

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FILMES COMESTÍVEIS DE AMIDO ADICIONADO DE ACEROLA (*Malpighia emarginata* D.C.)

Mônica Guimarães Farias*

Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR-465, km 7, 23890-000 Seropédica – RJ, Brasil

Farayde Matta Fakhouri

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Av. Albert Einstein, 500, 13083-852 Campinas – SP, Brasil

Carlos Wanderlei Piler de Carvalho e José Luis Ramírez Ascheri

Embrapa Agroindústria de Alimentos, Av. das Américas, 29501, 23020-470 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 21/6/11; aceito em 11/9/11; publicado na web em 8/11/11

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF EDIBLE STARCH FILMS WITH BARBADOS CHERRY (*Malpighia emarginata* D.C.). Edible films are an alternative to synthetic materials used for packing food products. Barbados cherry is rich in vitamin C and carotenoids. The aim of this study was to characterize and develop films by casting from cassava starch, lyophilized Barbados cherry pulp and glycerol. The films were characterized with respect to thickness, water vapor permeability (WVP), water solubility, vitamin C, carotene and mechanical properties. The interaction of pulp and glycerol reduced film thickness. An increase in pulp concentration up to 60% increased WVP but beyond this concentration reduced both WVP and solubility leading to an increased level of vitamin C and carotene in the films.

Keywords: cassava starch; films; packing.

INTRODUÇÃO

A substituição de materiais oriundos exclusivamente de derivados de petróleo é uma nova tendência mundial em resposta à grande interferência do homem na natureza, resultando em diversos danos ao meio ambiente. As embalagens convencionais são grandes contribuintes para a produção de lixo no Brasil, o qual produz cerca de 240 mil toneladas de lixo por dia, sendo superior à Alemanha (85.000 t/dia) e Suécia (10.400 t/dia) e inferior aos Estados Unidos (607.000 t/dia).¹ Atualmente vários países já reconheceram a necessidade de reduzir a enorme quantidade de materiais de difícil degradação, principalmente os plásticos sintéticos, desempenhando esforços nas pesquisas no sentido de encontrar alternativas ecologicamente viáveis, proporcionando um desenvolvimento sustentável. Uma das soluções encontradas é o desenvolvimento de filmes e embalagens biodegradáveis a partir de polímeros provenientes de fontes renováveis. Os principais materiais naturais para elaboração de filmes ou coberturas comestíveis são proteínas, derivados de celulose, alginatos, pectinas, amido e outros polissacarídeos. A solubilidade em água de filmes de polissacarídeos é vantajosa em situações em que o filme é consumido com o produto, provocando poucas alterações nas propriedades sensoriais do alimento.² Filmes comestíveis baseados em proteínas, polissacarídeos ou lipídios, além de aumentarem a qualidade dos alimentos, minimizam os cuidados necessários com o descarte de embalagens oriundas de material polimérico sintético com a embalagem final.³

Filmes comestíveis podem ser simples (elaborados com um tipo de macromolécula), compostos (elaborados com dois ou mais tipos de macromoléculas) ou, ainda, podem ser formados com duas ou mais camadas. Os filmes compostos apresentam a vantagem de reunir os pontos positivos de cada um dos materiais utilizados, pois filmes hidrofóbicos apresentam boa barreira ao vapor de água e filmes hidrofílicos apresentam boa barreira a gases, além de propiciarem eficientes propriedades mecânicas.⁴

A investigação sobre a utilização de filmes comestíveis como materiais de embalagem é contínua, devido ao grande potencial desses filmes em melhorar e manter a qualidade do alimento, possibilitar o alimento seguro e aumentar a vida de prateleira. Além de agir como uma barreira contra a difusão (umidade, gases e voláteis), filmes comestíveis podem servir como suporte para uma ampla gama de aditivos alimentares, incluindo agentes antioxidantes, vitaminas, corantes,⁵ agentes antimicrobianos e aromas, melhorando assim a integridade do alimento.⁶

O amido de mandioca é largamente produzido no mercado nacional, sendo encontrado a baixo preço. Ele, juntamente com os amidos de milho, batata, arroz e trigo têm sido os mais utilizados comercialmente.⁷ Segundo Ellis *et al.*,⁸ os grãos de amido nativo são estruturas semicristalinas insolúveis com diferentes formas, dependendo da origem botânica. A fonte botânica é muito importante na determinação das propriedades funcionais do amido.⁹ O amido é constituído de duas frações: amilose e amilopectina, sendo as quantidades específicas para cada tipo de amido. Esses dois componentes podem ser separados, possibilitando novas “*blendas*” com outras proporções e aumentando, assim, a sua utilização.¹⁰

A acerola destaca-se como excelente fonte de vitamina C e beta-caroteno, agregando valor quando incorporada na elaboração de outros produtos, resultando em um filme com funcionalidade e passível de ser comestível. O objetivo deste trabalho foi desenvolver, caracterizar e avaliar filmes de amido de mandioca adicionados de polpa de acerola, por meio de várias análises físicas e químicas, tais como espessura, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água, teor de vitamina C, teor de beta caroteno e propriedades mecânicas.

PARTE EXPERIMENTAL

Foram utilizados polpa de acerola comercial congelada (Mais Fruta Indústria e Comércio LTDA, Antonio Prado, RS), amido de mandioca denominado polvilho doce (Yoki Alimentos, Paranavaí,

*e-mail: monica.gfarias@gmail.com

PR) adquiridos no comércio local do Rio de Janeiro, glicerina P.A. (Vetec Química Fina, Duque de Caxias, RJ), ácido sulfúrico (Vetec Química Fina, Duque de Caxias, RJ) e nitrato de magnésio (Vetec Química Fina, Duque de Caxias, RJ).

Obtenção da polpa de acerola

A polpa descongelada foi centrifugada em centrífuga International Equipment Company K 7615 (Needham, MA, EUA) a 4000 rpm, com filtro de nylon com abertura granulométrica de 150 µm, visando à retenção de maior parte das fibras. A polpa centrifugada foi congelada e depois liofilizada em liofilizador Liotop L101 (São Carlos, SP, Brasil). O processo teve início com desidratação sob vácuo a -55 °C, secagem à temperatura máxima de 35 °C e duração de 54 h. Ao final, obteve-se um material seco em forma de pó, com umidade final de 4,5%.

