

**AUTORES**  
AUTHORS

✉ **Fabio YAMASHITA\***  
**Akihiro NAKAGAWA**  
**Guilherme Ferrari VEIGA**  
**Suzana MALI**  
**Maria Victoria Eiras GROSSMANN**

Universidade Estadual de Londrina,  
Centro de Ciências Agrárias,  
Departamento de Tecnologia de  
Alimentos e Medicamentos,  
Cx. Postal 6001, CEP 86051-970, Londrina, PR,  
\*e-mail: fabioy@uel.br

**RESUMO**

Os sistemas de embalagem influenciam a estabilidade de produtos frescos, como frutas e hortaliças. Os objetivos deste trabalho foram produzir filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca, contendo conservador propionato de cálcio e permanganato de potássio como absorvedor de etileno, para aplicação como embalagem ativa para frutas e hortaliças minimamente processadas. Os filmes foram produzidos por *casting* empregando-se diferentes teores de amido (3,25; 3,50 e 3,75%), permanganato (0,0090; 0,0135 e 0,0180%) e propionato (0,0090; 0,0135 e 0,0180%) nas soluções filmogênicas. A incorporação do propionato de cálcio e do permanganato de potássio ao filme teve influência sobre a solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas dos filmes de amido, que se mostraram bastante diferente das dos materiais convencionais mas similares às dos filmes biodegradáveis relatados na literatura. Os filmes produzidos apresentaram boa aparência e propriedades mecânicas e de barreira satisfatórias para serem utilizados como embalagem ativa de frutas e hortaliças minimamente processadas.

**SUMMARY**

Packaging affects the stability of fresh cut products, like fruits and vegetables. The objectives of this work were to produce biodegradable tapioca starch films containing calcium propionate as a preservative and potassium permanganate to absorb the ethylene. The films were produced by *casting* using different starch (3.25; 3.50 and 3.75%), permanganate (0.0090; 0.0135 and 0.0180%) and propionate (0.0090; 0.0135 and 0.0180%) levels in the filmogenic solutions. The addition of calcium propionate and potassium permanganate affected the solubility, water vapor permeability and mechanical properties of the starch films, being considerably different from conventional packaging but similar to other biodegradable films reported in the literature. The films produced showed good appearance and satisfactory mechanical and barrier properties for use as biodegradable active packaging for minimally processed fruits and vegetables.

**PALAVRAS-CHAVE**  
KEY WORDS

amido de mandioca, filmes biodegradáveis,  
propriedades mecânicas, propriedades de barreira.  
tapioca starch, biodegradable films,  
mechanical properties, barrier properties.

## 1. INTRODUÇÃO

A especificação de sistemas de embalagem para frutas e hortaliças *in natura* ou minimamente processadas é complexa, pois estes produtos continuam tendo atividade metabólica após a colheita. Além de proteção mecânica, uma embalagem adequada visa reduzir esta atividade e, conseqüentemente, retardar a senescência (SARANTOPOULOS; FERNANDES, 2001).

Para atender as necessidades do mercado, estão sendo desenvolvidas as chamadas embalagens "ativas" ou "inteligentes", que podem ser definidas como embalagens que percebem mudanças no ambiente ao redor do produto e respondem com alterações em suas propriedades. Exemplos são as embalagens com ação de absorção de oxigênio, de etileno, de odores e de umidade. Outros exemplos de embalagens ativas são aquelas que liberam compostos antimicrobianos (SARANTOPOULOS *et al.*, 1996). No caso de embalagens ativas para frutas e hortaliças *in natura*, as principais ações preconizadas dizem respeito à absorção de etileno, que é um gás que atua como um fitohormônio associado ao amadurecimento e à liberação de substâncias fungicidas ou fungistáticas, obtendo desta forma uma redução tanto da atividade fisiológica quanto do desenvolvimento microbiológico (VILAS BOAS *et al.*, 2001).

Os absorvedores de etileno, tais como, permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), Green Keeper®, Frubel® e Cycocel®, têm por finalidade absorver e oxidar o etileno liberado pelo próprio fruto durante o processo de amadurecimento. Os alcenos, como p.ex. o etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), são hidrocarbonetos insaturados, e suas reações mais importantes são as reações de adição através da dupla ligação. Os alcenos são rapidamente oxidados pelo permanganato de potássio para a forma de glicóis, no caso o etileno é oxidado para etilenoglicol (VILAS BOAS *et al.*, 2001).

As embalagens produzidas com polímeros sintéticos convencionais são consideradas inertes ao ataque imediato de microrganismos. Essa propriedade faz com que esses materiais apresentem um longo tempo de vida útil e, conseqüentemente, provoquem sérios problemas ambientais, visto que, após o seu descarte, demoram em média 100 anos para se decomporem totalmente (ROSA *et al.*, 2001).

Polímeros de origem agrícola, como as proteínas e os amidos, podem ser usados para formular embalagens biodegradáveis, mas os filmes apresentam propriedades mecânicas e de barreira a gases inferiores às convencionais. Entretanto, no caso de embalagem de frutas e hortaliças *in natura*, essas características não são limitantes para sua aplicação pois, em muitos casos, deseja-se que o filme tenha uma permeabilidade superior à dos filmes convencionais para que não haja formação de uma atmosfera deletéria para o produto, como o excesso de gás carbônico ou a falta de oxigênio (GONTARD; GUILBERT, 1996).

