

URI - CAMPUS ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
COMESTÍVEIS**

LISANDRA NAIARA RIGO

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos da URI-Campus de Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

ERECHIM, RS - BRASIL
MARÇO DE 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES COMESTÍVEIS

Lisandra Naiara Rigo

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

Prof^a. Francine Ferreira Padilha, D. Sc.
Orientador

Prof. Alexandre José Cichoski, D. Sc.
Orientador

Prof^a. Adilma Regina Pippa Scamparini, D. Sc.

Prof^a. Helen Treichel, D. Sc.

Erechim, 31 março de 2006

FICHA CATALOGRÁFICA

À minha família

E ao Ronaldo,

com todo o meu amor.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, por me guiar e sempre estar ao meu lado incondicionalmente.

Aos meus pais e irmãos, que estiveram sempre ao meu lado compartilhando meu ideal, pelo estímulo e carinho dedicados.

Ao meu amor Ronaldo que, com carinho e amor, compreendendo a minha ausência e me incentivando a prosseguir, contribuiu para o meu êxito.

Aos meus orientadores, Francine Ferreira Padilha e Alexandre José Cichoski, pelo apoio e compreensão, orientação e incentivo, fundamentais para a realização deste trabalho.

À professora Helen Treichel, em especial, pela ajuda na realização do planejamento experimental deste trabalho.

Ao professor Luis Carlos Gutkoski pelo apoio e incentivo.

Ao professor Marco Di Luccio pela ajuda no decorrer da parte experimental.

Ao professor João Borges Laurindo, quem tornou possível a realização dos testes mecânicos na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em especial a Carmem Muller que me ajudou a realizar as análises de resistência e tração.

Ao professor Cláudio Zakrzewski, por ter me ajudado na realização das análises microscópicas.

Ao professor Cláudio Dariva, quem tornou possível a realização das análises de MEV na Universidade Estadual de Maringá, em especial ao Marcos, quem realizou as análises.

À professora Eunice Valduga pelos recadinhos carinhosos no decorrer do curso.

Aos amigos Cassiano e Ângela pelo apoio e conversas ao longo do mestrado.

Às amigas e colegas Jô, Roberta Kruger, Ieda, Adriane, Rejane, Maristela, Thaís, Elton e Clarissa pelas longas conversas e fofocas durante os intervalos e nas horas de almoço.

Aos amigos Cuco e Léo por me ajudarem e ensinarem o funcionamento dos equipamentos.

Ao pessoal da central de materiais, Leandra, Francieli, Rogério e Maiquel que foram muito importantes para a realização do meu trabalho.

À Cláudia Kuiawinski, antiga secretária do mestrado, a qual me incentivou muito e tenho saudades.

À Aline, atual secretária do mestrado, e ao Júlio, secretário, os quais me ajudaram e me aturaram muito.

Aos meus estagiários, Manuela, Francieli, Graciane, Ana Piran, Valquíria, Rodrigo, Gabriela, Marina e Juliana por toda a ajuda durante a parte experimental. E também a minha estagiária “emprestada” Ângela que nos momentos que estava sem fazer nada me ajudava muito.

Aos amigos Sílvia e Rafael pela amizade, incentivo e apoio nas horas difíceis.

Enfim, aos amigos, colegas e demais professores, pela ajuda, paciência e conselhos ao longo do meu trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES COMESTÍVEIS

Lisandra Naiara Rigo

Março/2006

Orientadores: Francine Ferreira Padilha

Alexandre José Cichoski

Os materiais plásticos convencionais levam em média mais de um século para se degradar no ambiente e são responsáveis por grande parte de resíduos que se acumulam na natureza com consequência direta na poluição ambiental. O uso de amido e do alginato de sódio como materiais biodegradáveis é muito promissor devido principalmente à disponibilidade natural desses produtos, que são extraídos de fontes renováveis de matérias-primas (cereais, raízes, algas, etc.). Dessa forma, torna-se interessante e necessário o estudo e o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis. Neste trabalho foram realizados quatro experimentos para obtenção de filmes biodegradáveis a partir da combinação de três polissacarídeos (amido nativo, amido modificado e alginato de sódio). No primeiro experimento foi utilizado 100% de amido modificado, no segundo, 50% de amido modificado e 50% de amido nativo, no terceiro, 50% de amido modificado e 50% de alginato de sódio e no quarto, 50% de amido modificado, 25% de amido nativo e 25% de alginato de sódio. Foi empregado a metodologia de Planejamento de Experimentos e Análise de Superfície de Resposta baseada num planejamento fatorial completo 2^3 para estudar o efeito da concentração de polissacarídeo (3,0, 3,5 e 4,0%), do peso da SF (34, 36 e 38g) e da concentração de glicerol (0,9, 1,25 e 1,6%) dos filmes biodegradáveis. Nas

respostas propriedades mecânicas (tensão na ruptura, alongamento e módulo Young), de barreira (permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade à gordura), óticas (cor e opacidade), umidade, espessura e também análise microscópica dos filmes. Os filmes obtidos com o experimento 2 apresentaram maior barreira frente a permeabilidade ao vapor de água, maior opacidade caracterizando assim, maior barreira à incidência de luz e menores conteúdo de umidade. A microscopia eletrônica de varredura comprovou este comportamento. Por outro lado os filmes obtidos com o experimento 1 mostraram-se mais resistentes e os filmes obtidos com o experimento 3, mais elásticos. Todos os filmes testados apresentaram alta luminosidade ($L \approx 90$) e baixos valores de a^* (verde) e b^* (amarelo) caracterizando, assim filmes transparentes e levemente acinzentados.

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Master in Food Engineering

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF EDIBLE FILMS

Lisandra Naiara Rigo

Março/2006

Advisors: Francine Ferreira Padilha

Alexandre José Cichoski

Conventional plastic materials usually take more than one century to degrade and are responsible for most of the residues that are accumulated in the environment with direct consequence to the environmental pollution. The use of starch and of sodium alginate as biodegradable materials is very promising, due to natural availability of such materials, that are extracted from renewable sources (cereals, roots, algae, etc.). Thus, the development of biodegradable polymers is necessary the study and has drawn attention of current researches. In this work four experiments were carried out for obtaining of biodegradable films, combining three polysaccharides (native starch, modified starch and sodium alginate). In the first experiment, 100% of modified starch was used, in the second, 50% of modified starch and 50% of native starch, in the third, 50% of modified starch and 50% of sodium alginate and in the room, 50% of modified starch, 25% of native starch and 25% of sodium alginate. The Methodology of Experiment Planning and Response Surface Analysis was used based on a complete factorial design 2^3 to study the behavior of the polysaccharide concentration (3.0, 3.5 and 4.0%), of the mass of film generation solution (34, 36 and 38g) and of the glycerol concentration (0.9, 1.25 and 1.6%) of the biodegradable films. The results were evaluated considering the mechanical properties (tension in the rupture, prolongation and module of Young), of barrier (permeability to water vapor and permeability to fat), optics (color and opacity), humidity, thickness and also microscopic analysis of the films. The films obtained in the experiment 2 presented larger barrier to water vapor, larger opacity,

characterizing a, larger barrier to light and smaller humidity content. The scanning electron microscopy proved this behavior. On the other hand, the films obtained with experiment 1 showed more resistance mechanical and the films obtained the experiment 3, were elastic. All the tested films presented high brightness ($L \approx 90$) and low values of the a^* (green) and b^* (yellow), characteristic of transparent films and slightly grayish.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1 Filmes e coberturas comestíveis e/ou biodegradáveis.....	22
2.2 Matérias-primas utilizadas na formulação de filmes comestíveis	25
2.3 Amido	26
2.3.1 Características.....	26
2.3.2 Composição	26
2.3.2.1 Amilose	28
2.3.2.2 Amilopectina	28
2.3.3 Gelatinização	30
2.4 Alginato de sódio	33
2.4.1 Características.....	33
2.4.2 Composição	33
2.4.3 Propriedades.....	34
2.5 Aditivos	36
2.5.1 Plastificantes.....	36
2.6 Mecanismos de formação dos filmes	37
2.7 Métodos de avaliação das propriedades dos filmes comestíveis	39
2.7.1 Propriedades organolépticas	39
2.7.2 Propriedades de barreira	39
2.7.2.1 Permeabilidade ao vapor de água.....	39
2.7.2.2 Permeabilidade à gordura	41
2.7.3 Propriedades óticas.....	42
2.7.3.1 Cor.....	42
2.7.3.2 Opacidade	42
2.7.4 Propriedades mecânicas	42
2.7.4.1 Propriedades de tração.....	43

2.7.4.2 Porcentagem de alongamento	43
2.7.4.3 Módulo de elasticidade ou de Young	44
2.7.5 Microscopia.....	44
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	45
3.1 Matéria-prima	45
3.2 Reagentes	45
3.3 Elaboração dos biofilmes.....	45
3.4 Secagem e condicionamento.....	46
3.5 Planejamento experimental.....	46
3.6 Caracterização dos filmes.....	47
3.6.1 Estudo da temperatura de gelatinização dos amidos nativo e modificado	48
3.6.2 Avaliação subjetiva.....	48
3.6.3 Espessura	48
3.6.4 Umidade.....	48
3.6.5 Avaliação das propriedades de barreira.....	49
3.6.5.1 Permeabilidade ao vapor de água.....	49
3.6.5.2 Permeabilidade à gordura	50
3.6.6 Propriedades óticas.....	51
3.6.6.1 Cor.....	51
3.6.6.2 Opacidade	52
3.6.7 Avaliação das propriedades mecânicas.....	52
3.6.8 Análises microscópicas	52
3.6.8.1 Microscopia.....	52
3.6.8.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4. 1 Caracterização da matéria-prima.....	54
4.1.1 Estudo da temperatura de gelatinização dos amidos nativo e modificado.....	54
4.2 Planejamento de experimentos.....	57
4.3 Caracterização dos Filmes.....	57
4.3.1 Avaliação subjetiva.....	58
4.3.2 Espessura	60
4.3.2.1 Experimento 1.....	61
4.3.2.2 Experimento 2.....	62
4.3.2.3 Experimento 3.....	63
4.3.2.4 Experimento 4.....	65
4.3.2.5 Considerações.....	66

4.3.3 Umidade-----	67
4.3.3.1 Experimento 1.....	68
4.3.3.2 Experimento 2.....	69
4.3.3.3 Experimento 3.....	70
4.3.3.4 Experimento 4.....	71
4.3.3.5 Considerações.....	73
4.3.4 Permeabilidade ao vapor de água-----	74
4.3.4.1 Experimento 1.....	74
4.3.4.2 Experimento 2.....	78
4.3.4.3 Experimento 3.....	80
4.3.4.4 Experimento 4.....	83
4.3.4.5 Considerações.....	86
4.3.5 Permeabilidade à gordura-----	87
4.3.6 Cor-----	88
4.3.6.1 Experimento 1.....	88
4.3.6.2 Experimento 2.....	91
4.3.6.3 Experimento 3.....	96
4.3.6.4 Experimento 4.....	98
4.3.6.5 Considerações.....	100
4.3.7 Opacidade-----	101
4.3.7.1 Experimento 1.....	101
4.3.7.2 Experimento 2.....	106
4.3.7.3 Experimento 3.....	106
4.3.7.4 Experimento 4.....	107
4.3.7.5 Considerações.....	108
4.3.8 Propriedades mecânicas-----	109
4.3.8.1 Considerações.....	116
4.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises microscópicas----	116
4.3.9.1 Considerações.....	119
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES-----	120
5.1 Conclusões-----	120
5.1 Sugestões para trabalhos futuros-----	120
REFERÊNCIAS-----	122

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular da amilose (adaptado de NATIONAL STARCH, 1996).	28
Figura 2: Estrutura molecular da amilopectina (NATIONAL STARCH, 1996).	28
Figura 3: Exibições padrão de birrefringência observadas dentro dos grânulos de amido (HAY, 2002).	29
Figura 4: Amido de milho tal qual aparece quando se observa com iluminação intensa e entre polarizadores cruzados (FLINT, 1996).	30
Figura 5: Influência do tratamento hidrotérmico com excesso de água sobre o estado do amido (VICENTINI, 2003).	31
Figura 6: Estrutura do ácido algínico formada por uma seqüência de dois resíduos do ácido hexurico: unidades de ácido b - D- manurônico e ácido a - L – gulurônico (MCHUGH, s.d.).	33
Figura 7: Segmentos manurônico e gulurônico da estrutura do alginato (MCHUGH, s.d.).	34
Figura 8: Desenho esquemático do aparato experimental.	49
Figura 9: Micrografias tiradas com aumento de 400x nas temperaturas de 50°C (a); 60°C (b); 65°C (c); 68°C (d); 70°C (e); 75°C (f); 80°C (g); 90°C (h); e 95°C (i), para avaliar o comportamento das soluções aquosas dos grânulos do amido e obtendo, assim, a temperatura de gelatinização do amido modificado.	55
Figura 10: Micrografias tiradas com aumento de 400x nas temperaturas de 50°C (j); 60°C (k); 65°C (l); 68°C (m); 70°C (n); 75°C (o) e 80°C (p), para avaliar o comportamento das soluções aquosas dos grânulos do amido nativo e obtendo, assim, sua temperatura de gelatinização.	56
Figura 11: Filme à base de amido de milho modificado.	60
Figura 12: Gráfico de Pareto para espessura de filmes à base de amido modificado.....	62
Figura 13: Gráfico de Pareto para espessura de filmes à base de amido modificado e amido nativo.	63
Figura 14: Superfícies de resposta e curvas de contorno para espessura (mm) em função da concentração de polissacarídeo (%) e concentração de glicerol (%) (a), peso da SF e concentração de glicerol (b).	65
Figura 15: Gráfico de Pareto para espessura de filmes à base de amido modificado, amido nativo e alginato de sódio.	66
Figura 16: Espessura dos filmes em todos os tratamentos dos experimentos 1, 2, 3 e 4.	67
Figura 17: Gráfico de Pareto para umidade de filmes à base de amido modificado.	69
Figura 18: Gráfico de Pareto para umidade de filmes à base de amido modificado e amido nativo... ..	70
Figura 19: Gráfico de Pareto para umidade de filmes à base de amido modificado e alginato de sódio.	71
Figura 20: Superfícies de resposta e curvas de contorno para umidade (a 105°C% p/p) em função da concentração de polissacarídeo (%) e da concentração de glicerol (%).	72

Figura 21: Umidade dos filmes em todos os tratamentos dos experimentos 1, 2, 3 e 4.....	73
Figura 22: Ganho de umidade dos filmes obtidos com amido modificado (experimento 1) durante 6 horas a 40°C e UR de 80%.....	74
Figura 23: Superfícies de resposta e curvas de contorno para permeabilidade ao vapor de água (g.µm/m ² .dia.mmHg) em função da concentração de polissacarídeo e da concentração de glicerol (a), peso da SF e concentração de glicerol (b) no experimento 1.	77
Figura 24: Ganho de umidade dos filmes obtidos com amido modificado e amido nativo (experimento 2) durante 6h a 40°C e UR de 80%.....	78
Figura 25: Gráfico de Pareto para PVA de filmes à base de amido modificado e amido nativo (experimento 2).	80
Figura 26: Ganho de umidade dos filmes obtidos com amido modificado e alginato de sódio (experimento 3) durante 6h à 40°C e UR de 80%.	81
Figura 27: Gráfico de Pareto para permeabilidade ao vapor de água de filmes à base de amido modificado e alginato de sódio (experimento 3).	82
Figura 28: Ganho de umidade dos filmes obtidos com amido modificado, amido nativo e alginato de sódio (experimento 4) durante 6h a 40°C e UR de 80%.	83
Figura 29: Superfícies de resposta e curvas de contorno para permeabilidade ao vapor de água (g.µm/m ² .dia.mmHg) em função da concentração de polissacarídeo e da concentração de glicerol (a), peso da SF e concentração de glicerol (b).	85
Figura 30. Esquema de cores do colorímetro Minolta.....	89
Figura 31: Superfícies de resposta e curvas de contorno para luminosidade em função da concentração de polissacarídeo e da concentração de glicerol.	90
Figura 32: Superfícies de resposta e curvas de contorno para diferença de cor (ΔE) em função da concentração de polissacarídeo e da concentração de glicerol dos filmes à base de amido modificado.	91
Figura 33: Superfícies de resposta e curvas de contorno para luminosidade em função da concentração de polissacarídeo (%) e peso da SF (g) (a), concentração de polissacarídeo (%) e concentração de glicerol (%) (b), peso da SF e concentração de glicerol (c).	94
Figura 34: Superfícies de resposta e curvas de contorno para diferença de cor em função da concentração de polissacarídeo (%) e peso da SF (g) (a), concentração de polissacarídeo (%) e concentração de glicerol (%) (b), peso da SF e concentração de glicerol (c).	95
Figura 35: Gráfico de Pareto para luminosidade dos filmes à base de amido modificado e alginato de sódio.	97
Figura 36: Gráfico de Pareto para diferença de dor (ΔE) dos filmes à base de amido modificado e alginato de sódio.	98
Figura 37: Gráfico de Pareto para luminosidade (a); e para diferença de dor (ΔE) (b) dos filmes à base de amido modificado, amido nativo e alginato de sódio (experimento 4).....	100
Figura 38: Gráfico de Pareto para opacidade (300nm) dos filmes à base de amido modificado.	102

Figura 39: Gráfico de Pareto para opacidade (400nm) dos filmes à base de amido modificado.....	103
Figura 40: Superfície de resposta e curvas de contorno para opacidade _{500nm} em função da concentração de polissacarídeo e da concentração de glicerol.	104
Figura 41: Gráfico de Pareto para opacidade (600nm) dos filmes à base de amido modificado.....	105
Figura 42: Superfície de resposta e curvas de contorno para o Módulo Young em função da concentração de polissacarídeo e da concentração de glicerol.	111
Figura 43: Gráfico de Pareto para alongamento (mm) dos filmes à base de amido modificado.....	112
Figura 44: Superfícies de resposta e curvas de contorno para tensão de ruptura em função da concentração de polissacarídeo e peso da SF (a); concentração de polissacarídeo e concentração de glicerol (b); peso da SF e concentração de glicerol (c).	114
Figura 45: Micrografia obtida através de microscopia eletrônica de varredura do filme submetido ao tratamento 10 do experimento 1 com aumento de 1000 x (a); micrografia obtida através de microscópio ótico com aumento de 400x (b).	117
Figura 46: Micrografia obtida através de microscopia eletrônica de varredura do filme submetido ao tratamento 10 do experimento 2 com aumento de 1000 x (a); micrografia obtida através de microscópio ótico com aumento de 400x (b).	117
Figura 47: Micrografia obtida através de microscopia eletrônica de varredura do filme submetido ao tratamento 10 do experimento 3 com aumento de 1000 x (a); micrografia obtida através de microscópio ótico com aumento de 400x (b).	118
Figura 48: Micrografia obtida através de microscopia eletrônica de varredura do filme submetido ao tratamento 10 do experimento 4 com aumento de 1000 x (a); micrografia obtida através de microscópio ótico com aumento de 400x (b).	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Conteúdo de amilose de amidos de diversas fontes.....	27
Tabela 2 – Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos.....	31
Tabela 3 – Variáveis e níveis estudados no planejamento experimental (2^3).....	47
Tabela 4 – Matriz do planejamento experimental (valores reais e codificados).....	57
Tabela 5 – Resultados da avaliação subjetiva dos filmes obtidos com 100% de amido modificado (Experimento 1) e com 50% de amido modificado + 50% de amido nativo (Experimento 2)	58
Tabela 6 – Resultados da avaliação subjetiva dos filmes obtidos pelo Experimento 3 (50% de amido modificado e 50% de alginato de sódio) e pelo Experimento 4 (50% de amido modificado, 25% de amido nativo e 25% de alginato de sódio).....	59
Tabela 7 – Espessura dos filmes obtida em todos os tratamentos dos experimentos 1, 2, 3 e 4	60
Tabela 8 – ANOVA para espessura dos filmes ($p < 0,05$ e $r = 0,90$)	64
Tabela 9 – Umidade dos filmes obtida em todos os tratamentos dos experimentos 1, 2, 3 e 4.....	68
Tabela 10 – ANOVA para umidade dos filmes ($p < 0,05$ e $R = 0,92$).....	72
Tabela 11 – Resultados da taxa de permeabilidade ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) e da permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{mmHg}$) dos filmes obtidos com o experimento 1	75
Tabela 12 – Resultados da taxa de permeabilidade ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) e da permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{mmHg}$) dos filmes obtidos com o com o experimento 2.....	79
Tabela 13 – Resultados da taxa de permeabilidade ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) e da permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{mmHg}$) dos filmes obtidos com o experimento 3	81
Tabela 14 – Resultados da taxa de permeabilidade ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) e da permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{mmHg}$) dos filmes obtidos com o experimento 4	83
Tabela 15 – ANOVA para PVA dos filmes obtidos pelo experimento 4 ($p < 0,05$ e $r = 0,87$).....	84
Tabela 16 – Valores da diferença de cor (ΔE), luminosidade (L), parâmetros de cor verde ($-a^*$) e amarelo (b^*) em todos os tratamentos pertencentes ao experimento 1	88
Tabela 17 – Valores da diferença de cor (ΔE), luminosidade (L), parâmetros de cor verde ($-a^*$) e amarelo (b^*) em todos os tratamentos pertencentes ao experimento 2	92
Tabela 18 – Valores da diferença de cor (ΔE), luminosidade (L), parâmetros de cor verde ($-a^*$) e amarelo (b^*) em todos os tratamentos pertencentes ao experimento 3	96
Tabela 19 – Valores da diferença de cor (ΔE), luminosidade (L), parâmetros de cor verde ($-a^*$) e amarelo (b^*) em todos os tratamentos pertencentes ao experimento 4	99
Tabela 20 – Resultados da análise de opacidade para todos os tratamentos do experimento 1.....	101

Tabela 21 – ANOVA para PVA dos filmes ($p < 0,05$ e $r = 0,93$).....	104
Tabela 22 – Resultados da análise de opacidade para todos os tratamentos do experimento 2.....	106
Tabela 23 – Resultados da análise de opacidade para todos os tratamentos do experimento 3.....	107
Tabela 24 – Resultados da análise de opacidade para todos os tratamentos do experimento 4.....	107
Tabela 25 – Tensão de ruptura (MPa), alongamento (mm) e módulo Young (MPa) dos filmes obtidos em todos os tratamentos do experimento 1.....	109
Tabela 26 – Tensão de ruptura (MPa), alongamento (mm) e módulo Young (MPa) dos filmes obtidos em todos os tratamentos do experimento 3.....	115

1 INTRODUÇÃO

A conservação de alimentos exige, normalmente, tratamentos físicos ou químicos para manter ou aumentar a sua vida-de-prateleira. A utilização de embalagem, rígida ou flexível, é imprescindível, visto que esta tem que agir como uma barreira entre o ambiente externo e o alimento sem afetá-lo. Atualmente, a maioria das embalagens flexíveis são produzidas com plásticos, isto é, de materiais sintéticos, que apesar de possuírem excelentes propriedades funcionais, são consideradas não-biodegradáveis e estão envolvidas em problemas ambientais (VICENTINI, 2003; SOARES et al., 2005).

Recentemente surgiu um grande interesse pelo desenvolvimento de embalagens biodegradáveis, principalmente, devido à demanda por alimentos ecologicamente corretos, de alta qualidade e devido, também, às preocupações ambientais sobre o descarte destes materiais não renováveis que levam milhares de anos para serem degradados (GONTARD e GUILBERT 1996, FILMES BIODEGRADÁVEIS, 2004).

Uma das soluções encontradas para amenizar este problema, particularmente na área de embalagens de alimentos, é o desenvolvimento de filmes ou biofilmes a partir de materiais renováveis que possam substituir os materiais sintéticos. Porém o maior desafio da utilização destes filmes biodegradáveis é substituir as embalagens convencionais mantendo, com a mesma eficácia, a qualidade do produto, garantindo sua vida de prateleira através do controle de características mecânicas e de permeabilidade (KESTER e FENNEMA, 1986).

Segundo Cuq et al. (1997), a maioria das revisões focalizando polímeros naturais tem demonstrado a possibilidade de formar bioembalagens de vários materiais, principalmente baseados em hidrocolóides. Porém, as aplicações para estes materiais hidrófilos estão demorando devido a sensibilidade de suas propriedades mecânicas e de barreira para condições externas, por exemplo, temperatura ambiente e umidade relativa.

Dentre os materiais pesquisados, os biopolímeros naturais, como os polissacarídeos e as proteínas, se apresentam mais promissores, em razão de serem abundantes, renováveis, e capazes de formar uma matriz contínua (GONTARD e GUILBERT, 1996). Os filmes obtidos a partir das matérias-primas anteriormente mencionadas, são econômicos devido ao baixo custo das mesmas e ao fato de serem biodegradáveis. Ainda oferecem algumas vantagens como: poderem ser consumidos em conjunto com o produto, serem capazes de reter compostos aromáticos, carregar aditivos alimentícios ou componentes com atividade anti-bacteriana ou anti-fúngica e, finalmente, contribuir para minimizar a poluição ambiental (GUILBERT e BIQUET, 1995; PRANOTO et al. 2005).

Mas o uso de filmes comestíveis em embalagens para alimentos vai depender, principalmente, de suas propriedades funcionais (barreira à umidade, gases solutos, solubilidade em água ou lipídeo, propriedades óticas, características mecânicas e reológicas e propriedades térmicas) que em princípio, dependem do polímero, do processo de obtenção e modo de aplicação, do condicionamento e da espessura do filme (GUILBERT e BIQUET, 1995; KESTER e FENNEMA, 1986)

Portanto o objetivo deste trabalho foi desenvolver filmes comestíveis a partir de polissacarídeos, que são materiais renováveis e biodegradáveis, escolhendo entre eles os amidos (nativo e modificado) e o alginato de sódio; e caracterizar algumas de suas propriedades funcionais através do estudo da temperatura de gelatinização dos amidos na solução filmogênica, análise subjetiva dos filmes, espessura, umidade, propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade à gordura), propriedades óticas (cor e opacidade), propriedades mecânicas (tensão na ruptura, alongamento e módulo Young) e análises microscópicas (MEV e microscopia ótica).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Filmes e coberturas comestíveis e/ou biodegradáveis

O emprego de embalagens ou coberturas comestíveis para proteção de alimentos, é praticado, de forma empírica, há muito tempo. Podemos citar a proteção frente à dessecação e trocas gasosas de pedaços de carne mediante recobrimento com gordura (que se pratica na Europa desde o século XVI), de alguns produtos de confeitaria como açúcar ou chocolate ou de certas frutas por recobrimento com filmes de ceras (praticado na China desde o século XII). Nos últimos quarenta anos, numerosos trabalhos mostraram a utilização de filmes e envoltórios comestíveis para melhorar a conservação e qualidade de diversos alimentos frescos, transformados ou congelados (GUILBERT e BIQUET, 1995).

Como já foi mencionado, é crescente o interesse pelo desenvolvimento de filmes comestíveis ou biodegradáveis, devido ao conjunto de vantagens promovidas por eles.

Em sentido amplo, biofilmes são filmes finos preparados a partir de materiais biológicos, que agem como barreira aos elementos externos e, conseqüentemente, podem proteger os produtos e aumentar a sua vida de prateleira (FILMES BIODEGRADÁVEIS, 2004).

Com relação ao preparo, as formulações de filmes comestíveis e/ou biodegradáveis devem incluir pelo menos um componente capaz de formar uma matriz adequada, continua, coesa e aderente (GUILBERT e BIQUET, 1996). Envolvendo a utilização de diversos componentes, cada qual com a sua finalidade específica. Tais formulações são constituídas de pelo menos um agente formador de filme (macromoléculas), solvente (água, etanol, água/etanol, entre outros), plastificante (glicerol, sorbitol, etc), agente ajustador de pH (ácido acético, NH₄OH, etc) (BERTAN, 2003).

Estes componentes macromoleculares podem ser classificados em três categorias: polissacarídeos, lipídios e proteínas. Longares et al. (2005), afirmam que os polissacarídeos, como por exemplo, gomas vegetais ou microbianas, amidos, celulosas, entre outros, apresentam boas propriedades para formação de filmes. Filmes formados com esses componentes hidrofílicos proporcionam eficientes barreiras contra óleos e lipídios, mas suas propriedades como barreira para a umidade são pobres (OLIVEIRA e CEREDA, 2003).

Os filmes à base de lipídios apresentam boas propriedades de barreira ao vapor de água, entretanto, apresentam pouca resistência às propriedades mecânicas (força e resistência). Enquanto que filmes à base de proteínas são considerados melhores barreiras ao oxigênio que muitos filmes sintéticos (LONGARES et al., 2005).

Com base nessas informações, diversos materiais biológicos já foram testados como: lipídios (Bravin et al., 2004), goma xantana, pululana, gelana, dextrana (Yang e Paulson, 2000; Maugeri Filho, 2001; Bobbio e Bobbio, 2001; Moreira et al., 2003, Soares et al., 2005; Goh et al., 2006); amidos nativos e modificados (Guilbert e Biquet, 1995; Henrique e Cereda, 1999; Bobbio e Bobbio, 2001; Rindlav-Westling et al., 2002; Rindlav-Westling et al., 2003; Cervera et al., 2003; Charles et al., 2005; Mali et al., 2005; Petersson e Stading, 2005; Funami, et al., 2005; Chang et al., 2006; Mali et al., 2006; Godbillot et al., 2006; Pareta, 2006; Alves et al., 2006); proteínas, entre elas as do leite (Mauer et al., 2000; Antunes, 2001; Barreto et al., 2003); da carne (Sobral, 2000; Monterrey-Quintero e Sobral, 2000); da gelatina (Barreto et al., 2003; Vanin et al., 2005); proteínas de soja (Cho e Rhee, 2002; Mariniello, et al., 2003); cera de carnaúba (Caron et al., 2003); pectina (Mariniello, et al., 2003); celulose (de la Cruz, 2001; Perissini, et al., 2003; Turhan e Sahbaz, 2004); alginato de sódio (Rhim, 2003; Olivas e Barbosa-Cánovas, 2004) e quitosana (ASSIS e LEONI, 2003; CERVERA et al., 2003; ASSIS e PESSOA, 2004; SUYATMA et al., 2005).

Kester e Fennema (1986), afirmam que os filmes e coberturas comestíveis podem ser heterogêneos em natureza, consistindo de misturas de polissacarídeos, proteínas e ou lipídios. Esta aproximação permite utilizar vantajosamente as distintas características funcionais de cada classe de filme formado, como:

- propriedades mecânicas (resistência e flexibilidade);
- propriedades ópticas (cor e opacidade);
- propriedades de barreira (permeabilidades ao vapor de água, ao O₂ e ao CO₂);
- solubilidade em água e;
- propriedades sensoriais.

Essas propriedades dependem do biopolímero usado (conformação, peso molecular, distribuição de cargas, polaridade), das condições de fabricação (pH, concentração de polissacarídeos na solução filmogênica, tratamento térmico da solução, tipo e teor de aditivos, como os plastificantes) e das condições ambientais (temperatura e umidade relativa), importantes por causa da natureza higroscópica dos biopolímeros e do plastificante usados, como por exemplo, o glicerol que é um plastificante e influencia fortemente as propriedades mecânicas e a solubilidade dos biofilmes (MONTERREY-QUINTERO e SOBRAL, 2000).