Preparo dos filmes por casting

A solução filmogênica foi elaborada com amido de mandioca (4,0%), glicerol (15,8; 20,0; 30,0; 40,0 e 44,1% (p/p)) e polpa centrifugada e liofilizada (34,0; 42,0; 60,0; 78,0 e 85,4% (p/p)), em condições controladas de cisalhamento e temperatura (temperatura máxima de 90 °C) em um viscoamílografo Brabender (Duisburg, Alemanha). Estes valores foram calculados com base no teor de sólidos totais da mistura. As soluções filmogênicas foram aquecidas sob constante agitação até 90 °C, permanecendo nesta temperatura por 10 min e resfriadas a 50 °C. Após o resfriamento da solução à temperatura ambiente, 41,7 g de solução foram vertidas em placas *plexiglass* de 142 mm de diâmetro, onde o controle de peso foi aferido em balança semianalítica (Tecnal, modelo B-TEC-330) e depositada em câmara BOD modelo (Hydrosan, Belo Horizonte, MG) com umidade relativa de 53% (± 2 °C) e temperatura de 30 ± 1 °C por 24 a 48 h. Após a completa secagem e remoção das placas, os filmes foram condicionados em câmaras herméticas com umidade relativa do ar controlada por meio de uma solução saturada de nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2$) a 50 ± 3 %, sob vácuo. Nesta condição, os filmes foram mantidos por 6 dias até o equilíbrio do teor de umidade. Após este período os filmes foram caracterizados quanto à espessura, permeabilidade ao vapor de água, solubilidade em água, ao teor de vitamina C, teor de beta-caroteno e propriedades mecânicas.

Espessura

A espessura dos filmes foi determinada segundo método descrito por Cao *et al.*,¹¹ em micrômetro digital Fowler IP 54 (Newton, EUA), com sensibilidade de $\pm 0,001$ mm, aferida em cinco pontos aleatórios para cada filme, com triplicatas do filme sendo analisadas.

Permeabilidade ao vapor de água

A transmissão do vapor da água nos filmes foi determinada gravimetricamente segundo método proposto pela ASTM (*American Society for Testing and Material*),¹² E96-80 modificado, à temperatura de 25 °C. Amostras de filmes foram dimensionadas em formato circular com 40 mm de diâmetro e aplicadas em células de permeação contendo água destilada. Estas células foram colocadas em dessecador contendo sílica gel azul, de forma a assegurar um gradiente hídrico no sistema, e o conjunto foi armazenado a 25 °C e umidade relativa de 50 ± 3 % em incubadora BOD. Ao longo de 9 dias, houve monitoramento do peso das células e filmes em intervalos de 24 h, de forma a acompanhar a variação de peso no período. O fluxo de permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinado de acordo

com a metodologia descrita por Nazan e Sahbaz.¹³ O cálculo foi feito através de regressão linear entre os pontos de ganho de peso, segundo a Equação 1:

$$PVA = \left(\frac{g}{t * A} \right) * \frac{x}{\Delta P} \quad (1)$$

onde, PVA é permeabilidade ao vapor de água (gmm/m²diakPa); g é o ganho de peso dos filmes; t é o tempo total em horas; A é a área de permeação; x é a espessura média do filme (mm); ΔP é a diferença de pressão de vapor do ambiente contendo sílica gel (kPa, a 25 °C) e a água pura (3,167 kPa, a 25 °C) g/t foi calculada por regressão linear entre os pontos de ganho de peso e tempo (regime permanente). Foram feitas três repetições para cada amostra.

Solubilidade em água

A solubilidade em água foi calculada de acordo com a metodologia proposta por Gontard *et al.*,¹⁴ sendo que as amostras (de forma circular de 20 mm de diâmetro) foram secas, pesadas e mergulhadas em béquer contendo 50 mL de água destilada. O sistema foi mantido sob lenta agitação em banho-maria digital Dubnoff NT 232 a 25 °C, por 24 h. Após as 24 h, as amostras foram removidas da água e secas em estufa a 105 °C por 24 h para se determinar o peso seco final do material que não foi solubilizado. As amostras foram preparadas em triplicata. A solubilidade foi expressa pela porcentagem de material seco solubilizado e calculada de acordo com a Equação 2.

$$SOL = \left(\frac{Mi - Mf}{Mi} \right) * 100 \quad (2)$$

sendo SOL: massa solubilizada em função da massa seca inicial (%), Mi: massa inicial do material seco (g), Mf: massa final do material seco não solubilizado (g).

Propriedades mecânicas

Os filmes foram analisados quanto à performance no teste de tração e penetração em um analisador de textura, Texture Analyser TA XT Plus (Stable Microsystems, Surrey, Inglaterra), operado de acordo com o método padrão ASTM D 882-83 (ASTM, 1995D).¹⁵ Os resultados foram analisados em triplicata, através do programa Texture Exponent 32, versão 4.0.

Teste de tração

Para a determinação da tensão e deformação seguiu-se o método padrão proposto pela *American Society for Testing and Material* (ASTM, 1995), D 828-95a.¹⁶ No teste de tração, os filmes foram dimensionados em corpos de prova com 50 mm de comprimento e 15 mm de largura. Estes corpos de prova foram fixados nas garras do equipamento com distância inicial entre elas de 30 mm e a velocidade de tração de 1 mm/s. A tensão na ruptura foi determinada pela relação entre força e área da seção transversal inicial do filme. A deformação na ruptura foi determinada pela curva de tensão x deformação (Equação 3), onde l_0 é o comprimento inicial e l é o comprimento final. Foram realizadas 15 repetições.