Existe um interesse muito grande na utilização de filmes compostos essencialmente por amido (VILPOUX; AVEROUS, 2003; MALI *et al.*, 2004; 2005; FAMÁ *et al.*, 2005). O processo para obtenção de filmes a partir do amido é baseado na técnica denominada de *casting*, na qual são feitas dispersão, solubilização e gelatinização do amido em um solvente, geralmente água, com formação de uma solução filmogênica.

Os filmes se formam depois que a solução é aplicada sobre um suporte e é seca para evaporação do solvente. Após a gelatinização térmica dos grânulos com excesso de água, amilose e amilopectina se dispersam na solução aquosa e, durante a secagem, se reorganizam, formando uma matriz contínua que dá origem aos filmes (MALI *et al.*, 2004).

A amilose, devido à linearidade de suas moléculas, é o principal componente responsável pela capacidade de formação de filmes de amido, no entanto, como filmes compostos essencialmente por amido são muito quebradiços, se torna inevitável a adição de plastificantes compatíveis, compostos estes que melhoram a flexibilidade dos filmes (MALI *et al.*, 2004). Segundo CUQ *et al.* (1998), a adição de plastificante aos biopolímeros modifica a organização tridimensional da rede polimérica, diminuindo as forças de atração intermolecular, aumentando o volume livre do sistema e deixando menos densa a matriz dos filmes, com isto ocorre um aumento da sua flexibilidade e extensibilidade.

Diante disto, este trabalho teve como objetivo produzir filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca, contendo conservador propionato de cálcio e permanganato de potássio como absorvedor de etileno, para aplicação como embalagem ativa para frutas e hortaliças *in natura* ou minimamente processadas.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Material

Para a produção dos filmes foi utilizado amido de mandioca (Indemil Comércio e Indústria Ltda) proveniente do mesmo lote de fabricação, glicerol (CAAL, P.A.), propionato de cálcio (CAAL, pureza 98-99%) e permanganato de potássio (CAAL, P.A.). Os experimentos foram realizados nos laboratórios do Departamento de Tecnologia de Alimentos e Medicamentos da Universidade Estadual de Londrina.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Produção dos filmes biodegradáveis

Os filmes foram formulados utilizando um planejamento fatorial completo  $2^3$  com duas repetições no ponto central (BOX *et al.*, 1978), totalizando 10 experimentos, variando-se a concentração, em base úmida, de amido, permanganato de potássio e propionato de cálcio, mantendo-se fixa a concentração do glicerol (1% em base úmida) (Tabela 1). Este tipo de planejamento permite que sejam determinados os efeitos das variáveis sobre a resposta com relativamente poucos experimentos e também o efeito das interações entre estas variáveis (BOX *et al.*, 1978). As faixas de variação das concentrações dos componentes das formulações foram baseadas em testes preliminares (NAKAGAWA, 2003) e as concentrações na Tabela 1 estão representadas na forma não codificada (%) e codificada, onde +1 representa a concentração mais alta, -1 a concentração mais baixa e 0 o ponto central do planejamento. A repetição no ponto central permite a avaliação do erro puro na análise estatística dos dados.

**TABELA 1.** Planejamento fatorial 23 com duas repetições no ponto central (0) para produção das soluções filmogênicas com o nível das variáveis não codificadas (%) e codificadas (+1 / -1 / 0).

| Tratamento | Amido (%*) | Permanganato de potássio (%*) | Propionato de cálcio (%*) |
|------------|------------|-------------------------------|---------------------------|
| 1          | 3,75 (+1)  | 0,0180 (+1)                   | 0,0180 (+1)               |
| 2          | 3,25 (-1)  | 0,0180 (+1)                   | 0,0180 (+1)               |
| 3          | 3,75 (+1)  | 0,0090 (-1)                   | 0,0180 (+1)               |
| 4          | 3,25 (-1)  | 0,0090 (-1)                   | 0,0180 (+1)               |
| 5          | 3,75 (+1)  | 0,0180 (+1)                   | 0,0090 (-1)               |
| 6          | 3,25 (-1)  | 0,0180 (+1)                   | 0,0090 (-1)               |
| 7          | 3,75 (+1)  | 0,0090 (-1)                   | 0,0090 (-1)               |
| 8          | 3,25 (-1)  | 0,0090 (-1)                   | 0,0090 (-1)               |
| 9          | 3,50 (0)   | 0,0135 (0)                    | 0,0135 (0)                |
| 9          | 3,50 (0)   | 0,0135 (0)                    | 0,0135 (0)                |

\* Base úmida

Os filmes foram confeccionados pela técnica de *casting*, que consiste na desidratação de uma solução filmogênica aplicada sobre um suporte. Para o preparo das soluções filmogênicas, amido, água, glicerol, propionato de cálcio e permanganato de potássio foram misturados nas concentrações estipuladas pelo delineamento estatístico (Tabela 1). As soluções foram aquecidas em viscógrafo (Brabender, modelo Pt 100, Duisburg - Alemanha) de 30 a 95°C a uma taxa constante de 3°C/min, sob agitação (75 rpm) e mantidas a 95°C por 2 minutos. Após resfriamento até 60°C, 120g da solução filmogênica foram colocadas em placas de acrílico (200mm x 200mm x 30mm) e submetidas à secagem em estufa com circulação forçada de ar (Tecnal, modelo TE 394-3, Piracicaba - Brasil), a 40°C e umidade relativa ambiente, por 24 horas. Antes das análises os filmes foram condicionados durante 10 dias em dessecadores contendo soluções salinas saturadas de cloreto de sódio (umidade relativa de 75%) e temperatura ambiente de 25°C (SARANTOPOULOS *et al.*, 2002).