Esses filmes não podem substituir as embalagens primárias obtidas com materiais sintéticos para prolongar a estocagem de alimentos, sendo utilizados nestes casos como embalagens secundárias e/ou terciárias. A utilidade desses filmes existe apenas na capacidade deles em atuar como um suplemento para melhorar a qualidade dos alimentos, a extensão da vida-de-prateleira e a possibilidade de melhoramento econômico. Deve-se salientar, entretanto, que muitas funções são idênticas aos dos filmes de embalagens

sintéticas, como por exemplo, barreira à umidade, oxigênio ou transmissão de solutos (KESTER e FENNEMA, 1986).

Gontard et al. (1993); Cuq et al. (1997), observaram que as propriedades mecânicas, de barreira ao vapor de água, gás ou solutos, de muitos filmes comestíveis podem ser fortemente afetadas por condições ambientais como umidade relativa e temperatura.

Uma embalagem na forma de filme, revestimento ou camada protetora se qualifica como comestível quando forma parte integrante do alimento e se consome como tal (GUILBERT e BIQUET, 1995, GONTARD e GUILBERT, 1996, FILMES BIODEGRADÁVEIS, 2004, KARBOWIAK et al, 2005).

Como consequência desta dupla função de embalagem e de constituinte do alimento, conforme Guilbert e Biquet (1995); Gontard e Guilbert (1996), os filmes e revestimentos comestíveis oferecem numerosas vantagens como, por exemplo, o consumo direto com o produto, materiais com baixo custo, possibilidade de embalagens individuais, melhora das propriedades mecânicas, organolépticas, nutricionais. Os mesmos autores mencionam ainda, que, com relação às propriedades de conservação, as principais vantagens são:

- retardar a transferência de água, gases, gorduras e solutos;
- diminuir a perda de substâncias voláteis (aromas);
- melhorar a coesão e conservação da integridade do alimento;
- fácil manipulação;
- proteger em relação a contaminantes microbianos e outros;
- proteger em relação a certos agentes externos (H₂O, O₂, etc.);
- atuar como agente de suporte e controlar a retenção de aditivos (aromas, corantes, antioxidantes, antimicrobianos);
- reduzir ou eliminar a embalagem não comestível, diminuindo a contaminação ambiental;
- possuir boas propriedades sensoriais e serem solúveis ou desmanchar na boca, ou na água, ou no azeite empregado no preparo do alimento.

Suas propriedades mecânicas e protetoras podem ser reforçadas mediante a incorporação de aditivos tais como plastificantes, agentes antimicrobianos ou antioxidantes (GUILBERT e BIQUET, 1995, GONTARD e GUILBERT, 1996).

Como já foi enfatizado, a obtenção de filmes comestíveis fundamenta-se na dispersão ou solubilização de biopolímeros em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos) com a posterior adição de aditivos (plastificantes, agentes de ligação, entre outros), obtendo-se assim uma solução filmogênica que passará por uma operação de secagem para a formação dos filmes. Nesta etapa, ocorre o aumento da concentração do

biopolímero na solução, devido à evaporação do solvente, e conseqüentemente a agregação das moléculas, levando a formação de uma rede tridimensional (MONTERREY e SOBRAL, 1999).

Portanto, as características finais destes filmes comestíveis estão intimamente ligadas às propriedades dos biopolímeros utilizados como base. Sendo assim, torna-se indispensável o conhecimento das propriedades das matérias-primas bem como os possíveis mecanismos de formação dos filmes.

2.2 Matérias-primas utilizadas na formulação de filmes comestíveis

Biopolímeros microbianos são polissacarídeos produzidos por diversos gêneros de bactérias, fungos e leveduras, que têm a capacidade de formar géis e soluções viscosas em meios aquosos, mesmo em baixas concentrações. São macromoléculas formadas por açúcares e derivados ácidos que encontram vasto campo de aplicação nos mais variados ramos industriais (MOREIRA et al., 2003).

Os polissacarídeos são, no entanto, importantes também por outras propriedades, que incluem emulsificação, estabilização de emulsões, controle de cristalização, inibição de sinérise, encapsulação e formação de filmes (MAUGERI FILHO, 2001).

Podendo ser classificados em relação à sua origem, que podem ser provenientes de plantas terrestres, subdividindo-se em estruturais (amido, celulose, pectina, etc.), exudatos (goma arábica) e oriundos de sementes (goma guar e locusta). Provenientes de plantas aquáticas (ágar, carragena), e provenientes de microrganismos (dextrana, gelana, xantana, etc.), recebendo a denominação de biopolímeros microbianos (BOBBIO e BOBBIO, 2001).

De acordo com Kester e Fennema (1986), uma variedade de polissacarídeos e seus derivados têm sido testados para o potencial uso em filmes ou coberturas comestíveis. Estes incluem alginato (Rhim, 2003; Olivas, G. I. e Barbosa-Cánovas, 2004), pectina (Mariniello et al., 2003), amidos (Guilbert e Biquet, 1995; Henrique e Cereda, 1999; Bobbio e Bobbio, 2001; Cervera et al., 2003), e derivados de celulose (de la Cruz, 2001; Perissini, et al., 2003; Turhan e Sahbaz, 2004). Por causa da natureza hidrofílica destes polímeros, só a mínima propriedade de barreira à umidade pode ser esperada. Entretanto, certos polissacarídeos quando usados na forma de camadas gelatinosas com alta umidade têm a capacidade de retardar a perda de umidade de certos alimentos como, por exemplo, produtos cárneos, durante estocagem em curto prazo.

As gomas vegetais e microbianas são utilizadas, principalmente, como estabilizantes, espessantes e gelificantes, pois apresentam boas propriedades como filmes. Devido à natureza hidrofílica destes polímeros, os filmes obtidos constituem barreiras

eficazes em relação aos azeites e gorduras. Porém, são pouco resistentes à água e suas propriedades como barreira, em relação à umidade, são fracas, sobretudo, a umidades relativamente elevadas. Por exemplo, um filme incluindo um lipídio e um hidrocolóide de alto peso molecular pode possuir uma boa coesão estrutural dada pela longa cadeia do polímero e a hidrofobicidade dada pelo lipídio (GUILBERT e BIQUET, 1995).

2.3 Amido

2.3.1 Características

O amido constitui a mais importante reserva de nutrição de todos os vegetais superiores ocorrendo principalmente em sementes, tubérculos, rizomas e bulbos. Ocorre também em algas e, pelo fato de ser facilmente hidrolisado e digerido, é um dos elementos mais importante na alimentação humana (BOBBIO E BOBBIO, 1989; FAMÁ et al., 2005).

Pela legislação brasileira (Brasil, 1978), esses polissacarídeos de reserva são denominados de fécula ou amido, onde fécula refere-se à substância amilácea extraídas das raízes, tubérculos e rizomas e amido às extraídas de grãos e cereais. Suas propriedades funcionais dependem da sua fonte botânica, mas também são afetadas por outros fatores como modificações químicas, composição do sistema, pH e força iônica do meio (FAMA, 2005).

O amido é obtido em abundância e a baixo custo, havendo grande interesse industrial em função de suas propriedades funcionais. O uso de amidos em processos industriais é muito difundido (CEREDA, 2001).

2.3.2 Composição

Quimicamente, o amido é composto de elementos de carbono, hidrogênio e oxigênio a uma proporção de 6:10:5, conduzindo à fórmula molecular de $(C_6H_{10}O_5)$. Um grânulo de amido típico consiste de pequenas quantidades de proteínas, lipídios, fósforo e materiais inorgânicos e tem um conteúdo de umidade entre 10 e 20% (HAY, 2002).

É constituído por uma mistura de vários tipos possíveis de polímeros dos quais predominam dois polissacarídeos denominados de amilose, que é formada de glicoses unidas por ligações glicosídicas α -1,4 que dão configuração retilínea, e de amilopectina, que é um polímero ramificado com ligações α -1,4 e α -1,6, de maior peso molecular. Estas duas frações se apresentam em proporções que variam entre os amidos procedentes de diferentes espécies vegetais, e mesmo entre amidos provenientes da mesma espécie variam de acordo com o grau de maturação das plantas (BOBBIO e BOBBIO, 1989; CEREDA, et al., 2001 e FLINT, 1996).

Quimicamente, a amilose é a fração menos organizada (amorfa), com densidade que permite a penetração da água entre suas camadas e amilopectina, a fração mais organizada (cristalina) dos grânulos, mais densa, confere maior resistência à penetração da água e ação enzimática; ambas ligadas entre si por pontes de hidrogênio e envoltas por uma matriz protéica (EZEQUIEL, 2002).

As proporções de amilose e amilopectina influem na viscosidade e no poder de gelificação do amido. A Tabela 1 mostra as proporções de amilose e amilopectina de amidos de diferentes fontes (CEREDA, et al., 2001).

Tabela 1 – Conteúdo de amilose de amidos de diversas fontes

Fontes de amido	Teor de amilose (%)
Arroz ceroso *	0
Milho ceroso *	0
Milho	25
Arroz	16
Batata doce	18
Mandioca	18
Batata	18
Banana	21
Trigo	24
Ervilha	30
Milho com alto teor de amilose	80

* Amido contendo só amilopectina

Fonte: Bobbio e Bobbio, 1989.

O amido de milho normal consiste de aproximadamente 25% de amilose e 75% de amilopectina (KESTER e FENNEMA, 1986).

Cereda et al (2003), afirmam que a modificação dos amidos nativos é um fator importante para proporcionar propriedades funcionais de espessamento, gelificação, adesão e/ou formação de filmes. Ainda, segundo este mesmo autor, as razões pelas quais modifica-se os amidos são:

- modificar as características de cozimento (gelificação);
- diminuir a retrogradação;
- reduzir a tendência de gelificação das pastas;
- aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e congelamento;
- aumentar a transparência das pastas e géis;
- melhorar a textura das pastas ou géis.

Se focarmos, porém, o lado negativo, os filmes de amido possuem moderada permeabilidade ao oxigênio, baixa barreira à umidade e baixa resistência mecânica (VEIGA – SANTOS et al., 2005).

2.3.2.1 Amilose

A amilose é um polissacarídeo linear, conforme mostra a Figura 1, formada por unidades de D-glucopiranoses unidas entre si por ligações glicosídicas α (1-4), em número que variam de 200 a 10.000 (BOBBIO e BOBBIO, 1989; KESTER e FENNEMA, 1986).

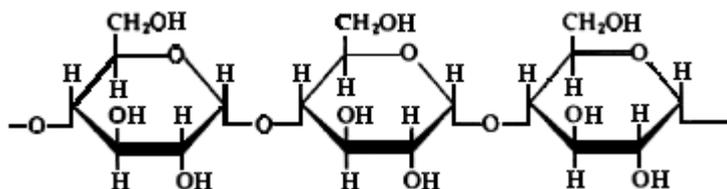


Figura 1: Estrutura molecular da amilose (adaptado de NATIONAL STARCH, 1996).

A forma linear e as ligações glicosídicas resultam na formação de hélices com interior hidrofóbico que podem acomodar moléculas pequenas como ácidos graxos, iodo, entre outras. Na prática a complexação da amilose com agentes emulsificantes como monoglicerídios permite modificar o comportamento do amido durante a gelatinização e retrogradação (KESTER e FENNEMA, 1986).

2.3.2.2 Amilopectina

Amilopectina constitui a fração altamente ramificada do amido (Figura 2). É formada por várias cadeias constituídas de 20 a 25 unidades de α -D-Glucopiranosose unidas em α (1 \rightarrow 4); essas cadeias, por sua vez, estão unidas entre si por ligações α (1 \rightarrow 6), constituindo essas ligações de 4 a 5% do total das ligações glicosídicas (KESTER e FENNEMA, 1986; BOBBIO e BOBBIO, 1989). Os mesmos autores afirmam ainda que esta estrutura, embora não perfeitamente estabelecida, confere à amilopectina uma forma esférica.

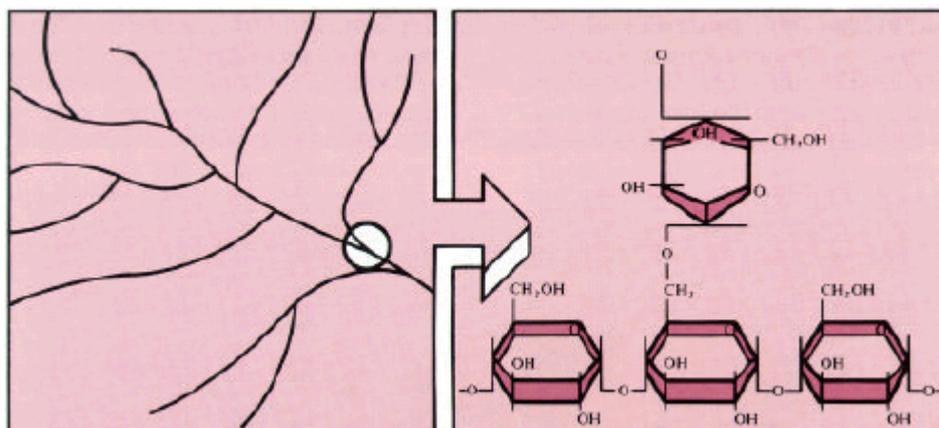


Figura 2: Estrutura molecular da amilopectina (NATIONAL STARCH, 1996).

Os grânulos de amido têm uma propriedade bem conhecida chamada birrefringência (SMITH, 1999). São estruturas semi-cristalinas compostos de macromoléculas lineares e ramificadas arranjadas na direção radial. Essas moléculas formam pontes de hidrogênio, pois, estão associadas paralelamente o que resulta no aparecimento de regiões cristalinas e micelares, dessa forma os grânulos são denominados birrefringentes, pois, apresentam uma cruz de polarização denominada de Cruz de Malta (Figura 3), quando observados sob luz polarizada (CEREDA, 2001).



Figura 3: Exibições padrão de birrefringência observadas dentro dos grânulos de amido (HAY, 2002).

O azul tripan é um corante utilizado para colorir os grânulos de amido modificados e não os intactos, por que sua birrefringência não aparece pelo efeito mascarante do tingimento, essa técnica é muito utilizada para verificar a temperatura de gelatinização dos amidos. Os grânulos de amido rompidos pela gelatinização se incham consideravelmente em contato com a água, permitindo que as moléculas de corante entrem no grânulo e se alinhem com os polímeros do amido. Os grânulos intactos só absorvem uma pequena quantidade de água e não se tingem, podendo por tanto, mostrar sua birrefringência completa (FLINT, 1996).

Em alguns amidos ricos em amilose não é possível observar o fenômeno da birrefringência, pois esta característica está associada à amilopectina. Os grânulos de amido são compostos de camadas diversas que se superpõem ao redor de um ponto denominado hilo, que pode estar no centro do grânulo ou deslocado lateralmente. Portanto, todos os amidos intactos são birrefringentes e mostram uma característica de Cruz de Malta (FLINT, 1996).

O tamanho e a forma do grânulo de todos os amidos, incluindo os comerciais é característico de cada fonte vegetal, o que permite identificar-los microscopicamente. A Figura 4 mostra o exemplo do amido de milho quando observado microscopicamente (FLINT, 1996).



Figura 4: Amido de milho tal qual aparece quando se observa com iluminação intensa e entre polarizadores cruzados (FLINT, 1996).

Informações sobre a superfície dos grânulos podem ser conseguidas, tanto com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) como por microscopia de força atômica (AFM). Informações sobre a estrutura interna requerem o uso da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (CEREDA, 2001).

2.3.3 Gelatinização

A gelificação tem sido descrita como a associação de cadeias poliméricas mediante pontes cruzadas para originar uma rede tridimensional contínua que aprisiona e imobiliza o líquido no seu interior formando uma estrutura rígida e resistente (LEWIS, 1993).

Desta forma, o processo de gelatinização ocorre quando o amido é aquecido na água a 60 °C, onde a membrana que o envolve se torna permeável (o amido é hidrófilo) absorvendo a água e inchando lentamente, até atingir 3 vezes o seu volume inicial. Este processo ocorre em um intervalo de temperatura que inicia em 60 °C onde a solução torna-se menos fluida, a 70 °C o líquido fica viscoso, a 85 °C começa a se solidificar e a 95 °C atinge o máximo da gelatinização, originando uma massa translúcida chamada de goma de amido. Continuando o aquecimento as membranas se rompem e ocorre a liberação de dextrina (substância semi-solúvel), onde a preparação irá se tornar cada vez mais líquida, pois o amido será hidrolisado. Neste intervalo de temperatura (processo de gelatinização) específica para amidos de diferentes origens, as ligações de hidrogênio mais fracas entre as cadeias de amilose e amilopectina são rompidas e os grãos de amido nessas regiões começam a intumescer e formar soluções consideravelmente viscosas (Figura 5) (BOBBIO e BOBBIO, 1989; SMITH, 1999; SUFFREDINI, 2005).

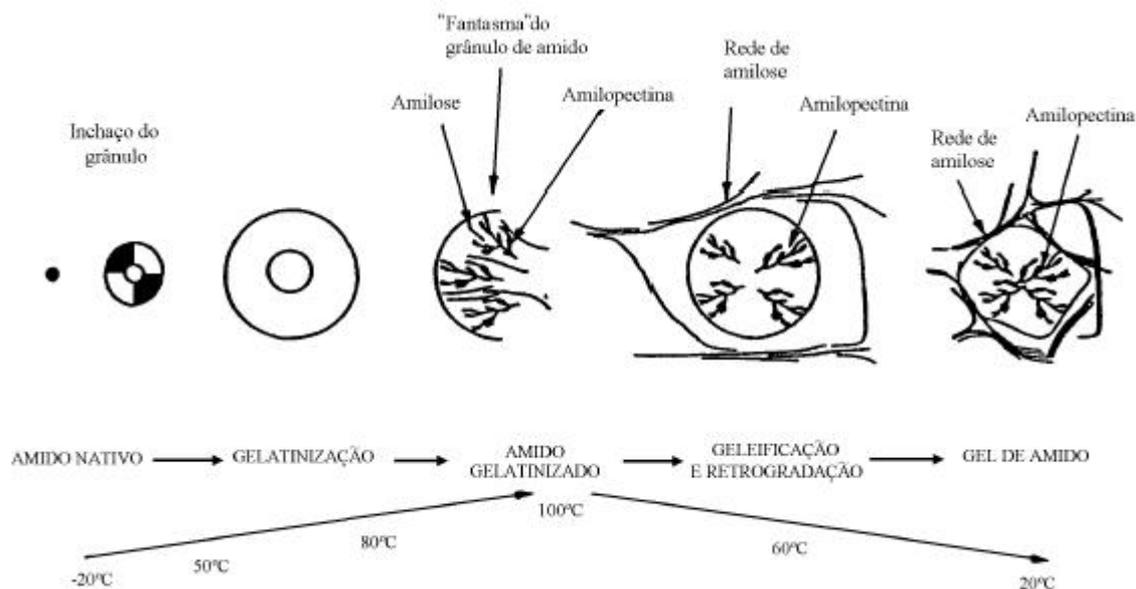


Figura 5: Influência do tratamento hidrotérmico com excesso de água sobre o estado do amido (VICENTINI, 2003).

O intumescimento dos grãos e, portanto, o aumento de viscosidade das soluções está relacionado com a quantidade de água presente; a 120 °C todos os grãos estarão dissolvidos. A Tabela 2 apresenta as temperaturas de gelatinização de alguns amidos (BOBBIO e BOBBIO, 1989).

À temperatura ambiente, só os grânulos danificados se incham com a água, porém, em água quente, se alcança uma temperatura em que os grânulos intactos maiores se incham rapidamente e perdem sua birrefringência (FLINT, 1996).

Tabela 2 – Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos

Amido	Intervalo de temperatura de gelatinização (° C)
Batata	56 – 66
Mandioca	58 – 70
Milho	62 – 72
Sorgo	68 – 75
Trigo	52 – 63
Arroz	61 –77
Milho ceroso	63 – 72

Fonte: Bobbio e Bobbio, 1989.

A gelatinização, num sentido restrito, é a desordem térmica da estrutura cristalina em grânulos nativos de amido, onde as principais mudanças que ocorrem durante a transformação do amido são o aumento da superfície do grânulo. Ocorre a diminuição da cristalinidade (gelatinização), a despolimerização das macromoléculas do amido e formação do gel através de uma rede tridimensional. Ou seja, as macromoléculas são associadas por

regiões chamadas zonas de junção. As partes livres permanecem na molécula de forma que uma mesma macromolécula pode ser associada a muitas outras para formar essa rede tridimensional por ligações cruzadas. A força do gel e as propriedades de dissolução (habilidade reversível ou não reversível) são diretamente relacionadas com a quantidade de zonas de junção formadas e da natureza das ligações individuais envolvidas nessas zonas. Após a gelatinização pelo cozimento na presença de água, as moléculas se reassociam durante o resfriamento formando géis compactos (SANOFI, 1988; SILVA e KONKEL, 2003).

Após a gelatinização, as moléculas de amilose devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem pontes de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes (retrogradação). Com isso há diminuição de volume e a afinidade do polímero pela água é reduzida, podendo o amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis (BOBBIO e BOBBIO, 1995).

O amido é transformado a níveis molecular, cristalino e granular. O aquecimento em excesso da água pode envolver apenas a gelatinização do amido e também com o inchamento do grânulo pode ocorrer a ruptura. Outras variáveis como energia mecânica também podem causar o rompimento dos grânulos. No extremo de cisalhamento, alta temperatura e água reduzida, a estrutura do grânulo de amido será perdida e ocorrerá a uma degradação molecular do grânulo (SMITH, 1999).

Aparentemente as propriedades comercialmente consideradas importantes, de diferentes amidos, são dependentes de dois fatores principais, que são interdependentes. Um deles é a “arquitetura” granular, ou seja, o alinhamento e associação das cadeias poliméricas dentro dos grânulos, que governa a penetração de água, o intumescimento e a solubilidade dos componentes. O outro é a presença de componentes minoritários que influenciam tanto as propriedades físicas do amido quanto à qualidade dos processos e dos produtos nos quais o amido é empregado como ingrediente. Por outro lado às propriedades que são mais importantes para a maioria das aplicações de amido e seus derivados são divididas em dois grupos: (a) o comportamento físico em termos de dispersão, propriedades de gelatinização, e comportamento frente a retrogradação; (b) as características químicas que determinam o comportamento do amido como matéria-prima para o subsequente processamento (VINCENTINI, 2003).

O tempo e a temperatura também são importantes para uma completa solubilização dos grânulos. A temperatura deve ser mantida longa o bastante para permitir que as partículas maiores sejam completamente solubilizadas, sendo que boa ação mecânica pode diminuir o tempo de solubilização. Após solubilizadas, as moléculas podem então, se reorganizar de dois modos diferentes: a primeira, ligando-se às moléculas de água (efeito *thickening*), e a segunda, construindo redes envolvendo as zonas de junção (efeito *gelling*) (SANOFI, 1988).

2.4 Alginato de sódio

2.4.1 Características

O alginato é extraído da parede celular de numerosas algas marrons (Classe Phaeophyceae, espécies *Fucus serratus*, *Ascophyllum nodosum*, *Laminaria digitata*, *Laminaria cloustonii*, *Ecklonia máxima* e *Macrocystis pyrifera*) (WONG, 1995; GROSCH, 1997).

O alginato de sódio é o sal do ácido algínico, um ácido poliurônico unido linearmente por ligações α - (1 \rightarrow 4) (KESTER e FENNEMA, 1986) como mostra a Figura 6, ou seja, é uma goma formada por unidades de ácidos D-manurônico e L-gulurônico (BOBBIO e BOBBIO, 2001). Há três tipos de segmentos do polímero (blocos) no ácido algínico: ácido poli- β -D-manurônico (M), ácido poli- α -L-gulurônico (G), e blocos consistindo de ácidos resistentes alternando D-manurônico e L-gulurônico (SANOFI, 1988).

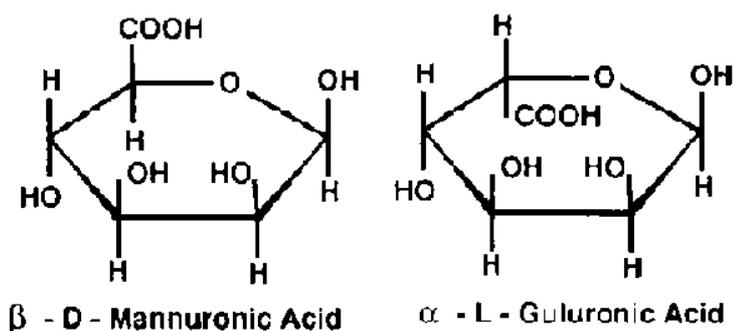


Figura 6: Estrutura do ácido algínico formada por uma seqüência de dois resíduos do ácido hexurico: unidades de ácido β - D- manurônico e ácido α - L – gulurônico (MCHUGH, s.d.).

Os produtos comerciais de maior interesse são o alginato de sódio, o alginato de glicolpropileno e ácido algínico, enquanto quantidades menores são usadas do potássio, amônio, cálcio e também misturas dos sais de sódio e cálcio (MCHUGH, s.d.).

2.4.2 Composição

O alginato é constituído (SANOFI, 1988), de segmentos homogêneos de ácido manurônico M-M; segmentos homogêneos de ácido gulurônico G-G; segmentos alternados M-G-M-G como mostra a Figura 7.

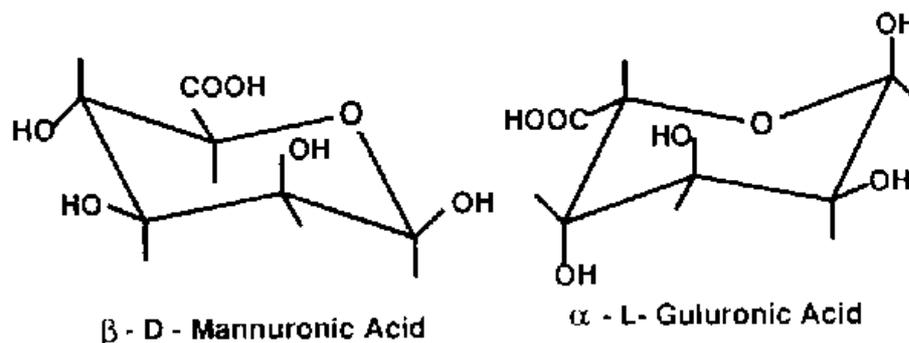


Figura 7: Segmentos manurônico e gulurônico da estrutura do alginato (MCHUGH, s.d.).

O peso molecular do alginato se encontra no intervalo compreendido entre 32.000 e 200.000 Da, correspondendo a um grau de polimerização de 180 a 930. Os grupos carboxílicos possuem valores de pK de 3,4-4,4 (GROSCH, 1997).

2.4.3 Propriedades

Os alginatos de sódio, potássio ou amônio são prontamente solúveis em água fria, pois os grupamentos carboxil, presentes em cada unidade de açúcar da cadeia são completamente ionizados e uma força de repulsão ocorre entre as cadeias (SANOFI, 1988; WONG, 1995 e GROSCH, 1997). Por outro lado, Bobbio e Bobbio (2001) afirmam que o alginato é um polissacarídeo autodegradável quando aquecido por tempo prolongado.

Segundo Mchugh (s.d.) a solubilidade pode ser afetada tanto por fatores físicos quanto químicos.

- **Fatores físicos:** a solubilização dos compostos de alginato é afetada tanto pelo tamanho como pela forma das partículas. Partículas finas se dissolvem mais rapidamente, porém existe maior risco de que se aglomerem. Este efeito pode ser minimizado diluindo-se o alginato em presença de outra partícula.

- **Fatores químicos:** a solubilização em água é dificultada quando realizada na presença de compostos que competem com as moléculas de alginato pela água necessária para sua hidratação. Assim, a presença de açúcares, amido ou proteínas em água reduz a proporção de hidratação e, portanto requer maiores tempos de mistura.

Sanofi (1988), Kester e Fennema (1986), Mchugh (s.d.), sugerem que outra propriedade a ser considerada é a viscosidade das soluções de alginato que depende de alguns fatores:

- **peso molecular** – quanto maior é o PM, mais viscosa resultam as soluções.
- **temperatura** – as soluções de alginato se comportam igual a outros fluidos na relação da viscosidade com a temperatura, ou seja, dentro de uma certa faixa, a viscosidade decresce aproximadamente 2,5% por cada grau de incremento na temperatura. O processo é reversível, podendo a solução voltar a sua viscosidade inicial por resfriamento. Porém, se

as soluções de alginato se mantêm a temperaturas elevadas (50°C) durante períodos extensos, a viscosidade decresce irreversivelmente devido a um processo denominado de despolimerização.

- **pH** – a viscosidade das soluções de alginato de sódio são quase independentes do pH na faixa entre 5 e 10, apresentando um valor ligeiramente maior perto da neutralidade (pH 6-8) devido a efeitos repulsivos dos grupos carboxílicos com cargas negativa (COO⁻), que mantêm estendidas as cadeias do polímero e aumentam a sua capacidade de união com as moléculas de água. Abaixo de pH 4,5 a viscosidade tende a aumentar pela diminuição da solubilidade do ácido algínico livre, o qual precipita na forma de gel a pH entre 3-3,5.

- **força iônica** – a viscosidade das soluções de alginato de sódio decresce levemente pela adição de sais de cátions monovalentes.

Hidrocolóides, como o alginato, formam estruturas de géis com certas propriedades que são úteis para filmes e coberturas comestíveis. A gelificação envolve associações intermoleculares ou ligações-cruzadas na cadeia do polímero para formar uma matriz tridimensional semi-rígida que atrai e imobiliza o solvente. Para que a formação do gel seja homogênea é necessário que a reação seja lenta (GROSCH, 1997).

Embora, as coberturas gelatinosas de alginato exibam uma limitada resistência para o transporte de umidade, sua efetividade surge a partir do seu alto conteúdo de umidade. A umidade do gel evapora primeiramente para qualquer dessecação significativa nos alimentos. Entretanto, a atividade de água em alimentos é uma característica de importância suprema ao selecionar filmes comestíveis, pois, filmes de várias composições desenvolvem propriedades funcionais diferentes que dependem de condições de umidade relativa (OLIVAS e BARBOSA-CÁNOVAS, 2004).

Coberturas gelatinosas de alginato seriam de pequeno ou nenhum valor para o controle intercomponente da migração de umidade em sistemas de alimentos multifases. Contudo, essas coberturas podem prover proteção contra a oxidação de ingredientes de alimentos. (KESTER e FENNEMA, 1986).

Olivas e Barbosa-Cánovas (2004) estudando o efeito do plastificante e da umidade relativa nas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água em filmes de alginato de cálcio, observaram um grande potencial a ser empregado como cobertura para produtos com alta atividade de água. Os filmes mostraram-se fortes, insolúveis, e incolores. O filme de alginato de cálcio se adere fortemente ao tecido vegetal, unindo o alginato, o cálcio e a pectina por ligações cruzadas, tornando uma escolha excelente para frutas cortadas minimamente processadas.

2.5 Aditivos

Vários materiais podem ser incorporados nos filmes comestíveis para melhorar suas propriedades mecânicas, de proteção, sensoriais ou nutricionais. Com base nessas informações é importante lembrar que estes aditivos podem alterar adversamente a resistência ao vapor, gás ou transporte de soluto dos filmes. A influência de um aditivo nas propriedades de filme dependerá de sua concentração no filme, na estrutura química, do seu grau de dispersão do filme, e da extensão desta interação com o polímero (KESTER e FENNEMA, 1986).