$$\text{Deformação linear} = (l - l_0) / l_0 \quad (3)$$

Teste de perfuração

Nos testes de perfuração foram determinadas a força e a

deformação na ruptura, de acordo com Vicentini.¹⁷ Os corpos de prova foram dimensionados com 20 mm de comprimento e 20 mm de largura, fixados no equipamento em plataforma móvel com abertura de 10 mm e perfurados por um probe com ponta de esfera com 5 mm de diâmetro, com velocidade de deslocamento de 1 mm/s. Através do programa *Texture Exponent 32* e das curvas de força x deformação foi possível determinar a força na perfuração (F) e o deslocamento do probe (D). A deformação na ruptura por perfuração ($\Delta l / l_0$) foi calculada de acordo com a Equação 4.¹⁸

$$\frac{\Delta L}{l_0} = \frac{(\sqrt{D^2 + l_0^2} - l_0)}{l_0} \quad (4)$$

Vitamina C

A quantificação de vitamina C foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em cromatógrafo Waters Alliance 2695 com padronização externa, em coluna HPX 87H BIO RAD (7,8 x 300 mm) de troca iônica com fase móvel de ácido sulfúrico 0,05 mol/L; pré-coluna de mesma fase da coluna; temperatura do injetor: 5 °C e detector de UV PDA 2996 Waters (243,8 nm); volume de injeção de 20 µL; tempo de corrida de 15 min; vazão de fase móvel de 1,0 mL min⁻¹, conforme metodologia descrita por Rosa.¹⁹ O fluxograma da análise cromatográfica para determinação de vitamina C é demonstrado na Figura 1.

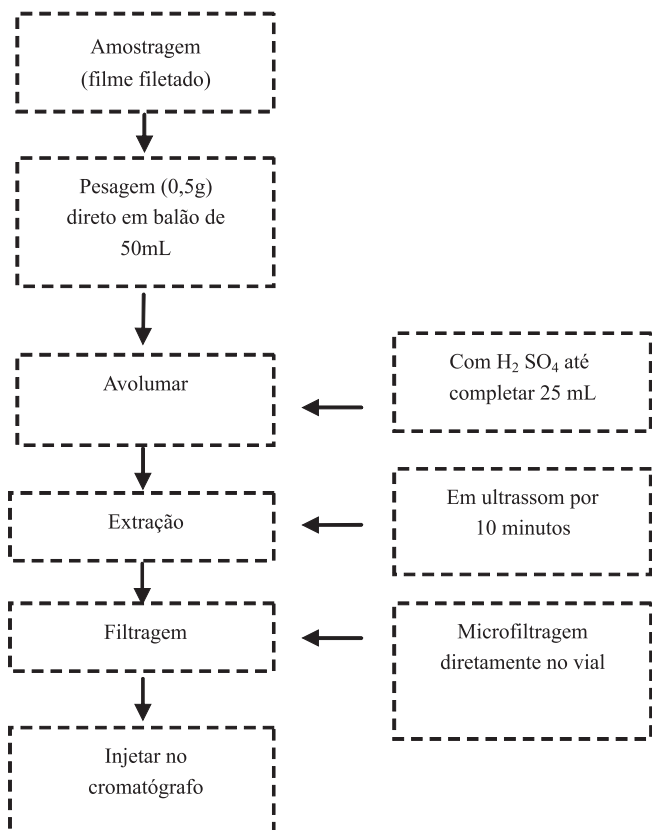


Figura 1. Fluxograma da análise cromatográfica para determinação de vitamina C

Carotenoides

As condições cromatográficas para quantificação dos teores de carotenoides totais e beta-caroteno dos filmes basearam-se na metodologia validada por Pacheco.²⁰ Essa quantificação foi realizada em

cromatógrafo líquido modular Waters composto por bomba analítica 600, em desgaseificador, injetor automático 717 *plus* e detector de arranjo fotodiodo 996. Empregou-se coluna YMC C₃₀ carotenoide (250 x 4,6 mm x 3 µm) a 33 °C, com eluição em gradiente de éter metil terc-butílico: metanol, fluxo móvel de 0,8 mL/min, volume de injeção 15 µL e tempo de análise de 28 min. O fluxograma da análise cromatográfica para determinação de carotenoides totais e beta-caroteno é apresentado na Figura 2.