## 2.2.2 Caracterização dos filmes

### 2.2.2.1 Espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro manual (Mitutoyo - São Paulo - SP). A espessura final foi fixada como sendo a média aritmética de cerca de 20 medidas aleatórias sobre a área do filme.

### 2.2.2.2 Solubilidade em água

Para a determinação da solubilidade do filme em água, seguiu-se a metodologia proposta por GONTARD *et al.* (1992). Primeiramente, determinou-se a porcentagem inicial de matéria seca dos filmes em estufa a 105°C por 24 horas. Em seguida, foram cortados dois discos de cada filme seco, com

2 cm de diâmetro, que foram pesados, imersos em 50mL de água destilada e mantidos sob agitação constante a 20°C por 24 horas. Após este período, cada solução foi filtrada e o material retido foi seco em estufa a 105°C por 24 horas e pesado, determinando-se desta forma a quantidade de matéria seca não solubilizada. A solubilidade do filme foi expressa em porcentagem de massa solubilizada em relação à massa inicial.

### 2.2.2.3 Permeabilidade ao Vapor de Água

A determinação da taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e da permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foi realizada de acordo com o método da American Society for Testing and Material (ASTM E96 95, 1995).

### 2.2.2.4 Propriedades mecânicas

#### 2.2.2.4.1 Testes de perfuração

Foram realizados para determinar a força na perfuração (N) das amostras, utilizando o procedimento descrito por GONTARD *et al.* (1992), com algumas modificações. Corpos de prova (60 mm de diâmetro) foram fixados sobre uma base circular (20 mm) do analisador de textura TA.TX2 Stable Micro Systems (Surrey-Inglatera), e uma sonda cilíndrica de 5 mm de diâmetro foi forçada, com velocidade de 0,8 mm/s, perpendicularmente à superfície do filme. Curvas de força *versus* deformação foram registradas, sendo que a força de perfuração (N) correspondeu ao ponto máximo da curva. Foram realizadas no mínimo 5 medidas para cada amostra.

#### 2.2.2.4.2 Testes de Tração

Corpos de prova, cortados de acordo com a norma ASTM D638M-93 (1993), foram presos às garras de tensão do analisador de textura TA.TX2 Stable Micro Systems

(Surrey-Inglaterra) e submetidos à força de tração, com velocidade de 0,8mm/s. A resistência à tração na ruptura (MPa) correspondeu à resistência máxima oferecida pelo corpo de prova no ponto de ruptura e foi obtido pela relação entre a força obtida no ponto da ruptura e a área de contato do filme e, o alongamento (%), correspondeu à relação entre o comprimento do corpo de prova no ponto de ruptura e seu comprimento inicial, quando este foi submetido à tração.

### 2.2.3 Análise estatística

As respostas experimentais do planejamento (espessura, solubilidade, taxa de permeabilidade, permeabilidade ao vapor de água, força na perfuração, resistência à tração na ruptura e alongamento) foram analisadas utilizando-se o módulo "Experimental Design" do programa Statistica 5.0 (Statsoft, 1995), calculando-se os efeitos das variáveis independentes codificadas (+1, -1 e 0) e os respectivos níveis de significância (p). Os gráficos foram gerados pelo software a partir dos modelos ajustados utilizando as variáveis codificadas.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização dos filmes

Os filmes com o maior teor de amido (Tratamentos 1, 3, 5, 7 - Tabela 2) se mostraram mais rígidos e quebradiços, em especial os Tratamentos 5 e 7, que se romperam quando retirados das placas, sendo, portanto, impossível analisá-los. Os filmes dos demais tratamentos se mostraram contínuos, sem fraturas ou rupturas, flexíveis e de fácil manuseio. Os filmes com menores e maiores concentrações de permanganato apresentaram uma coloração marrom claro e marrom escuro, respectivamente, mas ambos com boa transparência e brilho.

Os filmes, condicionados em ambiente a  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e 75% UR, permaneceram por mais de 180 dias com aparência semelhante à inicial e, quando em ambiente com umidade inferior a 75%, apresentaram ressecamento para todos os tratamentos, com fissuras e decréscimo da área superficial.

#### 3.1.1 Espessura e solubilidade

A espessura média dos filmes variou de 104 a 117  $\mu\text{m}$  (Tabela 2) e, de acordo com a análise dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial (dados não apresentados), não houve influência da formulação dos filmes sobre a sua espessura.

Os filmes analisados apresentaram alta solubilidade, que variou de 78 a 86% (Tabela 2), característica desejável para filmes biodegradáveis e, de acordo com a análise dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial (Tabela 3), quanto maior a concentração de amido, mais solúvel o filme. O efeito pode ser também observado nas Figuras 1A e 1B. O aumento da solubilidade com a concentração de amido está relacionado, provavelmente, com o aumento da quantidade de grupamentos hidroxila na matriz dos filmes e, de acordo com McHUGH; KROCHTA (1994), quanto maior a presença de grupamentos hidroxila em matrizes poliméricas polares, maior a formação de pontes de hidrogênio com a água, o que resulta em maior solubilidade.

