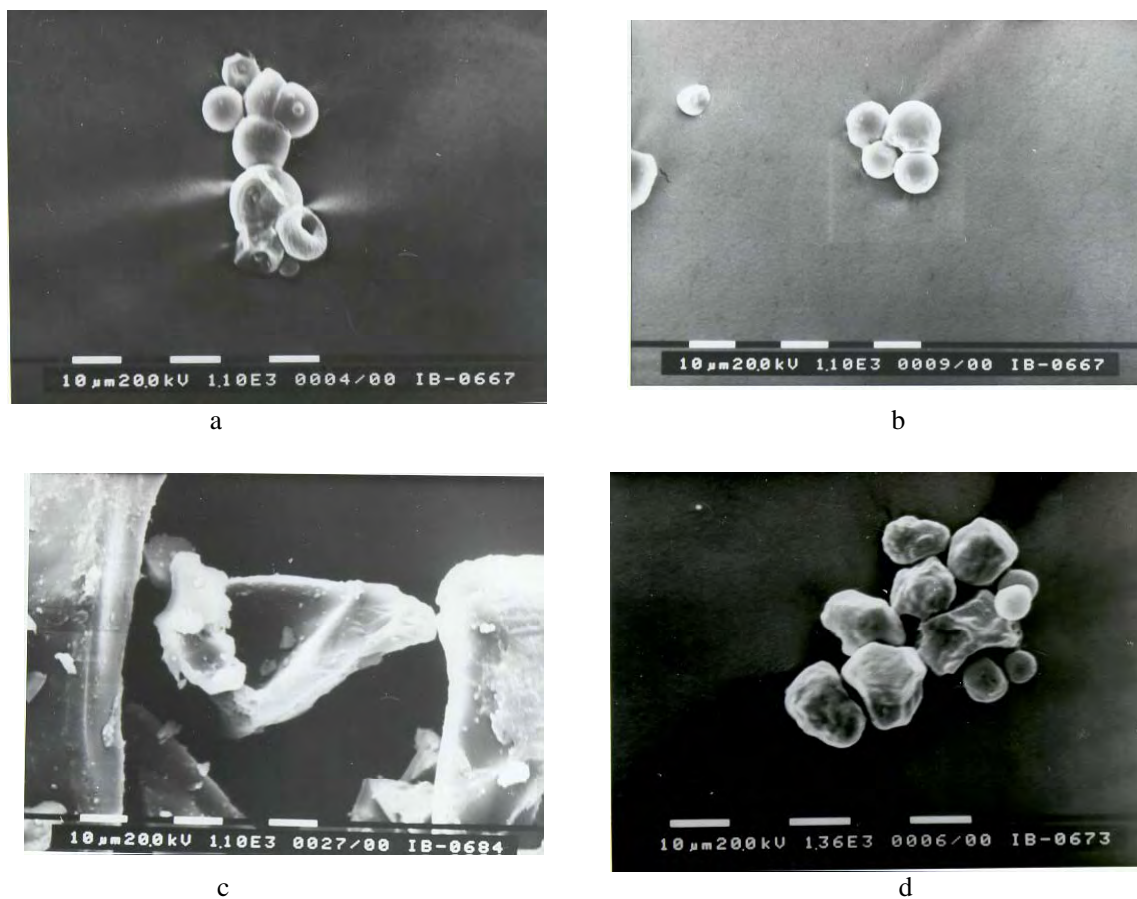


d

**Legenda:**

a - CMA de baixa viscosidade; b- CMA de alta viscosidade; c- fécula cross link; d - fécula esterificada

Figura 17: Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), grânulos de féculas modificadas de mandioca.



Legenda:

a - CMA de baixa viscosidade; b- CMA de alta viscosidade; c- fécula cross link; d - fécula esterificada

Figura 18: Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), grânulos de féculas modificadas de mandioca.

- Propriedades da pasta de fécula modificada

No Quadro 9 e Figura 19, observam-se os parâmetros de viscosidade das féculas modificadas. Lembra-se que os carboximetilamidos (CMA) dissolvem-se em água

fria, portanto notou-se que o CMA de alta viscosidade, geleificou a temperatura ambiente (25°C), apresentando viscosidade inicial de 26,9 RVU, seguida de aumento de viscosidade com a elevação da temperatura até 95°C. Posteriormente a viscosidade foi reduzida em virtude da quebra durante o tratamento térmico, sob agitação mecânica. A amostra apresentou viscosidade final inferior à inicial. E o CMA de baixa viscosidade partiu de viscosidade próxima de zero a 50°C e apresentou elevação irregular de viscosidade até atingir os 95°C, quando ocorreu a viscosidade máxima. Apresentou a maior quebra de viscosidade das amostras a quente, sob efeito da agitação mecânica (próx. de 40 RVU) e nenhuma tendência a retrogradação.

Quadro 9: Viscosidade de féculas modificadas e natural de mandioca.

Tipo de fécula	Pico	Quebra	Viscosidade (RVU)		Temperatura retrogradação de pasta (°C)
			Final	Tendência a retrogradação	
CMA alta viscosidade	50,25	33,00	17,83	0,58	-
CMA baixa viscosidade	45,08	39,75	5,17	-	-
Cross link	105,08	31,17	76,33	2,42	69,60
Esterificado	28,42	27,25	1,67	0,50	-
Fécula natural	30,50	11,00	32,67	13,17	66,70

A fécula cross link apresentou temperatura de pasta definida (69,7°C), assim como a fécula nativa (68,3°C). Este tipo de modificação da fécula de mandioca conduziu a uma elevação substancial na viscosidade da fécula, chegando a um pico de 105,08

RVU, bem superior aos obtidos para a fécula nativa (RVU) ou pelos demais féculas modificadas. A quebra foi significativa, superior à da fécula nativa, ainda assim, a viscosidade final dessa amostra teve um valor bastante elevado (RVU).

A fécula esterificada apresentou viscosidade inicial de 21,5 RVU, pois geleificou a frio. Apresentou pico de viscosidade em tempo inferior às demais amostras, perdendo a habilidade de conferir viscosidade com o decorrer do processamento. Sua viscosidade final foi muito baixa (1,67 RVU), apresentando valor de tendência a retrogradação próxima de zero.

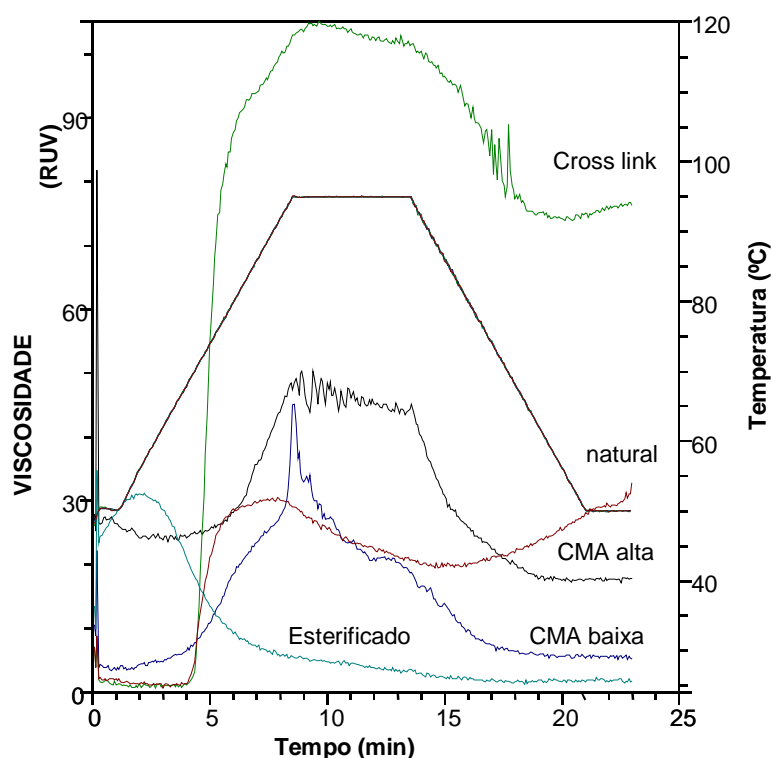


Figura 19: Viscosidade da pasta de féculas de mandioca natural e modificadas, segundo análise feita em Rapid Visco Analyser (RVA).

#### 4.2 Caracterização da solução filmogênica

Quadro 10: pH da solução filmogênica de féculas modificadas de mandioca aos 30 minutos após a elaboração

Fécula Modificada	% Fécula	pH
CMA alta viscosidade	3	11,3
	5	11,5
CMA baixa viscosidade	3	11,5
	5	11,7
Cross link	3	7,3
	5	6,4
Esterificado	3	3,8
	5	4,1

Comparando os valores do pH da solução filmogênica (Quadro 10) com os da matéria-prima (Quadro 5), é possível notar a mesma tendência nos valores, apenas a solução esterificada 3 e 5% demonstrou-se mais ácida, sendo que o valor na solução filmogênica reduzido em quase 3 vezes.

#### 4.3 Caracterização dos filmes

Os filmes elaborados com todos os tipos de fécula modificada, mostraram-se manuseáveis, transparentes e, aparentemente homogêneos a olho nu. Porém, quando em um ambiente muito úmido (acima de 80 % UR), tendiam a ficar pegajosos e em ambiente seco (abaixo de 50 % UR), quebradiços.

Os filmes de CMA 3 e 5% apresentaram maior resistência a ambiente seco, entretanto, tornavam-se mais facilmente pegajosos.

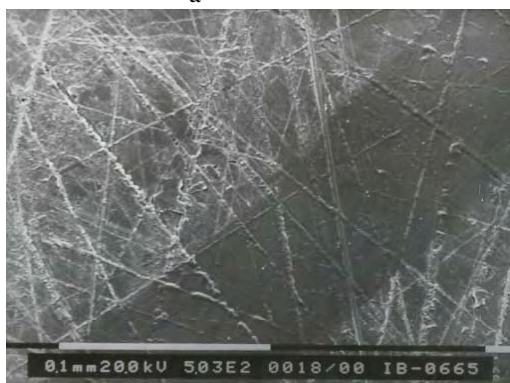
### 4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura



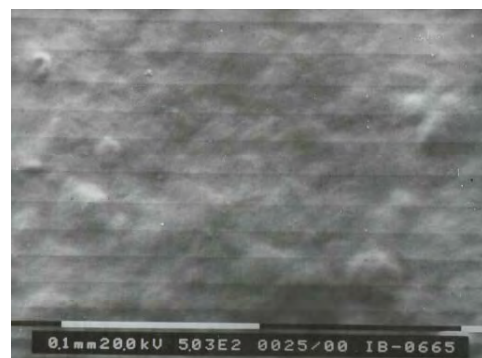
a



b



c



d

**Legenda:**

a - CMA de baixa viscosidade; b- CMA de alta viscosidade; c- fécula cross link; d - fécula esterificada

Figura 20: Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) superficial, comparação dos filmes de féculas modificadas de mandioca à 3% .



a



b



c

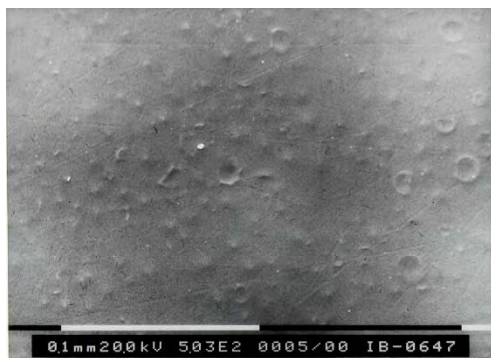


d

**Legenda:**

a - CMA de baixa viscosidade; b- CMA de alta viscosidade; c- fécula cross link; d - fécula esterificada

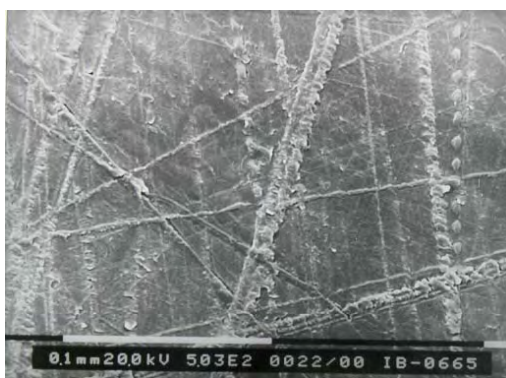
Figura 21: Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), comparação de cortes transversais dos filmes de féculas modificadas de mandioca à 3%.



a



b



c

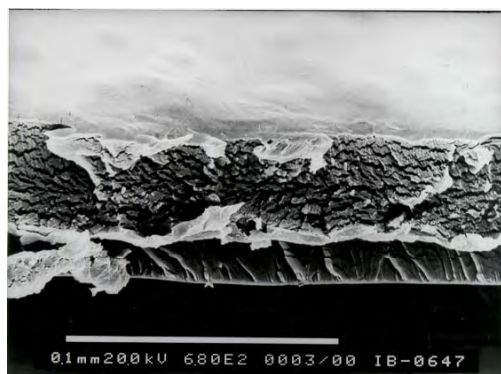


d

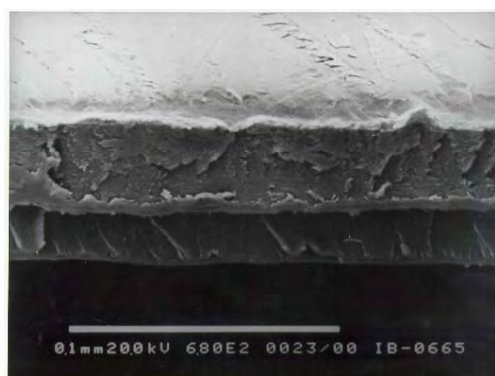
Legenda:

a - CMA de baixa viscosidade; b - CMA de alta viscosidade; c- fécula cross link; d - fécula esterificada

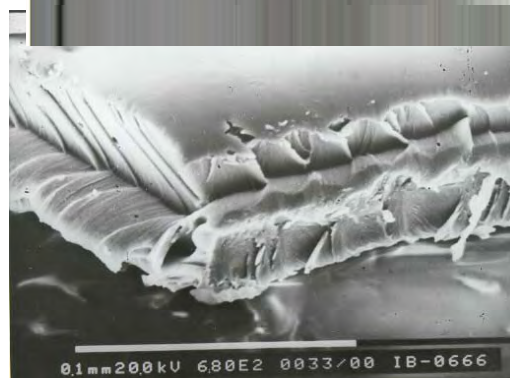
Figura 22: Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) superficial, comparação dos filmes de féculas modificadas de mandioca à 5%.



a



c



d

**Legenda:**

a - CMA de baixa viscosidade; b - CMA de alta viscosidade; c- fécula cross link; d - fécula esterificada

Figura 23: Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), comparação de cortes transversais dos filmes de féculas modificadas de mandioca à 5% .

Nas Figuras 20 e 22 são apresentadas as fotos de microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos filmes obtidos à partir de fécula modificada com 3 e 5%. Todos os filmes apresentaram uma superfície contínua, porém os filmes de CMA de alta viscosidade de 3 e 5% mostraram maior número de poros, provavelmente microbolhas de ar que permaneceram mesmo após a desaeração no ultra-som.

Foram realizados cortes nos filmes, nas Figuras 21 e 23, sendo observado em todos os filmes elaborados com suspensão filmogênia com 3%, uma camada mais homogênea que os de 5%. Esse fato talvez explique os resultados de permeabilidade ao vapor d' água, onde os filmes de fécula à 5% foram mais permeáveis na média, possivelmente pela presença de maior quantidade de poros nas camadas dos filmes.

Esses resultados confirmaram o trabalho realizado por Cereda et al. (2000), onde foi verificada uma superfície contínua em filmes de fécula natural e modificada, com presença de poros.

#### 4.3.2 Espessura

As espessuras dos filmes de fécula modificada foram significativamente superiores ao controle (PVC) utilizado para comparação. Apenas o filme de CMA de alta viscosidade a 3% não diferiu significativamente dos outros tratamentos, inclusive do controle (Quadro 11).

Quadro 11: Espessura dos filmes (mm).

Tratamento	% Fécula	Blocos					Média
		1	2	3	4	5	
Controle (PVC)	-	0,0208	0,0217	0,0209	0,0220	0,0212	0,0213 B
CMA alta	3	0,0633	0,0551	0,0623	0,0713	0,0611	0,0626 AB
viscosidade	5	0,1003	0,0653	0,0876	0,1184	0,0993	0,0942 A
CMA baixa	3	0,0781	0,0942	0,0714	0,1176	0,1088	0,0940 A
viscosidade	5	0,0934	0,0633	0,1102	0,1137	0,0683	0,0898 A
Cross link	3	0,0811	0,0750	0,0867	0,0707	0,0602	0,0858 A
	5	0,1030	0,1192	0,1279	0,1279	0,1232	0,1202 A
Esterificado	3	0,0683	0,0840	0,0458	0,0798	0,0794	0,0715 A
	5	0,0966	0,0769	0,0823	0,0891	0,0766	0,0843 A

- c.v. = 28,25470

- letras maiúscula, comparação na coluna.

As Figuras 24, 25 e 26 representam através de histogramas as espessuras dos filmes utilizados em todos os ensaios, com todos os 45 pontos em cada tratamento.

Segundo Oliveira et al., (1996) e Cuq et al., (1996), é possível avaliar a homogeneidade de um filme pela sua espessura, e os filmes de fécula cross link à 3%, foram o que tenderam para uma menor espessura e visivelmente pareciam mais homogêneos, quanto a microscopia.