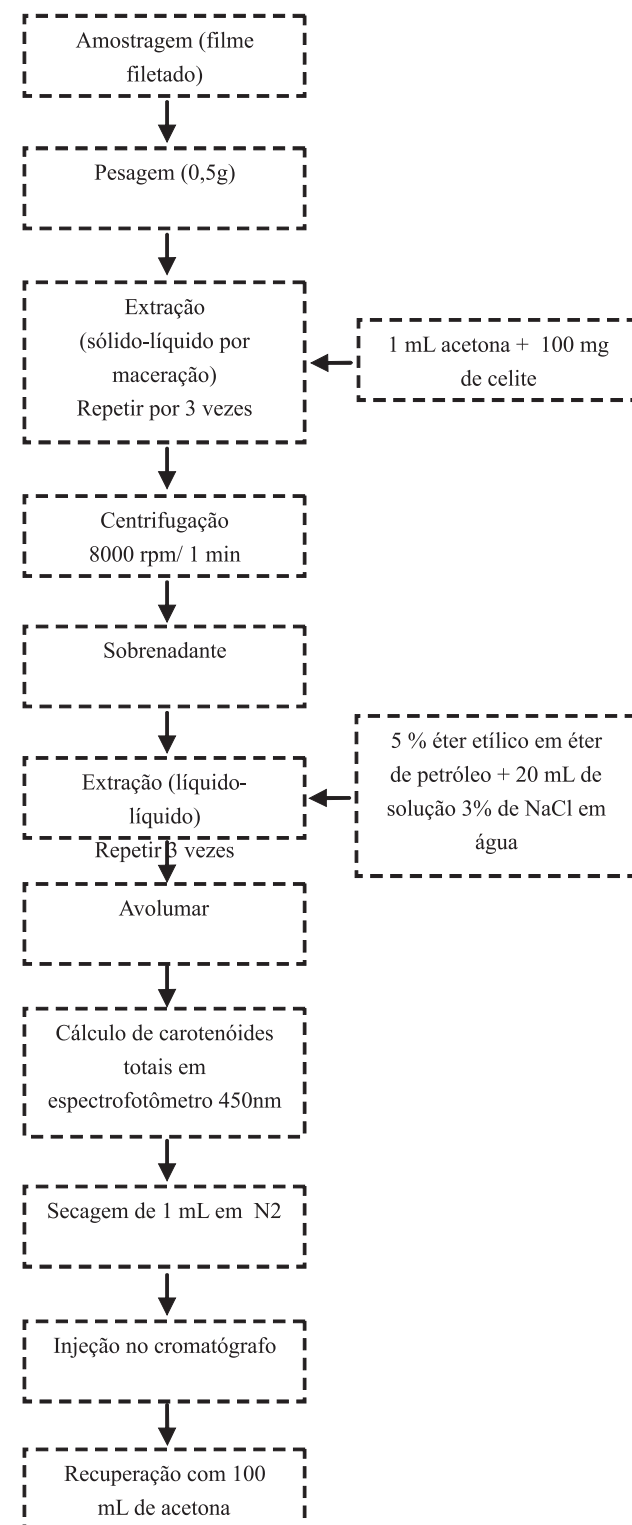


Figura 2. Fluxograma da análise cromatográfica para determinação de carotenoides totais e beta-caroteno

Estatística

O delineamento experimental central composto rotacional de 2ª ordem e o modelo matemático superfície de resposta foi utilizado para analisar as variáveis independentes (teor polpa de acerola e glicerol) (Tabela 1), sendo as variáveis respostas: espessura, permeabilidade em água, solubilidade em água, propriedades mecânicas (tensão e perfuração), teor de vitamina C e teor de beta-caroteno. A análise estatística foi realizada utilizando-se o software Statistic 5.0. As diferenças foram consideradas significativas quando $P \leq 0,05$ (permeabilidade, solubilidade, propriedades mecânicas, teor de vitamina C e teor de beta-caroteno) e $P \leq 0,1$ (espessura) (ANOVA).

Tabela 1. Variáveis independentes e seus respectivos níveis, de acordo com o delineamento central composto rotacional utilizado

Variáveis independentes	Níveis				
	$-\alpha$				$+\alpha$
Polpa acerola (%) ^a	34,54	42,0	60,0	78,0	85,45
Glicerol (%) ^a	15,9	20,0	30,0	40,0	44,14

^aAs % de polpa de acerola e glicerol são baseados no peso do amido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A espessura dos filmes elaborados de acordo com as diferentes concentrações propostas no delineamento experimental variou de 0,121 a 0,158 mm (Figura 3). A adição de polpa de acerola e de glicerol provocou um aumento na espessura dos filmes ($P < 0,1$). Shimazu *et al.*²¹ também verificaram o aumento da espessura em função do aumento do plastificante.²² Nesse estudo o aumento de glicerol provocou o aumento da espessura dos filmes de amido de mandioca, variando de 0,07 a 0,10 mm, sendo que 0,07 mm foi a espessura do filme sem adição de plastificante. O aumento da espessura dos filmes em relação à adição de plastificante também foi observado por Fakhouri *et al.*²² em filmes elaborados com gelatina e triacetina como plastificante.

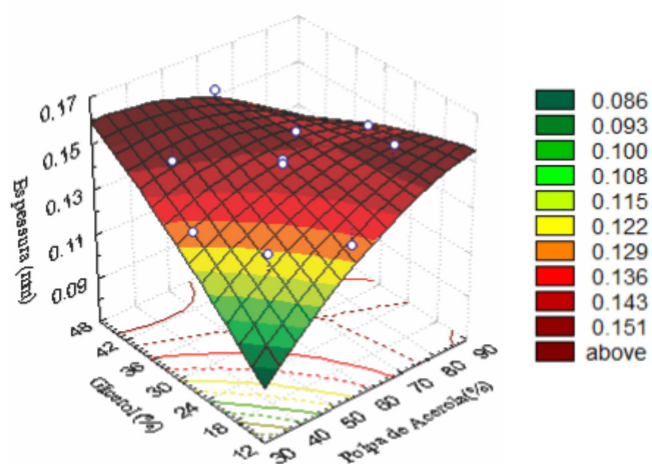


Figura 3. Superfície de resposta da espessura dos filmes em função da concentração de polpa de acerola e glicerol

Faixa de espessura similar foi encontrada por Rojas-Grau *et al.*²³ para filmes elaborados com purê de maçã, alginato e óleos essenciais. A espessura média encontrada por esses autores foi de 0,119 mm no filme sem adição de óleos essenciais. Em outro trabalho, em filmes

produzidos com teor variável de purê de cenoura, carboximetilcelulose (CMC), amido de milho, gelatina e glicerol a espessura dos filmes variou de 0,099 a 0,238 mm.²⁴ No entanto, estes autores não relacionaram a variação da composição com o aumento da espessura, não sendo possível identificar o componente da mistura que levou a diferenças na espessura.

Sothornvit e Pitak²⁵ estudando filmes exclusivamente elaborados com purê de manga, obtiveram a espessura média de 0,170 mm, resultado mais elevado que a máxima espessura dos filmes obtidos no presente estudo. Segundo os autores, esse valor é justificado pela alta concentração de polpa de manga utilizada na elaboração dos filmes.

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes variou de 0,208 a 0,273 ($\text{g mm h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{kPa}^{-1}$). Apenas a variável independente polpa quadrática foi significativa, variando em sentido negativo ($P < 0,05$). Na Figura 4 pode-se observar que o aumento da concentração de polpa até 60% provoca o aumento da PVA. Esse aumento também pode ser explicado, pois o aumento da concentração de polpa provoca um aumento na espessura dos filmes, o que influencia a PVA dos mesmos. Sobral,²⁶ em filmes elaborados com gelatina, constatou que o aumento da espessura dos filmes provoca um aumento da PVA, da força na ruptura e na cor dos mesmos. A influência do aumento do PVA em relação ao aumento da espessura também foi verificado por Fakhouri *et al.*²² em filmes de amido e gelatina adicionados de ácido graxo e por Bertan *et al.*²⁷ em filmes de gelatina adicionado de ácido láurico.