A interação entre amido e permanganato foi negativa (Tabela 3), ou seja, quando ambos estavam em concentrações altas ou baixas, a solubilidade diminuiu (Figura 1A). Já o propionato teve efeito inverso, quanto maior o seu teor, menos solúvel foi o filme produzido (Figura 1B). O efeito do propionato em filmes de amido, embora não relatado em literatura, pode estar relacionado com as propriedades químicas deste conservador, que, quando adicionado à solução filmogênica se dissocia, formando ácido propiônico por hidrólise, que interage com o amido através de ligações de hidrogênio, diminuindo a afinidade do amido pela água. O teor de permanganato e as demais interações não apresentadas não tiveram efeito sobre a solubilidade dos filmes.

**TABELA 2.** Espessura, solubilidade e propriedades de barreira dos filmes de amido de mandioca.

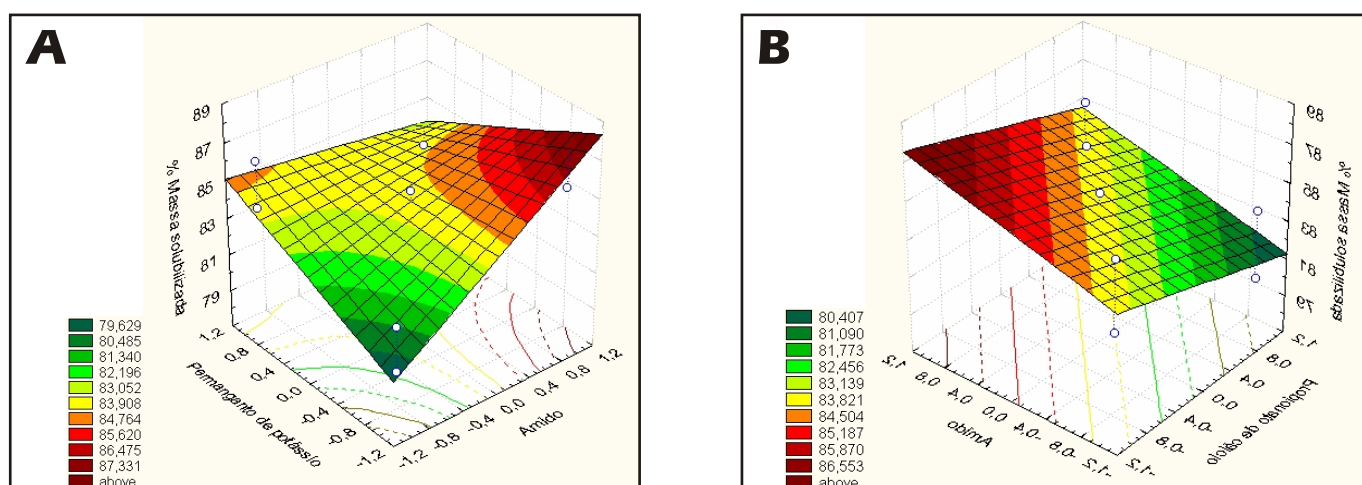
| Tratamento | Espessura<br>( $\mu\text{m}$ ) | Solubilidade<br>(%) | TPVA <sup>a</sup><br>( $\text{g H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ ) | PVA ( $\times 10^{11}$ ) <sup>a</sup><br>( $\text{g H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) |
|------------|--------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1          | 110 $\pm$ 3                    | 82,0                | 663 $\pm$ 148                                                                             | 0,78 $\pm$ 0,17                                                                                                                  |
| 2          | 108 $\pm$ 5                    | 82,5                | 624 $\pm$ 130                                                                             | 0,73 $\pm$ 0,15                                                                                                                  |
| 3          | 107 $\pm$ 1                    | 84,8                | 741 $\pm$ 162                                                                             | 0,86 $\pm$ 0,19                                                                                                                  |
| 4          | 117 $\pm$ 1                    | 78,2                | 712 $\pm$ 49                                                                              | 0,83 $\pm$ 0,06                                                                                                                  |
| 5*         | -                              | -                   | -                                                                                         | -                                                                                                                                |
| 6          | 107 $\pm$ 4                    | 85,5                | 785 $\pm$ 81                                                                              | 0,92 $\pm$ 0,10                                                                                                                  |
| 7*         | -                              | -                   | -                                                                                         | -                                                                                                                                |
| 8          | 104 $\pm$ 2                    | 81,0                | -                                                                                         | -                                                                                                                                |
| 9          | 107 $\pm$ 3                    | 84,1                | 494 $\pm$ 81                                                                              | 0,58 $\pm$ 0,10                                                                                                                  |

\*Filmes dos Tratamentos 5 e 7 não saíram intactos da placa e não foram analisados. <sup>a</sup>TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor de água, PVA = permeabilidade ao vapor de água.