De acordo com Cuq et al., (1996) os arranjos moleculares durante a secagem não influenciam na espessura.

As espessuras de todos os filmes de fécula modificada mostraram uma variação de 0,04 à 0,2 mm, valores superiores aos encontrados por Ayaranci & Cetin (1995) com filmes de celulose e proteínas de pistache, onde as espessuras variaram de 0,014 à 0,045 e

Gennadios et al., (1993b), com filmes de glúten e plastificantes, obtiveram espessuras de 0,064 a 0,101 mm.

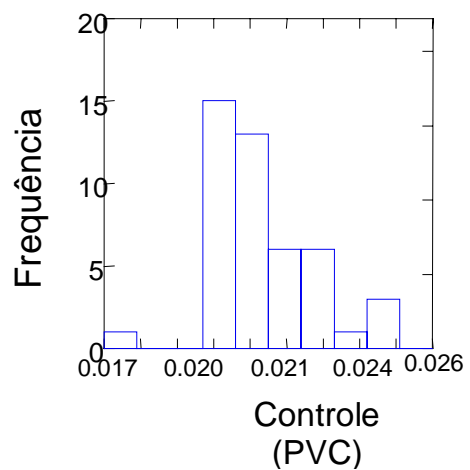


Figura 24: Histogramas da frequência da espessura do controle (PVC), em 45 avaliações/tratamento

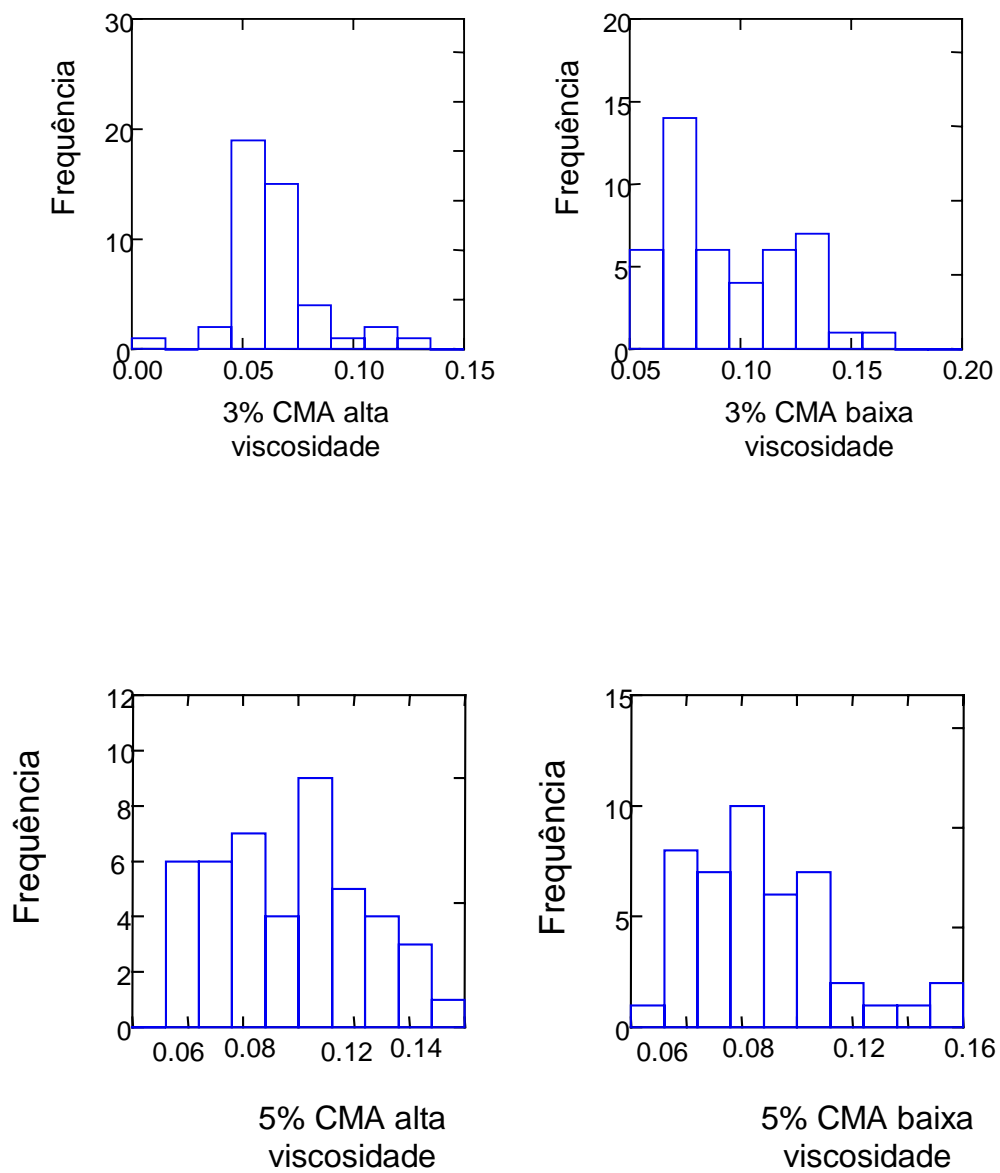


Figura 25: Histogramas da frequência da espessura nos filmes de CMA com alta e baixa viscosidade com 3 e 5%, em 45 avaliações/tratamento

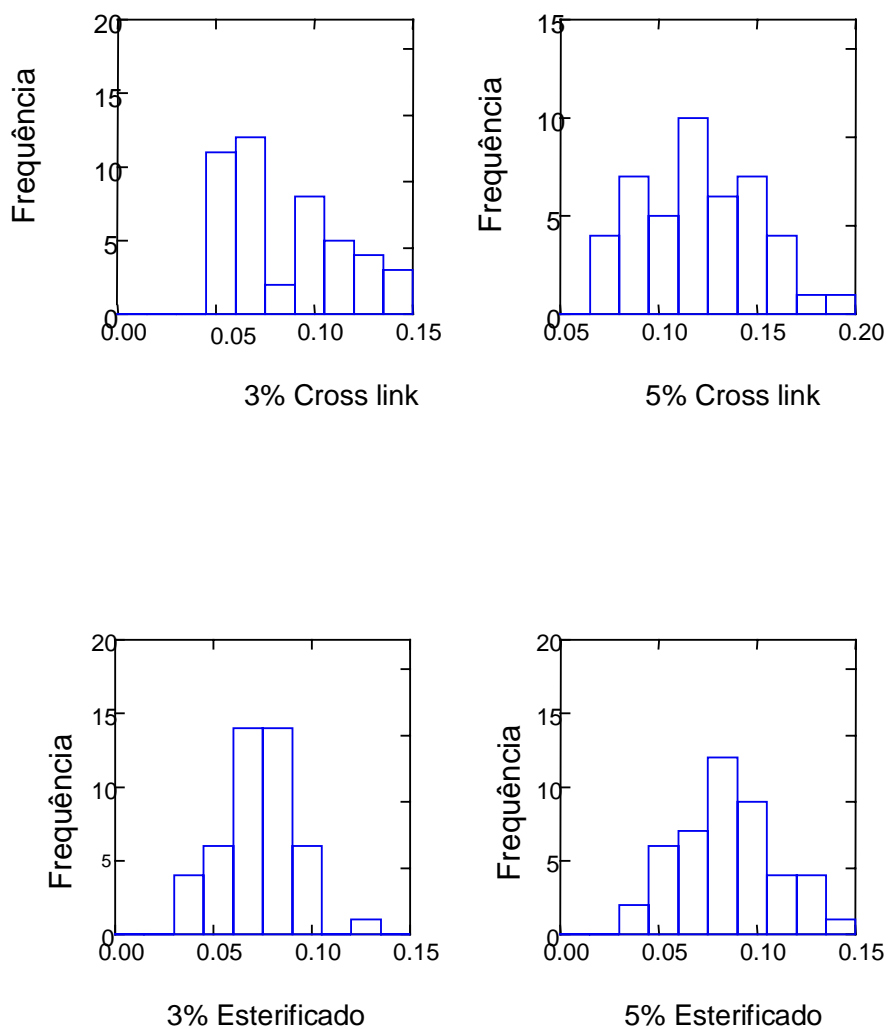


Figura 26: Histogramas da frequência da espessura nos filmes de fécula Cross link e Esterificada com 3 e 5%, em 45 avaliações/tratamento

Os filmes que tenderam a menor espessura foram os cross link à 3%, com maior número de valores de espessura na faixa de 0,5 - 0,6; os demais demonstraram maior dispersão dos valores, porém com a maioria representada na faixa de 0,8. Todos diferiram do grupo controle (PVC), o qual possui espessura na faixa de 0,02, mas também apresentou uma pequena dispersão.

#### 4.3.3 Gramatura

Quadro 12: Gramatura dos filmes (g/m<sup>2</sup>)

Tratamentos	% Fécula	Blocos					Médias
		1	2	3	4	5	
Controle (PVC)	-	41,650	41,311	40,852	40,630	40,815	40,954 B
CMA alta	3	390,315	420,852	432,370	431,444	444,296	423,856 A
viscosidade	5	374,315	390,370	387,556	368,593	382,741	380,715 A
CMA baixa	3	326,056	318,341	364,148	355,311	360,244	344,820 A
viscosidade	5	470,333	458,222	465,667	449,185	446,037	457,889 A
Cross link	3	299,089	316,919	319,000	318,341	355,978	321,865 A
	5	305,137	318,341	364,148	329,289	359,444	335,272 A
Esterificado	3	327,311	366,074	383,667	385,148	392,667	370,973 A
	5	350,348	361,289	393,648	420,852	388,111	382,850 A

- c.v. = 8,211522

- letras maiúscula, comparação na coluna.

Como a gramatura é calculada em função de uma área conhecida do material e seu peso, os valores confirmaram o que era esperado devido a espessura, ou seja, a gramatura do plástico foi significativamente inferior aos filmes de fécula modificada, os quais não diferiram entre si (Quadro 12).

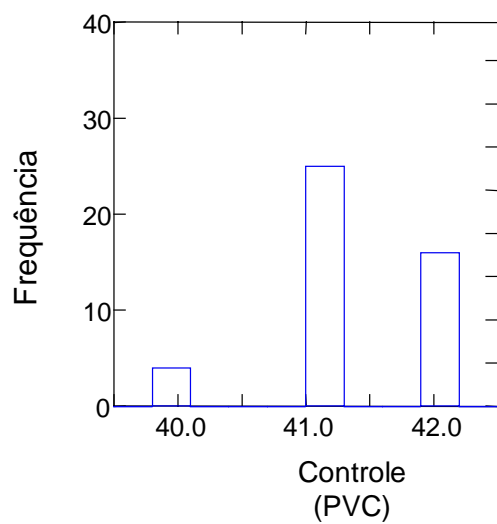


Figura 27: Histogramas da frequência da gramatura do controle (PVC), em 45 avaliações/tratamento

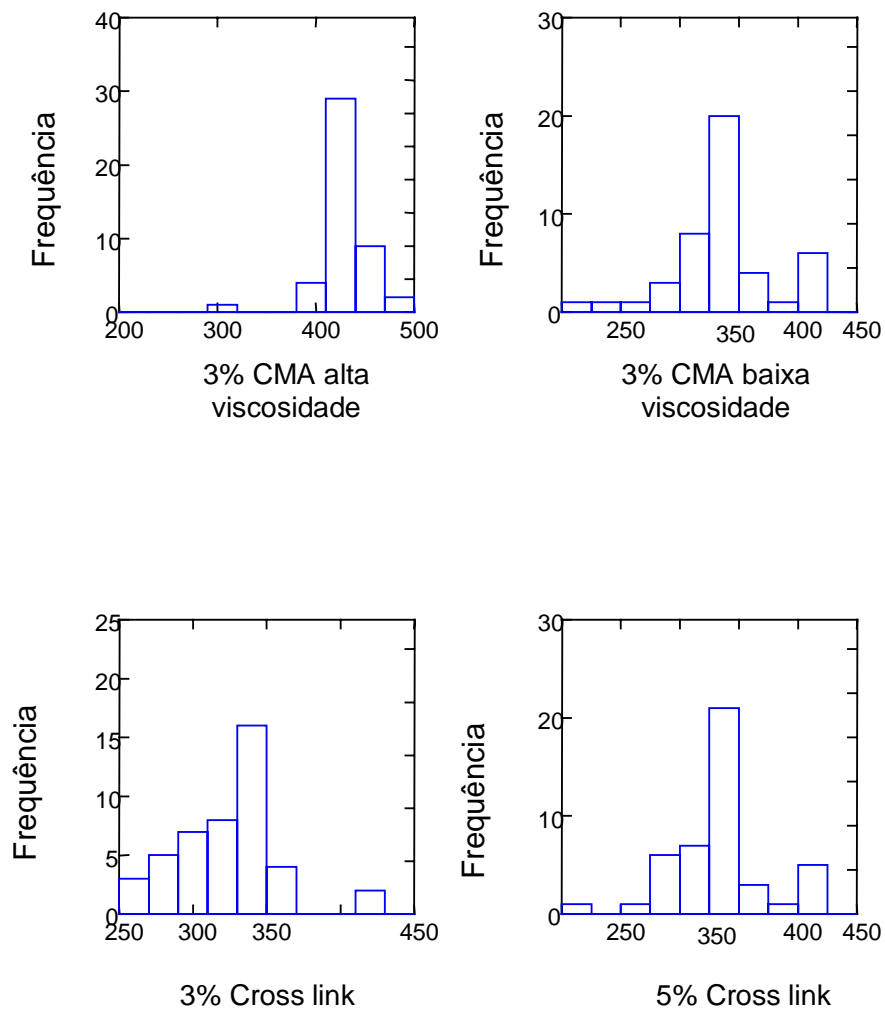


Figura 28: Histogramas da frequência da gramatura nos filmes de CMA de alta e baixa viscosidade com 3% e Cross link com 3 e 5%, em 45 avaliações/tratamento

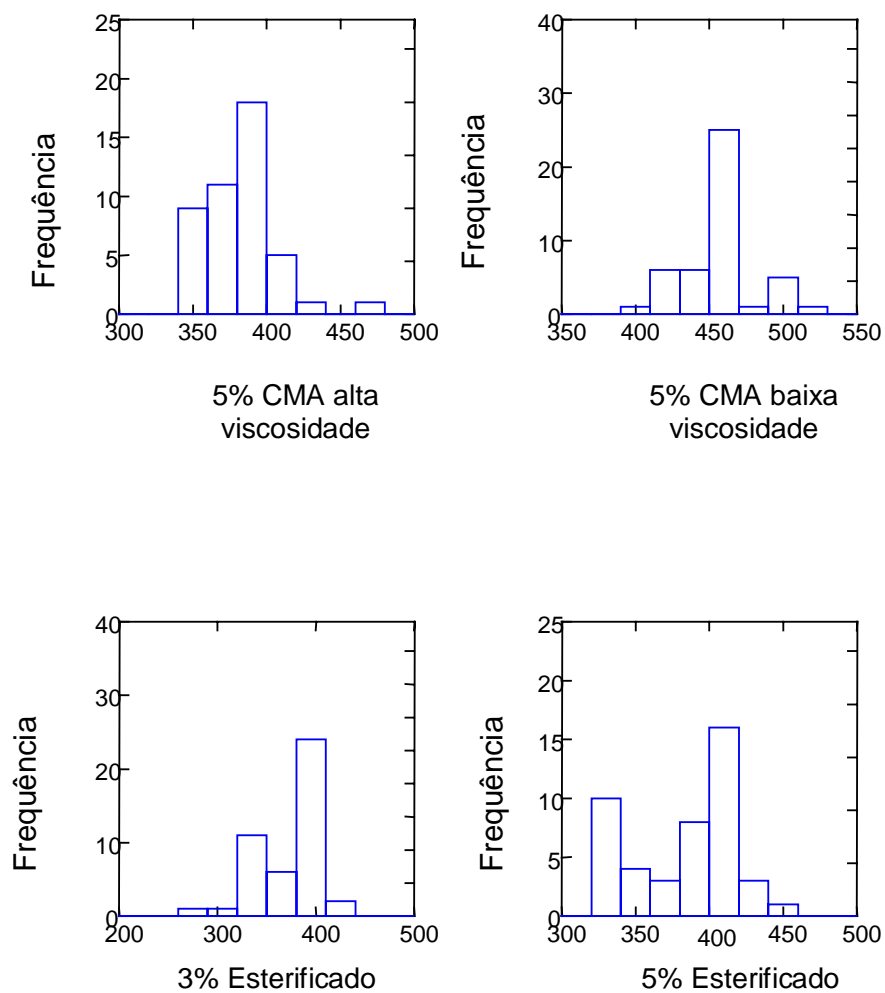


Figura 29: Histogramas da frequência da gramatura nos filmes de CMA de alta e baixa viscosidade com 5% e Esterificada com 3 e 5%, em 45 avaliações/tratamento

Nas Figura 27, 28 e 29 os histogramas evidenciaram ainda mais essa diferença. Esse resultado pode ser devido a densidade do material, já que o volume da

suspensão filmogênica depositado no suporte foi o mesmo para todos os tratamentos de 3%.

Obteve-se variações de gramatura de 200 - 500 g/m<sup>2</sup>.