2.5.1 Plastificantes

Plastificantes são definidos como compostos que, adicionados em outro material em certas condições, modificam algumas propriedades físicas e mecânicas do mesmo (GUILBERT e BIQUET, 1995).

Dito de outra forma, eles reduzem as forças de ligação entre moléculas em sistemas de baixa umidade, aumentando a flexibilidade do filme (VEIGA – SANTOS et al., 2005).

Os plastificantes são componentes de baixa volatilidade os quais podem ser adicionados para dar flexibilidade a um filme de polímero (KESTER e FENNEMA, 1986). Caracterizam -se por ser um componente muito importante na composição do filmes, pois é exigido para superar a fragilidade e melhorar a flexibilidade e extensibilidade dos filmes comestíveis (FAMÁ et al., 2005). Ou seja, eles permitem a obtenção de filmes menos frágeis, mais flexíveis, mais suaves, e eventualmente mais duros e resistentes. A redução das forças intermoleculares entre as cadeias do polímero e em conseqüência da coesão do conjunto facilita a alongação do filme e diminui sua temperatura de transição vítrea, porém, pelo contrário, faz com que diminuam as propriedades de barreira frente aos gases, vapores e solutos (GUILBERT e BIQUET, 1995, VEIGA – SANTOS et al., 2005).

A adição destes agentes plastificantes ou a absorção de moléculas de água aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas e por tanto, geralmente, a permeabilidade aos gases, pois o efeito protetor em relação à oxidação é um tanto maior quanto mais baixa seja a atividade de água do produto sobre a qual o filme será aplicado (GUILBERT e BIQUET, 1995).

Em geral, se distinguem dois tipos de plastificação, a chamada plastificação interna que se deve às modificações da estrutura química do polímero e a plastificação externa que é obtida mediante a adição de um agente que modifique a organização e as energias alocadas na estrutura tridimensional do polímero (GUILBERT e BIQUET, 1995).

Os plastificantes mais utilizados são mono-, di- e oligossacarídeos (geralmente xaropes de glicose ou de glicose-frutose, mel), polióis (glicerol e derivados, polietilenglicol, sorbitol), lipídeos e derivados (ácidos graxos, monoglicérides e seus ésters, acetoglicéridos, fosfolipídios e outros emulsionantes) (GUILBERT e BIQUET, 1995; FAMÁ et al., 2005).

A água também é considerada um plastificante em filmes hidrofílicos, resultando em produtos com alto brilho (VEIGA – SANTOS et al., 2005).

A escolha do plastificante a ser adicionado aos filmes deve ser realizada de acordo com a compatibilidade deste com o polímero e o solvente utilizados, isto é, deve ser miscível ao polímero e solvente, de forma a evitar a separação prematura no decorrer do processo de secagem, causando uma diminuição da flexibilidade do filme (GUILBERT, 1986).

Eles melhoram as propriedades mecânicas de filmes comestíveis à base de amido através da diminuição da atração intermolecular (FAMÁ et al., 2005).

Veiga-Santos et al. (2005), estudando a concentração de plastificantes em filmes de amido de mandioca observaram que com a adição de 10% de plastificante ocorreu a mínima permeabilidade nos filmes. Este resultado está relacionado à forte interação entre o plastificante e o polímero, provavelmente devido a ligações de hidrogênio. Quando adicionado 15% de plastificante, observaram uma diminuição na temperatura de transição vítrea, no módulo de elasticidade e na resistência à tração. No entanto apresentou um aumento nas propriedades de alongamento (VEIGA – SANTOS et al., 2005).

2.6 Mecanismos de formação dos filmes

Um dos processos mais amplamente utilizados na elaboração de biofilmes é a técnica denominada “casting”, que compreende o preparo de uma solução coloidal da macromolécula adicionada ou não de aditivos, aplicação dessa solução num suporte adequado, seguida de secagem em condições estritamente controladas (MONTERREY-QUINTERO e SOBRAL, 2000; VICENTINI, 2003).

A formação de filmes inicia-se com a formação do gel, envolvendo ligações inter e intramoleculares cruzadas entre as cadeias de polímeros, formando uma matriz tridimensional semi-rígida que envolve e imobiliza o solvente utilizado (KESTER e FENNEMA, 1986).

Após a secagem, então, se obtém filmes que são estruturas independentes onde serão adicionadas no alimento desejado, ou seja, podem ser colocados na periferia do alimento ou na forma de camadas contínuas entre compartimentos de um mesmo alimento (GUILBERT e BIQUET, 1995; GONTARD e GUILBERT, 1996).

A formulação desses filmes comestíveis implica no emprego de ao menos um constituinte capaz de formar uma matriz com a suficiente coesão e continuidade. Em geral,

se trata de polímeros ou de compostos que nas condições de preparo utilizadas, têm a propriedade de formar estruturas contínuas cristalinas ou amorfas (GUILBERT e BIQUET, 1995).

A maioria dos filmes e coberturas comestíveis contém pelo menos um componente o qual é um polímero de alto peso molecular. Estruturas poliméricas de cadeia longa são requeridas para formar filmes de matrizes com apropriada força de coesão. Essa força de coesão é influenciada pela estrutura química do polímero, natureza do sistema solvente, modo de aplicação durante a formação do filme assim como sua diluição, procedimento de eliminação do solvente e da espessura final da película, presença de aditivos como os agentes de ligação, e as condições ambientais. Em geral a maior coesão é obtida com polímeros polares ordenados, de cadeia longa, que precipitam em forma cristalina (KESTER e FENNEMA, 1986; GUILBERT e BIQUET, 1995).

O grau de coesão influi nas propriedades de barreira e mecânicas das películas, de forma que uma coesão estrutural elevada se traduz em uma redução da flexibilidade, da porosidade e da permeabilidade aos gases e aos solutos. A distribuição uniforme dos grupos polares ao longo da cadeia do polímero aumenta a coesão aumentando, assim, a probabilidade de ligações intercadeias por pontes de hidrogênio e interações iônicas (GONTARD e GUILBERT, 1996).

Enquanto para Guilbert e Biquet (1995) a composição, temperatura de fusão e solidificação, a estrutura cristalina (forma polimorfa) dos componentes utilizados, e as interações com a água, o oxigênio e os demais componentes do alimento vão influenciar nas propriedades físico-químicas, funcionais e organolépticas do filme.

Os filmes e coberturas comestíveis podem ser formados pelos seguintes mecanismos (KESTER e FENNEMA, 1986):

- **coacervação simples:** onde um hidrocolóide disperso em água é precipitado ou sofre mudança de fase após evaporação do solvente (secagem), após a adição de um não-eletrólito hidrossolúvel no qual o hidrocolóide é insolúvel (ex. etanol), após ajuste de pH ou da adição de um eletrólito o qual induz ligações cruzadas.
- **coacervação complexa:** onde duas soluções hidrocolóides com elétrons de cargas opostas são misturadas, causando assim interação e precipitação do polímero complexo.
- **gelificação ou coagulação térmica:** onde ocorre o aquecimento da macromolécula, o qual leva a uma desnaturação seguida pela gelificação (ex. proteínas) ou precipitação, ou resfriamento da dispersão hidrocolóide até a gelificação (ex. gelatina, agar).

A propriedade funcional específica do material formador de filme depende, principalmente, do alimento ao qual vai ser aplicado e de seu modo de deterioração. Portanto, para proteger um alimento gorduroso é desejável que o filme resista ao transporte de oxigênio; se o objetivo for retardar dessecação de frutas e vegetais é importante que,

além do filme ser impermeável à água, também permita alguma permeabilidade de oxigênio e dióxido de carbono, evitando assim a respiração anaeróbica, que levaria à deterioração do produto (ANTUNES, 2001).

2.7 Métodos de avaliação das propriedades dos filmes comestíveis

Os métodos utilizados para a determinação dos filmes comestíveis são derivados dos métodos clássicos aplicados aos materiais sintéticos. Entretanto, estes métodos foram adaptados às características dos biofilmes, particularmente à sua grande sensibilidade à umidade relativa e à temperatura (GUILBERT e BIQUET, 1995; GONTARD e GUILBERT, 1996).

2.7.1 Propriedades organolépticas

Os filmes e coberturas comestíveis devem apresentar as propriedades organolépticas mais neutras possíveis (serem claros, transparentes, inodoros, insípidos) para que não sejam descobertos quando ingeridos. Filmes à base de hidrocolóides são geralmente mais neutros que os formados a partir de lipídios ou derivados de ceras, que são freqüentemente opacos, moles e escorregadios ao degustar (GONTARD e GUILBERT, 1996).

2.7.2 Propriedades de barreira

Segundo Sarantópoulos (2002) as propriedades de barreira são definidas como a capacidade em resistir à absorção ou à evaporação de gases e vapores, resistir à permeação de lipídeos e à passagem de luz.

2.7.2.1 Permeabilidade ao vapor de água

Para Gontard e Guilbert (1996), filmes com satisfatórias propriedades de barreira à umidade são requeridos para um grande número de aplicações.

Muitos produtos requerem embalagens que sejam barreira ao vapor de água para evitar ganho ou perda de umidade. A migração de vapor de água é um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial, características microbiológicas, físico-químicas e organolépticas bem como da estabilidade de estocagem (CHEN, 1995; GONTARD e GUILBERT, 1996)

Nos alimentos de baixa atividade de água, o ganho de umidade favorece o crescimento microbiano, a oxidação de gorduras, a ação enzimática e o escurecimento não enzimático. Nos alimentos de alta atividade de água, a perda de umidade para o ambiente

representa perda de peso e acarreta alterações físicas, químicas e organolépticas. Assim, a utilização de embalagens ou envoltórios com boa barreira ao vapor d'água para os produtos sensíveis à umidade permite que a sua qualidade intrínseca seja mantida por mais tempo (SARANTÓPOULOS, 2001).

Gontard et. al. (1994), estudaram a adição de várias concentrações de lipídios a filmes comestíveis de glúten e observaram que os efeitos dessa adição nas propriedades de barreira a vapor de água dependeram das características dos lipídios, particularmente a hidrofobicidade, organização do complexo proteína-lipídio, interação entre esses dois componentes e distribuição uniforme das substâncias hidrofóbicas na matriz.

Guilbert et. al. (1996), em estudos sobre filmes comestíveis, concluíram que quando esses filmes eram compostos por polissacarídeos e proteínas, eles apresentavam boas propriedades mecânicas e óticas, entretanto, eram altamente sensíveis à umidade e mostravam baixas propriedades de barreira ao vapor de água. Em contraste, filmes compostos por lipídios apresentaram boas propriedades de barreira ao vapor de água, mas eram, em geral, opacos e relativamente inflexíveis.

Para Stading (2002) o componente lipídico, em filmes comestíveis, funciona como uma barreira contra o vapor d'água, enquanto que as proteínas e polissacarídeos formam barreira contra o oxigênio e fornecem a resistência necessária.

Vários produtos alimentícios são susceptíveis à deterioração devido ao ganho de umidade, como os alimentos desidratados e misturas de pós que empedram ou aglomeram com o aumento da umidade, ou como os biscoitos, nozes, e snacks que perdem a crocância quando absorvem a umidade do ambiente. O aumento do teor de umidade de alguns alimentos pode acarretar outros efeitos indesejáveis como o crescimento de microrganismos, alterações de cor e sabor, perdas nutricionais, etc. Já em outros alimentos como carne fresca, queijos, produtos congelados, etc., a perda de umidade deve ser evitada, pois provoca perda de peso, ressecamento, alterações de cor e textura (OLIVEIRA, et al., 1996).

Para esses alimentos a embalagem deve funcionar como uma barreira à passagem de vapor d'água, de modo a lhes assegurar a estabilidade. Essa característica de barreira da embalagem pode ser 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, no estado estacionário, sob as condições de ensaio. A permeabilidade do material ao vapor d'água refere-se ao produto da taxa de permeabilidade pela espessura do material de embalagem, dividido pelo gradiente de pressão de vapor entre as superfícies do material (GARCIA, et al., 1989; OLIVEIRA, et al., 1996 e FIGUEIRÓ, 2004).

As propriedades como barreira são avaliadas a partir da medida da permeabilidade aos gases, a umidade e aos solutos, onde a permeabilidade é definida como a transmissão através do material (GONTARD e GUILBERT, 1996; GUILBERT e BIQUET, 1995).

Na ausência de rachaduras e falhas, o primeiro mecanismo para o fluxo de gás e vapor por um filme ou cobertura comestível é por difusão ativa - o penetrante se dissolve na matriz do filme ao lado de alta concentração, a difusão pelo filme é dirigida pela concentração do gradiente, e evapora a partir de outra superfície. O segundo passo no processo – difusão, depende do tamanho, forma, e polaridade da molécula penetrante bem como o movimento dentro do segmento cadeia-polímero na matriz do filme. Alguns fatores afetam o movimento segmentário da cadeia do polímero incluindo forças atrativas intercadeias como as pontes de hidrogênio e interações de Van der Waals, o grau das ligações cruzadas, e o grau de cristalinidade. Os passos de dissolução e evaporação são influenciados pela solubilidade do penetrante no filme (KESTER e FENNEMA, 1986).

Então, o processo de difusão através da membrana depende do tamanho, forma e polaridade da molécula que se difunde assim como a estrutura e as características do filme, (GUILBERT e BIQUET, 1995). A permeabilidade, contudo, diminui gradativamente com a espessura (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Um material pode ser considerado como de alta barreira ao vapor de água, quando apresenta uma taxa de permeabilidade menor que $8\text{g}/(\text{m}^2.\text{dia})$ e de altíssima barreira, quando menor que $0,8\text{g}/(\text{m}^2.\text{dia})$ (GARCIA et al., 1989).

Gomas microbianas e vegetais, amidos, derivados de celulose, e muitas proteínas usados para formar filmes geralmente apresentam baixa propriedades de barreira à umidade (GONTARD e GUILBERT, 1996).

2.7.2.2 Permeabilidade à gordura

Produtos alimentícios com alto teor de gordura são muito sensíveis e a embalagem deve protegê-los para que mantenham sua vida útil. Entre os requisitos necessários, a embalagem deve atuar como boa barreira à permeação de gordura. A determinação desta propriedade é válida para o desenvolvimento ou seleção de filmes plásticos simples portanto, quando o material é boa barreira à permeação de gorduras, o resultado é negativo, mesmo após longos períodos de contato com a gordura (OLIVEIRA, 1996).

2.7.3 Propriedades óticas

2.7.3.1 Cor

Dentre as propriedades óticas de biofilmes para aplicação em embalagem, destacam-se a cor e a transparência (opacidade). A cor pode ser considerada um importante parâmetro de caracterização dos biofilmes, pois está associada com a matéria-prima utilizada na elaboração dos mesmos (VICENTINI, 2003).

A cor de um filme pode ser avaliada tanto por transmitância como por absorbância, dependendo do tipo de material (VEIGA – SANTOS et al., 2005). E entre os vários tipos de equipamentos para avaliar a cor pode ser usado o colorímetro da marca Minolta (RHIM, 2004).

Oliveira et al. (1996), afirma que para uma boa apresentação visual do produto, é desejável que as embalagens plásticas apresentem elevado brilho e alta transparência. Por outro lado, muitas vezes a proteção contra a incidência de luz se faz necessária (transparência baixa ou nula), como no acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz. Portanto, a cor deve ser determinada, mas não é fator limitante de uso.

Um objeto é dito transparente quando a luz incidente o atravessa com o mínimo de absorção ou reflexão. Já o seu oposto, isto é, um objeto opaco, absorve e/ou reflete toda luz incidente nele, sem que ocorra alguma transmissão de luz (VICENTINI, 2003).

2.7.3.2 Opacidade

A opacidade dos filmes também pode ser determinada através da luz refletida, utilizando-se um espectrofotômetro. Para avaliação dos parâmetros de cor e opacidade é recomendada que todas as amostras sejam avaliadas com a mesma data de fabricação para que possíveis degradações do material não interfiram nos resultados (VEIGA – SANTOS et al., 2005).

2.7.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais determinam a resposta destes às influências mecânicas externas, estando associadas à capacidade de desenvolver deformações reversíveis e irreversíveis e de apresentar resistência à fratura. O teste mais utilizado para medir força mecânica é o teste de tração, onde podem ser derivadas as propriedades de resistência à tração, alongação, força resultante e módulo de elasticidade.

As propriedades mecânicas são medidas por deformação de uma amostra e monitoração da força e deformação até que esta se rompa (OKAMOTO, 1978).

2.7.4.1 Propriedades de tração

As propriedades de tração são úteis para identificação e caracterização de filmes flexíveis e expressam a resistência do material ao alongamento e mesmo ao rompimento, quando submetidos à tração (OLIVEIRA, et al. 1996).

A resistência à tração é medida pela força máxima de tração que o filme pode sustentar. A alongação é geralmente tirada do ponto de quebra e é expressa como porcentagem de aumento do comprimento original da amostra. Força resultante é a força de tração na qual ocorre o primeiro sinal de deformação não elástica. O módulo de elasticidade ou módulo de Young mede também a resistência do filme (BARRETO, 2003).

O ensaio de determinação das propriedades de tração de uma estrutura flexível envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo-de-prova, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação (alongamento). Inicialmente, o material oferece resistência crescente à solicitação de tração, a qual provoca seu alongamento. A partir de certo ponto, o aumento de resistência passa a ser menor para um mesmo aumento de deformação até o ponto de escoamento, a partir do qual é possível alongar o filme sem que este responda com um aumento de resistência. Continuando o alongamento, o material resiste até que ocorre sua ruptura (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Materiais diferentes exibem padrões de tração diferentes. Por exemplo, um polissacarídeo possui alta resistência à tração e pouca alongação, enquanto que materiais protéicos apresentam moderada resistência à tração e grande alongação. Essas diferenças podem ser derivadas da diferença na estrutura molecular. A estrutura da cadeia polimérica de um polissacarídeo é linear, enquanto que as proteínas apresentam uma estrutura complexa devido às interações inter e intramoleculares dos grupos radicais (CHEN, 1995).

As medidas de resistência à tração e alongação são geralmente conduzidas de acordo com o método padrão de propriedades de tração de filme plástico fino (ASTM, 1993) e utiliza-se um instrumento universal de teste mecânico, como o Instron ou o texturômetro TAXT2.

2.7.4.2 Porcentagem de alongamento

É a relação entre o alongamento do corpo-de-prova e o seu comprimento inicial, podendo ser determinada para a situação de ruptura ou no ponto de escoamento (OLIVEIRA et al., 1996).

2.7.4.3 Módulo de elasticidade ou de Young

É a relação entre a resistência à tração e a porcentagem de alongamento na região linear da curva resistência à tração versus deformação, ou seja na região em que a resposta do corpo-de-prova ao alongamento é crescente e proporcional à deformação imposta (conhecida como região elástica). Em termos práticos o módulo de elasticidade é um indicador da rigidez do filme sendo que, quanto maior o módulo, mais rígido é o material. Quando vários materiais são comparados quanto à rigidez por meio do módulo de elasticidade devem ser ensaiados corpos-de-prova com dimensões idênticas, inclusive na mesma espessura (OLIVEIRA, et al. 1996).

O estudo de propriedades mecânicas de filmes comestíveis é de grande importância devido à sua influência no desempenho do produto e na aceitação do consumidor (FAMÁ et al., 2005).

2.7.5 Microscopia

A análise de microscopia mais utilizada para avaliar a microestrutura de filmes biodegradáveis é a microscopia eletrônica de varredura. Através dela pode-se obter informações sobre a superfície dos biofilmes (CEREDA, 2001).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados a metodologia de elaboração dos filmes, o planejamento experimental e as análises aplicadas para a caracterização dos filmes obtidos pelos quatro experimentos.

3.1 Matéria-prima

Foi utilizado amido de milho modificado Candymil, cedido pela empresa Corn Products Brasil, amido de milho nativo obtido de supermercados da região e alginato de sódio cedido pela Germinal (ISP).

O amido de milho modificado foi obtido através da conversão química do amido de milho, tendo umidade máxima de 14%, pH entre 5,0 e 6,0. O amido de milho nativo pH entre 4,5 e 5,5 e o alginato de sódio pH entre 5,0 e 7,5. Ambos os amidos contém 27% de teor de amilose.

3.2 Reagentes

Para o preparo e realização das análises de caracterização e condicionamento dos filmes foram utilizados os seguintes reagentes:

- cloreto de cálcio anidro em pó P.A. (CaCl_2 – PM = 110,99) marca Nuclear;
- azida sódica 99% (N_3Na – PM = 65,01) marca Nuclear;
- brometo de sódio P.A. (NaBr – PM = 102,89) marca Vetec;
- glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}^3$ – PM = 92,09) marca Nuclear.

3.3 Elaboração dos biofilmes

Todos os filmes foram preparados segundo técnica “casting” descrita por Monterrey-Quintero e Sobral (2000) e Vicentini (2003), que consiste na desidratação de uma solução coloidal, chamada de solução filmogênica (SF).

Esta técnica compreende a aplicação da SF num suporte adequado, seguida de secagem em condições estritamente controladas.

A SF foi aplicada, ainda quente ($T^\circ = 70^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$) em placas de com diâmetro de $14,02 \pm 0,02$ cm, de acordo com o planejamento experimental. O controle de peso da SF aplicada às placas foi feito em balança semi-analítica (Belmark – Bel Engineering, 220g, $\pm 0,01$ g).

A elaboração dos filmes foi dividida em quatro experimentos:

- Experimento 1 – 100% de amido modificado;
- Experimento 2 – 50% de amido modificado + 50% de amido nativo;
- Experimento 3 – 50% de amido modificado + 50% de alginato de sódio;
- Experimento 4 – 50% de amido modificado + 25% de amido nativo + 25% de alginato de sódio.

Foram estudadas as concentrações de polissacarídeo (3% a 4%), as concentrações de glicerol (plastificante) (0,9% a 1,6%) e a influência do peso da solução filmogênica aplicada ao suporte.

Em todos os experimentos foram utilizados os mesmos procedimentos de preparo, secagem e condicionamento dos filmes, variando apenas os componentes da solução filmogênica. Portanto, os filmes foram preparados a partir de uma solução contendo 3%, 3,5% e 4% de polissacarídeo e 0,9%, 1,25% e 1,6% de plastificante, suspensos em água destilada, conforme é mostrado no planejamento experimental. Os componentes foram misturados e aquecidos gradualmente até 95°C para atingir a temperatura de gelatinização do amido e mantidos por 5 minutos para assegurar o inchamento de todos os grânulos de amido, passando, então, para a etapa de secagem e condicionamento.

3.4 Secagem e condicionamento

As SF foram desidratadas em estufa com circulação e renovação de ar (Marconi, MA 037) com controle de temperatura ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) a 30°C e com um tempo de secagem médio de 22 h (VICENTINI, 2003).

Os filmes foram acondicionados em umidade relativa (UR) de 58% em dessecadores contendo solução saturada de NaBr durante 4 dias a 25°C antes de serem caracterizados.

3.5 Planejamento experimental

Com base nos ensaios preliminares foi montado um planejamento experimental avaliando as 4 formulações com diferentes concentrações de polissacarídeo e glicerol e também diferentes pesos de solução filmogênica

Foi utilizado a metodologia de Planejamento de Experimentos e Análise de Superfície de Resposta (Barros et al., 2002) para verificar a relação entre a composição de cada SF e as propriedades mecânicas, de barreira, óticas e físicas dos respectivos biofilmes.

Empregou-se um planejamento fatorial completo (2^3), com três pontos centrais, perfazendo um total de 11 ensaios.

As variáveis independentes foram o peso da solução filmogênica no suporte (g), a concentração de amido (%), concentração de glicerol (%) na SF, enquanto as variáveis dependentes (respostas) foram tensão de ruptura (s), alongamento máximo, resistência e módulo de Young, solubilidade em água, umidade, cor, opacidade, espessura, permeabilidade ao vapor de água, barreira à luz, permeabilidade à gordura e viscosidade do gel.

Os valores reais e codificados dos diversos níveis das variáveis independentes encontram-se na Tabela 3. Os limites dos valores reais foram escolhidos nos ensaios preliminares.

Tabela 3 – Variáveis e níveis estudados no planejamento experimental (2^3)

Variáveis	Valores codificados		
	-1	0	1
X_1 (C_p)	3,0	3,5	4,0
X_2 (peso da SF)	34	36	38
X_3 (C_g)	0,9	1,25	1,6

X_1 (CA) – concentração de amido (g/100mL de solução); X_2 (peso da SF) – peso da solução filmogênica (g); X_3 (C_g) – concentração de glicerol (g/100mL de solução).

Todos os dados experimentais foram analisados com a ajuda do programa STATÍSTICA 5.0.

3.6 Caracterização dos filmes

As análises para caracterização dos filmes foram realizadas para os quatro experimentos após os 4 dias de acondicionamento e estão descritas abaixo:

- estudo da temperatura de gelatinização dos amidos;
- análise subjetiva;
- espessura;
- umidade;
- propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade à gordura);
 - propriedades óticas (cor e opacidade);
 - propriedades mecânicas (tensão na ruptura, alongamento e módulo Young);
 - análise microscópica (MEV e microscopia ótica);

As análises de cor, espessura e subjetivas utilizaram os mesmos corpos de prova, pois foram consideradas análises não destrutivas.

3.6.1 Estudo da temperatura de gelatinização dos amidos nativo e modificado

Para investigar a temperatura de gelatinização dos amidos foi preparada uma solução de amido em água (3%), que foi levada ao aquecimento em agitador magnético com controle de temperatura (marca Fisatom). As temperaturas de 50°, 60°, 65°, 68°, 70°, 75°, 80° e 90°C foram avaliadas, onde em cada temperatura foram retiradas amostras da solução e depositadas em lâminas. Em seguida foi aplicada sobre a amostra 100µL de corante azul tripan (5%) e cobertas com uma lamínula. O efeito do aquecimento sobre os grânulos de amido foi, então, observado em um microscópio ótico (marca Carl Zeiss) com um aumento de 400x. Em seguida foi acoplado, sobre o microscópio, uma máquina fotográfica (marca Contax, modelo 167 MT), onde foram tiradas fotografias das amostras em cada temperatura estudada.

3.6.2 Avaliação subjetiva

Na avaliação subjetiva dos biofilmes foram observadas as seguintes características: continuidade (ausência de rupturas e fraturas após a secagem) e homogeneidade (ausência de partículas insolúveis ou visíveis ao olho nu, ou zonas de opacidade ou de cores diferenciadas), além da manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura) (GONTARD, 1991 apud MONTERREY e SOBRAL, 1999).

Os filmes foram classificados de acordo com um padrão que foi definido como ●●● excelente, ♥♥ boa, ♣ deficiente.

3.6.3 Espessura

Foi determinada de acordo com Monterrey e Sobral (1999) onde se fixou o peso da SF depositada em cada placa de acordo com o planejamento experimental. Após a desidratação mediu-se a espessura dos filmes com um micrômetro manual ($\pm 0,001$ mm, com superfície de contato de 6,4 mm de diâmetro) em 5 pontos diferentes do filme, sendo uma no centro e as outras quatro no perímetro. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

3.6.4 Umidade

A umidade dos biofilmes foi determinada de acordo com a metodologia proposta pelas Normas Analíticas do IAL para cereais e amiláceos, (1985); onde foi feita a secagem dos biofilmes em estufa a 105°C durante 24 horas. As determinações foram realizadas em

triplicata apenas no ponto central do planejamento experimental, levando-se em consideração que nos ensaios preliminares a reprodutibilidade dos resultados foi boa.

3.6.5 Avaliação das propriedades de barreira

3.6.5.1 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada utilizando-se o método padrão modificado da ASTM E96-90 (ASTM, 1990), e de acordo com o procedimento descrito por Figueiró (1994).

As condições de temperatura e umidade relativa escolhidas foram 40°C e 80°C, consideradas extremas.

Como cápsulas para acondicionamento do material higroscópico foram utilizados vidros transparentes com tampas rosqueadas. As tampas apresentavam em sua superfície um furo, o qual determina uma área ao qual o vapor de água irá permear pelo filme, fornecendo uma área de passagem de $11,36 \pm 0,48 \text{ cm}^2$.

Em cada frasco foi adicionado 10g de cloreto de cálcio anidro, previamente dessecado em estufa a 105°C por 24h. Os filmes foram selecionados, recortados e adaptados à tampa de cada frasco.

Os frascos foram colocados dentro de uma caixa plástica com tampa contendo 500mL de uma solução de cloreto de sódio em água a 23% p/p, com o objetivo de se obter 80% de umidade relativa. Todo o conjunto foi colocado no interior de uma estufa à 40°C. A Figura 8 mostra o diagrama do aparato experimental utilizado.

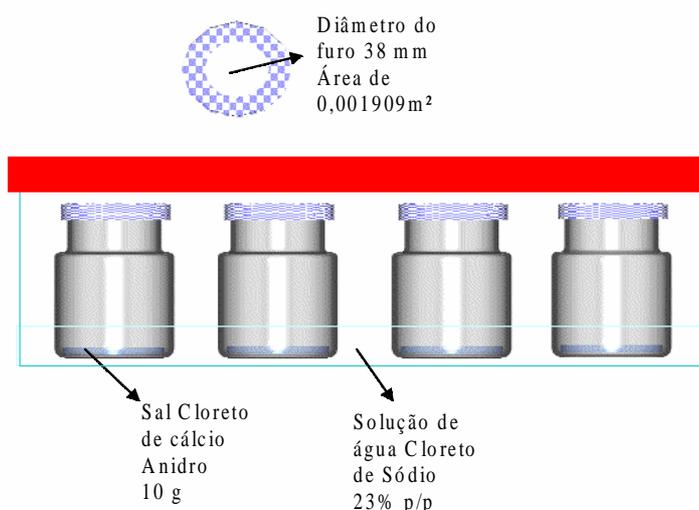


Figura 8: Desenho esquemático do aparato experimental.

As determinações foram realizadas em triplicata apenas no ponto central do planejamento experimental, levando-se em consideração que nos ensaios preliminares a

reprodutibilidade dos resultados foi boa. O experimento foi conduzido durante um período de seis horas onde a absorção da umidade foi registrada pesando-se o biofilme em balança semi-analítica em intervalos de 1 hora para se obter o ganho de umidade do sal em cada cápsula.

Para calcular a taxa de permeabilidade ao vapor de água, foi necessário ajustar a curva de ganho de umidade durante o período de observação, e calcular o coeficiente angular da reta obtida. O valor obtido representa a massa média de água por dia, então, esse ganho dividido pela área média dos biofilmes em contato com a atmosfera controlada nos fornece a taxa de permeabilidade de vapor de água, em g/m².dia (Equação 1),

$$TPVA = \frac{\alpha}{\text{Área}} \quad (1)$$

onde α = coeficiente angular da reta.

A taxa de permeabilidade ao vapor de água, nos permite, então, calcular o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (PVA) através da equação 2,

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{ps \cdot \frac{U_{Re}}{100}} \quad (2)$$

onde:

PVA = permeabilidade ao vapor de água;

TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor de água (g água/m².dia);

e = espessura do material (μm);

ps = pressão de vapor de água pura na temperatura de 40°C (mmHg);

Ure = umidade relativa a 40°C.