**TABELA 3.** Efeito das variáveis do planejamento fatorial  $2^3$  sobre a solubilidade e taxa de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de mandioca.

| VARIÁVEIS CODIFICADAS            | Solubilidade     |       | Taxa de permeabilidade ao vapor de água                                     |      |
|----------------------------------|------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------|------|
|                                  | EFEITO (%)       | p*    | EFEITO ( $\text{g H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ ) | p*   |
| Amido                            | $3,20 \pm 0,65$  | 0,016 | $465 \pm 138$                                                               | 0,08 |
| Propionato de cálcio             | $-3,06 \pm 0,65$ | 0,018 | $382 \pm 131$                                                               | 0,10 |
| Amido x Propionato de cálcio     | -                | -     | $499 \pm 138$                                                               | 0,07 |
| Amido x permanganato de potássio | $-3,87 \pm 0,54$ | 0,005 | -                                                                           | -    |

\* p = nível de significância.



**FIGURA 1.** Influência do permanganato de potássio, propionato de cálcio e do amido sobre a solubilidade dos filmes de amido de mandioca.

Comparando-se a solubilidade média dos filmes produzidos no presente trabalho, com a de filmes a base de glúten, com espessuras próximas e analisados pelo mesmo método (GONTARD *et al.*, 1992), estas foram sempre maiores. Filmes a base de gelatina, com sorbitol nas concentrações de 55 a 65%, com espessura média de 170  $\mu\text{m}$ , apresentaram solubilidades variando de 40,4 a 44,5% de matéria seca, valores também menores que os obtidos neste trabalho (SAKANAKA, 2002).

### 3.1.2 Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA) e Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

Os filmes de amido de mandioca apresentaram altas taxas de permeabilidade ao vapor de água ( $494$  a  $795 \text{ g/m}^2/\text{dia}$ ) (Tabela 2) quando comparados com filmes convencionais, o polietileno de baixa densidade, por exemplo, é 35 a 57 vezes menos permeável, tem taxa de permeabilidade ao vapor de água próxima de  $14 \text{ g/m}^2/\text{dia}$  para espessura de  $100 \mu\text{m}$  (SALAME, 1986).

Os filmes de amido de mandioca apresentaram valores de PVA variando de  $0,58$  a  $0,92 \times 10^{-11} \text{ g/m.s.Pa}$  (Tabela 2), valores próximos aos obtidos para outros filmes de amido

citados em literatura. Filmes de amido solúvel e caseinato de sódio apresentaram PVA de  $0,25 \cdot 10^{-11} \text{ g/m.s.Pa}$ , que com aumento da concentração de glicerol aumentou, atingindo valores de  $15,1 \cdot 10^{-11} \text{ g/m.s.Pa}$  (ARVANITOYANNIS; BILIADERIS, 1998). Filmes obtidos de mistura de gelatina e amido apresentaram PVA de  $0,3 \cdot 10^{-11} \text{ g/m.s.Pa}$  e  $19,3 \cdot 10^{-11} \text{ g/m.s.Pa}$  para misturas sem glicerol e com 25% de glicerol, respectivamente (ARVANITOYANNIS *et al.*, 1997). Filmes de misturas poliméricas de amido com metilcelulose também apresentaram resultados similares, variando de  $0,48 \cdot 10^{-11}$  a  $20,7 \cdot 10^{-11} \text{ g/m.s.Pa}$  com o aumento do glicerol na formulação (ARVANITOYANNIS; BILIADERIS, 1999).

Quando comparados aos filmes protéicos, os filmes de amido obtidos neste trabalho apresentaram valores menores de PVA. Foram obtidos valores de  $71 \cdot 10^{-11} \text{ g/m.s.Pa}$  em filmes de glúten contendo 16,6 % de glicerol (GONTARD *et al.*, 1992) e de  $206 \cdot 10^{-11}$  e  $119 \cdot 10^{-11} \text{ g/m.s.Pa}$  para filmes de proteína de ervilha com glicerol na proporção de 50/50 e 80/20, respectivamente (CHOI; HAN, 2001). Biofilmes de proteínas miofibrilares de carne acidificadas com ácido acético apresentaram PVA de  $10 \cdot 10^{-11}$  e  $14 \cdot 10^{-11} \text{ g/m.s.Pa}$  e acidificadas com ácido láctico,  $22 \cdot 10^{-11}$  e  $24 \cdot 10^{-11} \text{ g/m.s.Pa}$ , ambas com concentrações de 30 e 50% de glicerol, respectivamente (SOBRAL; OCUNO, 2000).