#### 4.3.4 Propriedades mecânicas - teste de tração

As propriedades mecânicas de tração são úteis para identificação e caracterização de filmes flexíveis. Expressam a resistência do material ao alongamento e mesmo ao rompimento, quando submetido à tração, solicitação característica das máquinas de acondicionamento, dos processos de laminação e impressão e do manuseio de embalagens.

No Quadro 13, está representado os resultados a tração, na qual os filmes foram submetidos.

Quadro 13: Propriedade mecânica - Tração, dos filmes de fécula modificada de mandioca.

Tratamento	% Fécula	Espessura mm	Área de Contato mm <sup>2</sup>	Tensão na Ruptura MPa	Módulo de Elasticidade MPa	Deformação na Ruptura %
Controle (PVC)	-	0,021	0,550	19,854 A	0,312 A	45,067 A
CMA alta	3	0,069	1,308	7,638 C	6,302 B	1,235 B
viscosidade	5	0,099	1,759	13,038 B	9,529 B	2,097 B
CMA baixa	3	0,083	1,595	9,224 C	7,271 B	1,307 B
viscosidade	5	0,081	1,544	7,564 C	7,163 B	1,035 B
Cross link	3	0,074	1,252	23,332 A	16,039 C	2,416 B
	5	0,110	2,024	25,247 A	13,629 C	2,437 B
Esterificado	3	0,089	1,315	14,934 B	12,838 C	1,215 B
	5	0,094	1,770	14,048 B	13,531 C	1,165 B

- c.v. tensão na ruptura = 47,53433

- c.v. módulo de elasticidade = 5,172632

- c.v. deformação na ruptura = 39,16912

- letras maiúscula, comparação na coluna.

Analisando o Quadro 13, é possível verificar que na tensão na ruptura, o controle e os filmes de fécula cross link (3 e 5%) não diferiram significativamente entre si, e os filmes que apresentaram menor tensão foram o CMA de alta viscosidade à 3% e o CMA de baixa viscosidade à 3 e 5%.

A tensão na ruptura apresentou os maiores valores para os filmes de fécula cross link, seguido pelos esterificados 3 e 5%. Contudo esse parâmetro não determina qual o filme mais flexível, e sim a resistência, determinando qual filme ofereceu uma maior resistência a ruptura.

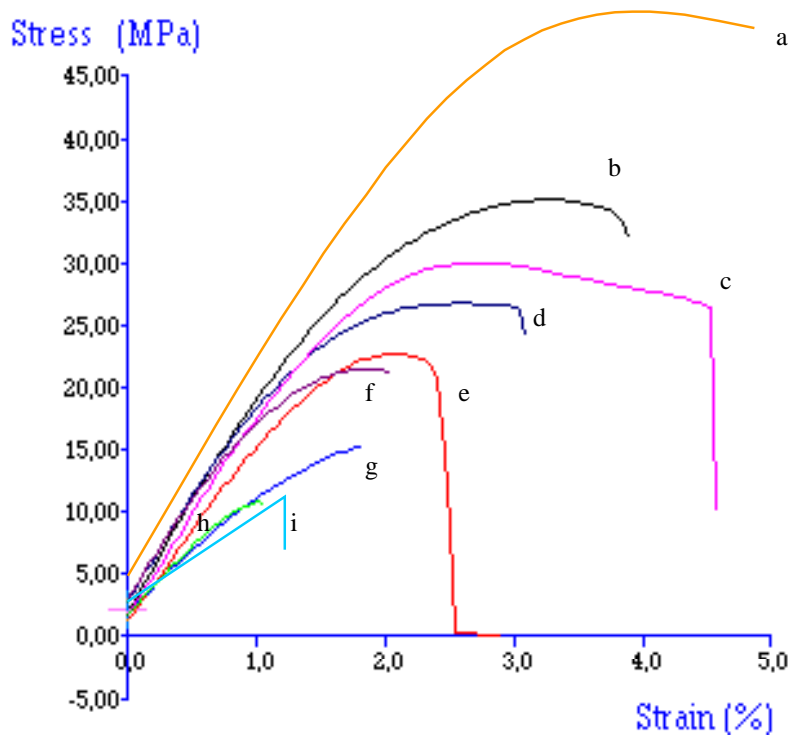
O módulo de elasticidade demonstra a flexibilidade do material, quanto menor esse módulo mais flexível será o filme. O controle sendo um filme comercial apresentou maior flexibilidade, porém todos os filmes de CMA apresentaram tendência a flexibilidade, diferindo significativamente dos demais e entre eles o CMA de alta viscosidade à 3% tendeu a ser mais flexível.

Na característica de deformação na ruptura, os filmes de fécula modificada não diferiram entre si, diferindo apenas do controle, mas o filme de CMA de baixa viscosidade à 5% apresentou tendência a maior deformação.

De acordo com os autores Mahmoud & Savello (1992), Oliveira et al., (1996) e Sobral (1999), a espessura tem influência direta nas propriedades mecânicas, mas esses resultados divergiram desses autores, pois os filmes de CMA de alta viscosidade à 3% apresentaram menor espessura e maior elasticidade (Quadro 13).

A Figura 30 apresenta o comportamento dos filmes de fécula modificada de mandioca, e comparando com as Figuras 3 e 4, nota-se uma propensão de classificar o filme de CMA de alta viscosidade à 3% como de comportamento elástico e os

demais como não elástico. E ainda pela Figura 2, os filmes de CMA de alta e baixa viscosidade à 5%, cross link 3 e 5% e esterificado à 5%, aparecem com características de rígido e quebradiço, o filme CMA de baixa viscosidade à 3% pode ser classificado em rígido e forte e o esterificado à 3% de flexível e fraco.



Legenda:

a = Controle; b = 3% CMA alta viscosidade; c = 5% Cross link; d = 3% Cross link; e = 5 % CMA alta viscosidade; f = 3% Esterificado; g = 3% CMA baixa viscosidade; h = 5% CMA baixa viscosidade; i = 5% Esterificado.

Figura 30: Comportamento dos filmes de fécula modificada de mandioca e o controle (PVC) na deformação na ruptura (Tração)

#### 4.3.5 Perfuração

Como a tração, a perfuração indica o alongamento e o rompimento do filme, quando submetido a uma força, podendo ser de manuseio, queda e contato com outros materiais.

No Quadro 14, pode ser observada a força no momento de ruptura, durante a perfuração. Nota-se uma propensão de todos os filmes de CMA, cross link à 3% e esterificado à 5% de apresentarem menor resistência, porém nenhum tratamento diferiu significativamente do controle. Contudo, na deformação apresentada, os filmes de fécula modificada apresentaram valores muito baixo em relação ao controle, ocorrendo diferença estatística. Todavia, houve uma tendência do filme de fécula cross link à 3 e 5% apresentarem maior deformação no momento da ruptura.

Quadro 14: Propriedade mecânica - Perfuração, dos filmes de fécula modificada de mandioca.

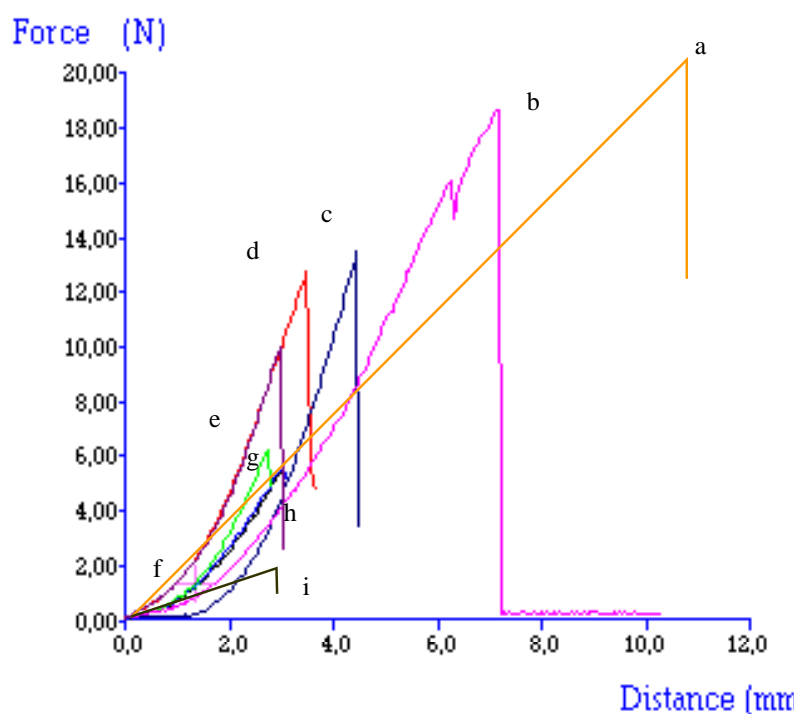
Tratamento	% Fécula	Espessura mm	área de contato mm <sup>2</sup>	Força na ruptura N	Deformação na ruptura %
Controle (PVC)	-	0,021	7,070	9,035 ABC	35,584 A
CMA alta	3	0,062	7,070	5,105 C	0,556 B
viscosidade	5	0,097	7,070	8,727 BC	1,073 B
CMA baixa	3	0,061	7,070	5,209 C	0,634 B
viscosidade	5	0,089	7,070	6,970 BC	0,828 B
Cross link	3	0,073	7,070	8,636 BC	1,351 B
	5	0,115	7,070	12,775 A	1,307 B
Esterificado	3	0,080	7,070	9,529 AB	1,036 B
	5	0,076	7,070	7,966 BC	1,027 B

- c.v. força na ruptura = 29,91241

- c.v. deformação na ruptura = 138,7441

- letras maiúscula, comparação na coluna.

Esse resultado diverge dos obtidos por Cuq et al., (1996), onde a força na ruptura aumentou com o aumento da espessura, mas confirma o resultado de Sobral (1999) que constatou que a deformação na ruptura não depende da espessura.



Legenda:

a = Controle; b = 5% Cross link; c = 3% CMA alta viscosidade; d = 5% CMA alta viscosidade; e = 3% Cross link; f = 3% Esterificado; g = 5% CMA baixa viscosidade; h = 3% CMA baixa viscosidade; i = 5% Esterificado

Figura 31: Comportamento dos filmes de fécula modificada de mandioca e o controle (PVC), na deformação na ruptura (Perfuração)

A Figura 31, mostra o comportamento dos filmes durante a perfuração. Os filmes de CMA alta e baixa viscosidade à 5%, cross link à 3 e 5% apresentaram comportamento semelhante ao do controle, contudo com valores bem inferiores.

#### 4.3.6 Solubilidade em água

De acordo com o Quadro 15, os filmes de CMA alta viscosidade 3 e 5% apresentaram maior solubilidade, em torno de 80% aproximadamente, diferindo significativamente dos demais. Nos filmes de fécula esterificada 3 e 5 %, verificou-se as menores porcentagem de solubilidade, não atingindo 30%. Como era esperado, devido a sua característica de formulação, o controle não apresentou solubilidade.

Quadro 15: Solubilidade dos filmes de fécula modificada de mandioca (% solúvel).

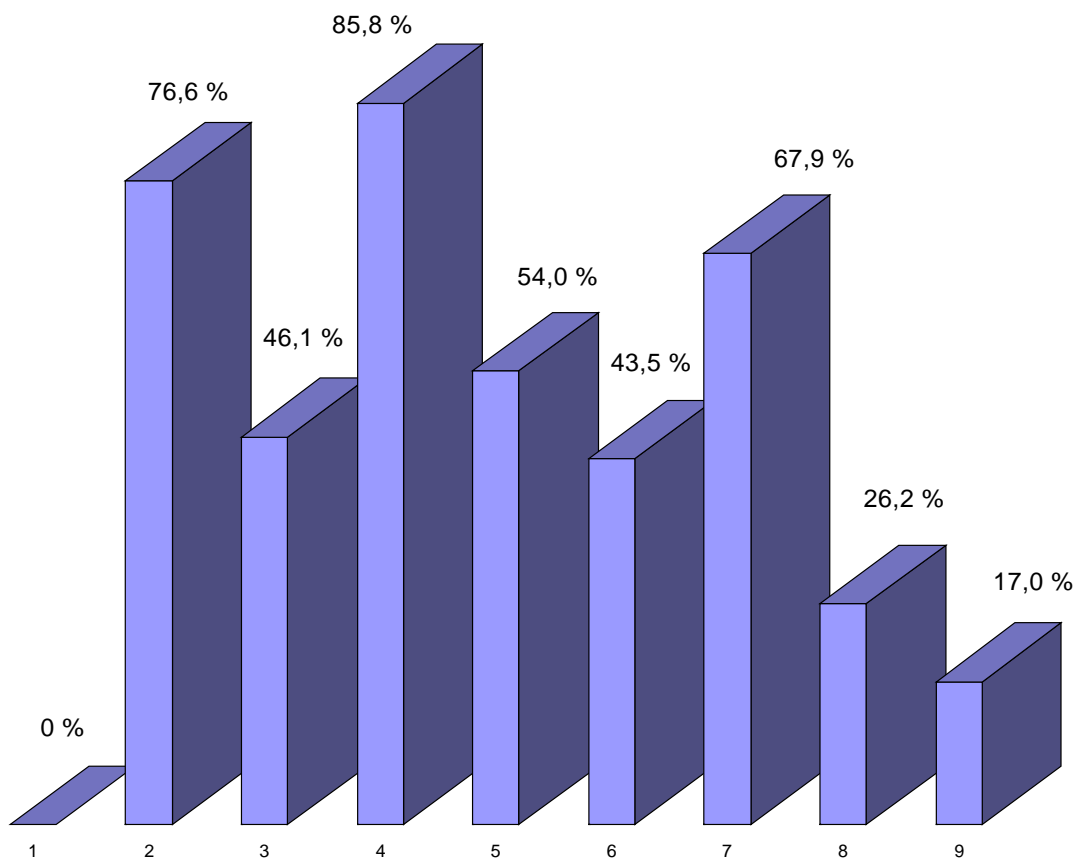
Tratamentos	% Fécula	Blocos					Médias
		1	2	3	4	5	
Controle (PVC)	-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000 A
CMA alta	3	75,040	75,790	75,127	79,350	77,717	76,605 G
viscosidade	5	86,320	87,247	86,107	84,947	84,647	85,853 G
CMA baixa	3	46,067	48,220	48,320	45,123	43,007	46,147 D
viscosidade	5	56,397	52,837	53,197	52,620	55,010	54,012 E
Cross link	3	43,057	40,977	44,587	46,457	42,557	43,527 D
	5	69,443	68,763	67,520	66,787	67,280	67,959 F
Esterificado	3	27,770	26,247	26,980	26,190	24,000	26,237 C
	5	18,700	17,430	16,403	16,057	16,527	17,023 B

- c.v. = 2,866884

- letras maiúscula, comparação na coluna.

Essas diferenças foram comprovadas estatisticamente e podem ser facilmente observadas na Figura 32.

De acordo com a definição de Ferreira (1986) de solubilidade, um material é dito solúvel quando ele se desagrega em outro, formando uma solução. Desse modo, pode-se considerar que os filmes de CMA de alta e baixa viscosidade à 3 e 5% e cross link à 5%, apresentaram alto grau de solubilidade em 5 min.

**Legenda:**

1 = PVC; 2 = 3 % CMA alta viscosidade; 3 = 3% CMA baixa viscosidade; 4 = 5% CMA alta viscosidade; 5 = 5% CMA baixa viscosidade; 6 = 3% Cross link; 7 = 5% Cross link; 8 = 3% esterificado; 9 = 5 % esterificado

Figura 32: Porcentagem de solubilidade dos filmes, durante 5 minutos de agitação constante

#### 4.3.7 Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

Examinando o Quadro 16, não foi possível diferenciar os filmes de fécula modificada quanto a permeabilidade ao vapor d' água, pois nenhum dos tratamentos diferiu entre si estatisticamente, apenas em relação ao controle. Os filmes na concentração de 5% apresentaram a tendência a uma maior permeabilidade média em relação aos filmes com 3%. Como essa porcentagem indica a concentração de matéria-seca em um menor volume de água. Esses resultados contrariaram as afirmações de Cuq et al., (1996), Bowser & Wilhelm (1996) e Sobral (1999), que descreveram a influência da espessura, gramatura e matéria-seca na permeabilidade ao vapor d' água.