3.6.5.2 Permeabilidade à gordura

A permeabilidade à gordura foi determinada utilizando-se o método descrito por Oliveira (1996), utilizado para determinar a taxa de permeação da gordura em materiais flexíveis.

Primeiramente, foi determinada a espessura dos corpos-de-prova (60x60mm), com base em cinco pontos distribuídos sobre toda a área do mesmo. Os corpos-de-prova foram distribuídos sobre uma placa de vidro esmerilhado com o lado que irá ter contato com a gordura voltado para cima.

Em seguida, foram colocados dois discos de flanela contendo 20mm de diâmetro sobre o centro dos corpos-de-prova. Após, foi adicionado um peso de 50g sobre os discos de algodão e este conjunto foi levado à estufa até chegar à temperatura de 40°C.

O conjunto foi deixado na estufa durante toda a análise. Então, quando a temperatura chegou a 40°C, removeu-se o peso e com um conta-gotas adicionou-se seis gotas de óleo vegetal de soja misturado com corante vermelho Sudan III. Recolocou-se o peso sobre os discos embebidos durante 5 horas removeu-se os corpos-de-prova, os discos e o peso, em conjunto e observou-se a superfície do vidro. Durante à primeira hora o conjunto foi observado a cada 15 minutos e nas quatro horas posteriores foi observado a cada 30 minutos. Foi registrado o tempo no qual se verificou o primeiro indício do corante e da dispersão da luz na região do vidro sobre o peso.

3.6.6 Propriedades óticas

3.6.6.1 Cor

A cor dos filmes foi obtida através da média de 5 determinações sendo uma no centro e as outras quatro no perímetro, utilizando um colorímetro CR - 400 Minolta Chromameter (Minolta Máquina fotográfica Cia., Ltd.)

Os filmes foram colocados em uma placa branca definida como padrão e a escala CIE-Lab e luz do dia (D_{65}) foram usadas para medir a cor dos filmes. O L^* indica a claridade e a^* e b^* são as coordenadas de cromaticidade, onde L^* , varia de 0 (preto) a 100 (branco), a^* , varia do verde (-) ao vermelho (+) e b^* , varia do azul (-) ao amarelo (+) (SOBRAL, et al. 2004).

A diferença da cor total (ΔE) foi calculada através da equação 3,

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{0,5} \quad (3)$$

onde:

$$\Delta L = L_{\text{padrão}} - L_{\text{amostra}};$$

$$\Delta a = a_{\text{padrão}} - a_{\text{amostra}};$$

$$\Delta b = b_{\text{padrão}} - b_{\text{amostra}}.$$

Os valores padrões obtidos para a placa branca foram: $L = 92,27$, $a = -0,96$ e $b = 1,21$, respectivamente. As determinações foram realizadas em triplicata apenas no ponto central do planejamento experimental, levando-se em consideração que nos ensaios preliminares a reprodutibilidade dos resultados foi boa.

3.6.6.2 Opacidade

A opacidade dos filmes foi determinada pela medida da absorbância na região ultravioleta (300 nm) e na região visível (400, 500 e 600 nm) de acordo com Djenane, et al (2001) em um espectrofotômetro (marca Agilent, modelo 8453E).

Utilizou-se a metodologia proposta por Park e Zhao (2004), onde amostras dos filmes foram cortadas em retângulos e adicionadas na parte externa da cubeta e a opacidade, então, foi definida como a medida da absorbância em relação à espessura dos respectivos filmes. As determinações foram realizadas em triplicata apenas no ponto central do planejamento experimental, levando-se em consideração que nos ensaios preliminares a reprodutibilidade dos resultados foi boa.

3.6.7 Avaliação das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas com o uso de um texturômetro (TA-TX2, Stable Micro Systems, England).

Após o acondicionamento em ambiente com 58% de umidade relativa, durante 4 dias, as amostras foram retiradas e cortadas em forma retangular (25 x 10 mm). Sendo utilizados pelo menos 4 corpos de prova para cada amostra em virtude da análise apresentar um desvio grande e a espessura dos filmes foi considerada como a média das leituras. A espessura das amostras foi determinada com o uso de um micrômetro manual com precisão de $\pm 0,001\text{mm}$ e com superfície de contato de 6,4 mm de diâmetro. O módulo de Young (E) foi calculado a partir da região linear da curva de tensão x deformação, entre 0,00 e 1,00% de alongamento. A resistência do material foi calculada através da área abaixo da curva de tensão x deformação. A separação inicial das garras foi de 40mm e a velocidade do teste de 0,2mm/s. Cada medida de tensão de ruptura (s), alongamento máximo e módulo de Young foram a média de 4 leituras.

3.6.8 Análises microscópicas

3.6.8.1 Microscopia

Os filmes foram montados em lâminas de vidro e observados em um microscópio óptico (marca Carl Zeiss) com aumento de 400 vezes.

Para comprovar os resultados foram tiradas fotografias dos filmes com uma máquina fotográfica (marca Contax, modelo 167 MT) acoplada ao microscópio.

3.6.8.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise da superfície dos filmes foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura marca SHIMADZU, modelo SS-550 Superscan.

As amostras de filme foram colocadas manualmente sobre fitas condutoras dupla-face dispostas em porta amostras de alumínio. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro utilizando um aparelho metalizador.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados referentes ao desenvolvimento dos filmes comestíveis a partir de amido nativo, amido modificado e alginato de sódio. Primeiramente será abordada a caracterização da matéria-prima. Após serão relatados os resultados referentes à caracterização das propriedades físicas dos filmes elaborados.

4.1 Caracterização da matéria-prima

Dentro deste tópico será abordada a análise de determinação da temperatura de gelatinização dos amidos nativo e modificado utilizados como componentes para a formação da solução filmogênica.

4.1.1 Estudo da temperatura de gelatinização dos amidos nativo e modificado

Este estudo foi realizado para avaliar o comportamento da solução dos grânulos de amido nativo e modificado submetidos ao aumento de temperatura, com a finalidade de verificar a temperatura de gelatinização de ambos os amidos. Pois, sabe-se que a temperatura de gelatinização destes grânulos é diferente e esta influencia nas propriedades físicas dos filmes formados.

Durante o aquecimento de soluções de amido o qual provoca a quebra de pontes de hidrogênio, ocorre o inchamento dos grânulos até temperaturas nas quais ocorrem o rompimento dos grânulos. Os grupos hidroxilas das glucoses das áreas cristalinas são hidratados e o grânulo incha de forma que ocorre a destruição da ordem molecular e mudanças irreversíveis nas suas propriedades. A temperatura na qual ocorre esta transformação é denominada temperatura de gelatinização (SOUZA e ANDRADE, 2000). Nesta temperatura, o grânulo começa a intumescer, as pontes de hidrogênio continuam a quebrar e simultaneamente perde a característica de birrefringência e segundo Peroni (2003), o amido é convertido de uma forma semicristalina para uma amorfa.

Para avaliar o rompimento do grânulo foi utilizado um corante que colore somente os grânulos rompidos durante o processo de gelatinização.

Pode ser visualizado nas Figuras 9 e 10 o comportamento das soluções aquosas a 3% dos grânulos de amido modificado e nativo, respectivamente, quando submetidos ao aquecimento com temperaturas de 50 a 95°C, sob observação contínua, permitindo deste modo à determinação da temperatura de gelatinização.

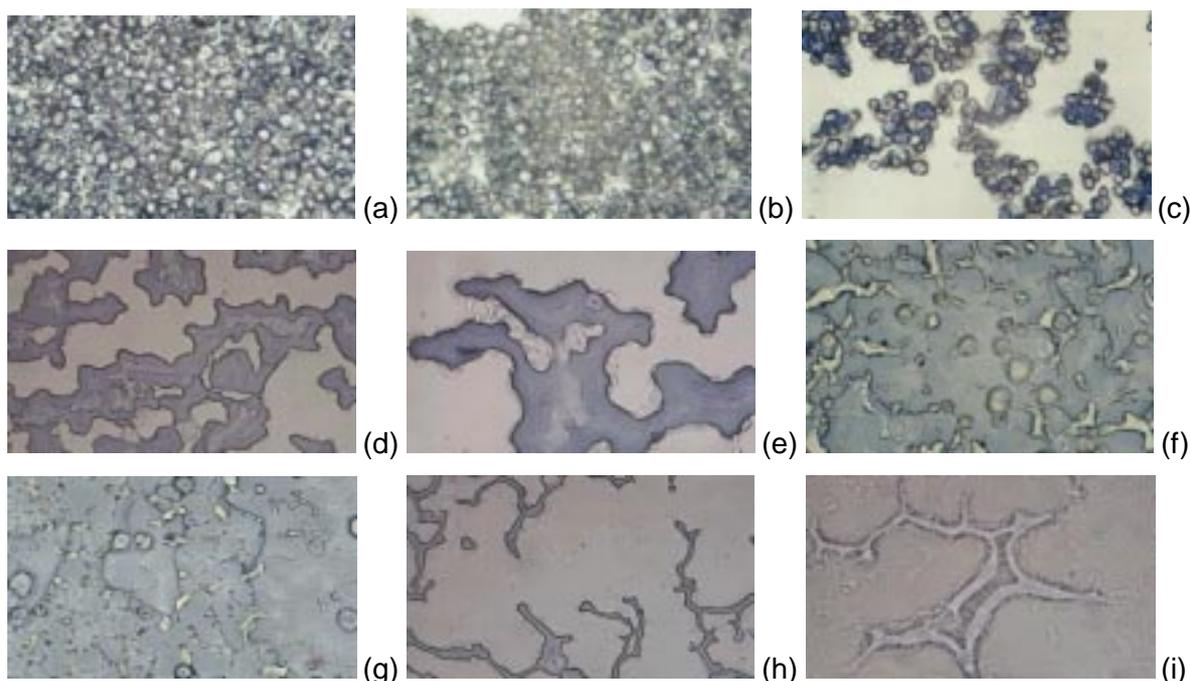


Figura 9: Micrografias tiradas com aumento de 400x nas temperaturas de 50°C (a); 60°C (b); 65°C (c); 68°C (d); 70°C (e); 75°C (f); 80°C (g); 90°C (h); e 95°C (i), para avaliar o comportamento das soluções aquosas dos grânulos do amido e obtendo, assim, a temperatura de gelatinização do amido modificado.

Na Figura 9, observando-se as micrografias, verifica-se que a estrutura dos grânulos de amido modificado quando submetido à temperatura de 50°C (a), manteve-se intacta, não sofrendo modificações em sua estrutura. Este comportamento mantém-se quando a solução é submetida à temperatura para 60°C (b). Com a contínua elevação da temperatura, começa-se a visualizar pequenas zonas pigmentadas, sendo primeiramente observado este comportamento à 65°C (c). Portanto, pode-se dizer que o início do processo de gelatinização começou a ocorrer nesta temperatura, quando visualiza-se pequenos rompimentos na membrana dos grânulos.

Conforme a temperatura vai aumentando, o processo se acentua, ou seja, os grânulos vão absorvendo água lentamente e tornando-se mais inchados, o que pode ser evidenciado nas temperaturas de 68°C (d), 70°C (e), 75°C (f), 80°C (g), 90°C (h). Quando eleva-se até 95°C (i) observa-se que atinge ao ponto de gelatinização deste amido, originando uma massa translúcida. Após 95°C as membranas dos grânulos de amido se rompem e a observação deste material mostra a ausência de birrefringência, resultante da perda da ordenação molecular previamente existente.

Quando o amido é aquecido em excesso de água acima da temperatura de gelificação, a estrutura cristalina é rompida (devido às quebras das ligações de hidrogênio) e as moléculas de água começam a se ligar por ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas da amilose e amilopectina, causando um aumento do tamanho do grânulo devido ao inchamento e a solubilidade (PERONI, 2003).

O inchamento do grânulo depende da força e da natureza da rede micelar (forças associativas) dentro do grânulo e amido. Os vários fatores que determinam essas forças associativas são: a razão entre amilose e amilopectina, peso molecular das frações, distribuição do peso molecular, grau de ramificação, conformação e comprimento das cadeias ramificadas mais externas de amilopectinas, que podem compartilhar em ligações associativas (PERONI, 2003).

A literatura confirma o comportamento observado para amidos modificados que possuem ligações cruzadas, onde se verifica que estes incham menos e são menos solúveis do que o mesmo amido não modificado. Assim, o amido com ligações cruzadas produz uma pasta com viscosidade menor (BARRETO e BEIRÃO, 1999). Nas micrografias da Figura 10, pode ser observado que as soluções aquosas de amido nativo apresentam temperatura de gelatinização diferente do amido modificado. As soluções quando submetidas à temperatura de 65°C (i) apresentaram o início do processo de gelatinização, sendo que o ponto de gelatinização foi a 75°C(o) quando se observa o inchamento total dos grânulos. A 80°C (p) é possível observar que ocorre o rompimento das membranas dos grânulos de amido e a ausência de birrefringência, resultante da perda da ordenação molecular previamente existente, conforme ocorre também com o amido modificado em temperaturas mais elevadas (95°).

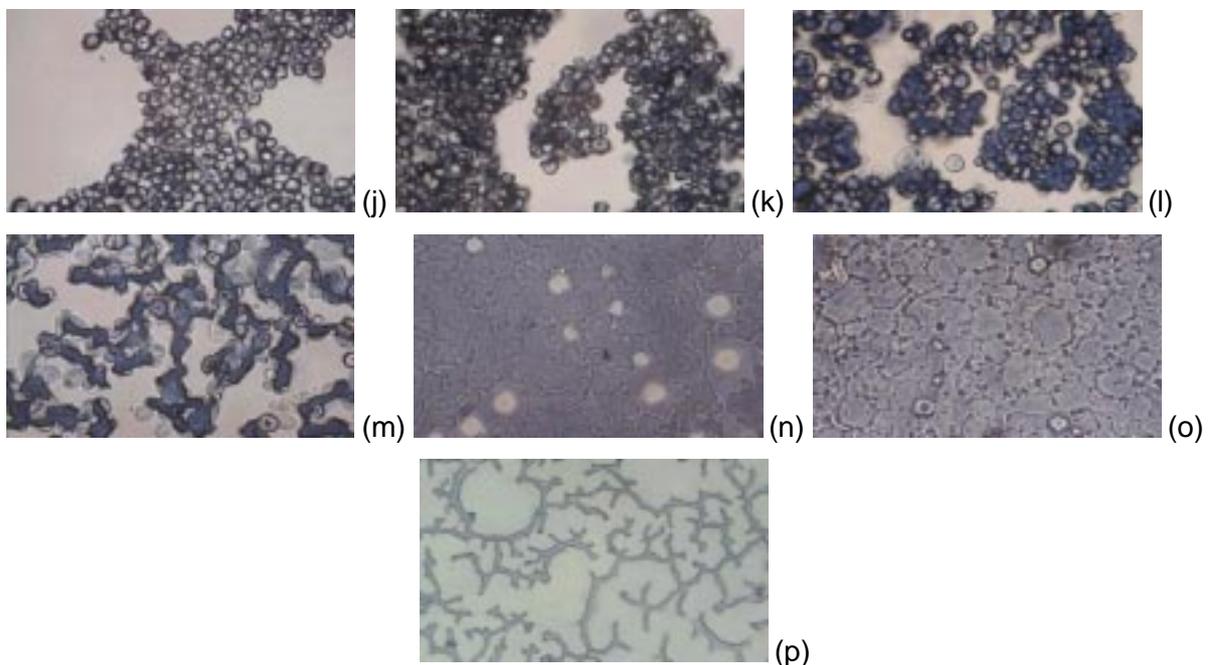


Figura 10: Micrografias tiradas com aumento de 400x nas temperaturas de 50°C (j); 60°C (k); 65°C (l); 68°C (m); 70°C (n); 75°C (o) e 80°C (p), para avaliar o comportamento das soluções aquosas dos grânulos do amido nativo e obtendo, assim, sua temperatura de gelatinização.

Portanto, conclui-se que a temperatura de gelatinização encontrada para o amido nativo é de 75°C enquanto que para o amido modificado é de 95°C, sendo estas temperaturas aplicadas nas soluções filmogênicas desenvolvidas no trabalho.

4.2 Planejamento de experimentos

Para obtenção dos filmes foi montado um planejamento fatorial completo (2^3) e os valores reais e codificados estão apresentados na Tabela 4. O mesmo planejamento foi utilizado para os quatro experimentos sendo que apenas os componentes é que foram diferenciados.

Tabela 4 – Matriz do planejamento experimental (valores reais e codificados)

Tratamentos	Conc. Polissacarídeo (%)	Peso SF (g)	Conc. Glicerol (%)
1	3,0 (-1)	34 (-1)	0,9 (-1)
2	4,0 (+1)	34 (-1)	0,9 (-1)
3	3,0 (-1)	38 (+1)	0,9 (-1)
4	4,0 (+1)	38 (+1)	0,9 (-1)
5	3,0 (-1)	34 (-1)	1,6 (+1)
6	4,0 (+1)	34 (-1)	1,6 (+1)
7	3,0 (-1)	38 (+1)	1,6 (+1)
8	4,0 (+1)	38 (+1)	1,6 (+1)
9	3,5 (0)	36 (0)	1,25 (0)
10	3,5 (0)	36 (0)	1,25 (0)
11	3,5 (0)	36 (0)	1,25 (0)

Para uma análise mais consistente dos dados foi utilizando o pacote Estatística 5.0, módulo de planejamento de experimentos (“Experimental Design”).

4.3 Caracterização dos Filmes

Os filmes foram elaborados a partir de quatro experimentos (1 - 100% de amido modificado; 2 - 50% de amido modificado + 50% de amido nativo; 3 - 50% de amido modificado + 50% de alginato; 4 - 50% de amido modificado + 25% de amido nativo + 25% de alginato) onde foi avaliada as variáveis independentes: concentração de polissacarídeo (3 a 4%), concentração de plastificante (0,9 a 1,6%) e peso da SF aplicada no suporte (34 a 36g). As variáveis dependentes avaliadas foram: espessura, umidade, propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade à gordura), propriedades óticas (cor e opacidade) propriedades mecânicas (tensão na ruptura, alongamento máximo e módulo Young). Sendo também avaliados subjetivamente os parâmetros de continuidade, homogeneidade e manuseabilidade dos filmes formados. Foram realizadas análises de microscópica (MEV e microscopia ótica) para verificar a superfície dos filmes.

4.3.1 Avaliação subjetiva

Baseando-se em parâmetros de avaliação subjetiva estabelecidos por Gontard (1991) apud Monterrey e Sobral (1999), foi verificado as seguintes características dos filmes obtidos: continuidade (ausência de rupturas ou fraturas após secagem) e homogeneidade (ausência de partículas insolúveis ou bolhas visíveis ao olho nu, ou zonas de opacidade ou de cores diferenciadas), além da manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura). Os resultados dessa avaliação para os quatro experimentos são mostrados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 – Resultados da avaliação subjetiva dos filmes obtidos com 100% de amido modificado (Experimento 1) e com 50% de amido modificado + 50% de amido nativo (Experimento 2)

Tratamentos	Continuidade		Homogeneidade		Manuseabilidade	
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 1	Exp. 2
1	•••	•••	•••	♥♥	•••	•••
2	•••	•••	•••	♥♥	•••	•••
3	•••	•••	•••	♥♥	•••	•••
4	•••	•••	•••	♥♥	•••	•••
5	•••	•••	•••	♥♥	♣	♣
6	•••	•••	•••	♥♥	•••	•••
7	•••	•••	•••	♥♥	•••	•••
8	•••	•••	•••	♥♥	•••	•••
9	•••	•••	•••	♥♥	•••	•••
10	•••	•••	•••	♥♥	•••	•••
11	•••	•••	•••	♥♥	•••	•••

••• excelente, ♥♥ boa, ♣ deficiente

Conforme pode ser observado na Tabela 5 e 6, os filmes formados a partir dos quatro experimentos mostraram-se contínuos, sem fraturas ou rupturas, após a secagem.

Em relação à homogeneidade, em todos os tratamentos do experimento 2 (Tabela 5) foram observadas zonas de opacidade. Este fato pode ser consequência da diferença da temperatura de gelatinização dos dois amidos, 95°C para amido modificado e 75°C para amido nativo. Quando o amido nativo foi submetido à temperatura de 95°C que é acima da sua temperatura de gelatinização houve o rompimento das membranas dos grânulos do amido liberando, então, a dextrina que é uma substância semi-solúvel (SUFFREDINI, 2005), causando, assim, as zonas de opacidade e cores diferenciadas nos filmes.

Segundo Oliveira (1996), é desejável que as embalagens plásticas apresentem elevado brilho e alta transparência. Por outro lado, muitas vezes a proteção contra a incidência de luz se faz necessária (transparência baixa ou nula), como no

acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz. Em virtude disso os filmes do experimento 2 foram classificados como bons em relação a homogeneidade.

Tabela 6 – Resultados da avaliação subjetiva dos filmes obtidos pelo Experimento 3 (50% de amido modificado e 50% de alginato de sódio) e pelo Experimento 4 (50% de amido modificado, 25% de amido nativo e 25% de alginato de sódio)

Tratamentos	Continuidade		Homogeneidade		Manuseabilidade	
	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 3	Exp. 4
1	•••	•••	•••	•••	•••	•••
2	•••	•••	•••	•••	•••	•••
3	•••	•••	•••	•••	•••	•••
4	•••	•••	•••	•••	•••	•••
5	•••	•••	•••	•••	♣	♣
6	•••	•••	•••	•••	•••	•••
7	•••	•••	•••	•••	•••	•••
8	•••	•••	•••	•••	•••	•••
9	•••	•••	•••	•••	•••	•••
10	•••	•••	•••	•••	•••	•••
11	•••	•••	•••	•••	•••	•••

••• excelente, ♥♥ boa, ♣ deficiente

Em relação a manuseabilidade, os filmes correspondentes ao tratamento 5, para os quatro experimentos foram classificados como deficientes. Esta característica é devido à dificuldade em serem retirados do suporte sem provocar a ruptura do filme e por apresentarem-se muito elásticos. Isto ocorreu em consequência da alta concentração de glicerol combinada com a baixa concentração de polissacarídeo. Os mesmos apresentaram pegajosidade e foram manuseados cuidadosamente para evitar que aderissem entre eles quando se sobrepusessem.

Os demais filmes obtidos não apresentaram esta característica, podendo ser dobrados e manipulados sem qualquer risco de ruptura.

De maneira geral, os filmes apresentaram-se transparentes e com bom aspecto visual, conforme se pode observar na Figura 11, onde está apresentada uma foto do filme correspondente ao experimento 1, tratamento 9 (concentração de polissacarídeo, $C_p = 3,5\%$; concentração de glicerol, $C_g = 1,25\%$ e peso da SF, PSF = 36g).



Figura 11: Filme à base de amido de milho modificado.

Monterrey e Sobral (1999), estudando filmes à base de proteínas miofibrilares de Tilápia-do-Nilo, utilizando a mesma metodologia, também obtiveram filmes incolores, homogêneos, manuseáveis e com bom aspecto visual.

4.3.2 Espessura

Um dos parâmetros que influencia as propriedades dos filmes é a espessura. Este é importante para avaliar a homogeneidade, para definir a uniformidade dos materiais, para a repetibilidade das medidas das propriedades e validade das comparações entre as propriedades dos filmes (Mahmoud e Savello, 1992; Gennadios et al., 1993; Oliveira et al., 1996; Cuq et al., 1996). A Tabela 7 mostra os resultados da espessura média (mm) dos filmes obtidos pelos quatro experimentos em todos os tratamentos do planejamento experimental.

Tabela 7 – Espessura dos filmes obtida em todos os tratamentos dos experimentos 1, 2, 3 e 4

Tratamentos	Espessura (mm)			
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
1	0,07	0,07	0,07	0,06
2	0,08	0,07	0,09	0,07
3	0,07	0,06	0,07	0,06
4	0,07	0,12	0,08	0,08
5	0,08	0,08	0,09	0,07
6	0,09	0,08	0,09	0,08
7	0,10	0,09	0,09	0,08
8	0,15	0,10	0,10	0,08
9	0,08	0,09	0,08	0,07
10	0,08	0,08	0,08	0,08
11	0,08	0,07	0,08	0,07

As espessuras médias dos filmes obtidos mostraram uma variação de 0,059 à 0,148 mm. Os valores apresentados na Tabela 7 são superiores aos encontrados por Ayarancy e Cetin (1995) com filmes de celulose e proteínas de pistache, onde obtiveram espessuras entre 0,014 a 0,045 e aos obtidos por Rhim (2004) que variaram de 0,056 a 0,069 mm para filmes elaborados a partir de alginato de sódio.

Entretanto os valores encontrados foram semelhantes aos obtidos por Gennadios et al. (1993), com filmes de glúten e plastificantes, que obtiveram espessuras de 0,064 a 0,101 mm. Henrique (2002) também encontrou valores entre 0,04 a 0,2 mm para filmes a base de fécula de mandioca.

4.3.2.1 Experimento 1

A variação nas medidas das espessuras foi obtida em função da massa de solução filmogênica adicionada nas placas, antes da secagem de acordo com o planejamento experimental.

Os filmes apresentaram espessura mínima de 0,07 mm para o tratamento 1 e máxima de 0,15 mm no tratamento 8 (Tabela 7). Os filmes obtidos através do tratamento 1 foram os que apresentaram a menor espessura em função de serem obtidos a partir da menor concentração de polissacarídeo, do menor peso aplicado na placa e da menor concentração de glicerol estudadas dentro do planejamento experimental.

Isso pode ser facilmente observado no gráfico de Pareto (Figura 12) onde mostra os efeitos das variáveis estudadas no planejamento em relação à espessura. Observa-se que variáveis avaliadas tiveram efeito positivo significativo ($p < 0,05$), o que significa que quando a concentração e/ou faixas destas variáveis aumentaram do nível -1 para o +1, houve aumento na espessura do filme. Sendo que a concentração de glicerol foi a variável de maior influência na espessura dos filmes, seguida da interação entre concentração de glicerol com peso da SF e concentração de polissacarídeo.

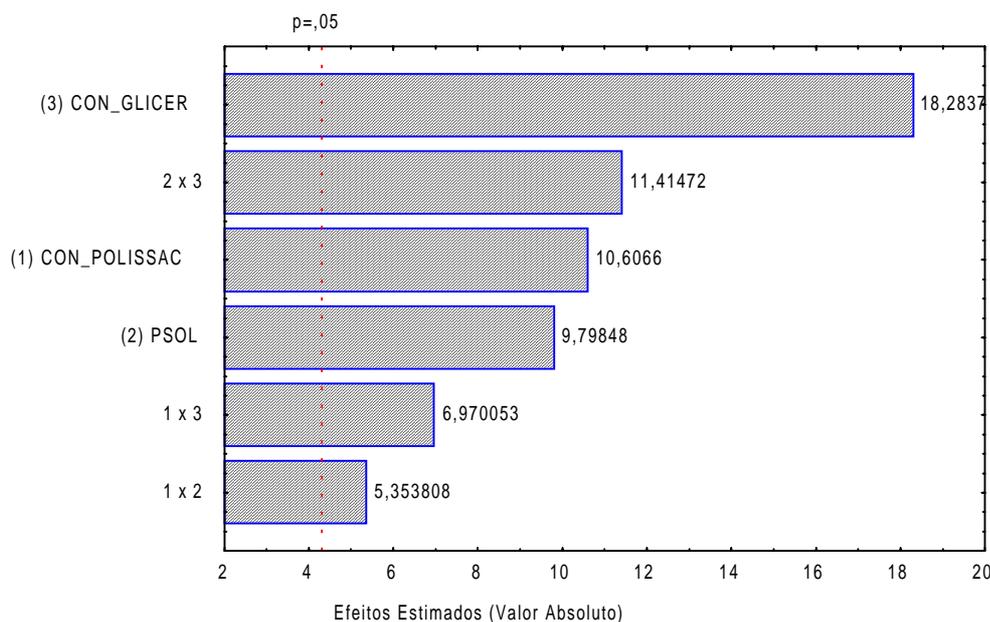


Figura 12: Gráfico de Pareto para espessura de filmes à base de amido modificado.

4.3.2.2 Experimento 2

Os filmes que apresentaram a menor espessura foram os obtidos no tratamento 3 com 0,06 mm e a maior no tratamento 4 com 0,12mm (Tabela 7).

Estudando as variáveis com 95% de confiança apenas o peso da solução aplicada ao suporte influenciou na espessura dos filmes. Entretanto, a concentração de polissacarídeo apresentou resultados que podem ser considerados, devido à importância de se conhecer as propriedades dos filmes para posterior aplicação nos alimentos. Em virtude disso, estudou-se o efeito das variáveis ao nível de 94% de confiança.

Com 6% de probabilidade de erro a concentração de polissacarídeo e o peso da SF aplicada ao suporte influenciaram significativamente na espessura dos filmes.

Pôde-se observar que conforme aumentou a concentração de polissacarídeo e o peso da SF aplicada ao suporte, conseqüentemente aumentou a espessura.

A Figura 13 mostra a ordem de significância das variáveis do planejamento experimental sobre a espessura dos filmes obtidos em relação às variáveis e suas interações.

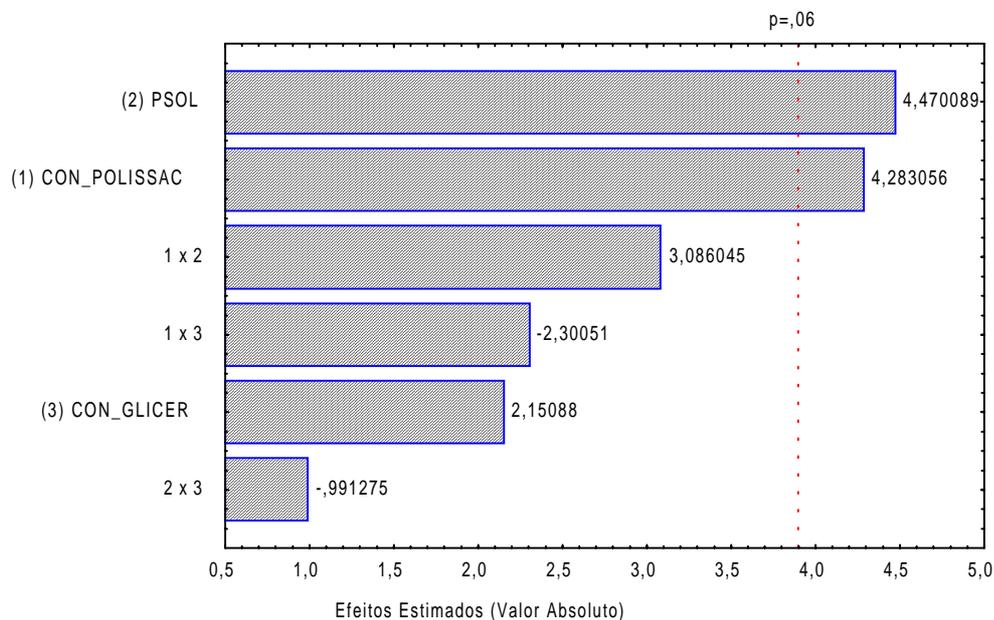


Figura 13: Gráfico de Pareto para espessura de filmes à base de amido modificado e amido nativo.