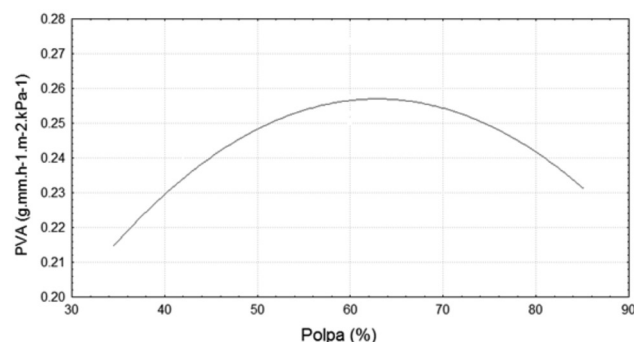


Figura 4. Variação da PVA em função da concentração de polpa de acerola e glicerol

Wang *et al.*²⁴ trabalhando com filmes compostos de purê de cenoura, carboximetilcelulose (CMC), amido de milho, gelatina e glicerol observaram que as concentrações de carboximetilcelulose (CMC) e gelatina não apresentaram efeito significativo para a permeabilidade ao vapor de água (PVA), mas o aumento na concentração de glicerol provocou o aumento da PVA dos filmes. O aumento na PVA de filmes com base em batata doce e glicerol, estudado por Shen *et al.*,²⁸ também ocorreu com a elevação de sorbato de potássio.

Após a concentração de 60%, pode-se observar uma diminuição da PVA. Esse fato pode ser devido ao aumento de sólidos na matriz. Este pode ter provocado uma diminuição nas eventuais zonas de ruptura, tornando o filme mais resistente ao vapor de água.

Os valores de PVA encontrados nesse trabalho foram maiores que os encontrados por Robertson,²⁹ em filmes de polímeros sintéticos como o cloreto de polivinilo (PVC); HDPE (polietileno de alta densidade) e LDPE (polietileno de baixa densidade) onde os valores encontrados foram 0,029; 0,005 e 0,001 $\text{g mm}^2 \text{h kPa}$, respectivamente. Os valores encontrados nesse trabalho foram similares aos de Rocha³⁰ com filmes elaborados com amido de mandioca, proteína de soja e glicerol, com valores de PVA variando de 0,168 a 0,374 $\text{g mm}^2 \text{h kPa}$, pela técnica de *casting* e também similar ao trabalho

de Ortiz,³¹ para filmes de amido de mandioca, isolado proteico de soja e glicerol, obtidos pela técnica de extrusão termoplástica, que apresentou valores variando entre 1,49 a 2,53 g mm/m² h kPa.^{20,21}

A solubilidade em água dos filmes variou de 16,8 a 52,9%. A adição de polpa de acerola apresentou efeito significativo ($P < 0,05$) negativo, indicando que quanto mais elevado o teor de polpa menor a solubilidade em água. Com referência à variável glicerol pode-se observar o efeito significativo ($P < 0,05$) quadrático negativo, indicando que a concentração de glicerol até aproximadamente 30% ocasiona a elevação da solubilidade em função do teor de polpa de acerola, uma vez que há interação significativa destas variáveis ($P < 0,05$). Além disso, após esse valor o aumento da concentração de glicerol provocará o decréscimo da solubilidade se houver aumento do teor de polpa acima de 60% (Figura 5). A interação entre as duas variáveis, polpa e glicerol, apresentou efeito significativo ($P < 0,05$) negativo, demonstrando que o aumento das duas simultaneamente, diminui a solubilidade em água.

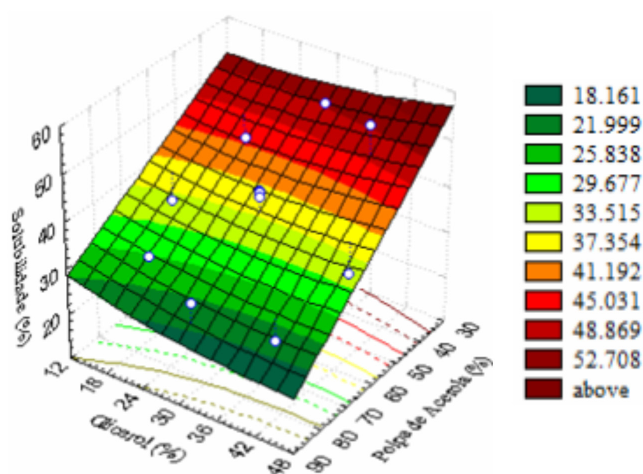


Figura 5. Superfície de resposta para solubilidade em função da concentração de polpa e glicerol

Os valores de solubilidade em água encontrados nesse estudo foram menores que os encontrados por Yamashita *et al.*³² em filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca contendo conservador propionato de cálcio e permanganato de potássio, cujos valores de solubilidade variaram entre 78 a 86%.

Shen *et al.*²⁸ também obtiveram resultados semelhantes aos encontrados nesse trabalho, estudando filmes com base em batata doce e glicerol. Para esse estudo a solubilidade em água aumentou de 23,4 para 28,8% com o aumento de 5 para 15% de sorbato de potássio. Nesse mesmo estudo foi constatada uma diminuição da solubilidade em água de 10,0 para 4,5% com o aumento da concentração de quitosana adicionada de 5 a 15%.²³ O aumento da solubilidade com a adição de sorbato de potássio em filmes de amido também foi relatada por Flores *et al.*³³

Uma alta solubilidade não inviabiliza o filme, pois esta pode ser necessária, como é o caso de filmes que precisam ser submetidos ao contato com a água durante o processamento do alimento desidratado embalado. Nesse caso, embalagens comestíveis têm sido utilizadas para acondicionamento de porções de ingredientes ou aditivos alimentares destinados a serem dispersos em misturas alimentares (porções individuais de sopas, chás, açúcar e temperos), onde é desejável uma alta solubilidade, ou seja, uma dissolução instantânea no meio utilizado³⁴ ou, também, na encapsulação de alimentos ou aditivos,³⁵ bem como na cobertura de sementes agrícolas, que necessitem de rápida germinação no campo, ou como carreadores de aditivos necessários

ao crescimento das mesmas.²⁷ A solubilidade também é vantajosa em casos onde o filme é consumido junto com o produto.³

Em propriedades mecânicas, a tensão na ruptura no teste de tração dos filmes variou de 0,775 a 3,972 MPa. Apenas a variável independente polpa foi significativa, variando linearmente em sentido negativo ($P < 0,05$), isto é, nota-se a elevação da tensão na tração com a redução da concentração de polpa.