Quadro 16: Permeabilidade média ao vapor d'água dos filmes de fécula modificada de mandioca, durante 5 dias (g. mm/m<sup>2</sup>.dia.mmHg)

Tratamento	% Fécula	Blocos					Médias
		1	2	3	4	5	
Controle (PVC)	-	0,049	0,045	0,067	0,058	0,060	0,056 A
CMA alta	3	0,148	0,090	0,162	0,164	0,173	0,147 B
viscosidade	5	0,174	0,171	0,188	0,221	0,217	0,194 B
CMA baixa	3	0,125	0,142	0,268	0,140	0,149	0,165 B
viscosidade	5	0,198	0,243	0,176	0,153	0,235	0,201 B
Cross link	3	0,141	0,111	0,118	0,103	0,140	0,122 B
	5	0,268	0,230	0,192	0,195	0,179	0,213 B
Esterificado	3	0,121	0,110	0,095	0,112	0,149	0,117 B
	5	0,210	0,160	0,227	0,162	0,159	0,183 B

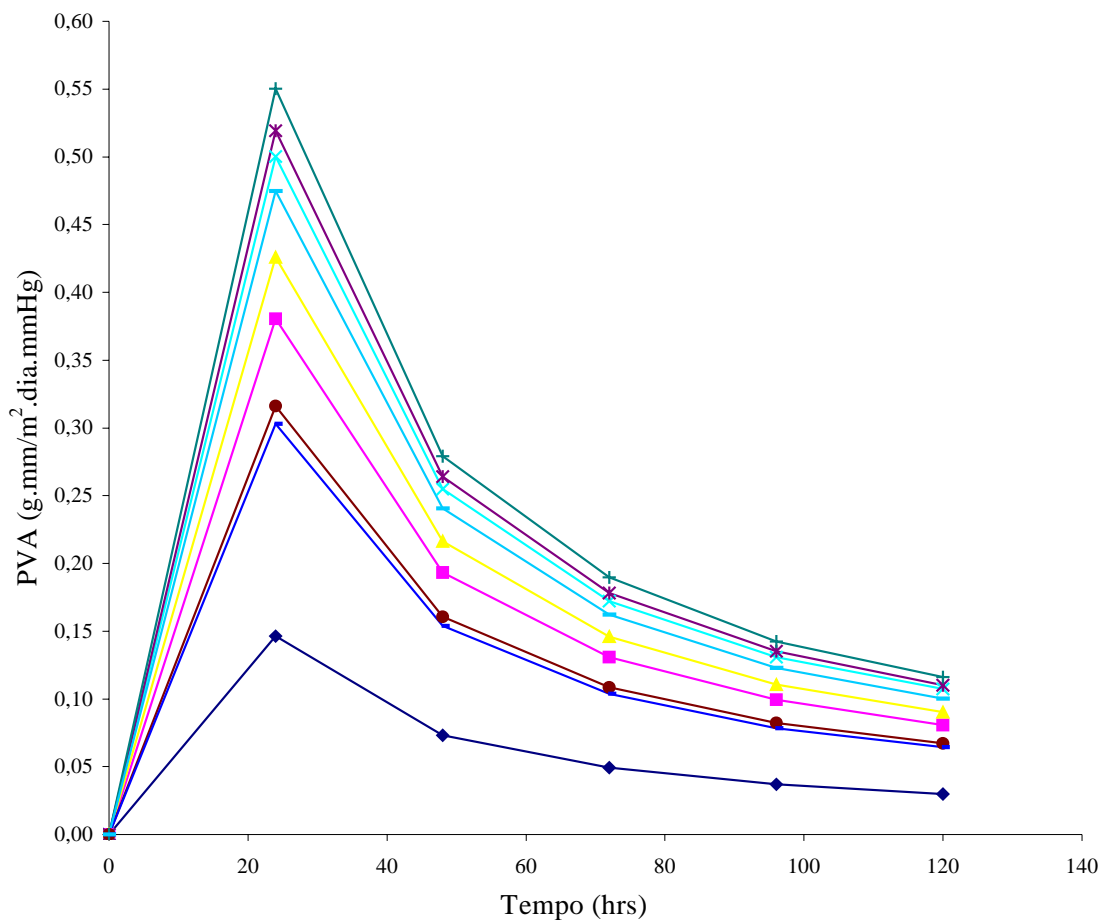
- c.v. = 4,698

- letras maiúscula, comparação na coluna.

A Figura 33 apresenta a taxa de permeabilidade em relação ao tempo.

Os filmes foram avaliados quanto à permeabilidade sendo mantidos durante 120 horas em

umidade relativa de 100% e temperatura 20°C. Verificou-se que todos os filmes, inclusive o controle tiveram um pico de permeabilidade nas primeiras 24 horas, ocorrendo uma saturação próxima a 90 horas. Foi também confirmando uma maior permeabilidade nos filmes com 5%.



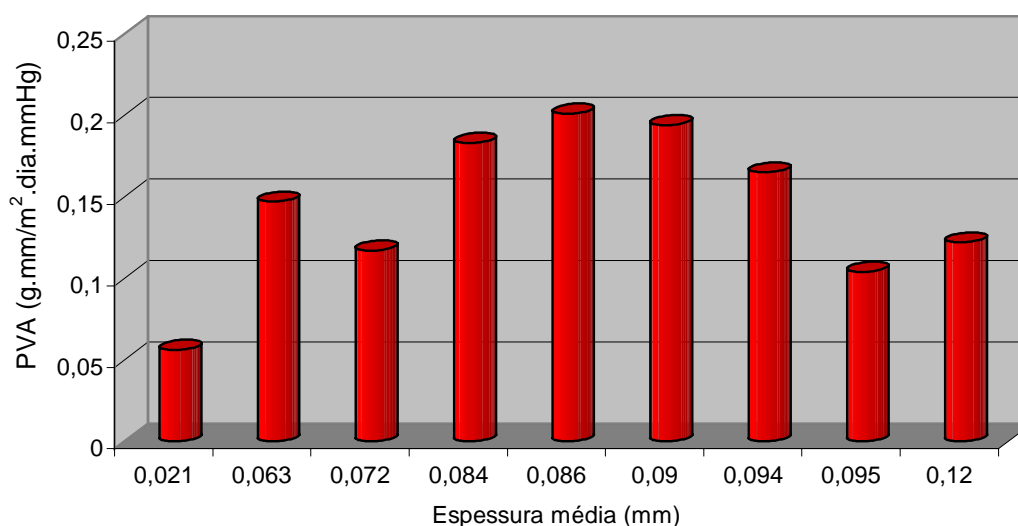
Legenda:

seqüência de baixo para cima: PVC; 3% esterificado; 3% Cross link; 3 % CMA alta viscosidade; 3% CMA baixa viscosidade; 5 % esterificado; 5% CMA alta viscosidade; 5% CMA baixa viscosidade; 5% Cross link.

Figura 33: Permeabilidade dos filmes de féculas modificadas de mandioca, ao vapor d'água, durante 120 horas e 20°C.

O gráfico representado na Figura 34, demonstra a permeabilidade em relação a espessura do filme. Pode-se observar que não houve uma correlação expressiva entre

ambas. Provavelmente o tipo de material influenciou a variação da permeabilidade e presença de poros, já que os filmes não eram muito homogêneos, conforme demonstrou a microscopia eletrônica de varredura.



Legenda:

filmes da esquerda para direita: PVC; 3% CMA alta viscosidade; 3% Esterificada; 5% Esterificada; 3% Cross link; 5% CMA baixa viscosidade; 3% CMA baixa viscosidade; 5% CMA alta viscosidade; 5% Cross link.

Figura 34: Permeabilidade dos filmes de féculas modificadas de mandioca, ao vapor d' água em função da espessura do material

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

#### 4.3.8 Cor

Seguindo Ghorpade et al. (1995), que definiu a = - verde, + vermelho; b = - azul, + amarelo.

O Quadro 17, mostra os índices de cor para luz do dia (CIE D65) e a luz do sol (CIE C), de brancura (W) e amarelo (YE313, YD1925). Para essa análise foi utilizado o corpo negro como fundo, o qual absorve e emite toda a radiação, conforme recomenda Ferreira (1991).

Quadro 17: Índices de cor, referente aos filmes de fécula modificada de mandioca, considerando a transmitância.

Tratamento	% Fécula	CIE C			CIE D65			W	YE313	YD1925
		L	a	b	L	a	b			
Controle (PVC)	-	99,88	-2,20	-7,90	99,89	-2,59	-4,31	711,99	-2,44	-4,26
CMA alta	3	91,89	-0,72	-0,75	91,95	-0,21	-0,42	89,83	0,67	0,16
viscosidade	5	97,90	-0,84	-2,23	97,91	-0,97	-1,23	153,30	-0,39	-1,56
CMA baixa	3	76,09	0,25	-0,05	76,09	0,25	-0,02	64,48	2,12	2,44
viscosidade	5	83,09	0,00	0,23	83,09	-0,04	0,07	76,89	2,61	2,80
Cross link	3	86,24	-0,08	-0,07	86,24	-0,08	-0,06	86,79	2,43	2,60
	5	84,09	0,05	0,12	84,09	0,07	0,05	69,54	1,75	1,69
Esterificado	3	96,43	0,25	-2,54	96,42	0,20	-1,39	120,17	-2,01	-2,67
	5	72,81	-0,11	-0,06	72,82	-0,11	-0,04	56,90	1,43	1,10

Analisando CIE C e CIE D65, observou que os valores Lab são semelhantes, não ocorrendo variação expressiva entre eles.

Em ambos os casos notou-se que o índice L (luminosidade) dos filme de fécula modificada foram semelhantes ao resultado do controle, sendo que os filme de CMA de baixa viscosidade à 3% e o esterificado à 5%, apresentaram os menores valores, com

confirmação dos valores de índice de brancura que também foram os menores. Essas amostras possuem pontos amarelados.

Segundo Ghorpade et al. (1995) valores de L próximos a 100 indicam branco, dessa forma pode-se dizer que os filmes possuem tendência a branco.

Com esse resultado há uma propensão dos filmes de fécula modificada apresentarem a mesma luminosidade em ambiente em relação ao filme controle (PVC de baixa densidade).

Os filmes controle (PVC), CMA alta viscosidade (3 e 5%), cross link à 3% e esterificado à 5% possuem coloração tendendo a verde e os demais a vermelho, observando o índice a. E pelo índice b, o filme de fécula cross link possui coloração amarelo e os demais azul.

#### 4.3.9 Transparência

O Quadro 18, apresentou os índices de transparência dos filmes, onde não foi observado diferença significativa entre todos os tratamentos. Os filmes de CMA de alta e baixa viscosidade à 3% e o cross link à 5% apresentaram valores semelhantes ao controle.

Como o controle utilizado é um filme plástico (PVC de baixa densidade), utilizado comercialmente para embalar alimentos e hortícolas minimamente processadas, a semelhança entre os valores foi um fator positivo, pois conforme afirmaram Gontard et al., (1994) e Cuq et al., (1996), o produto deve ser embalado de tal modo que seja visto, e o controle apresenta as características de transparência aceitas no mercado.

Quadro 18: Índices de transparência, referente aos filmes de fécula modificada de mandioca, medidos por transmitância, 720 nm.

Tratamento	% Fécula	Blocos					Média
		1	2	3	4	5	
Controle (PVC)	-	101135,3	107900,1	99908,3	99905,9	99916,5	101753,22 A
CMA alta	3	91086,1	80155,5	101271,9	102782,1	99547,3	94968,58 A
viscosidade	5	104792,8	100060,6	99692,3	102096,3	100756,5	101479,7 A
CMA baixa	3	97804,8	104003,7	99780,7	98068,9	106300,3	101191,68 A
viscosidade	5	109931,4	90114,9	99637,3	99093,9	78059,1	95367,32 A
Cross link	3	75629,4	93635,1	100306,6	101446,6	99804,0	94164,34 A
	5	114472,4	96881,9	99898,2	101387,7	97446,5	102017,34 A
Esterificado	3	75731,2	97281,2	101046,4	97532,5	100995,8	94517,42 A
	5	92795,2	98624,0	97558,2	101391,1	100012,8	98076,26 A

- c.v. = 8,211522

- letras maiúscula, comparação na coluna.

#### 4.3.10 Atividade de água (aw)

A atividade de água está correlacionada com a água livre de um produto, e portanto se o filme tiver uma aw alta vai facilitar a troca com o ambiente, acelerando a perda de água do produto, diminuindo sua vida útil.

Os filmes de fécula modificada não apresentaram aw alta, nenhum atingiu 0,6 (Quadro 19). Todos diferiram significativamente do controle.

Segundo Maia et al. (2000), os valores de aw acima de 0,2 - 0,3 podem proporcionar reações químicas e enzimáticas, porque existe água suficiente para dissolver catalisadores e reagentes. Portanto, todos podem estar sujeitos a reações químicas.

Contudo, a aw dos filmes mostrou-se inferior a taxa requerida para crescimento microbiano, a qual deve ser acima de 0,6 (Quadro 19 e Figura 35).

Quadro 19: Atividade de água, nos filmes de fécula modificada de mandioca.

Tratamento	% Fécula	Blocos					Médias
		1	2	3	4	5	
Controle (PVC)	-	0,507	0,487	0,510	0,510	0,480	0,499 B
CMA alta	3	0,548	0,552	0,573	0,555	0,509	0,547 A
viscosidade	5	0,545	0,557	0,576	0,573	0,547	0,560 A
CMA baixa	3	0,545	0,555	0,561	0,550	0,530	0,548 A
viscosidade	5	0,552	0,579	0,578	0,571	0,537	0,564 A
Cross link	3	0,542	0,635	0,564	0,528	0,510	0,556 A
	5	0,553	0,592	0,559	0,519	0,531	0,551 A
Esterificado	3	0,553	0,570	0,562	0,520	0,512	0,544 A
	5	0,565	0,576	0,551	0,526	0,520	0,548 A

- c.v. = 3,4033

- letras maiúscula, comparação na coluna.

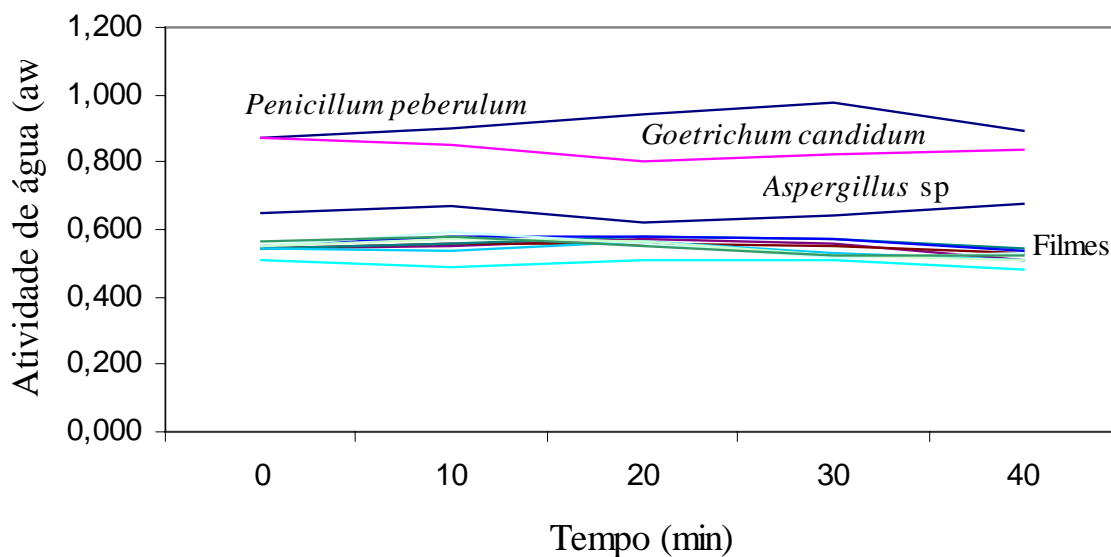
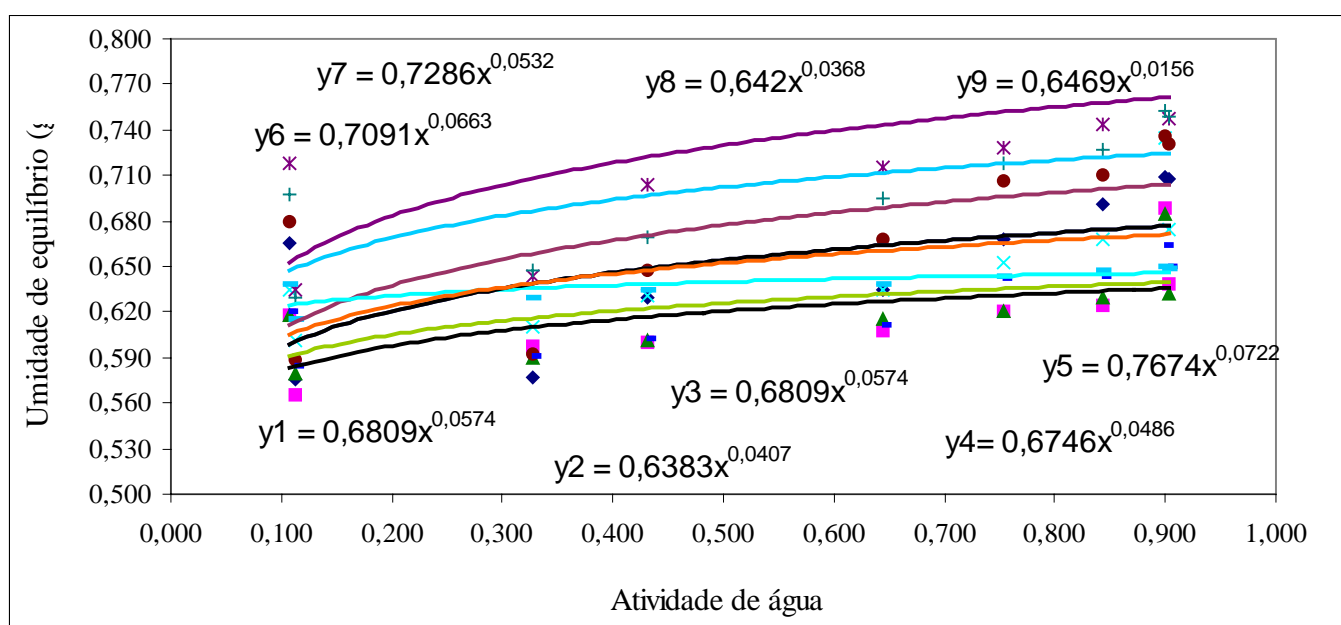


Figura 35: Comparação da aw dos filmes de fécula modificada de mandioca e dos valores adequados para contaminação por microorganismos.