4.3.2.3 Experimento 3

Os filmes obtidos a partir do experimento 3 apresentaram espessura entre 0,07 mm a 0,10 mm, correspondendo aos tratamentos 3 e 8 respectivamente (Tabela 7).

Sobral et al. (2004) estudando filmes com diferentes concentrações de plastificantes e concentração de proteínas de músculo de tilápia-do-nilo encontraram espessuras médias (média desvio-padrão) entre $0,083 \pm 0,006$ mm e $0,084 \pm 0,007$ mm em relação à 1 e 2 g de proteína, respectivamente, ou seja, com concentrações menores que as estudadas neste trabalho.

As variáveis, concentração de polissacarídeo, concentração de glicerol e a interação da variável peso da SF com a concentração de glicerol foram significativas ao nível de 5% de significância. Ou seja, quando se aumentou a concentração das variáveis conseqüentemente, aumentou a espessura.

Com a análise estatística foi possível obter um modelo empírico de 1º ordem não linear para a espessura em função da concentração de polissacarídeo, peso da solução filmogênica e concentração de glicerol que está apresentado na equação 4:

$$\text{Espessura} = 0,084 + 0,0053 * X1 + 0,0073 * X3 + 0,0034 * (X2 * X3) \quad (4)$$

Onde:

X1 = concentração de polissacarídeo;

X2 = peso da solução filmogênica;

X3 = concentração de glicerol.

Para demonstrar a significância estatística das variáveis e suas interações, aplicou-se à análise de variância (ANOVA) e os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – ANOVA para espessura dos filmes ($p < 0,05$ e $r = 0,90$)

	SQ*	GL**	QM***	Fcalculado
Regressão	0,000730	3	0,000243	9,55
Resíduos	0,000178	7	0,000025	
Falta de Ajuste	0,000169	5		
Erro Puro	0,000009	2		
Total	0,000908	10		

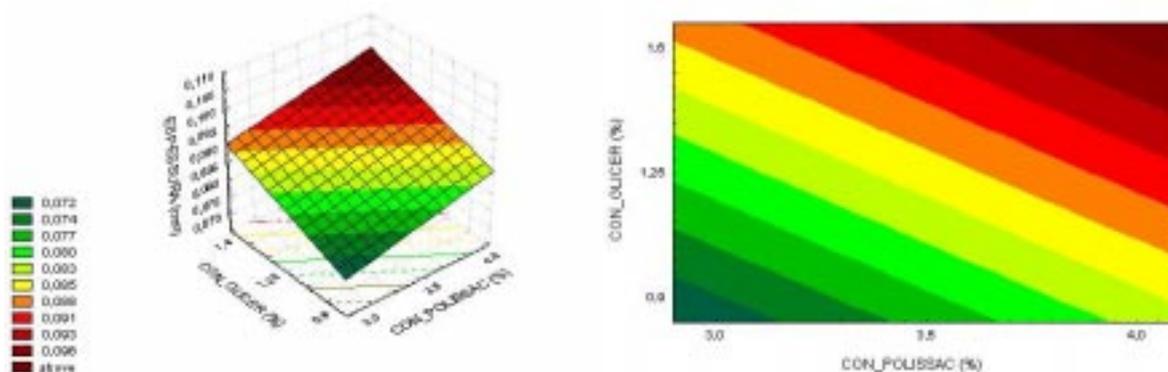
F_{tab}, 3,7,95% = 4,34

* SQ - Soma dos quadrados;

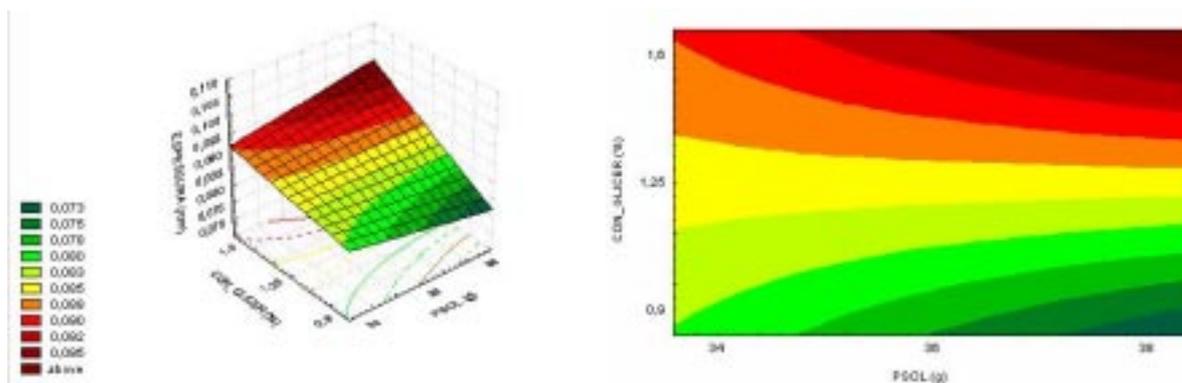
** GL - Graus de liberdade;

*** QM - Média dos quadrados.

Como o $F_{\text{calculado}}$ (9,55) foi aproximadamente 2,14 vezes maior que o F_{tabelado} (4,34), validou-se o modelo. Dessa forma, construiu-se as superfícies de resposta e curvas de contorno, permitindo a visualização do comportamento da espessura em função da concentração de polissacarídeo e concentração de glicerol e da interação entre o peso da SF e a concentração de glicerol, (Figura 14).



(a)



(b)

Figura 14: Superfícies de resposta e curvas de contorno para espessura (mm) em função da concentração de polissacarídeo (%) e concentração de glicerol (%) (a), peso da SF e concentração de glicerol (b).

Observa-se na Figura 14 (a) o efeito combinado da concentração de glicerol e da concentração de polissacarídeo da SF, ambas significativas ($p < 0,05$), sobre a espessura dos filmes. A redução da espessura com a redução da concentração de glicerol foi fortemente dependente da concentração de polissacarídeo da SF. Os valores absolutos da espessura são maiores no domínio inferior da concentração de polissacarídeo, porém a queda absoluta na espessura é igual nos dois extremos da concentração de polissacarídeo. Portanto, pode-se perceber que conforme aumentou as concentrações de glicerol e de polissacarídeo, conseqüentemente aumentou a espessura dos filmes.

A Figura 14 (b) mostra que em níveis máximos de concentração de glicerol e peso da SF obtêm-se as maiores espessuras, e em níveis mínimos obtêm-se as menores espessuras.

4.3.2.4 Experimento 4

Os filmes obtidos a partir do experimento 4 apresentaram espessura média entre 0,06 mm a 0,08 mm (Tabela 7).

Verificou-se com 95% de confiança, que nenhuma das variáveis foi significativa dentre os parâmetros analisados e para os níveis estudados, esses resultados podem ser evidenciados através do gráfico de Pareto apresentado na Figura 15.

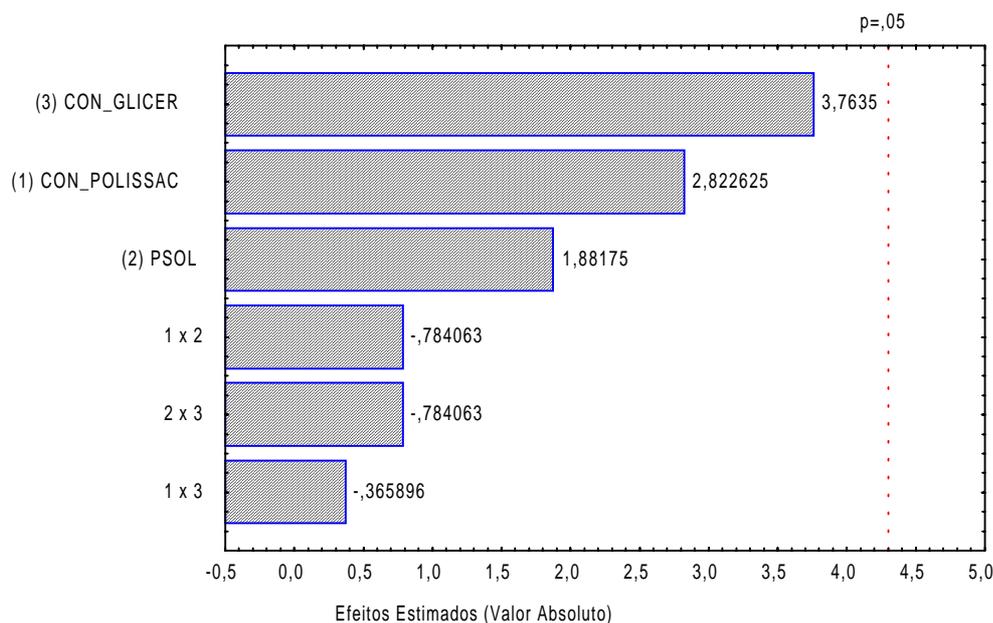


Figura 15: Gráfico de Pareto para espessura de filmes à base de amido modificado, amido nativo e alginato de sódio.

4.3.2.5 Considerações

Os resultados apresentados mostram que os experimentos 1 e 3 ($p < 0,05$) e o experimento 2 ($p < 0,06$) apresentaram diferença significativa em relação as variáveis dependentes. Sendo que o experimento 1 foi influenciado por todas as variáveis estudadas, o experimento 3 pela concentração de glicerol e interação entre o peso da SF com a concentração de glicerol e o experimento 2 pela concentração de polissacarídeo e pelo peso da SF. No experimento 4 nenhuma das variáveis estudadas influenciou a espessura dos filmes.

Observou-se que o experimento 1 variou de 0,07 à 0,15 mm, o experimento 2 de 0,06 à 0,12 mm, o experimento 3 de 0,07 à 0,10 mm e o experimento 4 de 0,06 à 0,08 mm (Figura 16).

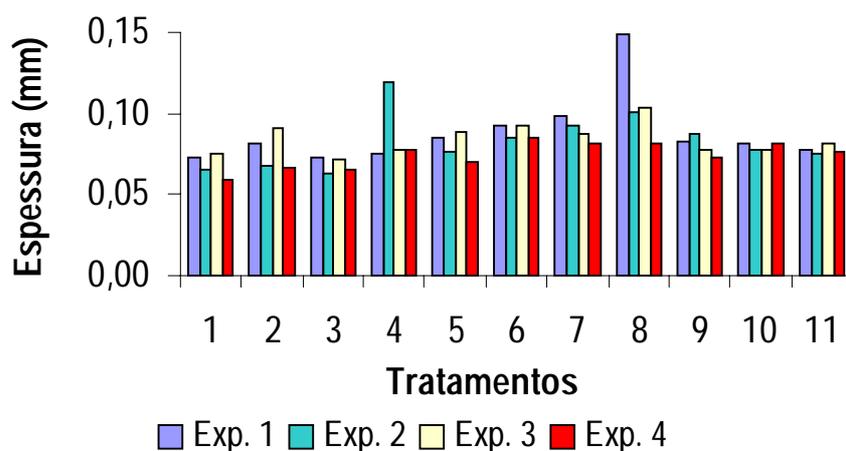


Figura 16: Espessura dos filmes em todos os tratamentos dos experimentos 1, 2, 3 e 4.

Esta variação pode ser explicada através das mudanças estruturais causadas pelo inchamento da matriz hidrofóbica durante o preparo, afetando, assim a estrutura dos filmes e formando rearranjos diferentes para cada formulação, influenciando, então, na espessura dos filmes.

Sobral (2000) estudando a influência da espessura em filmes à base de proteínas miofibrilares sobre as propriedades funcionais dos filmes, concluiu que o controle da espessura dos filmes é muito difícil. Pois nos processos de produção do tipo “casting” ocorrem muita variação principalmente por dificuldades no controle da relação massa/área no suporte, problemas no controle da umidade relativa do ar de secagem e variações na viscosidade da SF.

Os valores encontrados na literatura para filmes a base de gelatina variaram entre 0,06 à 0,07 mm em diferentes concentrações de glicerol (Vanin et al., 2005). Filmes a partir de alginato de sódio variaram a sua espessura de 0,056 a 0,069 mm (Rhim, 2004). Quando foi avaliado filmes a base de amido foram encontradas espessuras entre 0,057 à 0,08 mm (PETERSSON e STADING, 2005).

Estes valores encontrados na literatura mostram-se similares aos obtidos nos experimento 1, 2, 3 e 4. Sendo que diferiram na espessura quando comparados a filmes sintéticos (PVC) que apresentam espessura na faixa de 0,02 mm (HENRIQUE, 2002). Portanto os filmes elaborados neste trabalho apresentaram uma maior espessura.

4.3.3 Umidade

A umidade é considerada como fator importante na conservação de alimentos, principalmente naqueles em que a deterioração ocorre por perda ou ganho de água.

A Tabela 9 mostra os valores de umidade dos filmes obtidos nos quatro experimentos.

Tabela 9 – Umidade dos filmes obtida em todos os tratamentos dos experimentos 1, 2, 3 e 4

Tratamentos	Umidade (a 105°C por cento p/p)			
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
1	15,09	17,41	15,63	16,36
2	12,52	14,38	14,65	11,71
3	17,33	17,87	16,08	13,71
4	16,03	13,64	14,58	13,41
5	86,60	146,27	21,97	19,34
6	19,25	21,44	14,30	14,20
7	26,23	23,55	74,32	19,60
8	19,77	22,52	17,78	15,09
9	16,42	20,34	15,43	15,42
10	14,36	19,02	16,05	15,87
11	15,98	19,47	14,79	14,79

4.3.3.1 Experimento 1

Os filmes apresentaram umidade entre 12,52% e 86,6% (Tabela 9). Estes valores correspondem aos tratamentos 2 e 5, referentes ao nível -1 e +1 da concentração de glicerol do planejamento experimental, respectivamente.

A análise estatística dos resultados da umidade do experimento 1 permitiu somente a obtenção dos efeitos das variáveis estudadas, uma vez que não foi possível obter um modelo estatisticamente significativo. Os efeitos mostraram que todas as variáveis foram significativas ao nível de 5% de significância. Foi observado que quando a concentração de polissacarídeo e do peso da SF aumenta, a umidade tende a diminuir. Entretanto, quando a concentração de glicerol aumenta a umidade tende a aumentar. Essa característica é facilmente explicada pelo caráter higroscópico do glicerol (FARMACOPÉIA, 1997).

A Figura 17 mostra a ordem de significância das variáveis do planejamento experimental sobre a umidade dos filmes obtidos em relação às variáveis e suas interações.

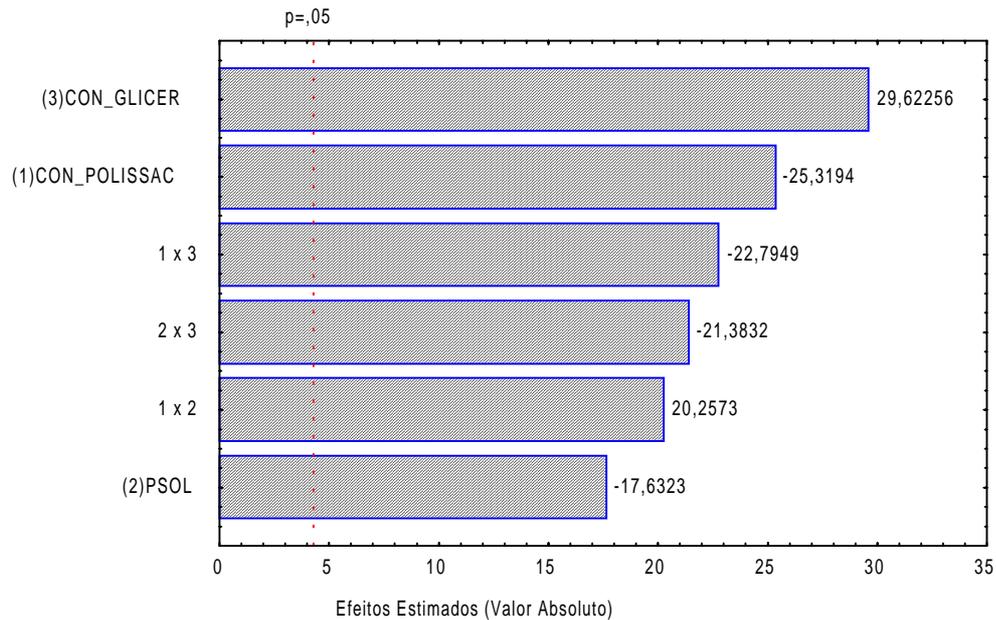


Figura 17: Gráfico de Pareto para unidade de filmes à base de amido modificado.

Os resultados da significância entre as variáveis (gráficos de pareto) indicaram que, dentre os parâmetros analisados e para os níveis estudados, a variável mais significativa foi a concentração de glicerol, a um nível de significância de 5%.

4.3.3.2 Experimento 2

Os filmes obtidos a partir do experimento 2 apresentaram umidade entre 13,64% e 146,27%, correspondendo aos tratamentos 4 e 5, com mínimo e máximo teor de glicerol, respectivamente (Tabela 9).

A análise estatística permitiu apenas a obtenção dos efeitos das variáveis estudadas e os resultados mostraram que todas as variáveis foram significativas ao nível de 5% de significância. Pode-se observar, que, quando a concentração de polissacarídeo e do peso da SF aumenta, a umidade tende a diminuir, comportamento este observado nos outros experimentos. Entretanto, quando a concentração de glicerol aumenta a umidade tende a aumentar. Os resultados da significância entre as variáveis estão apresentados no gráfico de Pareto (Figura 18), e indicaram que, dentre os parâmetros analisados e para os níveis estudados, a variável mais importante foi a concentração de glicerol, a um nível de significância de 5%.

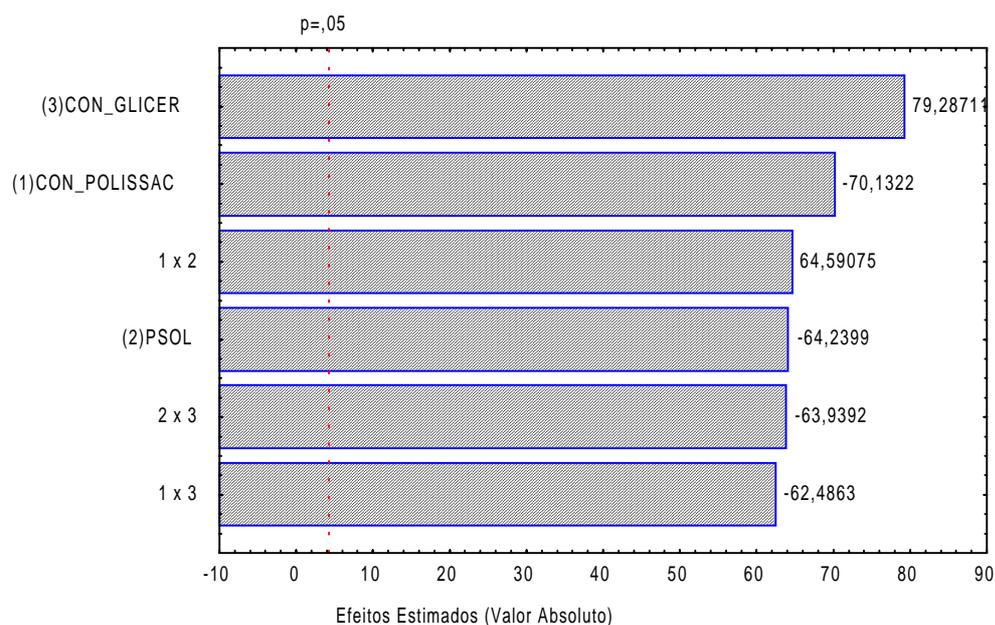


Figura 18: Gráfico de Pareto para umidade de filmes à base de amido modificado e amido nativo.

4.3.3.3 Experimento 3

Os filmes obtidos nos diversos tratamentos apresentaram umidade entre 14,30% e 74,32%, correspondendo aos tratamentos 6 e 7 (Tabela 9).

Através dos efeitos obtidos pela análise estatística dos resultados da umidade em relação às variáveis estudadas pôde-se verificar que todas as variáveis foram significativas ao nível de 5% de significância e quando a concentração de polissacarídeo aumenta, a umidade tende a diminuir. Entretanto, a concentração de glicerol se mostrou fortemente dependente do peso da SF, e quando as duas variáveis combinadas aumentam a umidade tende a aumentar. A Figura 19 mostra a ordem de significância das variáveis do planejamento experimental sobre a umidade dos filmes obtidos em relação à concentração de polissacarídeo, concentração de glicerol, peso da SF e suas interações.

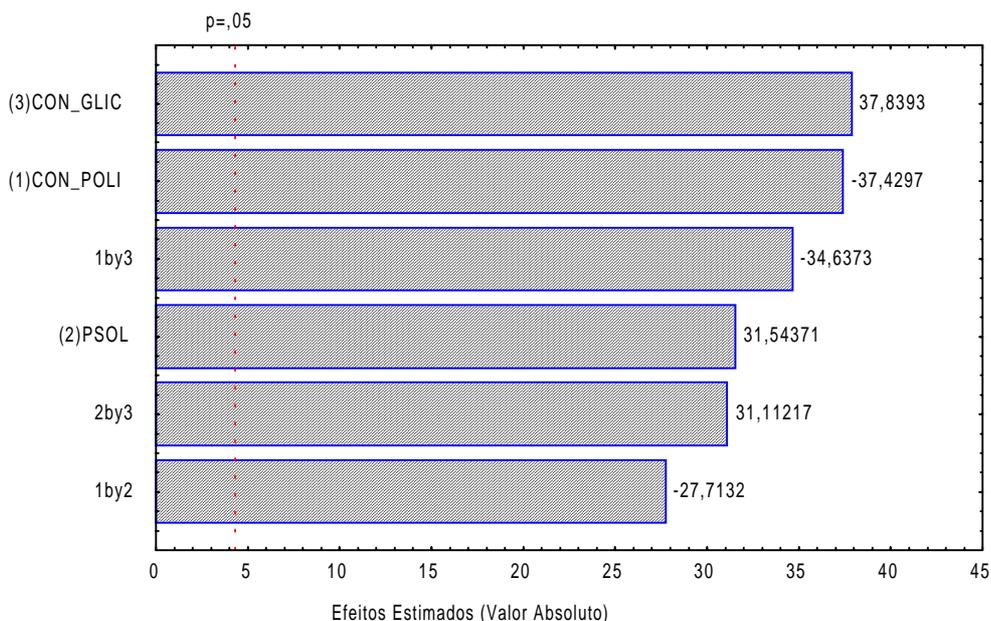


Figura 19: Gráfico de Pareto para umidade de filmes à base de amido modificado e alginato de sódio.

Todas as variáveis e suas interações foram significativas ao nível de 5% de significância, ou seja, todas as variáveis influenciaram na umidade dos filmes. Sendo que a concentração de glicerol e a concentração de polissacarídeo, respectivamente, foram as variáveis mais importantes.

4.3.3.4 Experimento 4

Os filmes obtidos no experimento 4 apresentaram umidade entre 11,71% e 19,70%, correspondendo aos tratamentos 2 e 7, com mínimo e máximo teor de glicerol, respectivamente (Tabela 9).

A análise estatística dos resultados da umidade para o experimento 4 permitiu a obtenção dos efeitos das variáveis estudadas. Verificou-se que todas as variáveis foram significativas ao nível de 5% de significância e quando a concentração de polissacarídeo aumenta, a umidade tende a diminuir. Entretanto, quando a concentração de glicerol aumenta a umidade tende a aumentar, também devido ao caráter higroscópico do glicerol.

Também foi possível obter um modelo empírico de 1° ordem não linear para a umidade em função da concentração de polissacarídeo e da concentração de glicerol e que está apresentado na equação 5:

$$\text{Umidade} = 15,41 + (-1,83 * X1) + 1,64 * X3 \quad (5)$$

Onde:

X1 = concentração de polissacarídeo;

X3 = concentração de glicerol.

Para demonstrar a significância estatística da concentração de polissacarídeo e concentração de glicerol na umidade dos filmes, estas variáveis foram submetidas à análise de variância (ANOVA) e os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – ANOVA para umidade dos filmes ($p < 0,05$ e $R = 0,92$)

	SQ*	GL**	QM***	Fcalculado
Regressão	47,88838	2	23,94419	21,85
Resíduos	8,770386	8	1,096298	
Falta de Ajuste	8,181786	6		
Erro Puro	0,5886	2		
Total	56,65877	10		

$F_{\text{tab. } 2,8,95\%} = 4,45$

* SQ - Soma dos quadrados;

** GL - Graus de liberdade;

*** QM - Média dos quadrados.

Como o $F_{\text{calculado}}$ (21,85) foi aproximadamente 4,90 vezes maior que o F_{tabelado} (4,45) pôde-se validar o modelo. Dessa forma, então, construiu-se as superfícies de resposta e as curvas de contorno, permitindo a visualização do comportamento da umidade em função da concentração de polissacarídeo e da concentração de glicerol (Figura 20).

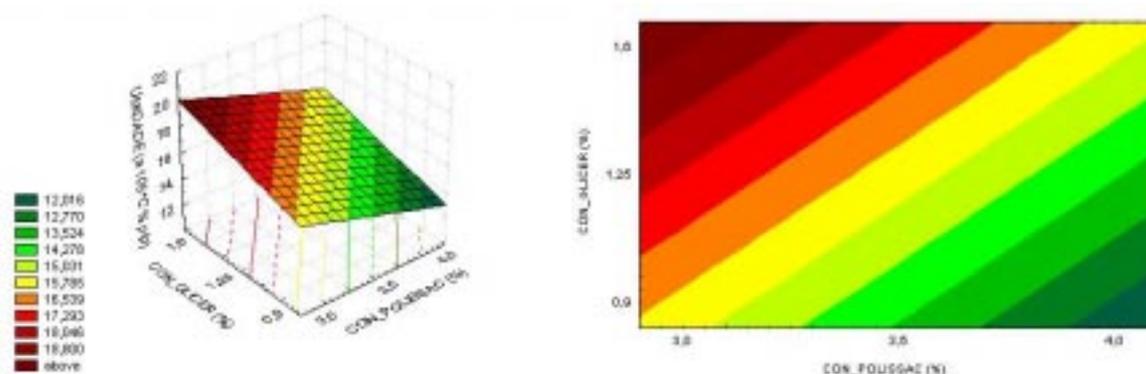


Figura 20: Superfícies de resposta e curvas de contorno para umidade (a 105°C% p/p) em função da concentração de polissacarídeo (%) e da concentração de glicerol (%).

Observa-se na Figura 20 o efeito combinado da concentração de glicerol e da concentração de polissacarídeo da SF, ambas significativas ($p < 0,05$), sobre a umidade dos filmes. Os valores da umidade são maiores no domínio inferior da concentração de polissacarídeo, enquanto que para a concentração de glicerol os maiores valores de umidade estão apresentados no domínio superior. Portanto, pode-se perceber que conforme aumenta-se a concentração de glicerol e diminui-se a concentração de polissacarídeo, conseqüentemente aumenta-se a umidade dos filmes.

4.3.3.5 Considerações

Pôde-se concluir que a umidade dos filmes para todos os experimentos foi fortemente afetada pela concentração de glicerol, devido ao seu caráter higroscópico. Os tratamentos 5 e 7 dos quatro experimentos foram os que apresentaram os maiores valores de umidade (Figura 21) devido a combinação da menor concentração de polissacarídeo com a maior concentração de glicerol, dessa forma retendo mais água na matriz dos filmes. Os filmes obtidos com o experimento 4 apresentaram os menores valores de umidade quando comparados com os experimento 1, 2 e 3.

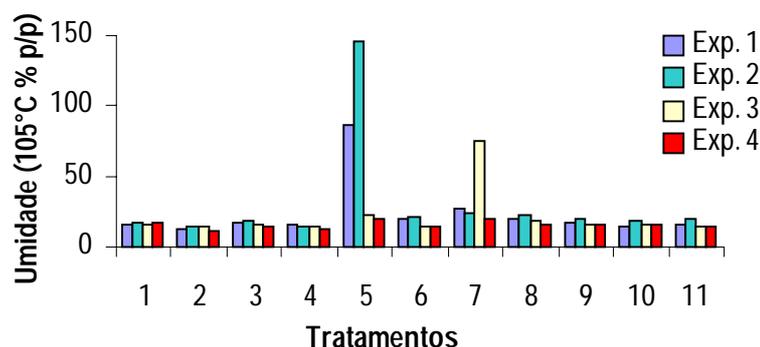


Figura 21: Umidade dos filmes em todos os tratamentos dos experimentos 1, 2, 3 e 4.

Monterrey e Sobral (1999), estudando as propriedades de filmes a base de proteínas miofibrilares de Tilápia do Nilo encontraram valores de umidade entre 20 e 52% e Park e Zhao (2004), trabalhando com filmes de quitosana obtiveram valores de umidade entre 14 e 21%, similares ao obtidos pelos quatro experimentos. Petersson e Stading (2005), obtiveram valores mais baixos de umidade, entre 11 e 15%, avaliando filmes de amido combinados com monoglicerídeos.

Monterrey e Sobral (1999), afirmam que as diferenças nas umidades dos filmes ocorrem, principalmente, em função da sua composição, devido ao caráter higroscópico do glicerol e contribuindo para a variação da espessura dos filmes, e influenciando também as propriedades mecânicas devido ao efeito plastificante da água, enquanto solvente de materiais higroscópicos.

Isso prova, que para filmes feitos a partir de materiais higroscópicos, ou seja, que tem afinidade pela água, como é o caso dos amidos, nativo e modificado, e do glicerol, conseqüentemente os filmes apresentarão valores mais elevados de umidade quando comparados a materiais hidrofóbicos.

4.3.4 Permeabilidade ao vapor de água

A proteção do alimento contra alterações provocadas pelo meio ambiente desde a sua obtenção até chegar ao consumidor é uma das preocupações mais importantes nos dias de hoje (MARTIN-POLO et al., 1992). A migração de vapor de água é um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial e da estabilidade da estocagem (GONTARD et al., 1994; CHEN, 1995). A cinética enzimática ou reações químicas nos alimentos, propriedades de textura e estabilidade microbiana e física em produtos alimentícios são fortemente influenciadas pelo conteúdo de umidade e podem mudar drasticamente as características do alimento durante o processamento e estocagem (GONTARD et al., 1994).

A umidade é considerada como um fator importante na conservação de alimentos, principalmente naqueles em que a deterioração ocorre por perda ou ganho de água.

A embalagem deve ter como principal função evitar ou pelo menos diminuir a transferência de umidade entre o alimento e o meio externo, ou entre dois componentes de um alimento heterogêneo (Mali et al, 2004). Com base nesse fator é importante o conhecimento dos valores de permeabilidade ao vapor de água.

4.3.4.1 Experimento 1

A Figura 22 apresenta o gráfico com o ganho de peso das células de permeabilidade em todos os tratamentos do experimento 1, avaliado durante 6 horas e com UR de 80% e à 40°C.