Sothornvit e Rodsamran,³⁶ em filmes elaborados com purê de manga, obtiveram 1,2 MPa de tensão na tração, valor dentro da faixa encontrada no presente estudo, da mesma maneira que Rojas-Grau *et al.*²³ que encontraram 2,90 MPa em filmes de purê de maçã, alginato e glicerol. Resultado mais elevado foi relatado por Wang *et al.*²⁴ que, em filmes de purê de cenoura, carboximetilcelulose (CMC), amido de milho, gelatina e glicerol, obtiveram resultados que variaram de 5,06 a 11,73 MPa e observaram que a concentração de amido de milho melhora a tensão na tração dos filmes e a elevação da concentração de glicerol reduz a tensão na tração. Sothornvit e Pitak,²⁵ em filmes com farinha de banana, observaram que o aumento da concentração de farinha de banana ajudou a melhorar a resistência dos filmes, o que os autores atribuíram ao maior teor de polissacarídeos presente na estrutura do filme. Shen *et al.*,²⁸ em filmes elaborados com batata doce e glicerol, observaram que a tensão na tração diminuiu progressivamente conforme ocorria a elevação de sorbato de potássio além de 5%, sendo o mesmo fato observado por Flores *et al.*,³³ trabalhando com filmes de amido de mandioca e sorbato de potássio. Ziani *et al.*³⁷ elaboraram filmes de quitosana sem glicerol e verificaram que estes apresentaram maior tensão na tração. Assim, a presença de glicerol em filmes de quitosana resultou em uma diminuição da tensão na tração em torno de 65%. Lima *et al.*³⁸ verificaram que a tensão na tração para filmes de alginato puro aumentou de 18 para 49 MPa com a redução na concentração de sorbitol de 30 para 0%. Romero-Bastida *et al.*,³⁹ em filmes com amido de banana e manga adicionados de 50% de glicerol, encontraram 25 e 19 MPa de tensão na tração, respectivamente. McHugh e Olsen,⁴⁰ analisando filmes de purês de maçã, pêssigo, cenoura e brócolis sem a adição de glicerol, relataram valores de 0,7; 1,8; 5,3 e 0,7 MPa, respectivamente.

A deformação na tração dos filmes variou de 23,11 a 44,63%. As variáveis independentes polpa linear ($P < 0,05$) e quadrática ($P < 0,05$), glicerol quadrático ($P < 0,05$) foram significativas. O aumento da concentração de polpa e glicerol favoreceu a elevação da deformação na tração dos filmes; isto provavelmente se deve à capacidade do glicerol em reduzir as interações entre cadeias poliméricas, diminuindo assim a resistência do filme e aumentando a flexibilidade.⁴¹ Resultados semelhantes também foram relatados por Gontard *et al.*¹⁸ para filmes de glúten de trigo e Sothornvit e Pitak²⁵ trabalhando com filmes de banana. McHugh e Olsen⁴⁰ em filmes de purês de maçã, pêssigo, cenoura e brócolis sem a adição de glicerol relataram valores de 11,8; 23; 7,3 e 4,1%, respectivamente, resultados inferiores ao obtido no presente estudo. Possivelmente essa maior deformação nos filmes de acerola se relacione ao maior conteúdo de glicerol presente neste filme, visto que o glicerol favorece maior volume livre entre as cadeias poliméricas, facilitando o aumento da deformação na tração dos filmes. Romero-Bastida *et al.*,³⁹ em filmes de amido de banana e manga adicionados de 50% de glicerol, encontraram 40 e 30% de deformação na tração, respectivamente, e também encontraram valores maiores para os filmes adicionados com plastificante. Wang *et al.*,²⁴ em filmes compostos de purê de cenoura, carboximetilcelulose (CMC), amido de milho, gelatina e glicerol, observaram que as concentrações de carboximetilcelulose (CMC), amido de milho e gelatina não apresentaram efeito significativo sobre a deformação na tração, mas a elevação da concentração de glicerol provocou o aumento. Os autores observaram que variando o teor de CMC (0 a 0,7) e o amido de milho (0 a 5) elevava-se a deformação

na tração - 8,6 a 16,2 e 8,7 a 13,4, respectivamente. Os autores comprovaram que a adição de glicerol aos filmes aumentou a sua extensibilidade e reduziu a sua força mecânica, fato também relatado por Vicentini,¹⁷ que notou que a deformação nos filmes de fécula de mandioca aumentava linearmente de 3,28 para 7,34% e de 2,64 para 4,03% com o incremento da concentração de glicerina e sorbitol, respectivamente. Sothornvit e Rodsamran,³⁶ trabalhando com filmes de purê de manga, obtiveram 18,5% como resultado para deformação na tração, resultado este inferior ao menor valor obtido no presente estudo. Isso possivelmente se deve ao baixo teor de fibras dos filmes de acerola, devido à centrifugação da polpa, em relação aos filmes de manga. Segundo os autores, as fibras aumentaram a resistência e reduziram a deformação dos filmes.

A força na ruptura no teste de perfuração dos filmes variou de 3,7 a 13,3 N. As variáveis independentes, polpa e glicerol, apresentaram efeito significativo ($P < 0,05$), variando linearmente em sentido negativo, ou seja, com a elevação da concentração de polpa houve uma redução da força na ruptura dos filmes. Comportamento similar foi observado com relação ao glicerol que, com a elevação da concentração, apresentou uma redução da força na ruptura.