## 4.3.11 Curva de sorção

O equilíbrio hídrico está representado pelas isotermas de sorção, onde o gráfico está em função da atividade de água e a umidade (ganho de umidade dos filmes).

O comportamento do produto, qualificado por sua isoterma, permite avaliar a sua estabilidade por ação do vapor de água e assim selecionar a embalagem otimizando rendimento e custo.



Legenda :

Sentido superior p/ inferior: CMA 5% baixa viscosidade (y5); 5% Cross link (y7); 3% Cross link (y6); Controle (y1); CMA 5% alta viscosidade (y4); 5% Esterificado (y9); 3% Esterificado (y8); CMA 3% baixa viscosidade (y3); CMA 3% alta viscosidade (y2).

Figura 36: Curvas de sorção dos filmes de fécula modificada de mandioca, acondicionados em diferentes atividade de água (aw) à 25 °C.

Examinando a Figura 36, pode-se observar um comportamento semelhante entre os filmes, mas o filme de CMA de baixa viscosidade à 5% possui maior hidrosopicidade e o filme de CMA de baixa viscosidade à 3%, a menor, em relação aos

demais que ficaram nos valores intermediários. Dessa maneira, pode-se estimar se existe uma tendência a ocorrer o equilíbrio entre o produto embalado e a embalagem pela  $a_w$ , um filme que tenha um maior ganho de umidade (os filmes com 5%), retirariam umidade do produto, e como tende a equilibrar com o ambiente, também, perderia essa umidade para o ambiente. Ocorrendo de uma forma indireta uma maior permeabilidade e maior perda do produto embalado. Portanto, os filmes com características de maior ganho de umidade (5%), são mais indicados para produtos secos (menor  $a_w$ ) e os de menor ganho para produtos com maior atividade de água (3%).

Na microscopia eletrônica de varredura, onde foram realizados cortes dos filmes, notou-se que os filmes à 5% são mais porosos.

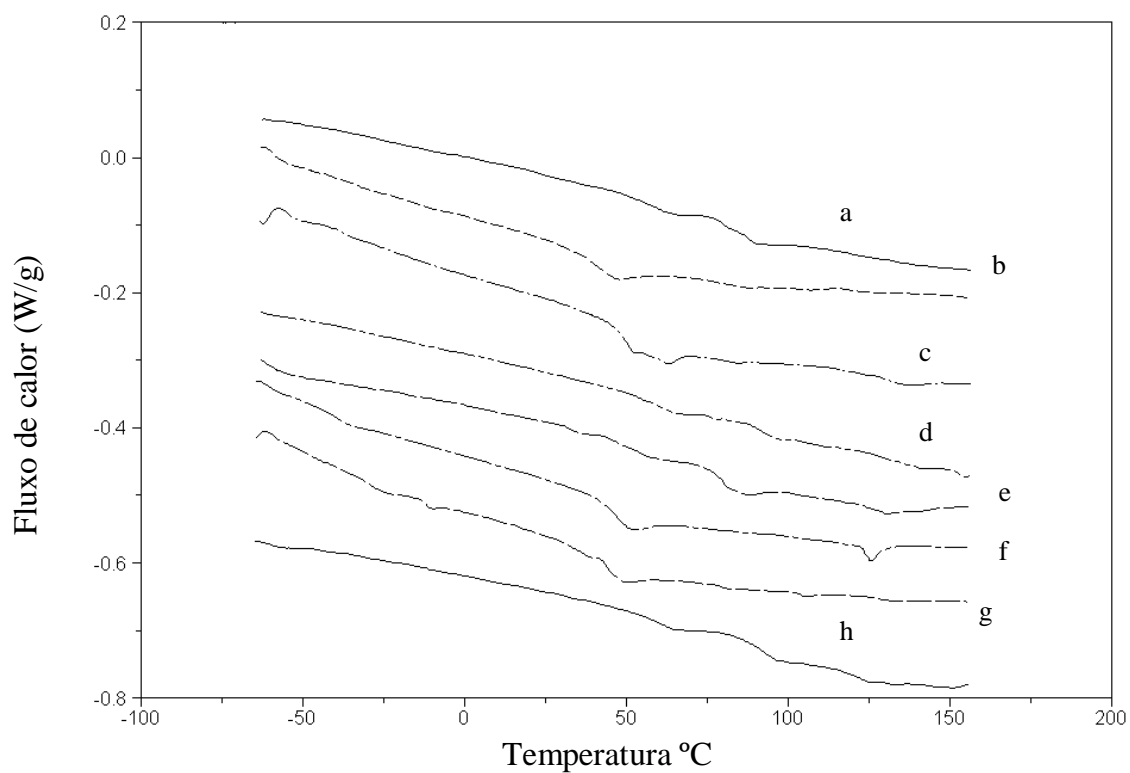
#### 4.3.12 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O DSC quando aplicado ao amido, fornece medidas quantitativas do fluxo de calor associado à geleificação, é possível saber se havia amido não geleificado. Pela Figura 37, foi possível observar alguns picos, provavelmente de transição vítrea, devido a temperatura em que ocorreu ( $T_g$ ) (Quadro 20).

Quadro 20 : DSC médio dos filmes de féculas modificadas de mandioca.

Tratamento	% Fécula	Temperatura Tg		
		início	meio	Fim
CMA alta viscosidade	3	31,6	41,79	46,44
	5	40,28	46,91	51,19
CMA baixa viscosidade	3	41,24	53,03	49,87
	5	36,96	45,55	48,46
Cross link	3	76,06	81,28	90,75
	5	74,47	79,23	84,28
Esterificado	3	78,95	91,12	96,02
	5	84,67	92,11	96,24

Na Figura 37, verificou-se também que os filmes de fécula cross link e os esterificados não apresentaram picos, talvez porque os cross link já sofreram geleificação prévia e os esterificados devido sua modificação, necessitam de uma temperatura mais elevada. Resultados que concordam com Franco et al. (2001), que constataram que em amido à  $T_g$  está muito próxima a temperatura de geleificação e que em amido pré gelatinizado a  $T_g$  é menor.

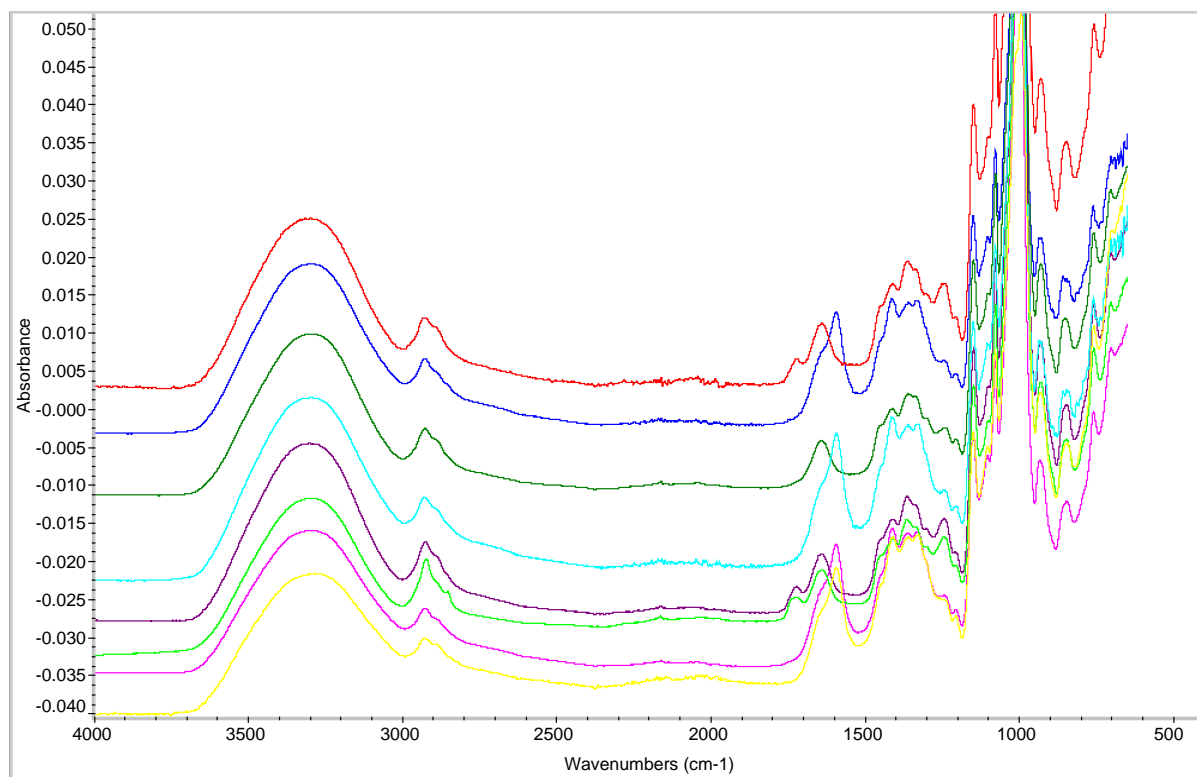


Legenda:

a = 3% Cross link; b = 3 % CMA alta viscosidade; c = 3% CMA baixa viscosidade; d = 3% esterificado; e = 5% Cross link; f = 5% CMA alta viscosidade; g = 5% CMA baixa viscosidade; h = 5 % esterificado.

Figura 37: Curvas de DSC para filmes de fécula modificada de mandioca

## 4.2.13 Infra vermelho

**Legenda:**

Sentido superior p/ inferior: 5% CMA baixa viscosidade; 3% CMA baixa viscosidade; 5 % esterificado; 5% Cross link; 3% Cross link; 3 % CMA alta viscosidade; 5% CMA alta viscosidade; 3% esterificado.

Figura 38: Espectros Infravermelho médio dos filmes de fécula modificada de mandioca, na região espectral de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>.

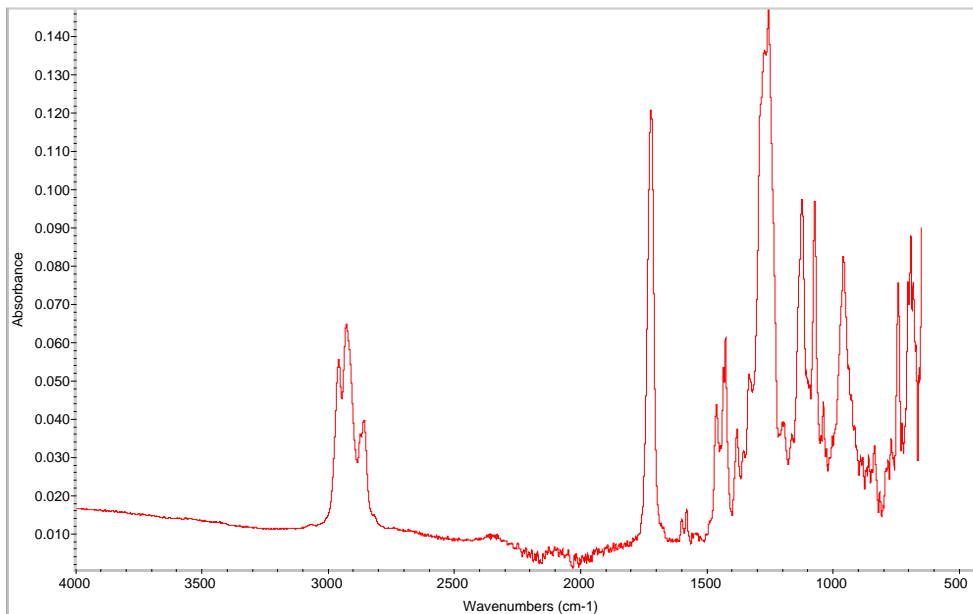


Figura 39: Espectro Infravermelho médio controle (PVC), na região espectral de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 38 revela que os filmes de fécula modificada não foram facilmente diferenciados pelos espectros, pois aparentemente possuem as posições dos picos de absorção semelhantes, na região da "impressão digital" (2000 - 700  $\text{cm}^{-1}$ ). Todos os filmes foram obtidos de fécula de mandioca que passaram por algum tipo de modificação, portanto a estrutura básica é amilose e amilopectina. Segundo Smith (1967), as modificações provocam alterações de menos de 1% em peso na fécula nativa. Mas comparando a Figura 38 e 39, notou-se que os grupamentos do filme utilizado como controle são diferentes dos filmes de fécula modificada.

Na Figura 38, observou-se que provavelmente na região próxima à 3200  $\text{cm}^{-1}$  ocorreu uma banda de água em todos os espectros. A banda do infra vermelho médio na região 1738 - 1689  $\text{cm}^{-1}$  tem característica de vibrações dos grupos carbônicos (Inagak et al., 1994), e nas regiões próximas à 1240  $\text{cm}^{-1}$  grupos de C - O e 1020 - 1040  $\text{cm}^{-1}$

grupos de COH. Segundo VanSoest et al. (1995) a região próxima à  $994\text{ cm}^{-1}$  pode ser estimada como pontes de hidrogênio.

#### 4.3.14 Análises dos componentes principais ( análise exploratória e classificação)

Inicialmente buscou-se a caracterização dos filmes, tentando visualizar os aspectos relevantes das propriedades físico-químicas medidas. O objetivo da análise quimiométrica foi identificar aqueles que são importantes parâmetros medidos na diferenciação dos filmes em relação a sua composição: a concentração assim como ao tipo de modificação sofrida pela fécula.

As amostras utilizadas como referência, nomeadas como amostras de controle obtidas do filme PVC de baixa densidade, foram excluídas do conjunto de dados por se mostrarem com propriedades e comportamento distinto das demais. Na Figura 40 foi possível observar que estas amostras formam um grupo isolado e este comportamento impede que sejam observadas as pequenas variações das propriedades que caracterizam os filmes de fécula modificada.

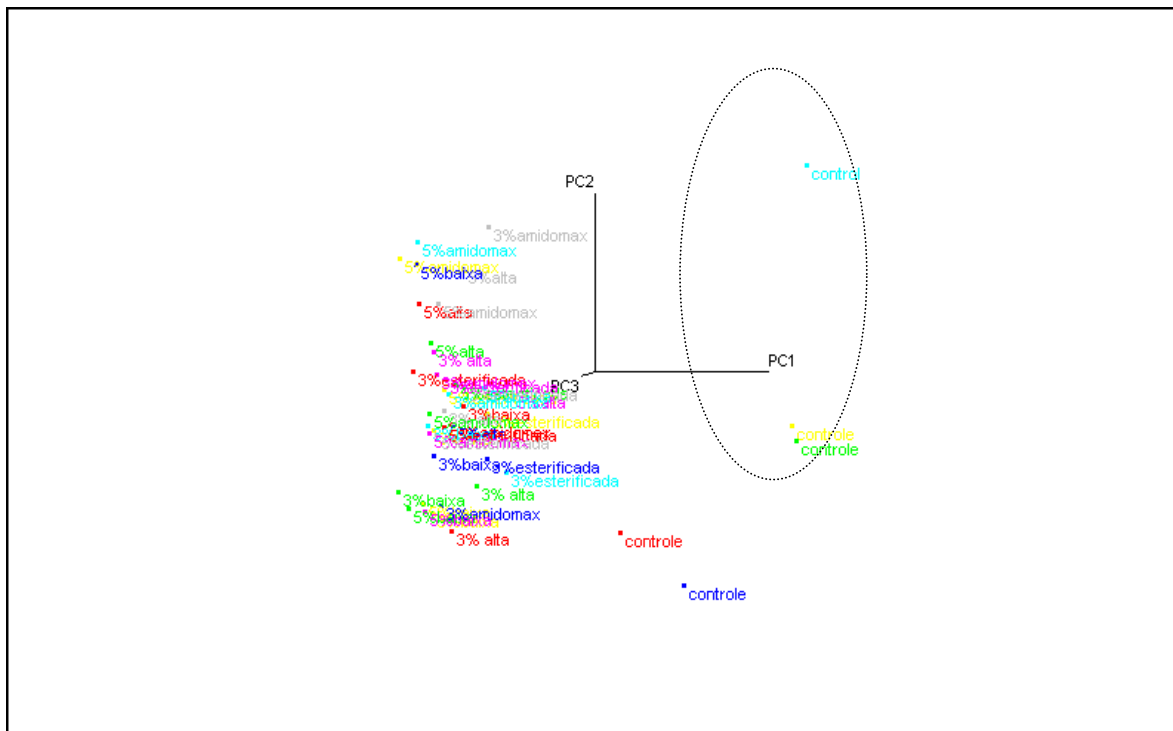


Figura 40 - Análise dos Componentes Principais para a caracterização dos filmes de fécula modificada, utilizando todas as variáveis.

Na etapa da seleção de variáveis buscou-se encontrar correlações entre todos os parâmetros medidos e definiu-se como propriedades para construção dos modelos: a gramatura, permeabilidade ao vapor d'água, atividade de água, tração (força na deformação), solubilidade, perfuração (força na deformação) e a espessura dos filmes.

Através do gráfico dos escores (Figura 41) foi possível identificar a separação em relação a composição dos filmes em 3% e 5%, formando dois grupos distintos nos eixos da primeira componente com a componente cinco descrevendo ao todo 86,49 % da variância dos dados, como pode ser observado no Quadro 21, sendo as amostras em azul representados pelos filmes de concentração de 5% e as amostras em vermelho os filmes em 3% concentração (Figura 41).

Quadro 21: Variância presente no modelo para a classificação dos filmes de fécula, em relação a concentração.