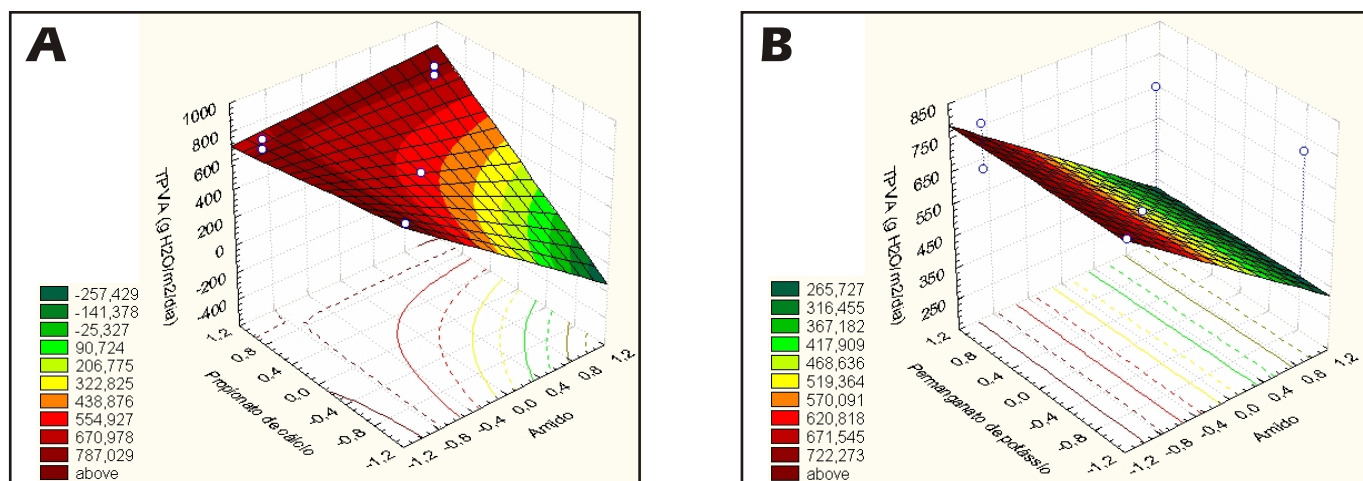
De acordo com a análise do planejamento fatorial (Tabela 3) e das Figuras 2A e 2B, quanto maior a concentração de amido, menor a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) do filme. Já o propionato teve efeito inverso, quanto maior o teor, maior a TPVA (Figura 2A). O efeito da interação entre amido e propionato sobre a TPVA foi positivo ( $499 \text{ g H}_2\text{O.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ ), ou seja, quando ambos estavam em concentrações altas (+1) ou baixas (-1), a TPVA aumentou (Tabela 3, Figura 2A). O permanganato não teve efeito sobre a permeabilidade e nem as demais interações. Portanto para produzir-se filmes com menores TPVAs e, conseqüentemente PVAs, é necessário trabalhar-se com concentrações mais altas de amido e menores de propionato.

### 3.2 Propriedades mecânicas dos biofilmes

As médias experimentais obtidas para força na perfuração, resistência à tração e alongamento estão contidas

na Tabela 4. A força na perfuração dos filmes não foi influenciada pelas variáveis estudadas (amido, permanganato e propionato) e variou de 10,2 a 12,3 N (Tabela 4).

A resistência à tração na ruptura variou de 4,3 a 23,4 MPa (Tabela 4) e houve efeito negativo do teor de amido e positivo dos teores de permanganato e propionato e uma interação negativa do permanganato com o propionato (Tabela 5). Desta forma o filme com maior resistência (Tratamento 6) foi obtido quando foram empregados os menores teores de amido e de propionato e os maiores de permanganato, pois apesar do efeito do propionato ter sido positivo, existe uma forte interação negativa entre o propionato e o permanganato, superior ao efeito apenas do propionato (Tabela 4 e Figuras 3A e 3B). O amido teve efeito negativo, ou seja, menores teores de amido elevaram a resistência à tração provavelmente devido ao permanganato que oxidou o amido e permitiu a formação de uma matriz mais coesa, enquanto que os filmes com maiores teores de amido mostraram-se mais rígidos e menos resistentes.



**FIGURA 2.** Influência do amido, propionato de cálcio e permanganato de potássio sobre a taxa de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de mandioca.

**TABELA 4.** Propriedades mecânicas dos filmes de amido de mandioca.

| Tratamento | Força na perfuração (N) | Resistência à tração na ruptura (MPa) | Alongamento (%) |
|------------|-------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| 1          | 12,3 ± 2,4              | 11,2 ± 1,7                            | 4,71 ± 4,91     |
| 2          | 10,9 ± 1,6              | 18,8 ± 2,0                            | 1,23 ± 0,36     |
| 3          | 10,2 ± 0,0              | 8,9 ± 1,8                             | 7,01 ± 4,78     |
| 4          | 11,5 ± 0,9              | 20,6 ± 3,8                            | 1,71 ± 0,40     |
| 5*         | -                       | -                                     | -               |
| 6          | 10,5 ± 1,1              | 23,4 ± 4,4                            | 1,56 ± 0,48     |
| 7*         | -                       | -                                     | -               |
| 8          | 11,7 ± 1,9              | 4,30 ± 1,2                            | 15,72 ± 8,81    |
| 9          | 12,2 ± 0,5              | 18,3 ± 5,3                            | 2,03 ± 1,21     |

\* Filmes dos Tratamentos 5 e 7 não saíram intactos da placa e não foram analisados.