De acordo com este estudo pode-se observar que a elevação do teor de glicerol de 20 para 40% provocou a diminuição na força de ruptura de 12,3 para 6,7 N. Com o aumento de 15,4 para 44,1%, houve uma redução da força na compressão de 10,9 para 5,0 N. O mesmo efeito do plastificante em reduzir a força de ruptura na perfuração também foi relatado por Monterrey-Quintero e Sobral⁴² e confirmado por Mali e Grossmann,⁴³ que elaboraram filmes com 3,3% de amido de cará e espessura de 0,07 mm. Estes autores observaram que o aumento da concentração de glicerina de 1,3 para 2% causou a redução da força na ruptura da perfuração de 8,02 para 6,03 N. O mesmo foi verificado por Vicentini¹⁷ quando observou que o incremento de glicerina, sorbitol e dietilenoglicol de 10 para 25% provocou uma redução linear da força de ruptura na perfuração de 7,25 para 4,28 N, de 10,04 para 8,45 N e de 7,02 para 4,16 N, respectivamente.

A deformação na ruptura variou de 4,66 a 5,00N. As variáveis polpa linear e quadrática influenciaram a deformação na perfuração dos filmes. A variável polpa foi significativa ($P < 0,05$), variando linearmente em sentido negativo ($P < 0,05$), enquanto a variável polpa quadrática apresentou efeito significativo ($P < 0,05$) positivo, indicando a existência de um mínimo na deformação na perfuração e que uma elevação neste fator favorece ao aumento da resposta deformação na perfuração. A capacidade do plastificante em aumentar a deformação na ruptura dos filmes no teste de perfuração¹⁷ não foi estatisticamente significativa neste estudo.

Rojas-Grau *et al.*²³ em filmes elaborados com purê de maçã, alginato e glicerol, obtiveram 51,06% para deformação na perfuração, resultado bastante superior ao obtido no presente estudo. Esta diferença talvez se deva ao teor de amido de mandioca presente nos filmes desse estudo, conferindo maior resistência e menor deformação do que os filmes sem adição de amido, como nos filmes de purê de maçã.

De acordo com os resultados experimentais da análise de teor de vitamina C, os valores obtidos para os filmes variaram de 74,13 a 3761,84 mg. De acordo com a análise estatística apenas a variável independente polpa linear foi significativa ($P < 0,05$), indicando que quanto mais elevado o teor de polpa maior o teor de vitamina C dos filmes (Figura 6), ou seja, nos filmes com a maior concentração (85,4%) de polpa, em 1 g de filme obtêm-se 3,8 vezes a RDI (Ingestão Diária Recomendada) para vitamina C, demonstrando que estes filmes são uma ótima fonte suplementar deste aditivo. Outro estudo sobre a perda de vitamina C, realizado por Ayranci e Tunc,³⁴ mostrou que foi obtida menor perda de vitamina C em damascos e pimentas verdes

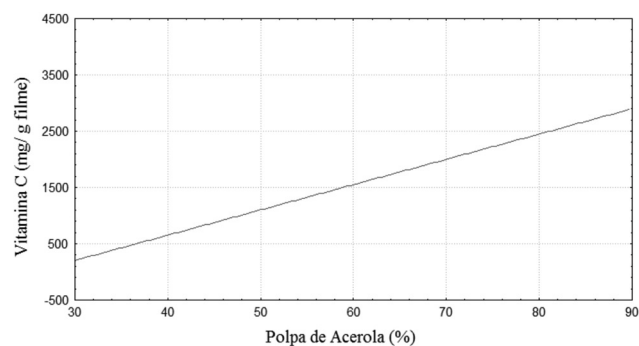


Figura 6. Teor de vitamina C dos filmes biodegradáveis de amido de mandioca adicionados de polpa de acerola liofilizada (%)

quando esses frutos foram embalados com cobertura elaborada com metil celulose (MC) e polietileno glicol (PEG) adicionada com ácido ascórbico e ácido cítrico.

De acordo com os resultados experimentais da análise de teor de beta-caroteno, os valores variaram de 2703 a 5431 mg. Através da análise estatística apenas a variável polpa linear foi significativa ($P < 0,05$) com efeito positivo em relação à beta-caroteno, indicando que quanto mais elevado o teor de polpa maior o teor de beta-caroteno dos filmes (Figura 7), demonstrando que nos filmes com a maior concentração (85,4%) de polpa, em 1 g de filme obtêm-se 56,1 vezes a RDI para β -caroteno, comprovando que estes filmes são uma ótima fonte suplementar deste aditivo.

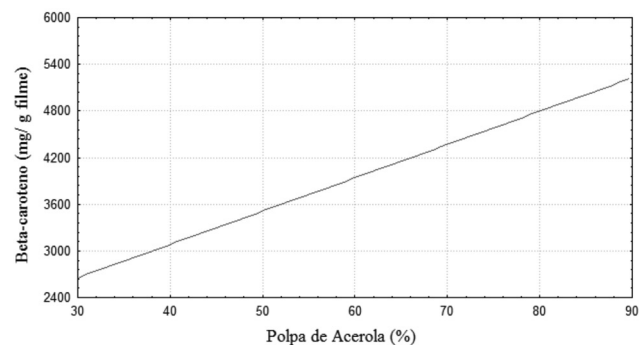


Figura 7. Teor de beta-caroteno dos filmes biodegradáveis de amido de mandioca adicionados de polpa de acerola liofilizada (%)

CONCLUSÃO

Os filmes elaborados com amido de mandioca e polpa de acerola foram visualmente homogêneos e de coloração alaranjada, apresentando fácil manipulação e desprendimento do suporte de secagem. Tanto a adição de glicerol quanto o aumento da concentração de polpa de acerola provocaram um aumento na espessura dos filmes. A adição de polpa em até 60% também acarretou um aumento na permeabilidade ao vapor de água dos mesmos. Apesar do aumento da concentração de glicerol não ter influenciado a solubilidade em água dos filmes, o aumento da concentração de polpa de acerola provocou uma diminuição nesse parâmetro.

Os filmes produzidos a partir de soluções mais concentradas de polpa promoveram: maior espessura; maior permeabilidade ao vapor de água; maior deformação à tração; maior incorporação de vitamina C e beta-caroteno; menor solubilidade em água e menor resistência à tração e deformação à perfuração.