	Variância	Porcentagem	Acumulada
PC1	63,48644	23,25511	23,25511
PC2	62,33116	22,83193	46,08704
PC3	42,69149	15,63791	61,72495
PC4	38,60543	14,14118	75,86613
<b>PC5</b>	<b>29,00164</b>	<b>10,62331</b>	<b>86,48944</b>
PC6	22,77354	8,34196	94,8314

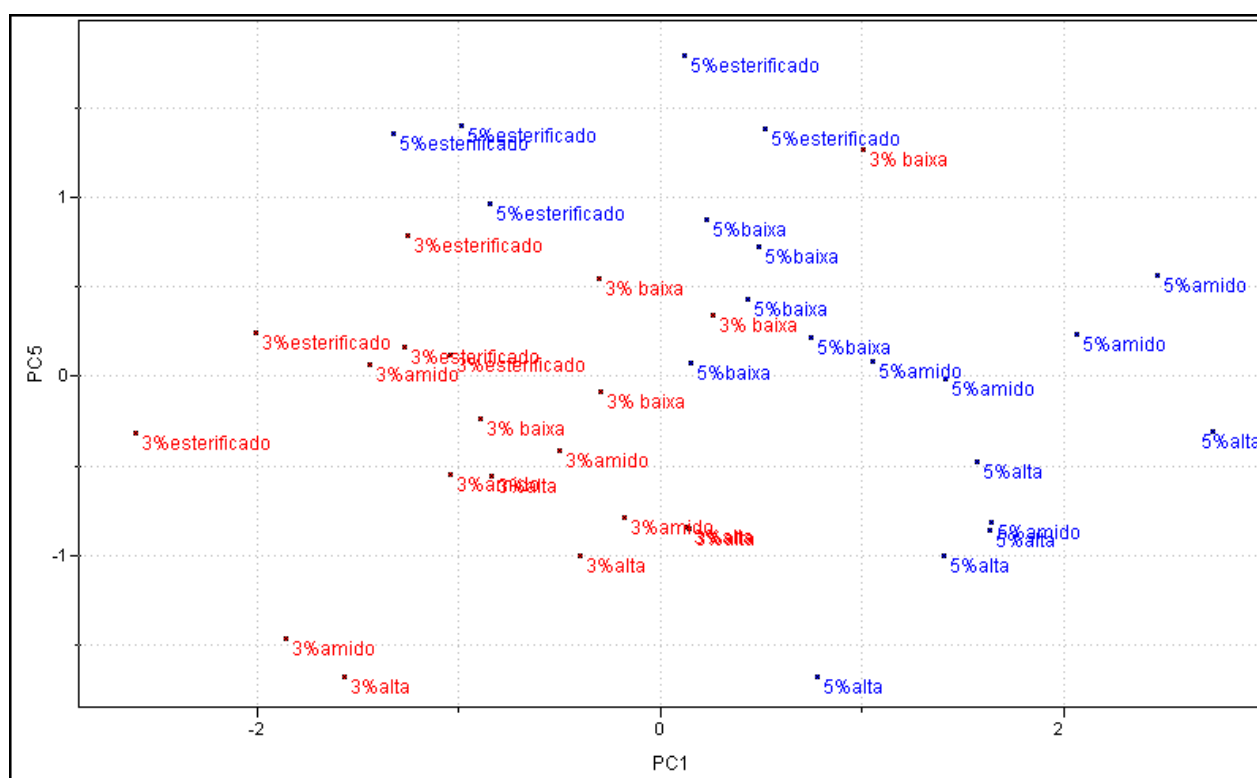


Figura 41: Escores para classificação dos filmes em relação a sua concentração.

Esta separação foi caracterizada basicamente pela influência de três propriedades físico-químicas, a solubilidade, espessura e permeabilidade dos filmes baseando-se na análise da Figura 42 e Quadro 22 as quais descrevem os "loadings". Os "loadings"

(pesos) definem a contribuição das propriedades originais para a construção de cada uma das componentes principais.

O grupo das amostras com 5% de concentração de fécula foram separadas das demais por apresentarem valores mais altos de espessura e permeabilidade ao vapor d'água e valores relativamente baixos de solubilidade, já as amostras com concentração de 3% podem ser descritas pela sua alta solubilidade e baixos valores de permeabilidade ao vapor d'água e espessura.

Esta análise pode ser utilizada como critério para a aplicação e posterior comercialização destes filmes.

Quadro 22: Contribuição das propriedades originais para descrever as Componentes Principais.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Espessura	<b>0,50801</b>	0,26799	-0,17339	-0,54391	0,20041
Gramatura	-0,01923	-0,57685	-0,39821	0,25011	0,08547
Atividade	0,25224	-0,21493	0,74069	-0,23352	-0,12653
Perf3	0,02852	0,60585	-0,3207	0,05893	-0,24386
Tração3	0,26058	0,33184	0,32038	0,73671	0,02501
Solubilidade	<b>-0,48397</b>	0,22866	0,19085	-0,05709	<b>0,78519</b>
Permeabilidade	<b>0,61236</b>	-0,14062	-0,14432	0,19391	<b>0,50982</b>

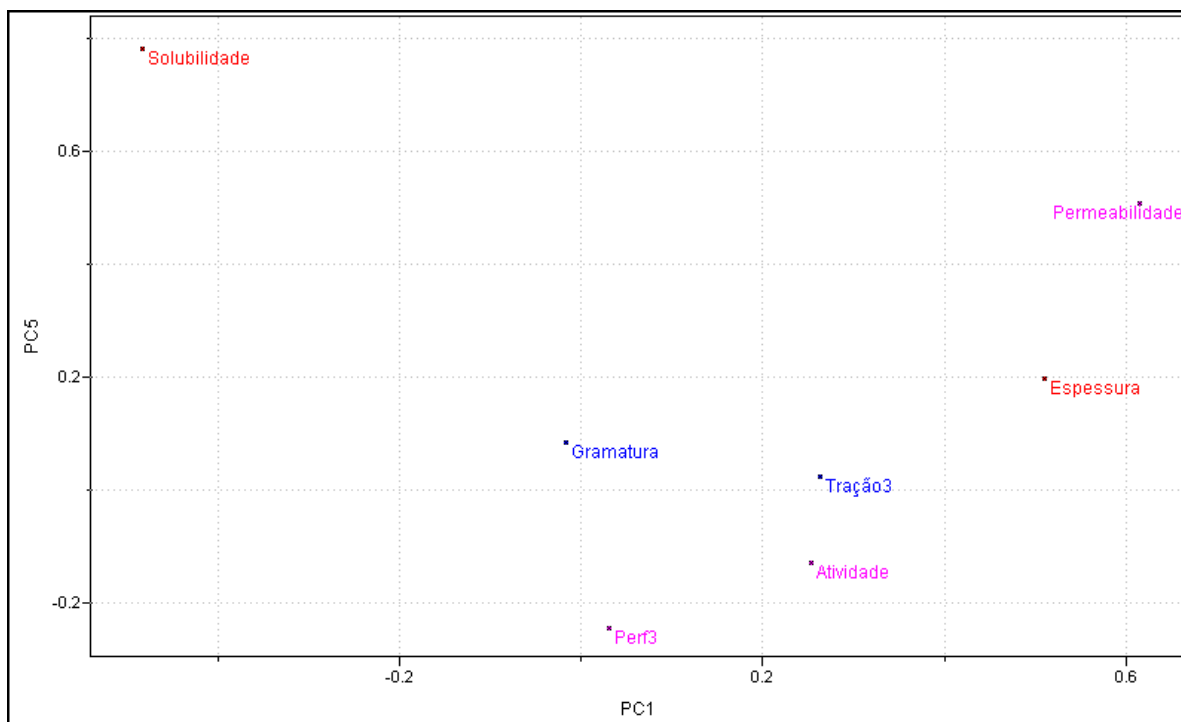


Figura 42: "Loadings" para classificação dos filmes em relação a sua concentração.

As variáveis selecionadas para o modelo de caracterização dos filmes em relação a modificação química da fécula foram: a espessura, a permeabilidade ao vapor d'água, a solubilidade e a gramatura.

Pode-se identificar, pelo gráfico dos escores (Figura 43 e 44) oito grupos distintos de amostras. Estes grupos representam os filmes descritos pelos 4 tipos de modificações químicas da fécula em dois níveis diferentes de concentração.

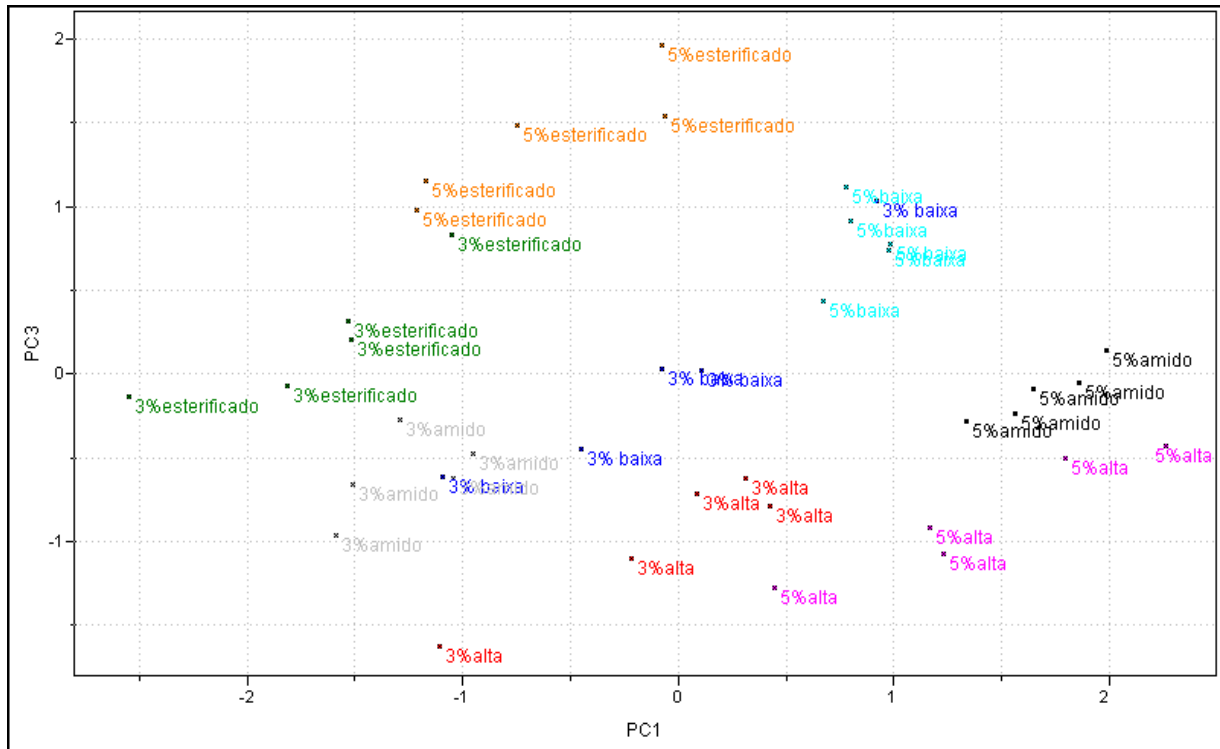


Figura 43: Escores para classificação dos filmes em relação à modificação química sofrida pela fécula.

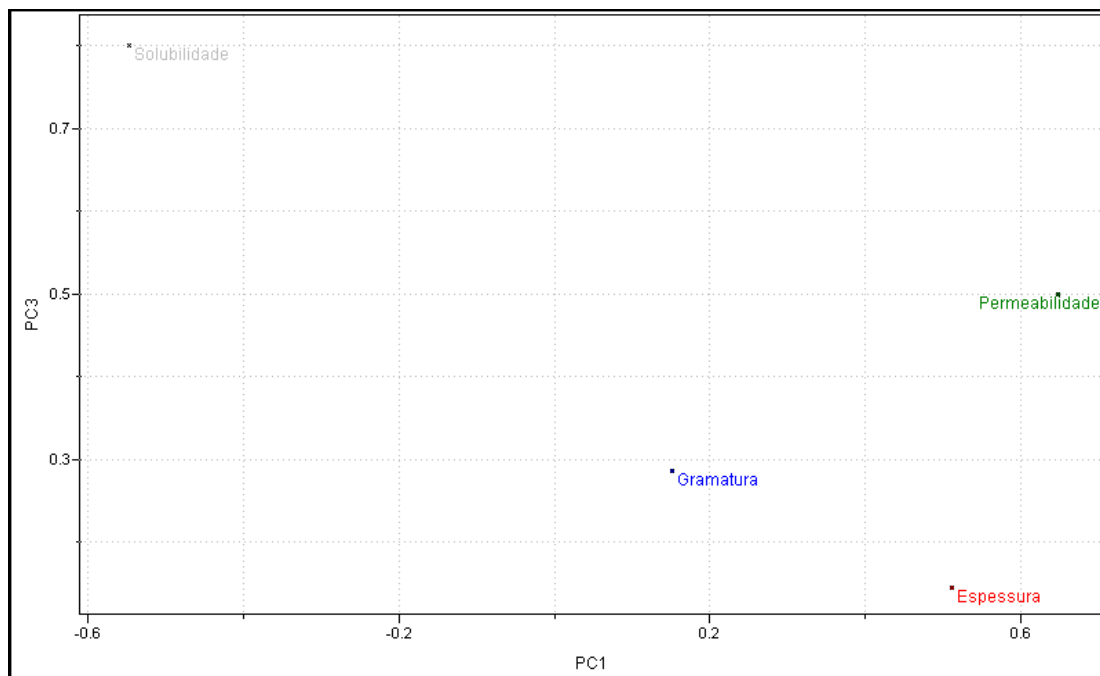


Figura 44: "Loadings" para classificação dos filmes em relação a modificação química sofrida pela fécula.

Esta separação pode ser relacionada com a primeira e terceira componentes principais representando 87,5 % da variância dos dados (Quadro 23). Também neste caso, os valores de solubilidade, permeabilidade ao vapor d'água e espessura foram os parâmetros mais importantes para esta discriminação como demonstrado pelos valores listados na Quadro 24, valores dos loadings.

Quadro 23: Variância presente no modelo para a classificação dos filmes de fécula em relação à modificação química.

	Variância	Porcentagem	Acumulada
PC1	60,60552	38,84969	38,84969
PC2	47,47557	30,43306	69,28275
<b>PC3</b>	28,36824	18,18477	<b>87,46751</b>
PC4	19,55067	12,53248	99,99999

Quadro 24: Contribuição das propriedades originais para descrever as Componentes Principais.

	PC1	PC2	PC3
Espessura	<b>0,50974</b>	-0,55477	0,14581
Gramatura	0,14879	0,7987	0,28706
Solubilidade	<b>-0,54859</b>	-0,22426	<b>0,80326</b>
Permeabilidade	<b>0,64581</b>	0,06337	<b>0,50112</b>

#### 4.3.15 Calibração Multivariada

Iniciou-se as análises utilizando todas as variáveis (todos os comprimentos de onda da região de 4000 a 700cm<sup>-1</sup>) e percebeu-se a necessidade de um número grande de variáveis latentes, no mínimo 7 Variáveis Latentes para construção dos modelos como pode ser observado pelos valores descritos no Quadro 25.

Quadro 25: Modelo de Calibração utilizando todas as variáveis – Etapa de Validação

Numero de Variáveis	Variáveis Latentes	SEV	PRESS	Coefficiente de Correlação	% Variância
3351	1	43,370655	82764,609375	0,600227	99,032547
3351	2	41,938610	77389,273438	0,635103	99,795456
3351	3	41,158943	74538,578125	0,656735	99,9540256
3351	4	39,626671	69092,015625	0,687870	99,985367
3351	5	39,626671	47062,042969	0,796442	99,992569
3351	6	26,461622	30809,570312	0,871814	99,995911
<b>3351</b>	<b>7</b>	<b>23,657442</b>	<b>24625,681641</b>	<b>0,901156</b>	<b>99,995911</b>
3351	8	23,530104	24361,294922	0,900875	99,998474

Para melhorar o modelo e reduzir a dimensionalidade da matriz foi utilizada então a seleção de variáveis buscando estabelecer um critério para identificar a região do espectro relevante para a determinação dos valores da gramatura para as amostras.

Utilizou-se então um correlograma (Figura 45) no qual se relacionou o número de onda com os coeficientes de correlação obtidos entre estes e o vetor da variável dependente  $y$ , neste caso descrito pelos valores de gramatura das amostras.

A faixa de corte utilizada foi para as variáveis que apresentassem coeficiente de correlação com relação ao vetor dos valores de gramatura maior que 0.6 reduzindo a matriz original de dados de 3351 variáveis para 139 variáveis, sendo estas descritas pela região de  $1625$  a  $1487\text{cm}^{-1}$  (Figura 46).