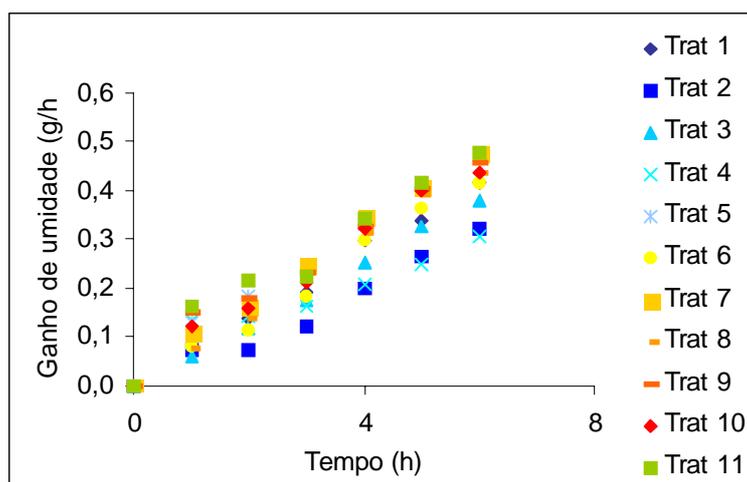


Figura 22: Ganho de umidade dos filmes obtidos com amido modificado (experimento 1) durante 6 horas a 40°C e UR de 80%.

Nota-se que o acréscimo de peso nas células foi linear durante o experimento. Este comportamento informa que a permeação ocorreu em regime permanente, isto é, a

quantidade de moléculas de água absorvida de um lado do filme, foi desorvida do lado oposto.

Os resultados da taxa de permeabilidade - TPVA ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{dia}$) e da permeabilidade ao vapor de água - PVA ($\text{g}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{dia}\cdot\text{mmHg}$) para o experimento 1 estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados da taxa de permeabilidade ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{dia}$) e da permeabilidade ao vapor de água ($\text{g}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{dia}\cdot\text{mmHg}$) dos filmes obtidos com o experimento 1

Tratamentos	TPVA ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{dia}$)	Pva ($\text{g}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{dia}\cdot\text{mmHg}$)
1	0,14127	0,00613
2	0,10402	0,00512
3	0,12865	0,00566
4	0,10789	0,00487
5	0,16631	0,00845
6	0,14249	0,00789
7	0,16712	0,00986
8	0,15430	0,01379
9	0,16244	0,00704
10	0,15613	0,00765
11	0,16142	0,00756

Os tratamentos 2 ($C_p = 4,0\%$; $PSF = 34\text{g}$; $C_g = 0,9\%$) e 4 ($C_p = 4,0\%$; $PSF = 38\text{g}$; $C_g = 0,9\%$) apresentaram as menores TPVA, e conseqüentemente as menores permeabilidades a 40°C e 80% de umidade relativa.

O maior ganho de umidade ocorreu nos tratamentos 5 e 7 (Figura 28) nos quais ocorreram os maiores valores de TPVA (Tabela 11). Enquanto que os filmes obtidos pelo tratamento 8 ($C_p = 4,0\%$; $PSF = 38\text{g}$; $C_g = 1,6\%$) apresentaram a maior permeabilidade ao vapor de água.

Considera-se um material de alta barreira ao vapor de água quando a TPVA for menor do que $8\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$ e de altíssima barreira quando menor de $0,8\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$ (GARCIA et al., 1989). Os tratamentos 5 e 7 apresentaram valores de TPVA de $0,16631\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$ e $0,16712\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$ respectivamente. Esses valores são considerados de altíssima barreira ao vapor de água conforme os mencionados por GARCIA et al. (1989). Ressalvando que os valores de TPVA foram determinados a 40°C , 80% de umidade relativa, e após 6 horas. Devido ao amido ser higroscópico (Farmacopéia, 1997), o filme exposto por um tempo maior nessas condições vai absorver maior quantidade de água e dessa forma se torna de baixa barreira ao vapor de água como citado pela literatura (KESTER E FENNEMA, 1986;

GONTARD e CUQ, 1993; GUILBERT e BIQUET, 1995; GONTARD e CUQ, 1996; RYU et al., 2002; RHIM, 2004; PETERSSON e STADING, 2005).

Avaliando-se os efeitos das variáveis estudadas, verificou-se que o peso da SF, a concentração de glicerol e a interação entre as mesmas foram significativas ao nível de 95% de significância. Observou-se que as variáveis apresentaram um efeito positivo sobre a permeabilidade ao vapor de água, ou seja, com o aumento das concentrações das variáveis, conseqüentemente houve um aumento na permeabilidade ao vapor de água dos filmes avaliados.

Com a análise estatística do planejamento completo foi possível se obter um modelo empírico de 1° ordem não linear (equação 6) para a permeabilidade ao vapor de água em função da concentração de polissacarídeo, do peso da solução filmogênica, da concentração de glicerol e das interações entre a concentração de polissacarídeo e a concentração de glicerol e entre o peso da SF e a concentração de glicerol.

$$PVA = 0,0077 + 0,00083 * X2 + 0,0023 * X3 + 0,001 * (X2 * X3) \quad (6)$$

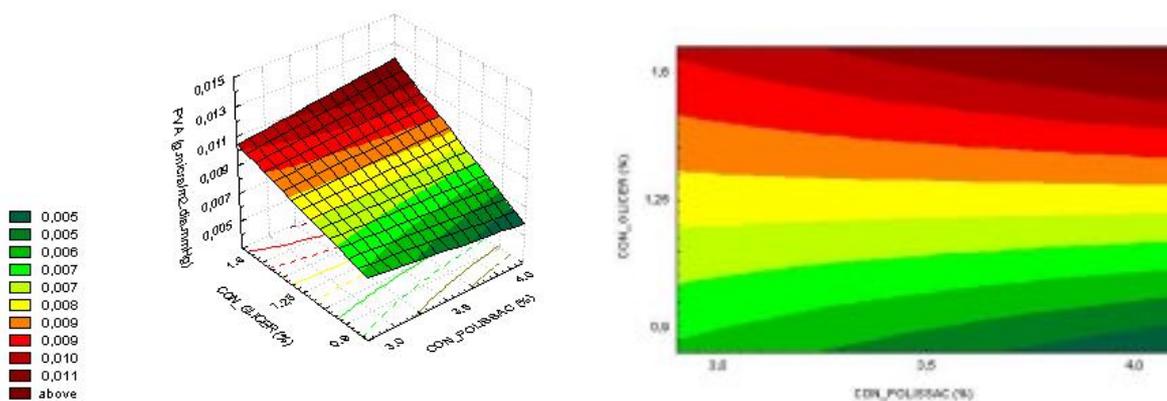
Onde:

X2 = peso da solução filmogênica;

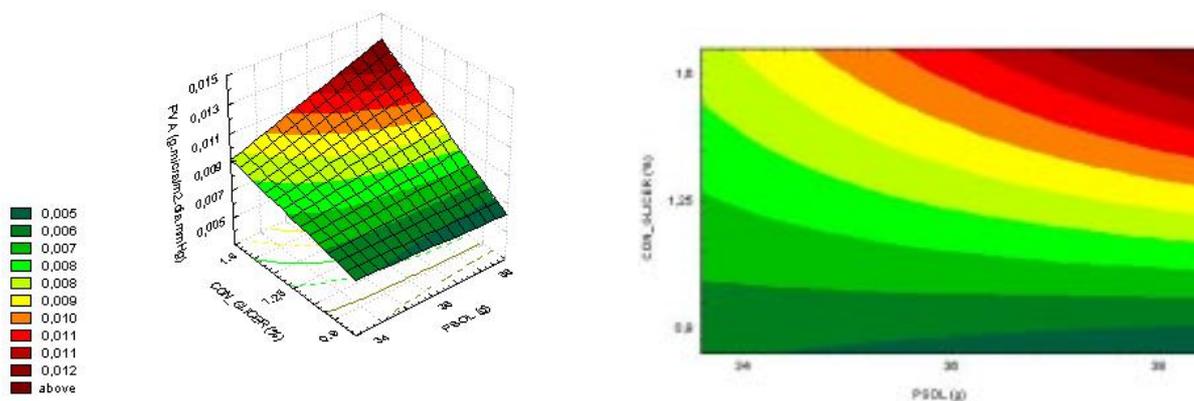
X3 = concentração de glicerol.

Para demonstrar a significância estatística das variáveis e suas interações em relação à permeabilidade ao vapor de água dos filmes, foi realizada a análise de variância (ANOVA).

Os resultados mostraram que $F_{\text{calculado}}$ (14,95) foi aproximadamente 3,30 vezes maior que o F_{tabelado} (4,53) e o coeficiente de correlação, $R = 0,95$ validando o modelo ($p < 0,05$). Dessa forma, então, construiu-se a superfície de resposta e a curva de contorno, permitindo a visualização do comportamento da permeabilidade ao vapor de água em função da concentração de polissacarídeo com concentração de glicerol e peso da SF com concentração de glicerol (Figura 23).



(a)



(b)

Figura 23: Superfícies de resposta e curvas de contorno para permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{mmHg}$) em função da concentração de polissacarídeo e da concentração de glicerol (a), peso da SF e concentração de glicerol (b) no experimento 1.

A Figura 23 (a) mostra que em concentrações máximas de glicerol e de polissacarídeo, encontram-se os maiores valores de permeabilidade ao vapor de água. De forma que o glicerol influenciou diretamente a permeabilidade ao vapor de água. Esse comportamento pode ser explicado em virtude do glicerol ser uma molécula altamente higroscópica e miscível em água. Isto influencia diretamente a TPVA e conseqüentemente a PVA dos filmes, pois as moléculas de glicerol se ligam às moléculas de água. Portanto, quanto maior a concentração de glicerol maior a PVA dos filmes obtidos com amido modificado (FARMACOPÉIA, 1997).

Vanin et al. (2005) estudaram o efeito de diferentes concentrações de plastificantes em filmes à base de gelatina e observaram que o aumento da concentração de glicerol causou um aumento na PVA dos filmes. Sendo esse comportamento semelhante ao obtido nos filmes pertencentes ao experimento 1.

Em relação à Figura 23 (b) pode-se evidenciar que a concentração de glicerol é dependente do peso da solução filmogênica aplicada no suporte, pois nas máximas concentrações encontram-se os maiores valores de PVA. Da mesma forma aumentando-se a concentração de glicerol e o peso da SF, há uma maior absorção de vapor de água pelos filmes.

Segundo Guilbert et. al. (1996), em estudos sobre filmes comestíveis, os filmes compostos por polissacarídeos e proteínas, apresentaram boas propriedades mecânicas e óticas, entretanto, eram altamente sensíveis à umidade e mostravam baixas propriedades de barreira ao vapor de água. Os resultados de PVA nos filmes elaborados no experimento 1 (amido modificado) mostraram-se excelentes ao contrário do comportamento de filmes a base de amido apresentados na literatura (KESTER E FENNEMA, 1986; GONTARD e CUQ,

1993; GUILBERT e BIQUET, 1995; GONTARD e CUQ, 1996; RYU et al., 2002; RHIM, 2004; PETERSSON e STADING, 2005).

4.3.4.2 Experimento 2

A Figura 24 mostra o ganho de peso das células de permeabilidade em todos os tratamentos do experimento 2.

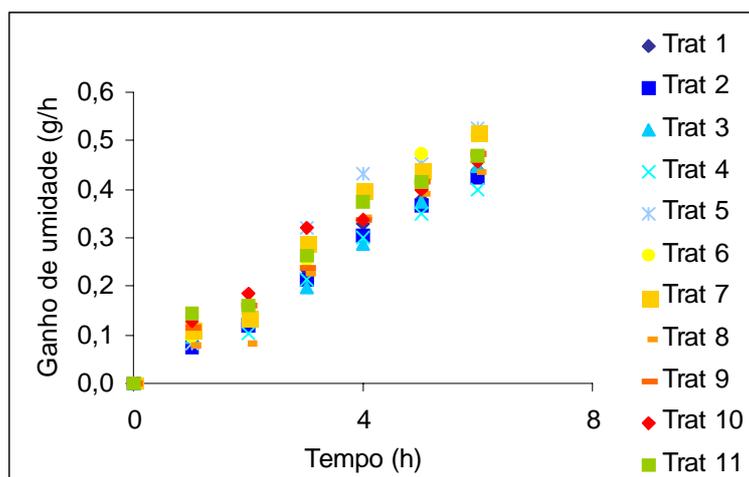


Figura 24: Ganho de umidade dos filmes obtidos com amido modificado e amido nativo (experimento 2) durante 6h a 40°C e UR de 80%.

O aumento de peso das células de permeabilidade foi linear desde o início da avaliação em todos os tratamentos do experimento 2 de forma que a quantidade de moléculas de água absorvida de um lado do filme foi desorvida do lado oposto. Todas as regressões lineares apresentaram coeficientes de correlação (R^2) entre 0,94 e 0,99.

Os resultados da TPVA ($\text{g}/\text{m}^2.\text{dia}$) e da PVA ($\text{g}.\mu\text{m}/\text{m}^2.\text{dia}.\text{mmHg}$) para o experimento 2 estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados da taxa de permeabilidade ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{dia}$) e da permeabilidade ao vapor de água ($\text{g}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{dia}\cdot\text{mmHg}$) dos filmes obtidos com o com o experimento 2

Tratamentos	TPVA ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{dia}$)	PVA ($\text{g}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{dia}\cdot\text{mmHg}$)
1	0,03297	0,00130
2	0,03115	0,00128
3	0,03197	0,00122
4	0,03002	0,00216
5	0,04030	0,00186
6	0,03865	0,00198
7	0,03878	0,00215
8	0,03271	0,00199
9	0,03531	0,00185
10	0,03592	0,00169
11	0,03644	0,00165

Os filmes à base de amido modificado e amido nativo (Tabela 12) apresentaram a menor taxa de permeabilidade ao vapor de água no tratamento 4 ($C_p = 4,0\%$; $PSF = 38\text{g}$; $C_g = 0,9\%$) que foi de $0,030 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$ e a maior no tratamento 5 ($C_p = 3,0\%$; $PSF = 34\text{g}$; $C_g = 1,6\%$) que foi de $0,040 \text{ g} / (\text{m}^2\cdot\text{dia})$.

O maior ganho de umidade ocorreu nos tratamentos 5 (Figura 30) no qual ocorreu o maior valor de TPVA (Tabela 12).

Considera-se um material de alta barreira ao vapor de água quando a taxa de permeabilidade (TPVA) for menor do que $8\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$ e de altíssima barreira quando menor de $0,8\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$ (GARCIA et al., 1989). O tratamento 5 apresentou valor de TPVA de $0,04\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$, sendo este considerado de altíssima barreira ao vapor de água (GARCIA et al., 1989). Ressalvando que os valores de TPVA foram determinados a 40°C , 80% de umidade relativa, e após 6 horas.

Na Figura 25 pode-se visualizar a ordem de significância das variáveis do planejamento experimental sobre a permeabilidade ao vapor de água dos filmes obtidos com amido modificado e amido nativo (experimento 2).

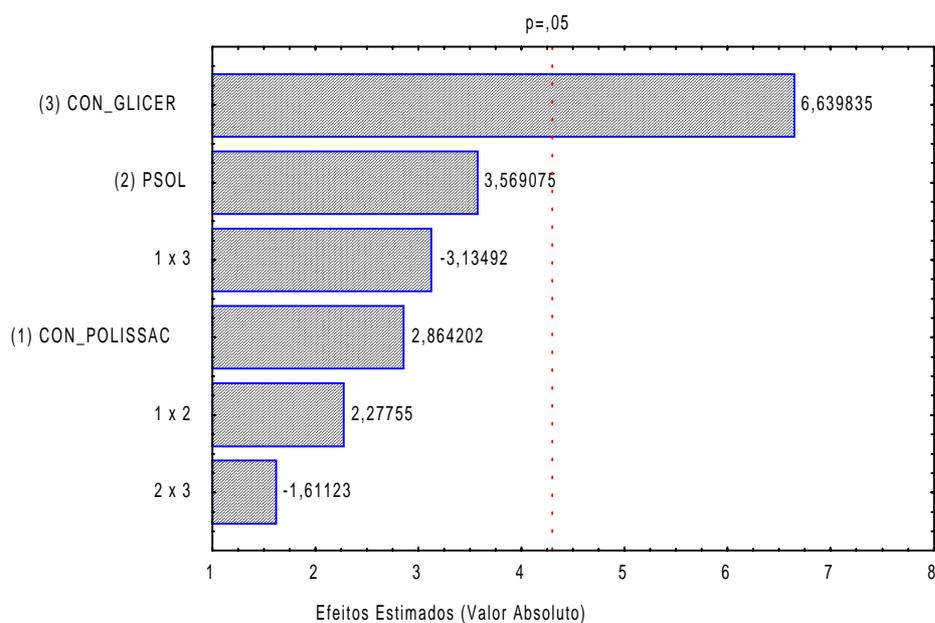


Figura 25: Gráfico de Pareto para PVA de filmes à base de amido modificado e amido nativo (experimento 2).

Estudando a influência das variáveis através dos efeitos da análise estatística em relação a PVA a do experimento 2, pôde-se concluir que apenas a concentração de glicerol influenciou significativamente e apresentou um efeito positivo na permeabilidade ao vapor de água dos filmes, sendo que com um aumento da concentração de glicerol, conseqüentemente houve um aumento na permeabilidade ao vapor de água dos filmes (Figura 25).

Observa-se novamente a propriedade de alta higroscopicidade do glicerol (FARMACOPÉIA, 1997), o que explica os valores de TPVA e PVA obtidos no experimento 2.

4.3.4.3 Experimento 3

A Figura 26 mostra o ganho de peso das células de permeabilidade em todos os tratamentos do experimento 3.

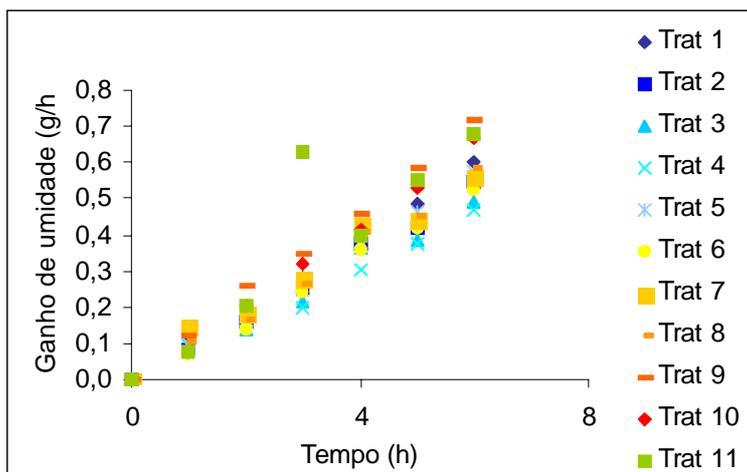


Figura 26: Ganho de umidade dos filmes obtidos com amido modificado e alginato de sódio (experimento 3) durante 6h à 40°C e UR de 80%.

No experimento 3 o ganho de peso foi semelhante ao comportamento encontrado nos experimentos 1 e 2.

Os resultados da taxa de permeabilidade ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{dia}$) e da permeabilidade ao vapor de água ($\text{g}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{dia}\cdot\text{mmHg}$) para o experimento 3 estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados da taxa de permeabilidade ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{dia}$) e da permeabilidade ao vapor de água ($\text{g}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{dia}\cdot\text{mmHg}$) dos filmes obtidos com o experimento 3

Tratamentos	TPVA ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{dia}$)	Pva ($\text{g}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{dia}\cdot\text{mmHg}$)
1	0,04295	0,00194
2	0,03839	0,00210
3	0,03488	0,00149
4	0,03297	0,00154
5	0,04021	0,00215
6	0,03687	0,00206
7	0,04143	0,00218
8	0,04130	0,00257
9	0,05106	0,00238
10	0,04650	0,00219
11	0,05158	0,00253

O menor valor de TPVA nos filmes à base de amido modificado e alginato de sódio (Tabela 13) ocorreu no tratamento 4 ($C_p = 4,0\%$; $PSF = 38\text{g}$; $C_g = 0,9\%$) que foi de $0,032 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$. Enquanto que o maior valor de TPVA ocorreu no tratamento 11 ($C_p = 3,5\%$; $PSF = 36\text{g}$; $C_g = 1,25\%$).

Estudando a influencia das variáveis através dos efeitos da análise estatística pôde-se concluir que apenas a concentração de glicerol influenciou significativamente e apresentou um efeito positivo na permeabilidade ao vapor de água dos filmes, sendo que com um aumento da concentração de glicerol, conseqüentemente houve um aumento na permeabilidade ao vapor de água dos filmes em virtude da sua característica higroscópica.

Embora o tratamento 11 no início tenha apresentado menores valores de ganho de umidade após 3 horas o mesmo apresentou os maiores valores de ganho umidade (Figura 33), pois apresentou o maior valor de TPVA (Tabela 13).

Considera-se um material de alta barreira ao vapor de água quando a taxa de permeabilidade (TPVA) for menor do que $8\text{g}/(\text{m}^2.\text{dia})$ e de altíssima barreira quando menor de $0,8\text{g}/(\text{m}^2.\text{dia})$ (GARCIA et al., 1989). Observou-se novamente que o valor do tratamento 11 pode ser considerado de altíssima barreira ao vapor de água (GARCIA et al., 1989). Ressalvando que os valores de TPVA foram determinados a 40°C , 80% de umidade relativa, e após 6 horas.

Na Figura 27 pode-se visualizar a ordem de significância das variáveis do planejamento experimental sobre a permeabilidade ao vapor de água dos filmes obtidos com amido modificado e alginato de sódio (experimento 3).

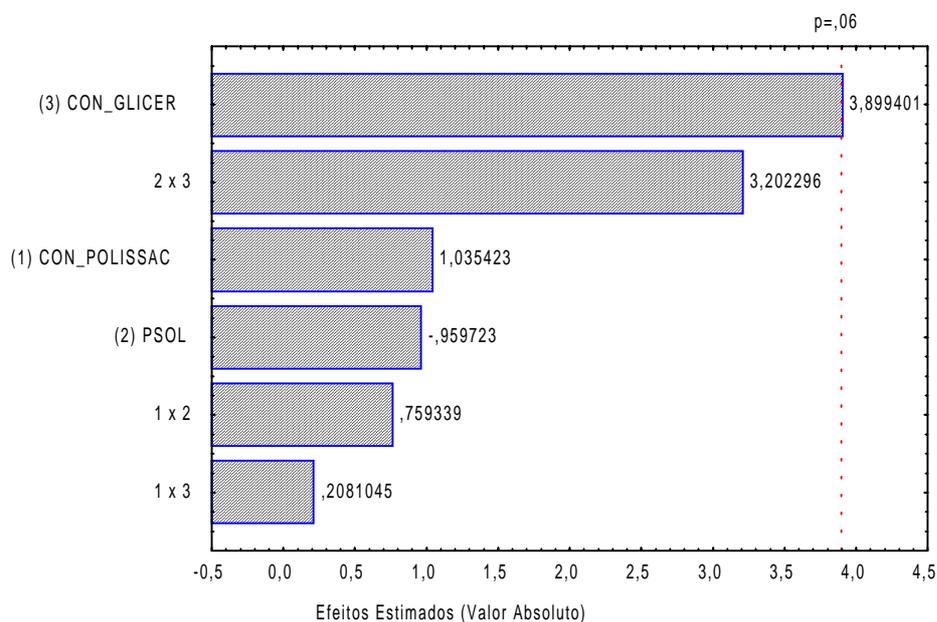


Figura 27: Gráfico de Pareto para permeabilidade ao vapor de água de filmes à base de amido modificado e alginato de sódio (experimento 3).

Rhim (2004), estudando as propriedades de filmes à base de alginato de sódio tratado com cálcio observou que as propriedades de barreira ao vapor de água (TPVA) diminuíam com a adição de uma quantidade maior de glicerol. Isto também ocorreu nos filmes obtidos no experimento 3 mesmo sem o tratamento com cálcio (Tabela 13).

4.3.4.4 Experimento 4

A Figura 28 mostra o ganho de peso das células de permeabilidade em todos os tratamentos do experimento 4.

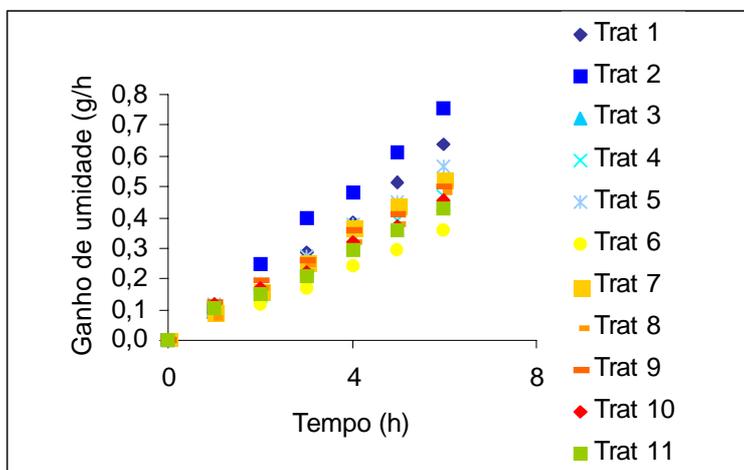


Figura 28: Ganho de umidade dos filmes obtidos com amido modificado, amido nativo e alginato de sódio (experimento 4) durante 6h a 40°C e UR de 80%.

Da mesma forma que nos três experimentos anteriores o ganho de peso foi linear desde o início da avaliação nos 11 tratamentos. Todas as regressões lineares obtidas no experimento 4 apresentaram ótimos coeficientes de correlação (R^2 entre 0,94 e 0,99).

Os resultados da taxa de permeabilidade ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) e da permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{mmHg}$) para o experimento 4 estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Resultados da taxa de permeabilidade ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) e da permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{mmHg}$) dos filmes obtidos com o experimento 4

Tratamentos	TPVA ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$)	PVA ($\text{g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{mmHg}$)
1	0,04394	0,00156
2	0,05388	0,00217
3	0,03297	0,00130
4	0,03392	0,00159
5	0,04034	0,00170
6	0,02559	0,00131
7	0,03822	0,00186
8	0,03431	0,00168
9	0,03722	0,00163
10	0,03323	0,00164
11	0,03128	0,00144

A menor taxa de permeabilidade que foi de 0,02559 g / (m².dia) ocorreu no tratamento 6 (Cp = 4,0%; PSF = 34g; Cg = 1,6%) e a maior de 0,05388 g / (m².dia) ocorreu no tratamento 2 (Cp = 4,0%; PSF = 34g; Cg = 0,9%).

Estudando a influencia das variáveis através dos efeitos da análise estatística pôde-se concluir que a concentração de polissacarídeo combinada com a concentração de glicerol apresentou um efeito negativo sobre a permeabilidade ao vapor de água dos filmes, sendo que com um aumento da concentração de polissacarídeo e da concentração de glicerol, conseqüentemente houve uma diminuição na permeabilidade ao vapor de água dos filmes. Também foi observado que o peso da SF combinado com a concentração e glicerol apresentou um efeito positivo sobre a permeabilidade dos filmes, de forma que aumentando a concentração das duas variáveis tem-se um aumento na permeabilidade ao vapor de água.

A partir dos coeficientes de regressão obtidos pela análise estatística dos dados do experimento 4 obteve-se um modelo de 1° ordem não linear que está apresentado na equação 7.

$$PVA = 0,0016 - 0,00018 * X1 * X3 + 0,00017 * X2 * X3 \quad (7)$$

Onde:

X1 = concentração de polissacarídeo;

X2 = peso da SF;

X3 = concentração de glicerol.

Para demonstrar a significância estatística das interações entre as variáveis em relação à permeabilidade ao vapor de água dos filmes, as mesmas foram submetidas à análise de variância (ANOVA) e os resultados estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – ANOVA para PVA dos filmes obtidos pelo experimento 4 ($p < 0,05$ e $r = 0,87$)

	SQ*	GL**	QM***	F _{calculado}
Regressão	5,07397E-07	2	2,53698E-07	19,90
Resíduos	1,01954E-07	8	1,27443E-08	
Falta de Ajuste	7,84883E-08	6		
Erro Puro	2,34657E-08	2		
Total	6,09351E-07	10		

F_{tab. 2,8,95%} = 4,45

* SQ - Soma dos quadrados;

** GL - Graus de liberdade;

*** QM - Média dos quadrados.

Como o F_{calculado} (19,90) foi aproximadamente 4,47 vezes maior que o F_{tabelado} (4,45), pôde-se validar o modelo. Dessa forma, então, construiu-se as superfícies de resposta e as

curvas de contorno, permitindo a visualização do comportamento da permeabilidade ao vapor de água em função da concentração de glicerol (Figura 29).

Pode-se observar que a concentração de glicerol é dependente da concentração de polissacarídeo e do peso da solução filmogênica.

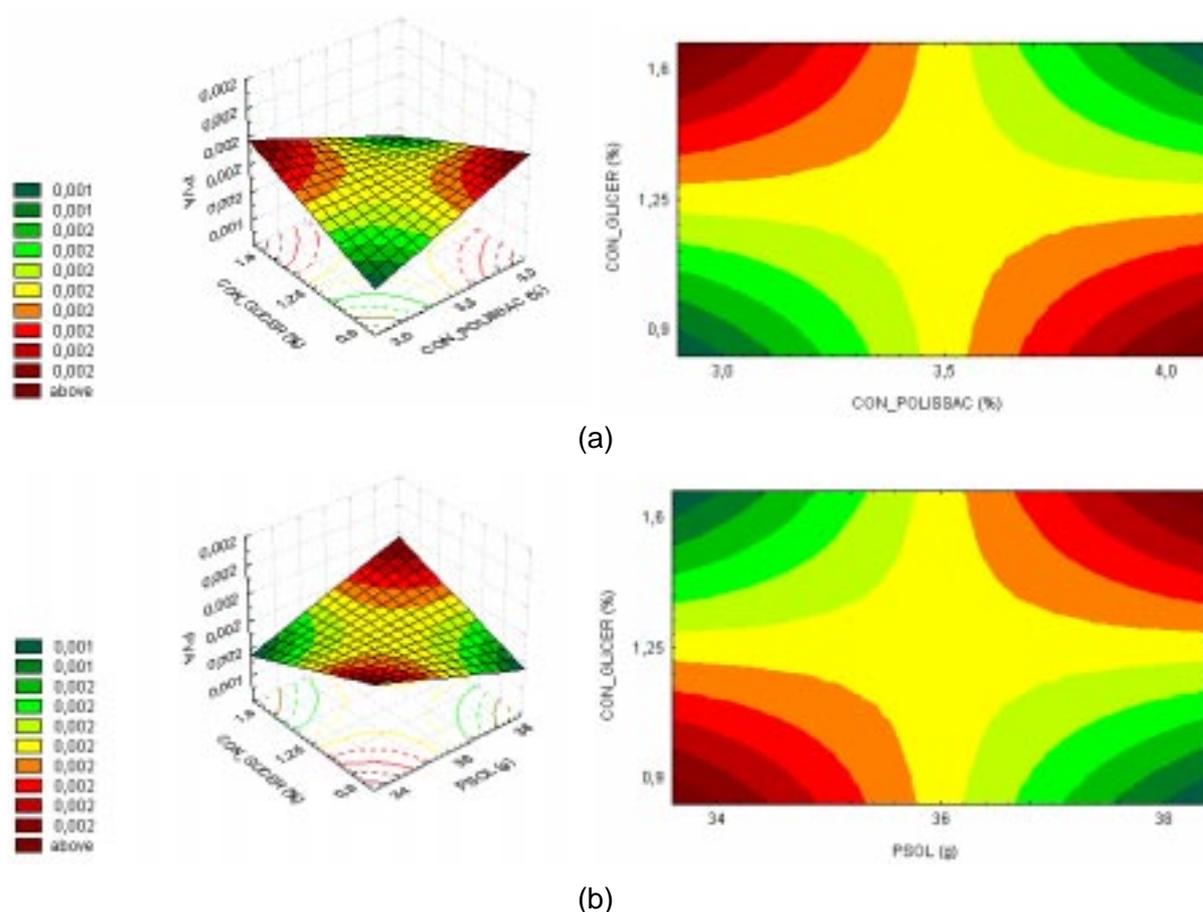


Figura 29: Superfícies de resposta e curvas de contorno para permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \cdot \mu\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{mmHg}$) em função da concentração de polissacarídeo e da concentração de glicerol (a), peso da SF e concentração de glicerol (b).