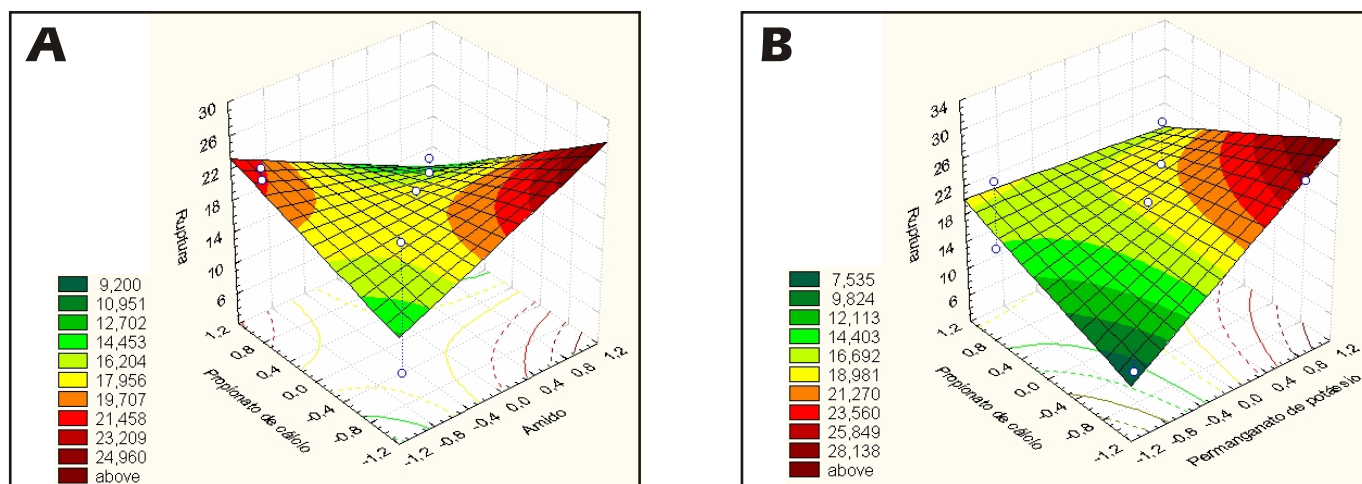
O alongamento foi influenciado pelas três variáveis (Tabela 5). Tanto o amido, quanto o permanganato, tiveram efeito negativo sobre o alongamento, ou seja, quanto maiores os seus teores, menor o alongamento (Figuras 4A e 4B). Além

disso, houve interação positiva do amido e do permanganato com o propionato, filmes com altos teores das três variáveis apresentaram um alongamento maior, o mesmo fato ocorreu quando os teores foram baixos para as três variáveis (Tabela 5).

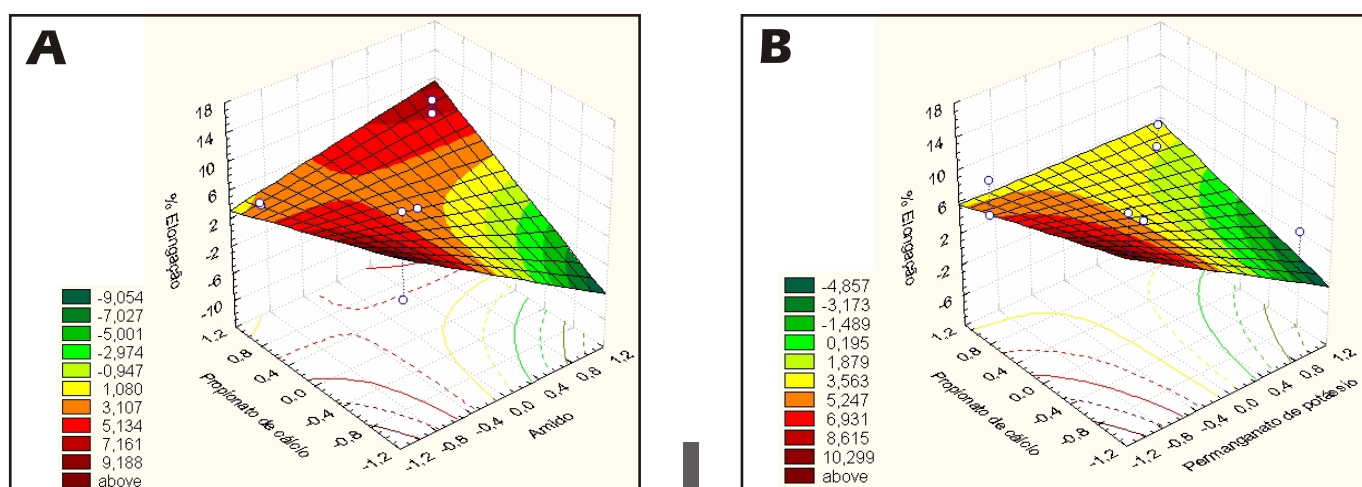
**TABELA 5.** Efeito das variáveis do planejamento fatorial  $2^3$  sobre as propriedades mecânicas dos filmes de amido de mandioca.

| VARIÁVEIS CODIFICADAS        | Resistência à Tração na Ruptura |      | Alongamento    |      |
|------------------------------|---------------------------------|------|----------------|------|
|                              | EFEITO (Mpa)                    | p*   | EFEITO (%)     | p*   |
| Amido                        | $-8,4 \pm 4,2$                  | 0,18 | $-6,1 \pm 2,0$ | 0,21 |
| Propionato de cálcio         | $4,6 \pm 4,2$                   | 0,38 | $3,3 \pm 2,0$  | 0,35 |
| Permanganato de potássio     | $9,7 \pm 3,7$                   | 0,12 | $-7,8 \pm 0,8$ | 0,06 |
| Amido x Propionato de cálcio | -                               | -    | $10,4 \pm 2,0$ | 0,12 |
| Propionato x permanganato    | $-9,4 \pm 3,7$                  | 0,12 | $6,4 \pm 0,8$  | 0,08 |

\* p = nível de significância.