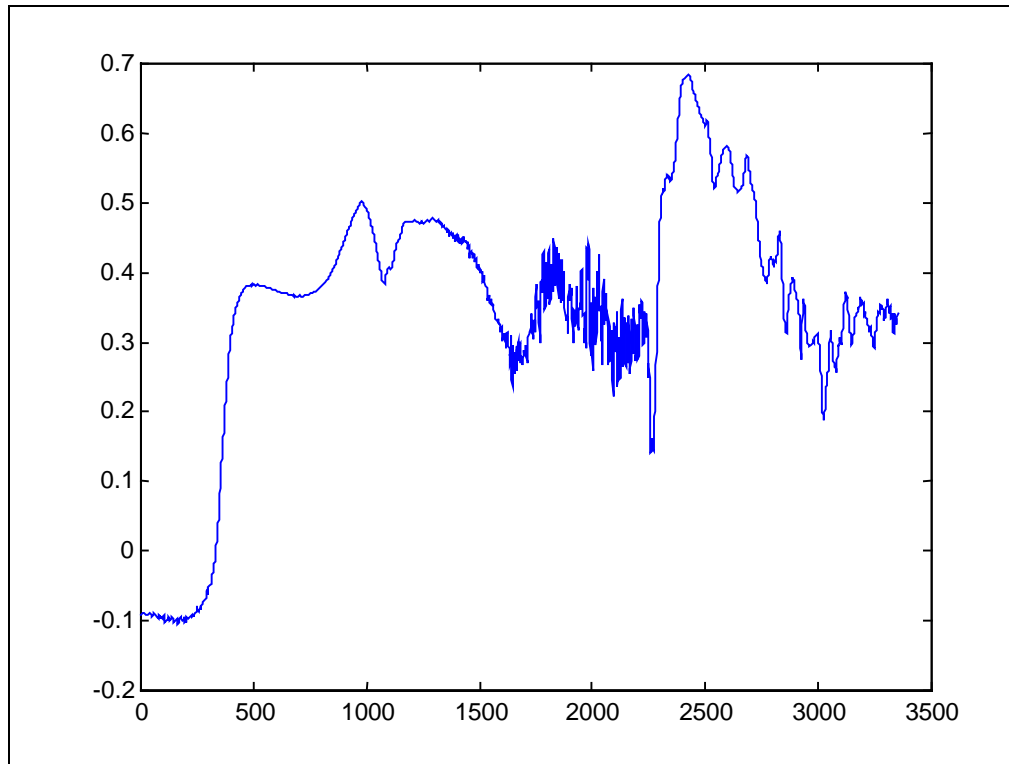


Figura 45: Correlograma para a determinação da gramatura.

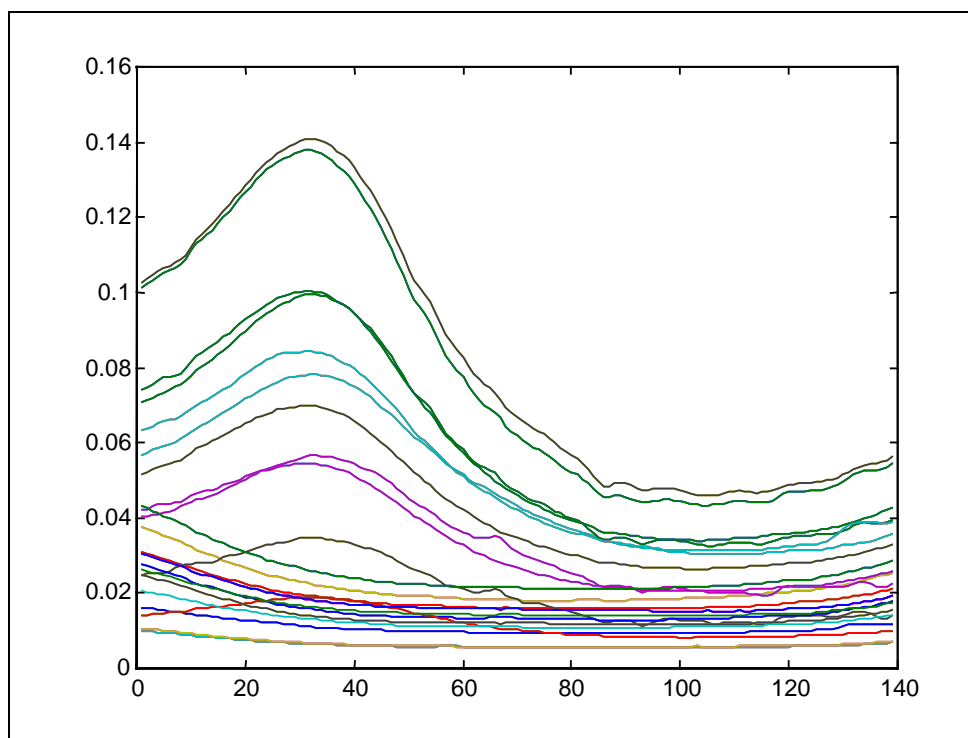


Figura 46: Região do espectro selecionada para a construção dos modelos.

Utilizando então a matriz de dados obtida pela seleção de variáveis, foi construído o modelo de calibração. Os resultados encontram-se descritos no Quadro 26 e 27.

Quadro 26: Modelo de calibração utilizando 139 variáveis - Etapa de validação:

Numero de Variáveis	Variáveis Latentes	SEV	PRESS	Coefficiente de Correlação	% Variância
139	1	47,482105	81163,8125	0,501794	98,90846
139	2	45,730804	75287,031250	0,555198	99,76281
139	3	44,254482	70504,52344	0,596528	99,94629
139	4	42,518654	65082,09375	0,637558	99,98642
139	5	33,72086	40935,47266	0,783758	99,99246
<b>139</b>	<b>6</b>	<b>25,297834</b>	<b>23039,29492</b>	<b>0,885287</b>	<b>99,99491</b>
139	7	25,708174	23792,76563	0,883282	99,99784
139	8	29,148741	30587,36523	0,850187	99,99911

Pela análise dos valores encontrados na etapa de validação podemos descrever o modelo com 6 variáveis latentes com um coeficiente de correlação de 0,885.

Na etapa da calibração este valores se reduzem a 5 variáveis latentes e com um coeficiente de correlação de 0,921 como pode ser observados nos dados descritos no Quadro 27.

Quadro 27: Modelo de calibração utilizando 139 variáveis - Etapa de calibração:

Numero de Variáveis	Variáveis Latentes	SEC	PRESS	Coefficiente de Correlação	% Variância
139	1	44,254585	66587,92188	0,608735	98,90846
139	2	42,269798	58962,28125	0,665314	99,76281
139	3	40,330513	52049,61328	0,712731	99,94629
139	4	37,368011	43287,41406	0,768644	99,98642
<b>139</b>	<b>5</b>	<b>23,31616</b>	<b>16309,29981</b>	<b>0,919691</b>	<b>99,99246</b>
139	6	21,282164	13134,98535	0,935862	99,99491
139	7	21,225916	12615,10547	0,938484	99,99784
139	8	18,515947	9256,688477	0,955248	99,99911

Com estas condições estabelecidas (5 variáveis latentes e coeficiente de correlação 0,921) observou-se que os erros de previsão obtidos na etapa de validação ficaram em média na faixa de 7,5% e os erros de calibração estão em torno de 5%, como pode ser analisado pela Figura 47 onde encontram-se plotados os valores experimentais *versus* os valores previstos.

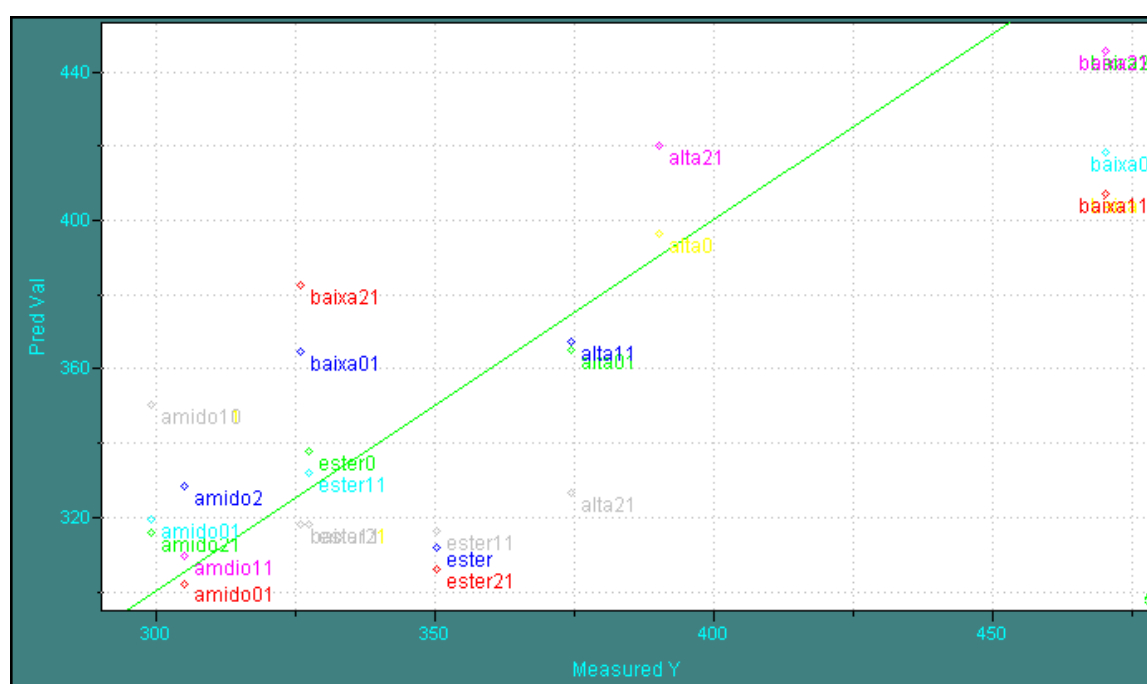


Figura 47: Valores previstos versus valores determinados experimentalmente, utilizando a validação cruzada.

A etapa seguinte na análise consistiu na avaliação das previsões para conjunto externo nas condições otimizadas (Figura 48) e verificou-se que o erro obtido para as amostras foi inferior a 8%, dentro de um limite satisfatório para estas análises.

O conjunto externo foi formado pelas amostras: CMA de alta viscosidade com 3 e 5%, Cross link com 3 e 5%, CMA de baixa viscosidade com 3 e 5%, Esterificado com 3 e 5%.

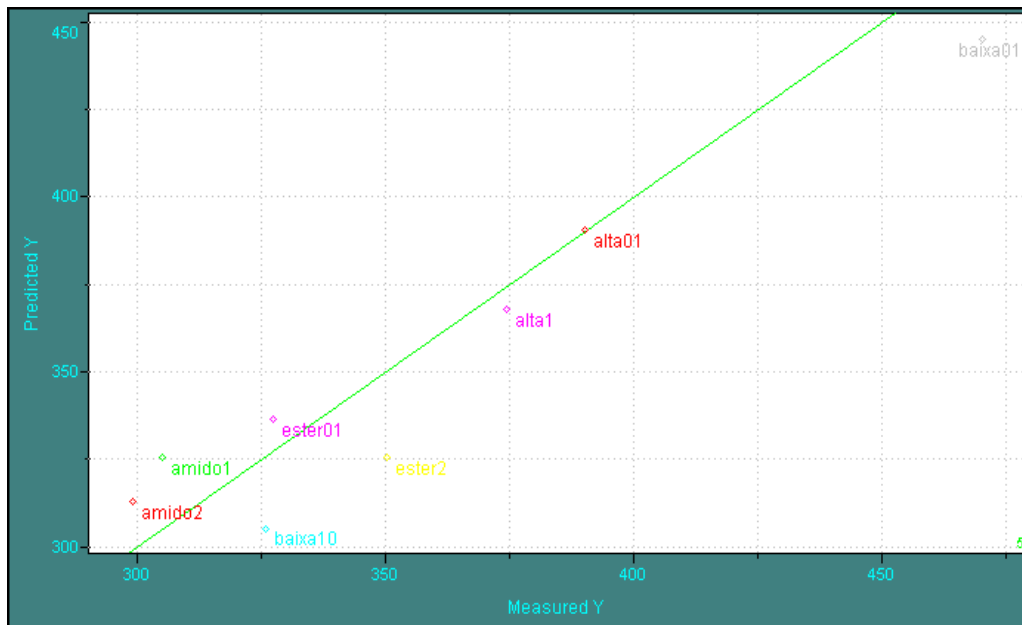


Figura 48: Valores previstos versus valores determinados experimentalmente.

#### 4.3.16 Considerações finais

- Os filmes das féculas modificadas avaliados mostraram-se transparentes, manuseáveis e bem homogêneos. Ainda possuem problemas quando expostos em ambiente com extremos de umidade relativa (alta ou muito baixa), tornando-se pegajosos ou quebradiços, respectivamente.
- Quanto a espessura, os filmes de fécula cross link foram os que obtiveram um menor valor (0,5 - 0,6), porém ainda muito superior aos filmes comerciais.
- Nas propriedades mecânicas os filmes não apresentaram boa deformação tanto na tração quanto na perfuração. Porém, os filmes de CMA de alta e baixa viscosidade à 3 e 5% foram os que demonstraram melhor tendência à deformação, devem ser melhor estudados.
- Todos os filmes foram solúveis, durante 5 minutos. Os filmes de CMA de alta viscosidade à 3 e 5% e os cross link apresentaram índice de solubilidade superior à 65%,.
- Quanto a permeabilidade ao vapor d'água os filmes com a concentração de 5% matéria-seca, independentemente da modificação, tenderam a ser mais permeáveis, não havendo interferência expressiva da variação da espessura. Porém, na microscopia eletrônica de varredura observou-se que os filmes com 5% de matéria seca apresentaram uma maior higroscopicidade.

- Todos os filmes apresentaram luminosidade e transparência semelhante ao filme de PVC de baixa densidade, com característica de brancura.
  
- Nenhum filme demonstrou alta atividade de água, estando todos com valores abaixo de 0,6, contudo na curva de sorção foi possível diferenciar o filme de CMA de baixa viscosidade à 5% do filme de CMA de baixa viscosidade à 3%, sendo que o primeiro possui característica para embalar materiais mais secos e o segundo para materiais com um grau de umidade maior.
  
- Com a análise dos componentes principais foi possível confirmar os resultados da análise de variância, onde houve diferença na permeabilidade quanto a concentração de matéria-seca (3 e 5%) e solubilidade.
  
- Foi realizada a calibração multivariada apenas para a gramatura, onde foi encontrado um modelo com erro estimado de aproximadamente 4%. A calibração para outras propriedades do filme deve ser realizada em estudo posterior.
  
- A análise de quimiometria compara as propriedades dos filmes de maneira simultânea, diferente da análise de variância que compara cada propriedade individualmente, portanto é uma análise de grande importância, pois quando uma embalagem é utilizada, essas propriedades são requeridas (na maioria) simultaneamente.

## 5. CONCLUSÃO

A película quando aplicada sobre os produtos hortícolas se soltava facilmente, sabe-se agora, que o filme possui pouco alongação, pouca deformação e com a perda de massa, havia murchamento do fruto, a película não tinha característica de flexibilidade para acompanhar essa mudança de superfície do fruto. Portanto, acabava se soltando.

A caracterização dos filmes dessas féculas modificadas, permitiu selecionar os filmes de CMA de baixa e alta viscosidade com 3 e 5%, como os filmes que possuem melhor característica para uso em pós-colheita de produtos hortícolas. Sendo mais solúveis, mais transparentes e com tendência a boa deformação, porém ainda com a espessura e homogeneidade variável.

Deste modo, as pesquisas devem continuar com esses filmes, agora procurando modificar a formulação e melhorando suas características.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMITRAN, C. S. *Alimentos de humedad intermedia*. Facultad de Agronomia Catedra de Tecnologia de Alimentos. Universidad de la Republica del Uruguay. 1993. 52p.

ALVIM, D. D., GIL, L. R. P. Características de materiais nacionais para embalagens flexíveis. *Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos Seção B - Informes Técnicos*, n. 38, junho, p. 39-62, 1994 .

ALZAMORA, S. M., TAPIA, M. S., ARGÁIZ, A, WELLI, J. Application of combined methods technology in minimally processed fruits *Canadian Institute of food science and technology. Applied Technology*, p. 125-130,1993

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. *Standart test*

*methods for tensile properties of thin plastic sheeting.* D882-91. Philadelphia: ASTM, 1996. 9p.

ARRUDA, M.C., GODOY, L.J.C., VIEITES, R.L. Efeito da utilização de cera e películas de amido em algumas análises tecnológicas da laranja pêra, armazenada sob refrigeração.

In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 7, 1995, Guaratinguetá. *Resumos...*, Guaratinguetá, UNESP, 1995.

AYARANCI, E., CETIN, E. The effect of protein isolate of *Pistacia terebinthus* L. on

moisture trafer properties of cellulose-based edible films. *Lebensmittel - Wissenschaft - und - Technologie*, v. 28, n.2, p. 241-244, 1995.

ATWELL, E. A., HOOD, L. F., LINE BACK, D. R., VANIAN-S-MARSTON, E., ZOBEL, H.

F. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. *Cereal Foods World*, v. 32, p. 306-311, 1988.

AVÉROUS, L., FRIGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters:

Processing and Performances of Injected Biodegradable Systems. *Polymer Engineering and Science*, may, v. 41, n. 5, p. 727-734, 2001

BANERJEE, R., CHEN, H. Functional properties of edible films using whey protein

concentrate. *Journal of Dairy science.* v. 78, p. 1673-1683, 1995.