As superfícies de resposta mostram que os maiores valores de permeabilidade ao vapor de água são obtidos com os níveis máximos da concentração de polissacarídeo combinado com os níveis mínimos da concentração de glicerol e em níveis máximos da concentração de glicerol combinados com níveis mínimos da concentração de polissacarídeo (Fig.29 a).

Também se pode observar que os maiores valores de permeabilidade são obtidos com os extremos das variáveis peso da SF combinada com a concentração de glicerol (Fig.29 b).

4.3.4.5 Considerações

Gontard et al., (1993) estudando as propriedades de filmes de glúten de trigo e Mali et al. (2006) estudando filmes à base de amido observaram que a taxa de permeabilidade ao vapor de água aumentou com o aumento do conteúdo de glicerol, devido hidrofiliidade da molécula de glicerol que é favorável para a adsorção e dessorção das moléculas de água. Sabendo que o glicerol é uma molécula hidrófila, relativamente pequena, concluíram que poderia ser inserido facilmente entre as cadeias estabelecendo pontes de hidrogênio fornecendo locais mais ativos pela exposição dos grupos hidrofílicos hidroxila, nos quais as moléculas de água poderiam ser adsorvidas. E segundo Godbillot et al. (2006) a adsorção ao vapor de água é proporcional ao número de locais hidrofílicos (grupos hidroxilas) no plastificante.

Ryu et al. (2001) também observaram esse comportamento em filmes de amido de milho com alto teor de amilose, onde a permeabilidade ao vapor de água aumenta com o aumento da concentração de plastificante.

Petersson e Stading (2005) estudando as propriedades de filmes de amido concluíram que a propriedade de permeabilidade é altamente dependente da umidade, tanto do filme quanto da atmosfera e a PVA aumenta com o aumento do conteúdo de umidade dos filmes. Esse comportamento foi observado nos filmes obtidos pelo tratamento 5 dos experimentos 1 e 2 que apresentaram a maior taxa de permeabilidade ao vapor de água e também o maior conteúdo de umidade.

Yilmaz et al. (2004) afirmam que a permeabilidade de filmes preparados usando biopolímeros como o amido é muito influenciada pela presença de água e de plastificantes

A PVA também variou com a espessura dos filmes devido a mudanças estruturais causadas pelo inchamento da matriz hidrofóbica, o que afetam a estrutura dos filmes e provoca tensões internas que influenciam na permeação (BERTAN, 2003).

Segundo Feniman (2004), durante a gelatinização, a amilopectina absorve muita água e é, em grande parte, responsável pela expansão dos grânulos de amido. Assim, os grânulos ricos em amilopectina são mais fáceis de serem dissolvidos em água à 95°C que os que contém muita amilose. Devido ao aumento esférico as moléculas de amilopectina não apresentam tendência à recristalização e, portanto, possuem elevado poder de retenção de água.

Percebeu-se também que quando a matriz do filme tornou-se menos densa e compacta. Como foi o caso dos filmes obtidos com o experimento 1, composto apenas por amido modificado e juntamente com a adição do glicerol, que apresenta caráter hidrofílico, os filmes foram mais favoráveis para a adsorção e dessorção dos moléculas de água.

Mali et al. (2004) estudando filmes com amido observaram o mesmo comportamento, que uma matriz menos densa e coesa facilita a passagem de moléculas de água.

Garcia et al., (1989), consideram que um material é de alta barreira ao vapor de água quando apresenta uma taxa de permeabilidade menor que $8\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$ e de altíssima barreira, quando menor que $0,8\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$. Portanto, os filmes obtidos nos experimentos 1, 2, 3 e 4 apresentaram altíssima barreira ao vapor de água demonstrando, assim, que a migração de vapor de água, um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial, características microbiológicas, físico-químicas e organolépticas, bem como a qualidade de estocagem (CHEN, 1995; GONTARD e GUILBERT, 1996) é mínima considerando as condições de 40°C , com umidade relativa de 85% durante 6h.

A utilização de embalagens ou envoltórios com boa barreira ao vapor de água para os produtos sensíveis à umidade permitem que a sua qualidade intrínseca seja mantida por mais tempo (SARANTÓPOULOS, 2001) sendo assim os filmes obtidos nos experimentos 1, 2, 3 e 4 apresentam essa característica.

4.3.5 Permeabilidade à gordura

A análise de permeabilidade à gordura aplicada aos filmes é uma análise qualitativa como descrito por Oliveira (1996), portanto para que o material apresente boa barreira à permeação de gordura, o resultado terá que ser negativo.

Foi avaliada a permeação à gordura para os quatro experimentos. Na primeira hora verificou-se a permeação a cada 15 minutos e nas 4 horas posteriores a cada 30 minutos. Foi adicionado o corante com a finalidade de observar a permeação da gordura de forma que se houvesse a passagem da gordura pelo filme, e esta pudesse ser melhor observada, entretanto, após as cinco horas de análise não se detectou nenhum vestígio de gordura no vidro para os quatro experimentos. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o glicerol como sendo altamente higroscópico estaria absorvendo água juntamente com o alginato de sódio e dessa forma estariam formando uma barreira de compostos polares impedindo, assim, a passagem da gordura que é apolar.

Com base nestes resultados conclui-se que os filmes pertencentes aos quatro experimentos apresentaram boas propriedades de barreira à gordura.

Guilbert e Biquet (1995) mencionam que filmes que apresentam boas propriedades de barreira à gordura podem ser aplicados em alimentos cujo objetivo seja, por exemplo, controlar a transferência de solutos, pigmentos, aromas, ou em alimentos heterogêneos como pizzas, pastéis, patês, sopas, alimentos congelados heterogêneos, entre outros.

Portanto os filmes obtidos com os experimentos 1, 2, 3 e 4 poderiam ser aplicados com esta finalidade.

4.3.6 Cor

Dentre as propriedades óticas de filmes para aplicação em embalagem, destacam-se a cor e a transparência (opacidade). A cor pode ser considerada um importante parâmetro de caracterização dos biofilmes, pois está associada com a matéria-prima utilizada na elaboração dos mesmos (VICENTINI, 2003).

Oliveira et al. (1996), afirma que para uma boa apresentação visual do produto, é desejável que as embalagens plásticas apresentem elevado brilho e alta transparência, mas não é fator limitante de uso.

A diferença de cor (ΔE) nos dá informações sobre o aumento da coloração do material, mas não informa a cor do mesmo; entretanto, os parâmetros a^* que varia do vermelho (+) ao verde, b^* que varia amarelo (+) ao azul (-), e L correspondendo à luminosidade variando de 0 (preto) a 100 (branco), indicam a tonalidade dos filmes elaborados.

4.3.6.1 Experimento 1

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados da diferença de cor (ΔE), da luminosidade (L) e dos parâmetros a^* e b^* obtidos em todos os tratamentos do experimento 1.

Tabela 16 – Valores da diferença de cor (ΔE), luminosidade (L), parâmetros de cor verde ($-a^*$) e amarelo (b^*) em todos os tratamentos pertencentes ao experimento 1

Tratamentos	ΔE	L	a^*	b^*
1	0,69	91,59 \pm 0,20	- 1,01 \pm 0,03	1,30 \pm 0,10
2	0,80	91,49 \pm 0,30	- 1,05 \pm 0,02	1,34 \pm 0,08
3	0,48	91,82 \pm 0,17	- 1,04 \pm 0,02	1,37 \pm 0,09
4	1,17	91,13 \pm 0,25	- 0,99 \pm 0,02	1,44 \pm 0,05
5	1,07	91,20 \pm 0,50	- 1,00 \pm 0,02	1,33 \pm 0,10
6	1,46	90,84 \pm 0,40	- 0,98 \pm 0,02	1,49 \pm 0,11
7	1,11	91,19 \pm 0,12	- 0,97 \pm 0,03	1,47 \pm 0,01
8	1,35	90,92 \pm 0,08	- 1,00 \pm 0,02	1,36 \pm 0,14
9	0,81	91,49 \pm 0,33	- 1,07 \pm 0,03	1,39 \pm 0,10
10	0,95	91,34 \pm 0,28	- 1,05 \pm 0,02	1,39 \pm 0,09
11	0,98	91,30 \pm 0,36	- 1,04 \pm 0,02	1,36 \pm 0,09

Os dados do croma a^* apresentaram apenas valores negativos, indicativos do componente verde, os dados do croma b^* , por sua vez, apresentaram valores positivos, indicativos do componente amarelo. Como os valores de a^* e b^* situaram-se muito próximos do zero pode-se considerar que os filmes apresentaram coloração levemente acinzentada como pode ser observado na escala de cores do colorímetro Minolta (Figura 30).

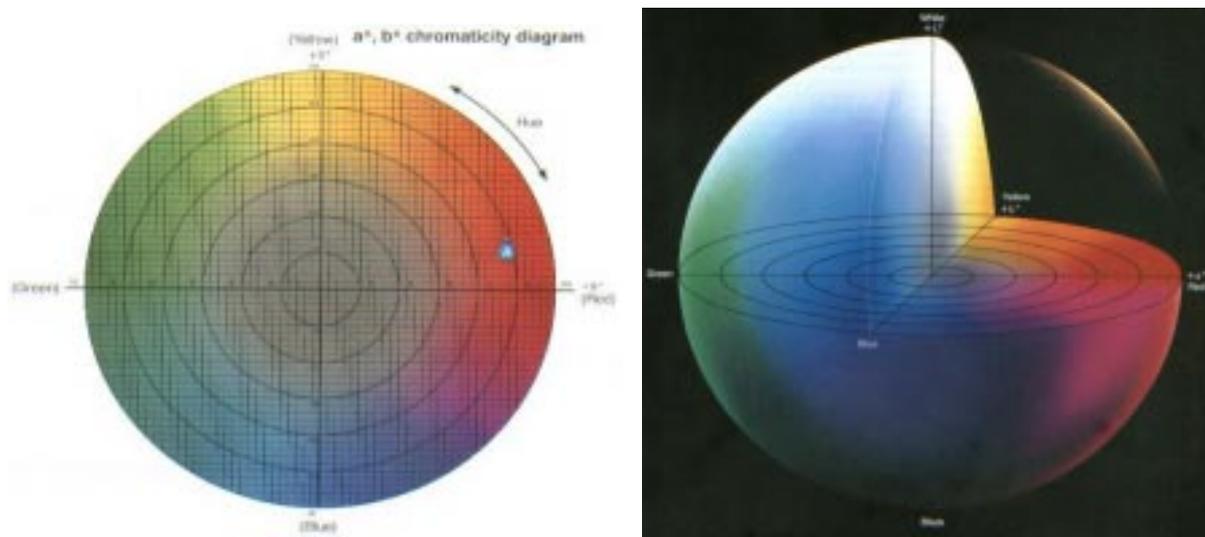


Figura 30. Esquema de cores do colorímetro Minolta.

Segundo Vincentini (2003), a luminosidade (L) representa a terceira dimensão da cor, sendo a qualidade pela qual se distingue uma cor clara de uma escura. Os filmes elaborados no experimento 1 apresentaram luminosidade média de 91,30, de forma que quanto mais próximos de 100 mais claros. Portanto os filmes obtidos pelo experimento 1 foram considerados claros.

Veiga et al. (2004) estudando filmes de amido de mandioca encontraram maiores valores de luminosidade ($L > 97$), indicando assim uma boa transparência do filme.

Os filmes que apresentaram a maior luminosidade ($L = 91,82$) foram os obtidos com o tratamento 3 ($C_g = 3,0\%$; $PSF = 38g$, $C_g = 0,9\%$) e os que apresentaram a menor luminosidade ($L = 90,84\%$) foram os obtidos com o tratamento 6 ($C_g = 4,0\%$; $PSF = 34g$, $C_g = 1,6\%$).

Observou-se que a luminosidade foi influenciada pela concentração de polissacarídeo e pela concentração de glicerol ($p < 0,05$), sendo que aumentando a concentração de polissacarídeo e de glicerol diminui a luminosidade dos filmes.

Utilizou-se uma equação de 1º ordem não linear, para descrever a luminosidade dos filmes contendo amido modificado e está apresentada na equação 8.

$$\text{Luminosidade: } 91,30 - (0,1775 * X1) - (0,235 * X3) \quad (8)$$

Onde:

X1 = concentração de polissacarídeo;

X3 = concentração de glicerol.

Para demonstrar a significância estatística da concentração de polissacarídeo e de glicerol em relação à luminosidade dos filmes, estas variáveis foram submetidas à análise de variância (ANOVA).

Os resultados mostraram que o $F_{\text{calculado}}$ (19,7) foi aproximadamente 4,43 vezes maior que o F_{tabelado} (4,45) e o coeficiente de correlação, $R = 0,91$, em virtude disso pôde-se validar o modelo. Dessa forma, construiu-se a superfície de resposta e a curva de contorno, permitindo a visualização do comportamento da luminosidade em função da concentração de polissacarídeo e glicerol (Figura 31).

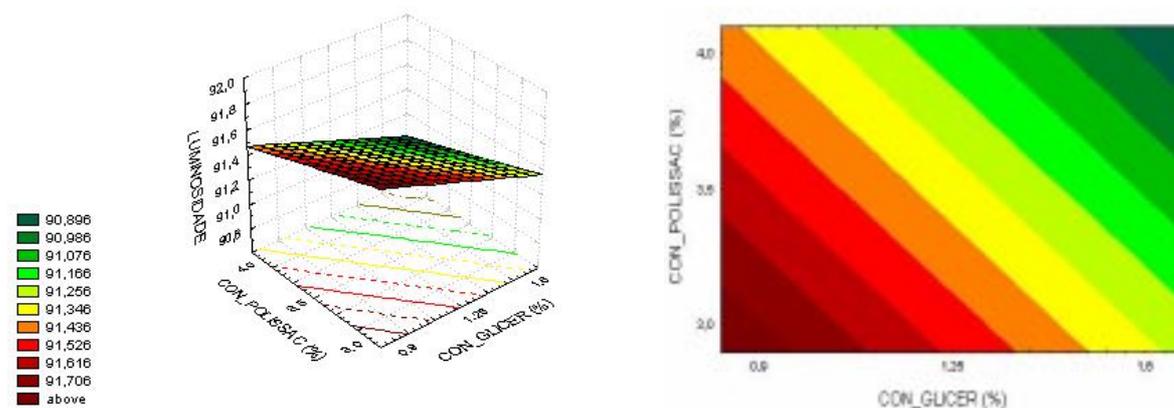


Figura 31: Superfícies de resposta e curvas de contorno para luminosidade em função da concentração de polissacarídeo e da concentração de glicerol.

A superfície de resposta mostra que em concentrações mais baixas de concentração de polissacarídeo e de glicerol se obtém a maior luminosidade para os filmes pertencentes ao experimento 1 e esse comportamento pode ser melhor observado através da curva de contorno, que evidencia que extremos mínimos tendem a aumentar a luminosidade enquanto que extremos máximos tendem a diminuir a luminosidade.

Os filmes obtidos pelo tratamento 3 ($C_g = 3,0\%$; PSF = 38g, $C_g = 0,9\%$) apresentaram a menor diferença de cor (ΔE) enquanto que os filmes obtidos com o tratamento 6 ($C_g = 4,0\%$; PSF = 34g, $C_g = 1,6\%$) apresentaram a maior diferença de cor. Deste modo pode-se afirmar que quanto menor a luminosidade dos filmes maior a diferença de cor. Isso pode ser explicado devido a maior concentração das moléculas na matriz do filme, sendo que pode haver zonas com mais ou menos concentrações de moléculas em áreas diferentes do filme e dessa forma causando uma maior diferença de cor.

A diferença de cor dos filmes foi influenciada significativamente, com 95% de confiança, pelas concentrações de polissacarídeo e glicerol e a equação 9 descreve a esta relação para os filmes à base de amido modificado.

$$\Delta E = 0,99 + 0,17875 \cdot X1 + 0,23125 \cdot X3 \quad (9)$$

Onde:

X1 = concentração de polissacarídeo;

X3 = concentração de glicerol.

Na Figura 32 pode-se visualizar o comportamento da diferença de cor dos filmes em função da concentração de polissacarídeo e glicerol através da superfície de resposta e curva de contorno.

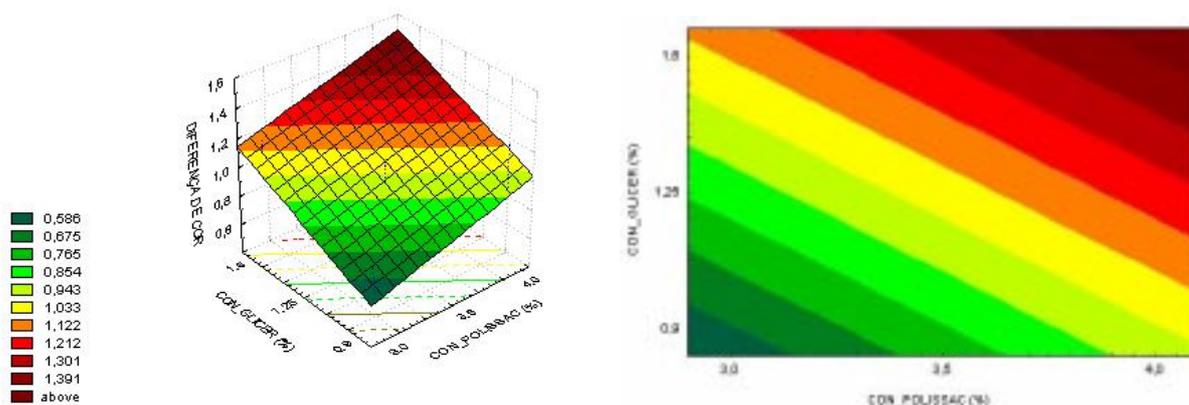


Figura 32: Superfícies de resposta e curvas de contorno para diferença de cor (ΔE) em função da concentração de polissacarídeo e da concentração de glicerol dos filmes à base de amido modificado.

A superfície de resposta mostra que nos níveis mais altos estudados ($C_p = 4,0\%$ e $C_g = 1,6\%$) se obtém a maior diferença de cor para os filmes obtidos pelo experimento 1, enquanto que em níveis mais baixos ($C_p = 3,0\%$ e $C_g = 0,9\%$) a diferença de cor tende a diminuir.

4.3.6.2 Experimento 2

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados da diferença de cor (ΔE), da luminosidade (L) e dos parâmetros a^* e b^* obtidos em todos os tratamentos do experimento 2.

Tabela 17 – Valores da diferença de cor (ΔE), luminosidade (L), parâmetros de cor verde ($-a^*$) e amarelo (b^*) em todos os tratamentos pertencentes ao experimento 2

Tratamentos	ΔE	L	a^*	b^*
1	0,80	91,58 ± 0,27	- 0,99 ± 0,02	1,43 ± 0,07
2	0,62	91,69 ± 0,26	- 1,01 ± 0,04	1,40 ± 0,05
3	0,92	91,37 ± 0,37	- 1,00 ± 0,04	1,39 ± 0,11
4	0,39	92,10 ± 0,39	- 1,09 ± 0,02	1,54 ± 0,08
5	0,39	91,92 ± 0,57	- 1,01 ± 0,02	1,37 ± 0,07
6	0,79	91,52 ± 0,28	- 1,07 ± 0,03	1,45 ± 0,15
7	0,76	91,55 ± 0,16	- 1,03 ± 0,03	1,44 ± 0,05
8	0,85	91,52 ± 0,32	- 1,12 ± 0,02	1,59 ± 0,08
9	0,65	91,67 ± 0,37	- 1,11 ± 0,02	1,43 ± 0,12
10	0,48	91,84 ± 0,42	- 1,08 ± 0,02	1,38 ± 0,07
11	0,55	91,75 ± 0,26	- 1,09 ± 0,02	1,35 ± 0,08

Os dados do croma a^* , como se apresentaram negativos, indicaram a presença do componente verde, enquanto que os dados do croma b^* , apresentaram valores positivos, indicando o componente amarelo. Como os valores de a^* e b^* situaram-se muito próximos do zero considerou-se que os filmes apresentaram coloração levemente acinzentada.

Os filmes obtidos no experimento 2 apresentaram luminosidade média de 91,68, e os filmes que apresentaram a maior luminosidade ($L=92,10$) foram os obtidos com o tratamento 4 ($C_g = 4,0\%$; $PSF = 38g$, $C_g = 0,9\%$) e os que apresentaram a menor luminosidade ($L=91,37$) foram os obtidos com o tratamento 3 ($C_g = 3,0\%$; $PSF = 38g$, $C_g = 0,9\%$).

Observou-se que a luminosidade dos filmes obtidos com amido modificado e amido nativo (experimento 2) foi influenciada pela interação entre a concentração de polissacarídeo e o peso da SF e entre a concentração de polissacarídeo com a concentração de glicerol.

Verificou-se que quando concentração de polissacarídeo combinada com o peso da SF aumentou, a luminosidade aumentou, entretanto quando a concentração de polissacarídeo combinada com a concentração de glicerol aumentou, a luminosidade diminuiu.

A equação 10 que é de 1º ordem não linear, foi usada para descrever a luminosidade dos filmes contendo amido modificado e amido nativo (experimento 2).

$$\text{Luminosidade: } 91,69 + 0,124^*(X1*X2) - 0,159^*(X1*X3) \quad (10)$$

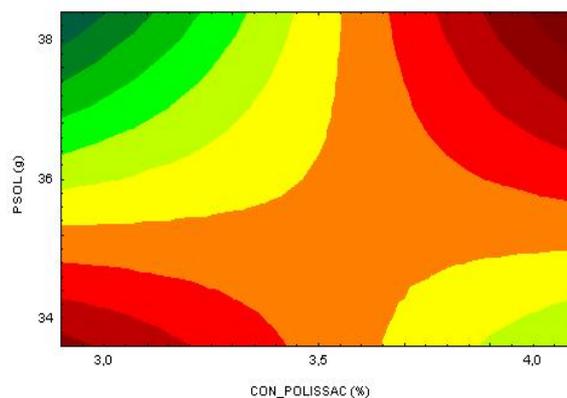
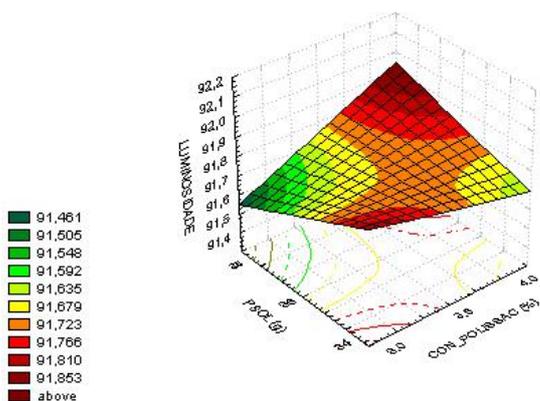
Onde:

X1 = concentração de polissacarídeo;

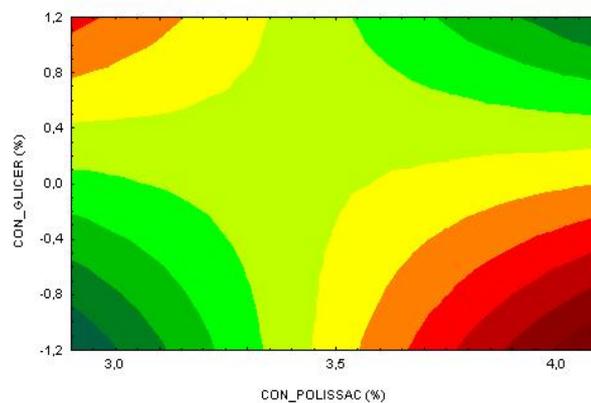
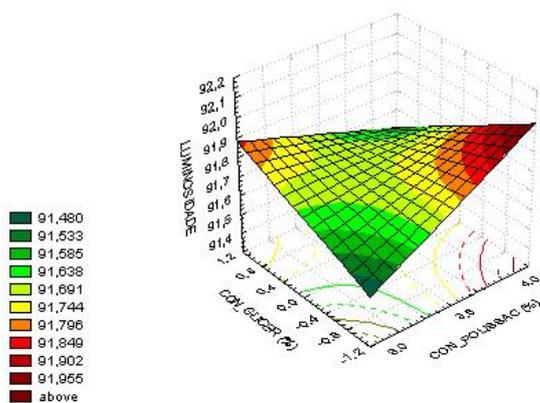
X2 = peso da solução filmogênica;

X3 = concentração de glicerol.

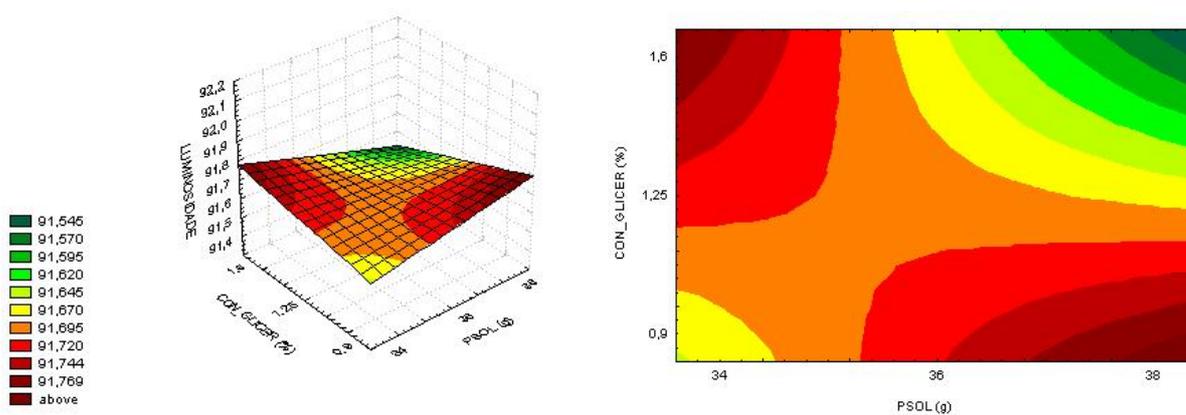
As curvas de superfície de resposta e de contorno, apresentadas na Figura 33 permitem visualizar o comportamento da luminosidade em função da concentração de polissacarídeo, glicerol e peso da SF.



(a)



(b)



(c)

Figura 33: Superfícies de resposta e curvas de contorno para luminosidade em função da concentração de polissacarídeo (%) e peso da SF (g) (a), concentração de polissacarídeo (%) e concentração de glicerol (%) (b), peso da SF e concentração de glicerol (c).

As superfícies de resposta mostram que o máximo da luminosidade é encontrada nos cantos superior direito e inferior esquerdo, o que pode ser melhor observado nas curvas de contorno (Fig. 33 (a)). Através desta análise fica evidente que extremos de concentração de polissacarídeo e peso da solução filmogênica tendem a aumentar a luminosidade dos filmes. Entretanto, isso não pode ser observado em relação à concentração de glicerol (Fig. 33 (b)), pois apenas em níveis máximos da Cg e da Cp encontram-se os filmes com maior luminosidade. Entretanto a combinação das suas variáveis mostra que em níveis máximos encontram-se os filmes com menor luminosidade.

Na Figura 33 (c) pode-se verificar o mesmo comportamento em relação à Cg e ao PSF onde também em níveis máximos obtém-se a menor luminosidade.

Os filmes obtidos pelos tratamentos 4 (Cg = 4,0%; PSF = 38g, Cg = 0,9%) e 5 (Cg = 3,0%; PSF = 34g, Cg = 1,6%) apresentaram a menor diferença de cor enquanto que os filmes obtidos com o tratamento 3 (Cg = 3,0%; PSF = 38g, Cg = 0,9%) apresentaram a maior diferença de cor. Com 95% de confiança, a diferença de cor dos filmes foi influenciada apenas pelas concentrações de polissacarídeo e glicerol e a equação 11 foi usada para descrever a diferença de cor dos filmes à base de amido modificado e amido nativo.

$$\Delta E = 0,66 + 0,15*(X1 * X3) \quad (11)$$

Onde:

X1 = concentração de polissacarídeo;

X3 = concentração de glicerol.

Na Figura 34 pode-se visualizar o comportamento da diferença de cor dos filmes em função da concentração de polissacarídeo e glicerol através das superfícies de resposta e curvas de contorno.

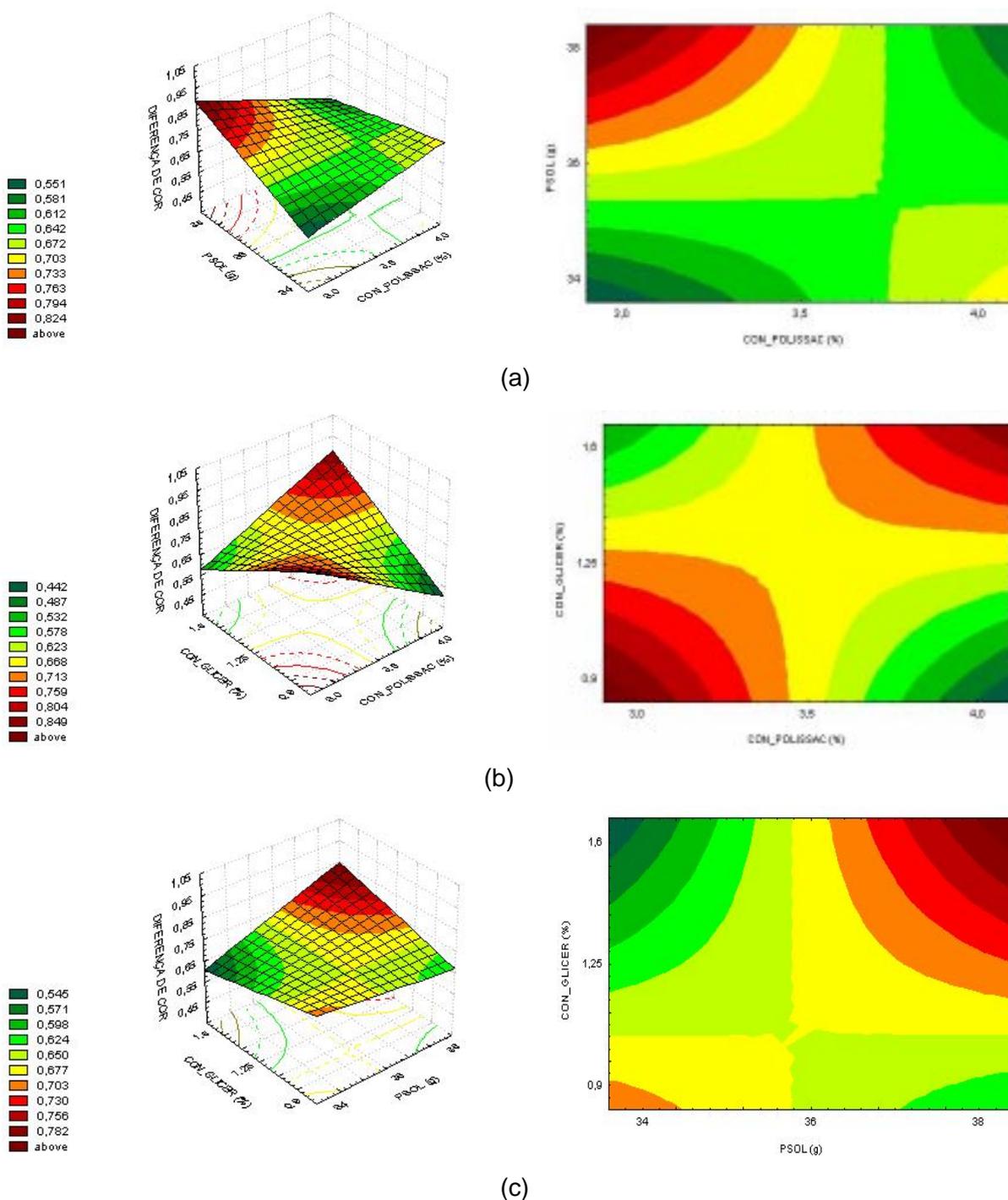


Figura 34: Superfícies de resposta e curvas de contorno para diferença de cor em função da concentração de polissacarídeo (%) e peso da SF (g) (a), concentração de polissacarídeo (%) e concentração de glicerol (%) (b), peso da SF e concentração de glicerol (c).