**FIGURA 3.** Influência do amido, propionato de cálcio e permanganato de potássio sobre a resistência à tração na ruptura dos filmes de amido de mandioca.



**FIGURA 4.** Influência do amido, propionato de cálcio e permanganato de potássio sobre o alongamento dos filmes de amido de mandioca.

#### 4. CONCLUSÃO

Filmes produzidos com amido de mandioca, propionato de cálcio como agente antimicrobiano e permanganato de potássio como absorvedor de etileno apresentam, pelas suas características mecânicas e de aparência, potencial para serem utilizados como embalagem ativa para frutas e hortaliças minimamente processadas.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Designation: **D638M-93, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 1995.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Designation: **E 96-95, Standard Test Methods for Water vapor Transmission of Materials**. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 1995.
- ARVANITOYANNIS, I., PSOMIADOU, E., NAKAYAMA, A., AIBA, S., YAMAMOTO, N. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, part 3. **Food Chemistry**, v.60, n.4, p.593-604, 1997.
- ARVANITOYANNIS, I., BILIADERIS, C.G. Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. **Food Chemistry**, v.62, n.3, p.333-342, 1998.
- ARVANITOYANNIS, I., BILIADERIS, C.G. Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch. **Carbohydrate Polymers**, v.38, p.47-58, 1999.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Factorial design at two levels. In: BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters**. New York: John Wiley & Sons, 1978, chapter 10, p.306-351.
- CHOI, W.S., HAN, J.H. Physical and mechanical properties of pea-protein-based edible films. **Journal of Food Science**, v.66, n.2, p.319-322, 2001.
- CUO, B., GONTARD, N., GUILBERT, S. Protein as agricultural polymers for packaging production. **Cereal Chemistry**, v.75, n.1, p.1-9, 1998.
- ELLIS, R.P et al. Starch production and industrial use (Review). **Journal of Science Food and Agriculture**, v.77, n.3, p.289-311, 1998.
- FAMÁ, L., ROJAS, A.M., GOYANES S., GERSCHENSON, L. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v.38, p.631-639, 2005.
- GARCIA, M.A., MARTINO, M.N., ZARITZKY, N.E. Starch-based Coating: Effect on Refrigerated Strawberry (Fragaria Ananassa) Quality. **Journal of Science and Food Agriculture**, v.76, p.411-420, 1998.
- GONTARD, N., GUILBERT, S. Bio-Packaging: Technology and Properties of Edible and/or Biodegradable Material of Agricultural Origin. **Boletim SBCTA**, v.30, n.1, p.3-15, 1996.
- GONTARD, N., GUILBERT, S., CUO, J.L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. **Journal of Food Science**, v.57, n.1, 1992.
- MALI, S., GROSSMANN, M.V.E., GARCÍA, M.A., MARTINO, M.M., ZARITZKY, N.E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p. 129-135, 2004.
- MALI et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v.60, p. 283-289, 2005.
- McHUGH, T.H, KROCHTA, J.M. Sorbitol- vs glycerol- plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.42, n.4, p.841-845, 1994.
- NAKAGAWA, A. **Embalagem ativa biodegradável para acerolas**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, 2003, 75p.
- ROSA, D.S., FRANCO, B.L.M., CALIL, M.R. Biodegradabilidade e propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, n.2, p.82-88, 2001.
- SAKANAKA L. S. **Estudo das condições de armazenamento sobre as propriedades mecânicas e de barreira de filmes de gelatina reticulada**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 2002.
- SALAME, M. Barrier polymers. In: BAKER, M. **The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology**. New York: Wiley, 1986, p.48-54.
- SARANTOPOULOS, C.I.G.L., ALVES, R.M.V., OLIVEIRA, L.M., GOMES, T.C. **Embalagens com atmosfera modificada**. Campinas: CETEA/ITAL, 1996. 114p.
- SARANTOPOULOS, C.I.G.L., FERNANDES, T. **Embalagens Ativas: uma nova geração de embalagens para frutas e hortaliças**. Boletim Técnico do Centro de Tecnologia de Embalagens. v.13, n.3, p.4-6. Campinas: CETEA/ITAL, 2001.
- SARANTOPOULOS, C.I.G.L., OLIVEIRA, L.M., PADULA, M., COLTRO, L., ALVES, R.M.U., GARCIA, E.E.C. **Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.
- SOBRAL, P.J.A., OCUNO, D. Permeabilidade ao vapor de água de biofilmes à base de proteínas miofibrilares de carne. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.3, p.11-16, 2000.

VILAS BOAS, E.V.B, CHITARRA, M.I.F, RESENDE, J.M. Uso de atmosfera modificada na conservação pós-colheita do maracujá amarelo. **Ciência e Agrotecnologia**, v.25, n.1, p-159-168, 2001.

VILPOUX, O.F., AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: CEREDA, M.P., VILPOUX. O.F. (Ed.) **Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. Volume 3: Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003, capítulo 18, p.499-529.

## 6. AGRADECIMENTOS

CNPq (Auxílio financeiro e bolsa de estudos), Capes (Bolsa ProDoc) e CYTED (Auxílio financeiro).