- BANZATTO, D. A.; KRON KA, S.N. *Experimentação Agrícola*. Jaboticabal: FUNEP/UNESP, 1989, 247p.
- BEMILLER, J. N. Starch modification: challenges and prospects. *Starch*, v. 49, n. 4, p. 127-131, 1997.
- BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, Ottawa, v.69, p.60-78, 1991.
- BOBBIO, F. O., BOBBIO, P. A. *Introdução a química de alimentos*. Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, Unicamp, 1980, 85p.
- BOWSER, T.J., WILHEM, L. R. A water permeable drying surface for thin films *Transactions of the ASAE*. General Edition, mar/abril, v. 39, n. 2., p. 617-623, 1996.
- BRASIL. Resolução n.º 12/78 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. *Diário Oficial*, Brasília, 24 de julho de 1978. (Seção 1, parte 1).
- BUERA, M. del P. Transiciones de fase de Biopolímeros Workshop sobre Biopolímeros. Pirassununga - SP. 1997. *Anais...*, p, 54-62. Ed. Faculdade de Zootecnia e Eng. de Alimentos - USP.

CABELO, C., CEREDA, M.P. Parameters for automation and process control of hydrolysate reduction from cassava's flour. Part I Valuation of the quantity of consumed energy in batch pilot reaction. In: NANNING INTERNACIONAL SYMPOSIUM ON CASSAVA STARCH AND STARCH DERIVATIVES, 1996, *Anais ...*, 1996, p.4.

CABRAL, A. C. D.; ORTIZ, S. A.; MADI, L. F. C.; SOLER, R. M.; GAZETAA, E. F. Embalagem In: MEDINA, J. C. (ed). *Alguns aspectos tecnológicos das frutas tropicais e seus produtos*. 1980, cap. 5, p. 199-290.

CARVALHO, P.A., SOBRAL, P.J.A., MENEGALLI, F.C. Elaboração de biofilmes a base de gelatina. In: WORKSHOP SOBRE BIOPOLÍMEROS, 1, 1997, Pirassununga - SP. *Anais...* . Pirassununga: Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, 1997, p. 94-97.

CEREDA. M. P. Alternativas de uso industrial para fécula de mandioca. *Revista Brasileira de Mandioca*, Cruz das Almas, v. 8, n. 1, 1989, p. 63-71.

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

CEREDA, M. P. , HENRIQUE, C.M., OLIVEIRA, M. A., FERRAZ, M. V.,VICENTINI, N.

M. Characterization of edible films of cassava starch by electron microscopy. *Brazilian Journal of Food Technology*. v.3, p. 91-95, 2000.

CETEA - Centro de Tecnologia de embalagem - *Ensaio para avaliação de embalagens*

*plásticas flexíveis*. In: OLIVEIRA, L. M. de, ALVES, R.M.V., SARANTÓPOULOS, C. I. G. L., PADULA, M., GARCIA, E. E. C., CPLTRO, L. (Coord.). Campinas, 1996, 219p.

CHEN, H. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins.

*Journal of Dairy Science*, v. 78, n. 11, p. 2563-2583, 1995.

CHERIFE, J., FAVETTO, G. J. Some physico - chemical basis of food preservation by

combined methods. *Food Research Internacional*. n. 25, p. 389-396, 1992.

CRANK, W. M. *The mathematics of diffusion*. London: Oxford University Press, 1975.

CUQ, B., GONTARD, N., CUQ, J.L, GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar

protein-based biopackaging as effected by film tckness. *Journal of Food Science*, v.61, n. 3, p. 580-584, 1996.

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

DONHOWE, I. G., FENNEMA, O. Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions and testing methods. In: KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. O. (ed) *Edible coatings and films to improve food quality*. Basel: Technomic Publishing CO. Inc., 1994, p. 1-24.

DUPUY, N. *Analyse quantitative par spectrométrie moyen infrarouge par transformée de Fourier*. Mise au point des protocoles transposables en milieu industriel. Lille, 1993. 120p. Thèse de doctorat - Université du Droit et de la Santé de Lille.

DUPUY, N. *Chimiometrie en spectrométrie infrarouge*. Lille, 1997. 90p. Memoire présenté à l' Université des Sciences et Technologie de Lille pour obtenir l' habilitation a diriger les recherches.

EL-DASH, A. Molecular structure of glúten and viscoelastic properties of dough: a new concept. In: Brazilian congress of protein. *Proceedings...*, n.1, 1996, p.511-530.

ENAI / IPT - *Manual Técnico - Embalagens e acondicionamento para transporte e exportação*. Programa Adequação. MIC/STI/SICCT. IPT. SENAI, p. 57-67, 1998.

EWING, G. W. A absorção da radiação: Infravermelho. In: *Métodos Instrumentais de Análise Química*. \_\_\_\_\_. (ed). Editora Edgard Blüchen Ltda. v. I, 1972, p. 100-128.

FERRAZ, M.V. Avaliação da utilização de películas amiláceas na conservação pós-colheita de rosa. Botucatu, 2000, 77p. (MESTRADO - UNESP - FCA)

FERREIRA, A. B de H. *Novo dicionário de Língua Portuguesa*. 2º edição, 35ª impressão, Editora Nova Fronteira, 1986.

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

FRANCIS, J. F., CLYDESDALE, F. M. *Food colorimetry: Theory and application*. The AUI Publishing Co., Inc., 477p., 1975.

FRANCO, C. M. L., DAIUTO, E. R. , DEMIATE, M.I., CARVALHO, L. J. C. B., LEONEL., M., CEREDA, M. P., VILPOUX, O. F., SARMENTO, S. B. S. *Propriedades gerais do amido*. Séries: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. Campinas - Fundação Cargill. v. 1, 2001, 224p.

FRAZIER, W. C. *Food Microbiology*. Mc GRAW HILL. Book Company. New York, USA, 1967, 537p.

- FRIGANT, C., RINAUDO, M., GONTARD, N., GUILBERT, S., DERRADJI, H. A  
biodegradable starch coating to waterproof hydrophobic materials. *Starch*, 1997, 13p.
- GAO, J., YU, J., WANG., CHANG, L., TIAN, R. Graft copolymerization of starch - NA  
initiated by potassium permanganate. *Journal of Applied Polymer Science*, v.68, p.1965-  
1972, 1998.
- GARCÍA, M. A., MARTINO, M. N., ZARITZKY, N. E. Plasticized starch-based coatings to  
improve strawberry (*Fragaria x Ananassa*) quality and stability. *Journal Agric. Food  
Chem*, v. 46, n. 9, p. 3758-3767, 1998.
- GARCIA, M. A., MARTINO, M.N., ZARITZKY, N. E. Biofilms desarrollados a base de  
almidon y derivados Workshop sobre Biopolímeros. Pirassununga - SP. 1997a. *Anais...* ,  
p, 32-38. Ed. Faculdade de Zootecnia e Eng. de Alimentos - USP.
- GARCIA, V., COLONNA, P., BOUCHET, B., GALLANT, D. J. Structural changes of  
cassava starch granules after heating at intermediate water contents. *Starch*, v. 49, n. 5,  
1997, p. 171-179.
- GENNADIOS, A., WELLER, C.L., TESTIN, R. F. Property modification of edible wheat,  
gluten-based films. *Transactions of the ASAE*, v. 36, n. 2, p. 465-470, 1993.

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.

GHORPADE, V. M., GENNADIOS, A., HANNA, M. A., WELLER, C.L. Soy protein isolate (poly(ethyleneoxide)) films. *Cereal Chemistry*, v. 72, n. 6, p. 559-563, 1995.

GNANASAMBANDAM, R., HETTIARACHCHY, N.S., COLEMAN, M. Mechanical and barrier properties of rice bran films. *Journal of Food Science*, v. 62, n. 2, p. 395-398, 1997.

GONTARD, N., GUILBERT, S., CUQ, J.L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *J. Food Sci.*, v. 53, n. 1, p. 206-211, 1992.

GONTARD, N. *Films comestibles et biodégradables: étude des propriétés filmogènes du gluten de blé*. CR. Académie Agriculture, France, v. 80, n. 4, p. 109-117, 1994.

GONTARD, N., DUCHEZ, C., CUQ, J. L., GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science technology*, v. 29, p. 39-50, 1994.

GONTARD, N., GUILBERT, S. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. *Boletim da SBCTA*, v. 30, n.1, p. 3-15, 1996.

GUILBERT, S. Technology and application of edible protective films. In: MATHLOUTHI, M. (Ed). *Food packaging and preservation: theory and practice*. New York: Elsevier Applied Science publishing, 1986. Cap. 19, p. 371-394.

GUILBERT, S., GONTARD, N., GOSSIS, L. G. M. Prolongation of shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Food science and technologie* Academic Press, v. 29, n. 1/2, p. 10-17, 1996.

GUILBERT, S., GONTARD, N., CUQ, B. Agro- materials: Properties, Technology ad food and no food applications. Workshop sobre Biopolímeros. Pirassununga - SP. 1997. *Anais...* , p, 10-15. Ed. Faculdade de Zootecnia e Eng. de Alimentos - USP.

HENRIQUE, C. M., CEREDA, M. P. Utilização de Biofilmes na conservação pós-colheita de morango (*Fragaria ananassa* Duch) cv. IAC Campinas. *Rev. Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, v.19, n. 2, p. 231-233, 1999.

HENRIQUE, C. M. Utilização de ethephon e película de fécula de mandioca na conservação pós-colheita de limão siciliano (*Citrus limon*, (Linn) Burn). Botucatu, 1999, 161p.  
(MESTRADO - UNESP - FCA)

- INAGAKI, N., HIBI, K. Improved adhesion between plasma - treated polyimide film and evaporated copper. In: STROBEL, M.; LYON, C. S.; MITTAL, K. L. (Ed) *Plasma surface modification of polymers relevance to adhesion* v. 8, n. 4, 1994, p. 275-290.
- JANE, J., CHEN, I. E., LEE, L.F., McPHERSON, A. E., SONG, K. S., RADOSAVLJEVIC, M., KASEMSUWAN, T. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. *Cereal Chemistry*, v. 76, p. 629-637, 1999.
- JOKAY, L., NELSON, G.E., POWELL, E.L. Development of edible amylaceous coating for foods. *Food Technology*, Chicago, v. 21, n. 8, p.12-14, 1967.
- JUDD, D. B., WYSZECKI, G. *Color in business, science and industry*. John Wiley; Sons - Toronto. 3 edd, 553p., 1975.
- KESTER, J. J., FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. *Food Technology*, Chicago, v. 40, n. 12, p. 47-59, 1986.
- KROCHTA, J. M., MULDER-JOHNSTON, C. de Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology* . v. 51, n. 2, p. 61-73, 1997.

LABUZA, T. The properties of water in relationship to water binding in food: A Review.

*Journal of Food Processing na Preservation*, WestPort, v. 1, n. 2, p. 167-190, 1977.

LANDERS, P.S., GBUR, E.E., SHARP, R.N., Comparison of two models to predict amylose concentration in rice flours as determined by spectrophotometric assay. *Cereal*

*Chemistry*, n. 68, p. 545-548, 1990.

LEACH, H.W. Gelatinization of starch. In: WHISTLER, R.L., PASCHAL, E. F. *Starch: chemistry and technology*. New York: Academic Press, 1965, p. 289-307.

MAHMOUD, R., SAVELLO, P.A. Mechanical properties of water vapor transferability through whey protein films. *Journal of Dairy Science*, v. 75, n.4, p. 942-946, 1992.

MAIA, L. H., PORTE, A., SOUZA, V. F. Filmes comestíveis: Aspectos gerais, propriedades de barreira a umidade e oxigênio. *Boletim Ceppa*, Curitiba, v. 18, n. 1, p. 105-128, jan/jun, 2000.

MANTOVANI, G., VACCANO, G. The use of carbohydrates as organic raw material.

*Industria - Saccarífera - Italiana*. 1990, v. 83, n. 4, p. 139-151.

MARTENS, H., NAES, T. *Multivariate calibration* New York: Wiley, 1988.

- MEDCALF, D. G. Structure and composition of cereal components as related to their potencial industrial utilization: starch. In: POMERANZ, Y. *Industrial uses of cereal*. Minnessota: American Association of Ceral Chemists, 1973, p. 121-137.
- MEDINA, J. C. (ed). *Alguns aspectos tecnológicos das frutas tropicais e seus produtos*. Série Frutas Tropicais - 10. Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1980, 296p.
- MESTRES, C. Los estados físicos del almidón. In: Conferência Internacional de Almidón, 1996, Quito. *Anais...*, Quito, 1996, p. 2.
- MIZUSAKI, G.S.A., VIEITES, R.L. Conservação pós-colheita da tangerina murcote através do uso de cera e películas de amido e fécula associadas a refrigeração. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CINENTÍFICA DA UNESP, 8, 1996, Guaratinguetá. *Resumos...*, Guaratinguetá, UNESP, 1996.p. 328
- MORRISON, W. R. Starch lipids and how they relate to starch granule structure and funcionalaly. *Cereal Foods World*. St. Paul. v. 40, n.6, p.437-446, 1995.
- MULLER, M. *A estratégia do marketing através da embalagem*. In: *Seminário de estratégia para lançamento de novos produtos*. São Paulo: IBEM, 1994.
- MURRAY, J, L. An organic vapor permeation rate detrnimation for flexible packaging matrials. *Plastic films and sheeting*. V.1, p. 104-114, 1985.

NEW PORT SCIENTIFIC. *Applications Manual for the Rapid Visco Analyser*. Issued, november, 1998. Austrália.

OLIVEIRA, M. A. *Utilização de película de fécula de mandioca como alternativa à cera nas conservação pós-colheita de frutos de Goiaba (Psidium guajava)*. Piracicaba, 1996, 73p. (Mestrado - ESALQ - USP).

OLIVEIRA, L. M. de, ALVES, R.M.V., SARANTÓPOULOS, C. I. G. L., PADULA, M., GARCIA, E. E. C., CPLTRO, L. *Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis*. Centro de Tecnologia de Embalagem, CETEA. Campinas, 1996, 219p.

OLSMATS, C. *Packa Futura 1997: The packaging scene of the future*. Sweden. Packforsk, 1997, 52p.

PARK, H.J., CHINNAN, M.S. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. *Journal of Food Engineering*, v. 25, p.497 - 507, 1995.

PARK, J. W., TESTIN, R. F., VERGANO, P. J., PARK, H. J., WELLWE, C. L. Application of laminated edible films to potato chip packaging. *Journal of Food Science*, v. 61, n. 4, p. 766-768,777, 1996.

RINDLAV, A., HULLEMAN, S. H. D., GATENHOL, M. P. Formation of starch films with varying cristallinity. *Carbohydrates Polymers*, n. 34, p. 25-30, 1997.

SCHOCH, T. J. *Advances in carbohydrates chemistry*. v.1, 1945, 247p., Academic Press, New York.

SANTHA, N., SUDHA, K.G., VIJAAYAKUMARI, K.P., NAYAR, V.U., MOORTHY, S.N. Raman and infrared spectra of starch samples of weet potato and cassava. *Proc. Indian Acad. Sci (Chem. Sci.)*, v. 102, n. 5, p. 705-712, 1990.

SILVA, A.P., EVANGELISTA, R. M., VIEITES, R.L. Uso de películas de amido e de saco de polietileno na conservação pós-colheita de bananas, armazenadas sob refrigeração. *Rev. Bras. Frut.*, Cruz das Almas, v. 18, n.1, p. 31-42, 1996.

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

SOUZA, S.M.A. de, SOBRAL, P.L.A., MENEGALLI, F.C. Desenvolvimento de filmes comestíveis a base de proteínas miofibrilares extraídas de carne bovina. In: Workshop sobre Biopolímeros. Pirassununga - SP. 1997. *Anais...*, p, 102-106. Ed. Faculdade de Zootecnia e Eng. de Alimentos - USP.

SMITH, R.J. Characterization and analysis of starches. In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E. F. *Starch: Chemistry and Technology*. New York: Academic Press, v. 2. p. 569-635, 1967.

TORREZAN, R., JARDINE, J. G., VITALI, A. de A. Preservação de Alimentos com o uso dos métodos combinados: Uma Revisão. *Boletim SBCTA*, v. 2, n. 31, p. 214-228, jul/dez, 1997.

WINDIG, W. *Chemometrics and Intelligent Laboratory systems*. Amsterdam: Elsevier, 1988.

VanSOEST, J. G., TOURNOIS, H., DeWIT, D., VLIEGENTHART, J. F. G. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance fourier transform IR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, n. 279, p. 201-214, 1995.

VEIGA, P., VILPOUX, O., CEREDA, M.P. Possíveis usos da fécula de mandioca: critérios de qualidade. *Boletim Técnico do CERAT*, 1995. 28p.

VICENTINI, N. M., CEREDA, M. P. Utilização de películas de fécula de mandioca natural e modificada na conservação pós-colheita de frutos de pepino (*Cucumis sativus* L.) Workshop sobre Biopolímeros. Pirassununga - SP. 1997. *Anais...*, p, 89-93. Ed. Faculdade de Zootecnia e Eng. de Alimentos - USP.

VICENTINI, N. M. Utilização de películas de fécula de mandioca para conservação pós-colheita de couve-flor (*Brassica oleraceae* var. Botrytis). Botucatu, 1999, 85p.  
(MESTRADO - UNESP - FCA)

VIEITES, R. L., ARRUDA, M.C., GODOY, L.J.C. Utilização de cera e películas de fécula no armazenamento da laranja pêra sob refrigeração. *Rev. Semina*, Londrina: UEL, 1996.

VILPOUX, O., CEREDA, M.P. Caracterização das fecularias no Brasil. *Boletim Técnico do CERAT*, 1995. 93p.

YANG,L., PAULSON, A. T. Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. *Food Research Internacional*, v.33, p.563-570, 2000.