A adição de glicerol aos filmes de amido de mandioca promoveu: maior espessura; maior deformação à tração e menor resistência à perfuração.

A interação entre polpa e glicerol promoveu diminuição da solubilidade.

Sendo assim, sua utilização é vantajosa em produtos alimentícios onde a embalagem é consumida junto com o produto. Uma possível aplicação seria o uso da solução filmogênica estudada como cobertura em frutos ou vegetais avermelhados que são consumidos com a casca.

REFERÊNCIAS

- Baumann, M. G.; *Antec'98, Conference Proceedings*, Atlanta, USA, 1998.
- Donhowe, I. G.; Fennema, O. Em *Edible films and coatings: characteristic, formation, definitions and testing methods*; Krochta, J. M.; Baldwin, E. A.; Nisperos-Carriedo, M. O., eds.; Technomic Publishing Company, Inc.: Lancaster, 1994, p. 1.
- Chen, H.; *J. Dairy Sci.* **1995**, *78*, 2563.
- Amarante, C.; Banks, N. H.; *Horticultural Rev.* **2001**, *26*, 161.
- Cagri, A.; Ryser, E. T.; *J. Food Protection* **2004**, *67*, 83.
- Kester, J. J.; Fennema, O.; *J. Food Technol.* **1986**, *40*, 47.
- Wang, X.; Yang, K.; Wang, Y.; *J. Macromol. Sci.* **2003**, *43*, 385.
- Ellis, R. P.; Cochrane, M. P.; Dale, M. F. B.; Duffus, C. M.; Lynn, A.; Morrison, I. M.; Prentice, R. D. M.; Swanson, J. S.; Tiller, S. A.; *J. Sci. Food Agric.* **1998**, *77*, 289.
- Lourdin, D.; Della-Valle, G.; Colonna, P.; *Carbohydr. Polym.* **1995**, *27*, 261.
- Stading, M.; Rindlav-Westling, A.; Gatenholm, P.; *Carbohydr. Polym.* **2001**, *45*, 209.
- Cao, N.; Fu, Y.; He, J.; *J. Food Hydrocolloid* **2007**, *21*, 1153.
- American Society for Testing and Materials, ASTM; *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM: Philadelphia, 1989, p. 730.
- Nazan Turhan, K.; Sahbaz, F.; *J. Food Eng.* **2004**, *61*, 459.
- Gontard, N.; Guilbert, S.; Cuq, J. L.; *J. Food Sci.* **1993**, *58*, 206.
- American Society for Testing and Materials, ASTM; *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM D: Philadelphia, 1995, D 882-83.
- American Society for Testing and Materials, ASTM; *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM: Philadelphia, 1995, D 828-95a.
- Vicentini, N. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil, 2003.
- Gontard, N.; Guilbert, S.; Cuq, J. L.; *J. Food Sci.* **1992**, *57*, 190.
- Rosa, J. S.; *Ci. Tecnol. Alimentos* **2007**, *27*, 837.
- Pacheco, S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
- Shimazu, A. A.; Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; *Semina: Ci. Agrárias* **2007**, *28*, 79.
- Fakhouri, F. M.; Batista, J. A.; Grosso, C. R. F.; *Braz. J. Food Technol.* **2003**, *6*, 301.
- Rojas-Grau, M. A.; Avena-Bustillos, R. J.; Olsen, C.; Friedman, M.; Henika, P. R.; Martin-Belloso, O.; Pan, Z. L.; Mchugh, T. H.; *J. Food Eng.* **2007**, *81*, 634.
- Wang, X.; Sun, X.; Liu, H.; Li, M.; Ma, Z.; *Food Bioproducts Processing* **2010**, 147.
- Sothornvit, R.; Pitak, N.; *Food Res. Int.* **2007**, *40*, 365.
- Sobral, P. J. A.; *Ci. e Eng.* **1999**, *8*, 60.
- Bertan, L. C.; Fakhouri, F. M.; Siani, A. C.; *Macromolecular Symposia*, Germany, 2005, 229, 143.
- Shen, X. L.; Wu, J. M.; Chen, Y.; Zhao, G.; *J. Food Hydrocolloids* **2010**, *24*, 285.
- Robertson, G.; *Food packaging: principles and practice*, Marcel Dekker: New York, 1993.
- Rocha, G. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
- Ortiz, R. J. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
- Yamashita, F.; Nakagawa, A.; Veiga, G. F.; Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; *Braz. J. Food Technol.* **2005**, *8*, 335.
- Flores, S.; Haedo, A. S.; Campos, C.; Gerschenson, L.; *Euro. Food Res. Technol.* **2007**, *225*, 375.
- Ayranci, E.; Tunc, S.; *Food Chem.* **2003**, *80*, 423.
- Bertuzzi, M. A.; Castro Vidaurre, E. F.; Armada, M.; Gottifredi, J. C.; *J. Food Eng.* **2007**, *80*, 972.
- Sothornvit, R.; Rodsamran, P.; *Postharvest Biol. Technol.* **2008**, *47*, 407.
- Ziani, K.; Oses, J.; Coma, V.; Mate, J. I.; *LWT - Food Sci. Technol.* **2008**, *41*, 2159.
- Lima, V. L. A.; Mélo, E. A.; Maciel, M. I. S.; Lima, D. E. S.; *Ci. e Tecnol. Alimentos* **2003**, *23*, 101.
- Romero-Bastida, C. A.; Bello-Perez, L. A.; Garcia, M. A.; Martino, M. N.; Solorza-Feria, J.; Zaritzky, N. E.; *Carbohydr. Polym.* **2005**, *60*, 235.
- Mchugh, T. H.; Olsen, C. W.; Cooper. Program Nat. Res. U.S.-Jpn. 2004, 104.
- Sothornvit, R.; Krochta, J. M.; *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 6298.
- Monterrey-Quintero, E. S.; Sobral, P. J. A.; *Pesq. Agropec. Bras.* **2000**, *35*, 179.
- Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 7055.