Observa-se na Figura 34 (a) que a diferença de cor dos filmes é afetada principalmente pelo peso da solução filmogênica aplicada ao suporte, e as curvas de

contorno mostram que em níveis máximos do peso da SF a tendência é aumentar a diferença de cor. Já em relação à Cp e Cg (Fig. 34 (b)), observou-se que em extremos mínimos e em extremos máximos dos níveis estudados se obtêm as maiores diferenças de cor nos filmes. Esse comportamento também pode ser verificado em relação à Cg e ao PSF (Fig. 34 (c)), obtendo assim, maior diferença de cor nos extremos dos níveis estudados.

Também foi verificado que os filmes obtidos pelo experimento 2 apresentaram o mesmo comportamento do experimento 1, ou seja, quanto maior a luminosidade, menor a diferença de cor e vice-versa.

4.3.6.3 Experimento 3

Na Tabela 18 estão apresentados os resultados da diferença de cor (ΔE), da luminosidade (L) e dos parâmetros a^* e b^* obtidos em todos os tratamentos do experimento 3.

Tabela 18 – Valores da diferença de cor (ΔE), luminosidade (L), parâmetros de cor verde ($-a^*$) e amarelo (b^*) em todos os tratamentos pertencentes ao experimento 3

Tratamentos	ΔE	L	a^*	b^*
1	2,72	90,50 \pm 0,76	- 1,12 \pm 0,32	3,27 \pm 1,01
2	3,14	90,14 \pm 0,49	- 1,10 \pm 0,03	3,52 \pm 0,60
3	2,89	90,16 \pm 0,42	- 1,08 \pm 0,04	3,19 \pm 0,82
4	3,65	89,77 \pm 0,60	- 0,65 \pm 1,01	3,85 \pm 0,64
5	2,83	90,83 \pm 0,53	- 1,08 \pm 0,04	3,25 \pm 0,58
6	3,2	90,19 \pm 0,49	- 1,09 \pm 0,03	3,64 \pm 0,62
7	3,1	90,35 \pm 0,52	- 1,10 \pm 0,02	3,64 \pm 0,61
8	3,19	90,30 \pm 0,73	- 1,11 \pm 0,02	3,72 \pm 0,42
9	3,37	90,01 \pm 0,62	- 1,13 \pm 0,02	3,71 \pm 0,53
10	3,83	90,01 \pm 0,71	- 1,18 \pm 0,02	4,30 \pm 0,69
11	3,47	90,00 \pm 0,79	- 1,17 \pm 0,03	3,82 \pm 0,57

Os dados do croma a^* , apresentaram-se negativos, indicando a presença do componente verde, enquanto que os dados do croma b^* , apresentaram valores positivos, indicando o componente amarelo. Como os valores de a^* e b^* situaram-se próximos do zero considerou-se que os filmes apresentaram coloração levemente acinzentada.

Os filmes à base de amido modificado e alginato de sódio apresentaram luminosidade média de 90,20, e os filmes que apresentaram a maior luminosidade (L=90,83) foram os obtidos com o tratamento 5 (Cg = 3,0%; PSF = 34g, Cg = 1,6%) e os que

apresentaram a menor luminosidade ($L=89,77$) foram os obtidos com o tratamento 4 ($C_g = 4,0\%$; $PSF = 38g$, $C_g = 0,9\%$).

Verificou-se que com 95% de confiança, que todas as variáveis foram significativas em relação à luminosidade entre os parâmetros analisados e para os níveis estudados, esses resultados podem ser evidenciados através do gráfico de Pareto apresentado na Figura 35.

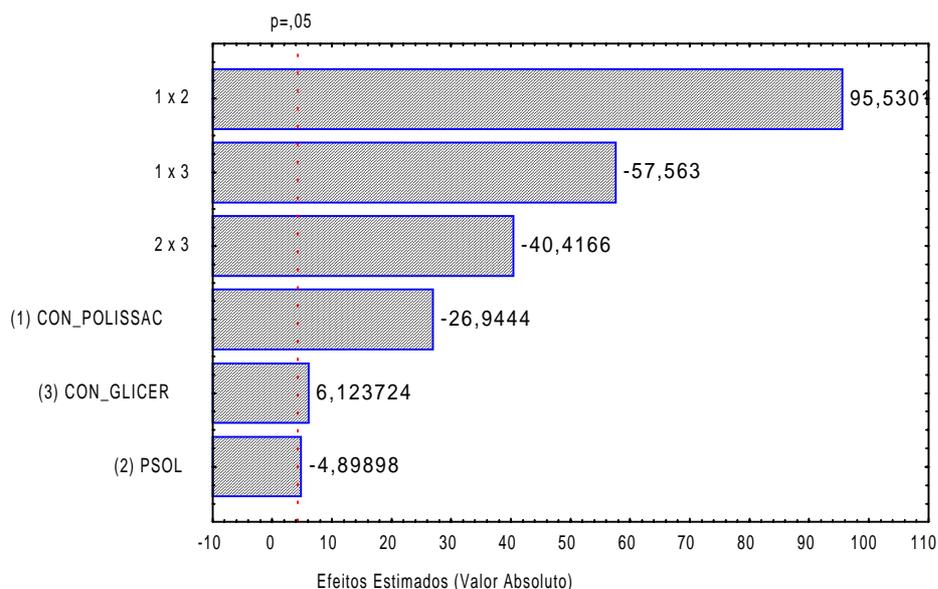


Figura 35: Gráfico de Pareto para luminosidade dos filmes à base de amido modificado e alginato de sódio.

Nota-se que a concentração de polissacarídeo é dependente do peso da solução filmogênica aplicada no suporte antes da desidratação dos filmes, e essa combinação foi a que mais afetou significativamente a luminosidade dos filmes, e como apresentou um efeito positivo, conclui-se que aumentando a concentração das duas variáveis a tendência é aumentar a luminosidade dos filmes.

Percebe-se também que a concentração de polissacarídeo é dependente da concentração de glicerol, entretanto essa combinação apresentou um efeito negativo na luminosidade dos filmes, de forma que aumentando a concentração das variáveis a tendência é diminuir a luminosidade dos filmes.

Entretanto, a diferença de cor (ΔE) dos filmes não foi afetada significativamente, com 95% de confiança, por nenhuma das variáveis manipuladas e para os níveis estudados, esses resultados podem ser evidenciados através do gráfico de Pareto apresentado na Figura 36.

Os filmes obtidos pelo tratamento 1 ($C_g = 3,0\%$; $PSF = 34g$, $C_g = 0,9\%$) apresentaram a menor diferença de cor ($\Delta E = 2,72$), enquanto que os filmes obtidos com o

tratamento 10 (Cg = 3,5%; PSF = 36g, Cg = 1,25%) apresentaram a maior diferença de cor ($\Delta E = 3,83$).

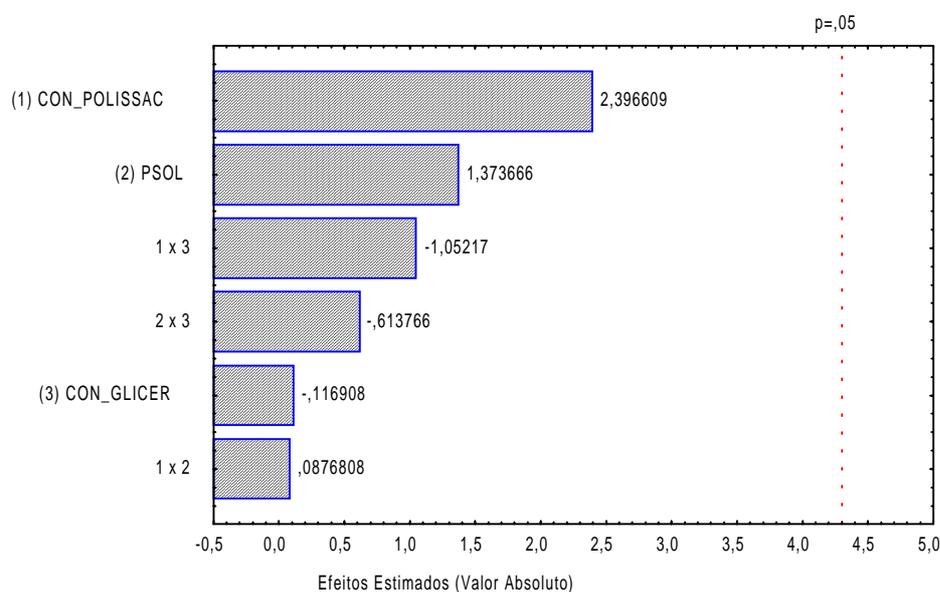


Figura 36: Gráfico de Pareto para diferença de cor (ΔE) dos filmes à base de amido modificado e alginato de sódio.

Vanin et al. (2005) estudando as propriedades funcionais de filmes à base de gelatina encontraram valores similares de diferença de cor.

Entretanto, Rhim (2004) estudando as propriedades de filmes de alginato de sódio tratado com cálcio, encontraram valores superiores de diferença de cor, em torno de 9,5 e luminosidade inferior ($L=87$)

4.3.6.4 Experimento 4

Na Tabela 19 estão apresentados os resultados da diferença de cor (ΔE), da luminosidade (L) e dos parâmetros a^* e b^* obtidos em todos os tratamentos do experimento 4.

Tabela 19 – Valores da diferença de cor (ΔE), luminosidade (L), parâmetros de cor verde ($-a^*$) e amarelo (b^*) em todos os tratamentos pertencentes ao experimento 4

Tratamentos	ΔE	L	a^*	b^*
1	1,70	91,02 \pm 0,51	- 1,06 \pm 0,02	2,35 \pm 0,30
2	2,12	90,83 \pm 0,36	- 1,07 \pm 0,02	2,77 \pm 0,34
3	1,86	90,85 \pm 0,41	- 1,08 \pm 0,02	2,41 \pm 0,29
4	2,22	90,73 \pm 0,52	- 1,07 \pm 0,02	2,80 \pm 0,40
5	1,51	91,42 \pm 0,51	- 1,07 \pm 0,05	2,45 \pm 0,32
6	2,00	90,87 \pm 0,42	- 1,09 \pm 0,03	2,63 \pm 0,41
7	1,69	90,99 \pm 0,57	- 1,03 \pm 0,02	2,32 \pm 0,31
8	1,92	90,92 \pm 0,37	- 1,08 \pm 0,04	2,58 \pm 0,46
9	1,66	91,15 \pm 0,27	- 1,15 \pm 0,02	2,43 \pm 0,30
10	1,87	90,95 \pm 0,46	- 1,14 \pm 0,02	2,51 \pm 0,33
11	2,02	90,64 \pm 0,43	- 1,12 \pm 0,01	2,39 \pm 0,28

Os dados do croma a^* , apresentaram-se negativos, indicando a presença do componente verde, enquanto que os dados do croma b^* , apresentaram valores positivos, indicando o componente amarelo. Como os valores de a^* e b^* situaram-se próximos do zero considerou-se que os filmes apresentaram coloração levemente acinzentada.

Os filmes à base de amido modificado, amido nativo e alginato de sódio apresentaram luminosidade média de 90,94%. Os filmes obtidos com o tratamento 5 (Cg = 3,0%; PSF = 34g, Cg = 1,6%) apresentaram maior luminosidade (L=91,42%) enquanto que os obtidos com o tratamento 11 (Cg = 3,5%; PSF = 36g, Cg = 1,25%) apresentaram menor luminosidade (L= 90,64%).

Os filmes obtidos pelo tratamento 5 (Cg = 3,0%; PSF = 34g, Cg = 1,6%) apresentaram a menor diferença de cor ($\Delta E = 1,51$), enquanto que o filmes obtidos com o tratamento 4 (Cg = 4,0%; PSF = 38g, Cg = 0,9%) apresentaram a maior diferença de cor ($\Delta E = 2,22$).

Estudando as variáveis verificou-se que com 95% de confiança, nenhuma das variáveis influenciou na luminosidade e na diferença de cor (ΔE) dos filmes do experimento 4 e esses resultados podem ser observados através dos gráficos de Pareto apresentados na Figura 37.

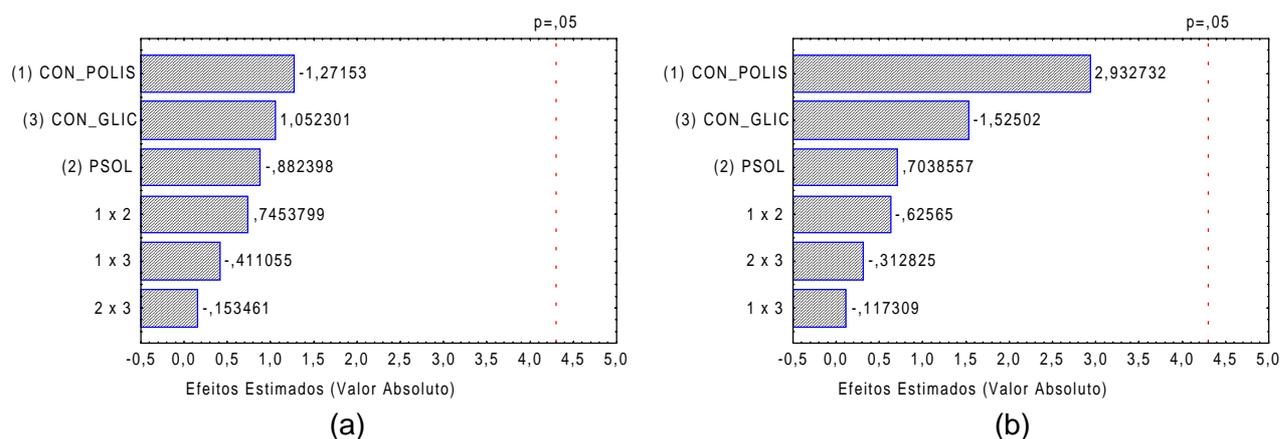


Figura 37: Gráfico de Pareto para luminosidade (a); e para diferença de dor (ΔE) (b) dos filmes à base de amido modificado, amido nativo e alginato de sódio (experimento 4).

4.3.6.5 Considerações

Observou-se que os filmes obtidos com o experimento 3 foram mais escuros (maior ΔE) e os filmes obtidos com o experimento 2 os mais claros (menor ΔE). Esse resultado pode ser consequência da cor característica do alginato de sódio e dos amidos nativo e modificado utilizados na formulação dos filmes (VEIGA-SANTOS et al., 2005).

Os experimentos 1 e 2 foram influenciados diretamente pela concentração de glicerol de forma que em níveis mais baixos encontram-se as menores diferenças de cor. Vanin et al., (2005) estudando filmes à base de gelatina encontraram o mesmo comportamento, observaram que o aumento na concentração de glicerol reduz a cor e a opacidade dos filmes e sugerem que esse comportamento pode ter sido um simples efeito de diluição sem qualquer associação provável com o efeito plastificante do glicerol.

A cor dos filmes foi influenciada pela concentração de polissacarídeo e esse comportamento pode ser explicado em função de que a claridade dos filmes pode estar relacionada com o conteúdo de amilose e amilopectina dos amidos (MALI et al, 2004). Segundo Belitz e Grosch (1997) o amido é constituído de zonas amorfas e cristalinas, sendo que as zonas amorfas se localizam na maior parte das moléculas de amilose e também em uma fração considerável da molécula de amilopectina. As zonas cristalinas estão formadas predominantemente por amilopectina, sendo que esta, em aquecimento com água, proporciona soluções claras. Dessa forma os filmes obtidos com o experimento 2 apresentaram maior luminosidade e conseqüentemente menor diferença de cor.

Para uma boa apresentação visual do produto, é desejável que as embalagens plásticas apresentem elevado brilho e alta transparência. Por outro lado, muitas vezes a proteção contra a incidência de luz se faz necessária (transparência baixa ou nula), portanto, a cor não é um fator limitante de uso (OLIVEIRA 1996).

Os filmes obtidos nos quatro experimentos apresentaram alta luminosidade, logo teriam baixa proteção à incidência de luz.

4.3.7 Opacidade

A opacidade é uma propriedade de suma importância para filmes que serão utilizados como coberturas ou embalagens. Uma baixa opacidade indica filmes com maior transparência, mas, assim como a cor, não é um fator limitante de uso.

Os filmes devem apresentar opacidade e coloração atrativas, e não deve sofrer alteração de cor com o tempo de armazenamento, para não prejudicar a aceitação do produto acondicionado. A transparência e a opacidade do polímero é consequência da morfologia ou estrutura química relacionada à massa molecular do material (CHEN, 1995).

Na análise de opacidade os filmes foram avaliados em 300nm (ultravioleta), 400nm, 500nm e 600nm (visível) para cada experimento, onde os resultados estão apresentados abaixo.

4.3.7.1 Experimento 1

Na Tabela 20 estão apresentados os resultados de opacidade dos filmes obtidos com amido modificado (experimento 1), nos quatro comprimentos de onda avaliados.

Tabela 20 – Resultados da análise de opacidade para todos os tratamentos do experimento 1

Tratamentos	300 nm	400 nm	500 nm	600 nm
1	13,1583	12,5250	14,4486	13,4667
2	11,1661	10,3114	11,6412	10,8392
3	14,0151	13,0274	15,1014	14,2247
4	6,7035	5,4690	5,2142	4,7655
5	7,0304	5,4735	5,0300	4,5652
6	4,9478	3,8587	3,6707	3,3500
7	4,5020	3,5959	3,3408	3,0714
8	4,8978	4,5088	4,8634	4,3908
9	9,6549	8,6768	9,6500	9,1817
10	9,3197	8,2734	8,9398	8,4541
11	9,5253	8,3536	8,3910	8,3910

O tratamento 7 ($C_p = 3,0\%$; PSF = 38g; $C_g = 1,6\%$) apresentou a menor opacidade e o tratamento 3 ($C_p = 3,0\%$; PSF = 38g; $C_g = 0,9\%$) a maior. Essa diferença de opacidade pode estar relacionada com o efeito de diluição provocado pelo glicerol, que é um produto incolor e transparente.

O gráfico de Pareto, apresentado na Figura 38 mostra a ordem de significância das variáveis do planejamento experimental sobre a opacidade dos filmes medida com comprimento de onda de 300nm em relação à concentração de polissacarídeo,

concentração de glicerol, peso da SF e suas interações. Sendo a concentração de glicerol a variável mais importante.

Em 300nm, a opacidade foi influenciada pela concentração de polissacarídeo, concentração de glicerol, peso da SF e também pela interação entre concentração de polissacarídeo e concentração de glicerol e concentração de polissacarídeo com peso da SF com 95% de confiança. Quando a concentração de amido, a concentração de glicerol, o peso da SF e a concentração de amido combinada com o peso da SF aumentaram, conseqüentemente a opacidade dos filmes diminuiu. Entretanto quando a concentração de polissacarídeo em relação com a concentração de glicerol aumentou, a opacidade dos filmes aumentou (Figura 38).

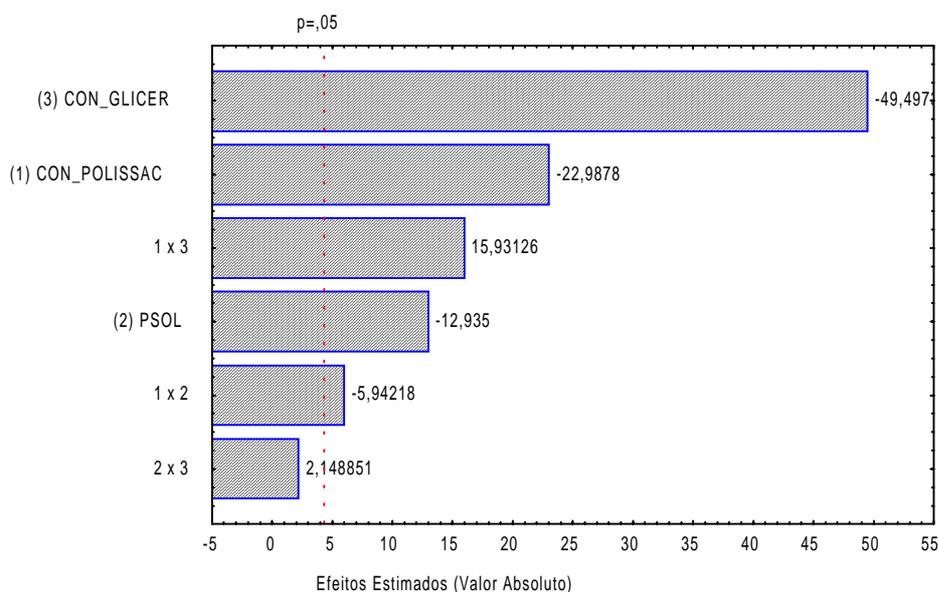


Figura 38: Gráfico de Pareto para opacidade (300nm) dos filmes à base de amido modificado.

Já para a opacidade medida em 400nm todas as variáveis foram significativas ($p < 0,05$). Quando a concentração de amido, a concentração de glicerol, o peso da SF o peso da SF aumentaram, conseqüentemente a opacidade dos filmes diminuiu. Sendo que quando houve interação destas variáveis do nível -1 para o $+1$ a opacidade dos filmes diminuiu.

Neste comprimento de onda (400nm) o tratamento 7 ($C_p = 3,0\%$; $PSF = 38g$; $C_g = 1,6\%$) também apresentou a menor opacidade e o tratamento 3 ($C_p = 3,0\%$; $PSF = 38g$; $C_g = 0,9\%$) a maior.

A ordem de significância das variáveis está apresentada na Figura 39, sendo da mesma forma, a concentração de glicerol a variável mais importante.

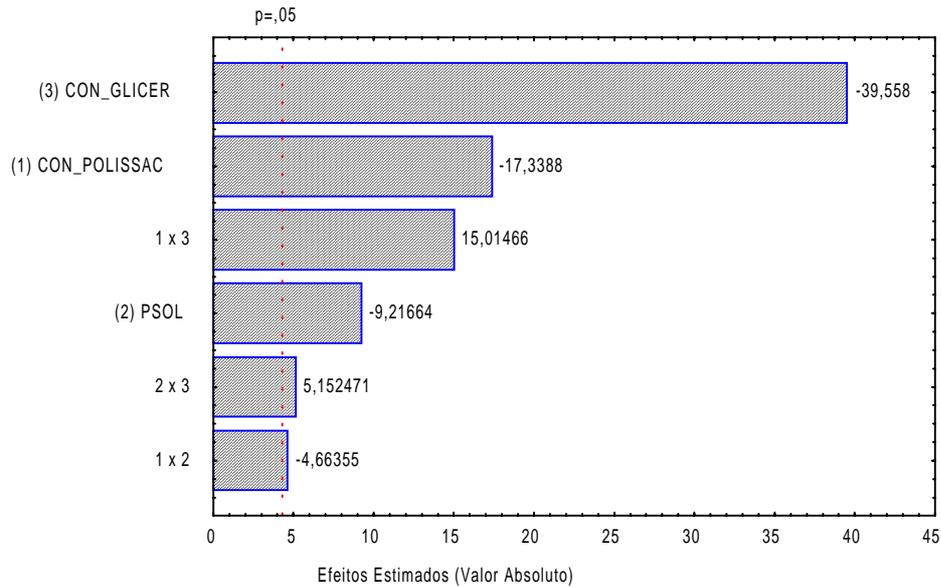


Figura 39: Gráfico de Pareto para opacidade (400nm) dos filmes à base de amido modificado.

Em 500nm os efeitos obtidos pela análise estatística mostraram que aumentando a concentração de polissacarídeo a opacidade diminui, o mesmo aconteceu com o aumento da concentração de glicerol, entretanto, quando as duas variáveis aumentam juntamente, a opacidade aumenta, isso mostra que a concentração de polissacarídeo e a concentração de glicerol são fortemente dependentes.

Neste comprimento de onda tratamento 7 ($C_p = 3,0\%$; $PSF = 38g$; $C_g = 1,6\%$) também apresentou a menor opacidade e o tratamento 3 ($C_p = 3,0\%$; $PSF = 38g$; $C_g = 0,9\%$) a maior.

A análise estatística dos resultados da opacidade medida à 500nm permitiu a obtenção de um modelo empírico de 1° ordem não linear que está apresentado na equação 12:

$$\text{Opacidade}_{500\text{nm}} = 8,21 + (-1,57 * X1) + (-3,69 * X3) + 1,61 * (X1 * X3) \quad (12)$$

Onde:

X1 = concentração de polissacarídeo;

X3 = concentração de glicerol.

Para demonstrar a significância estatística do peso da SF, da concentração de glicerol e das interações, concentração de polissacarídeo com concentração de glicerol e peso da SF com concentração de glicerol em relação à opacidade $_{500\text{nm}}$ dos filmes, estas variáveis foram submetidas à análise de variância (ANOVA) e os resultados estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – ANOVA para PVA dos filmes ($p < 0,05$ e $r = 0,93$)

	SQ*	GL**	QM***	Fcalculado
Regressão	149,0797	3	49,69323	13,2035
Resíduos	26,34549	7	3,763641	
Falta de Ajuste	25,54859	5		
Erro Puro	0,796903	2		
Total	175,4252	10		

$F_{\text{tab. } 3,7,95\%} = 4,34$

* SQ - Soma dos quadrados;

** GL - Graus de liberdade;

*** QM - Média dos quadrados.

Como o $F_{\text{calculado}}$ (49,7) foi aproximadamente 11,45 vezes maior que o F_{tabelado} (4,34), pôde-se validar o modelo. Dessa forma, então, construiu-se a superfície de resposta e curva de contorno, permitindo a visualização do comportamento da opacidade $_{500\text{nm}}$ em função da concentração de polissacarídeo e concentração de glicerol (Figura 40).

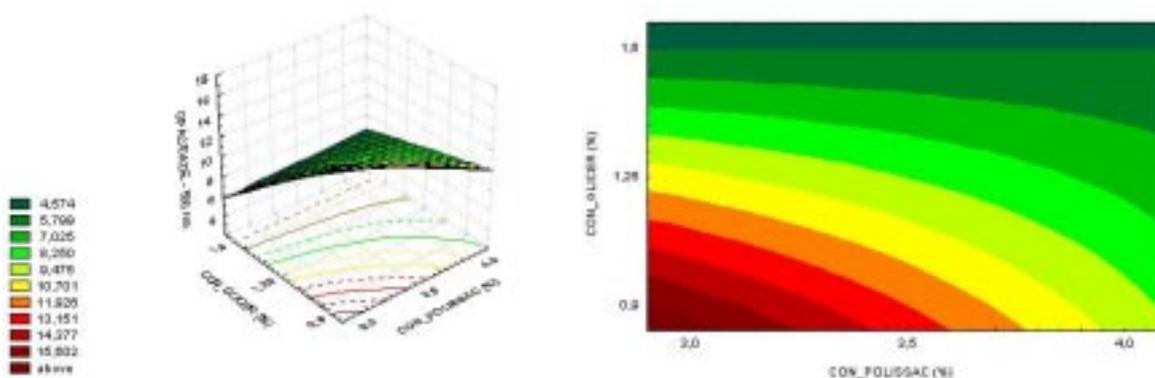


Figura 40: Superfície de resposta e curvas de contorno para opacidade $_{500\text{nm}}$ em função da concentração de polissacarídeo e da concentração de glicerol.

No caso da influência da concentração de amido na opacidade dos filmes, esperava-se que os filmes elaborados com maior teor de amido nas SF fossem mais opacos, o que não ocorreu. Uma possível explicação para este fato está baseada no grau de cristalinidade dos filmes. De acordo com Vicentini (2003), a transparência de plásticos está relacionada com o grau de cristalinidade, pois, as regiões cristalinas refletem ou desviam o feixe de luz incidente, comprometendo a transmissão de luz especular e também, a opacidade das pastas de amido é causada pela associação de moléculas através de ligações de hidrogênio.

Sobral et al. (2004) estudando filmes com diferentes concentrações de plastificantes e concentração de proteínas de músculo de tilápia-do-nilo observaram que a opacidade dos filmes diminuíram com o aumento da concentração de glicerol, provavelmente pelo efeito de diluição provocado pelo glicerol, que é um produto incolor e transparente.

Com relação ao comprimento de onda de 600nm, apenas as variáveis concentração de polissacarídeo, concentração de glicerol e peso da SF se mostraram significativas com

5% de probabilidade de erro. A concentração de polissacarídeo, o peso da SF e a concentração de glicerol apresentaram um efeito negativo sobre a opacidade dos filmes, sendo que se aumentando estas variáveis individualmente, conseqüentemente há uma diminuição na opacidade dos filmes. Esse resultado pode ser explicado em função do grau de cristalinidade do amido, descrito anteriormente.

Entretanto a concentração de polissacarídeo se mostrou fortemente dependente da concentração de glicerol, de forma que o efeito da combinação das duas variáveis foi positivo e isso representa que com um incremento das variáveis há um aumento na opacidade dos filmes.

O tratamento 7 ($C_p = 3,0\%$; $PSF = 38g$; $C_g = 1,6\%$) neste caso também apresentou a menor opacidade e o tratamento 3 ($C_p = 3,0\%$; $PSF = 38g$; $C_g = 0,9\%$) a maior. Essa diferença de opacidade pode estar relacionada com o efeito de diluição provocado pelo glicerol, que é um produto incolor e transparente.

Park e Zhao (2004) estudando a opacidade de filmes de quitosana com comprimento de onda de 600 nm encontraram valores de opacidade entre 0,50 e 13,09 (Abs_{600}/mm) e observaram que a opacidade dos filmes também diminuiu com o aumento da concentração de glicerol. Isso pode ser explicado pelo efeito de diluição provocado pelo glicerol, que é um produto incolor e transparente.

A ordem de significância das variáveis está apresentada na Figura 41, sendo a concentração de glicerol a variável mais importante.

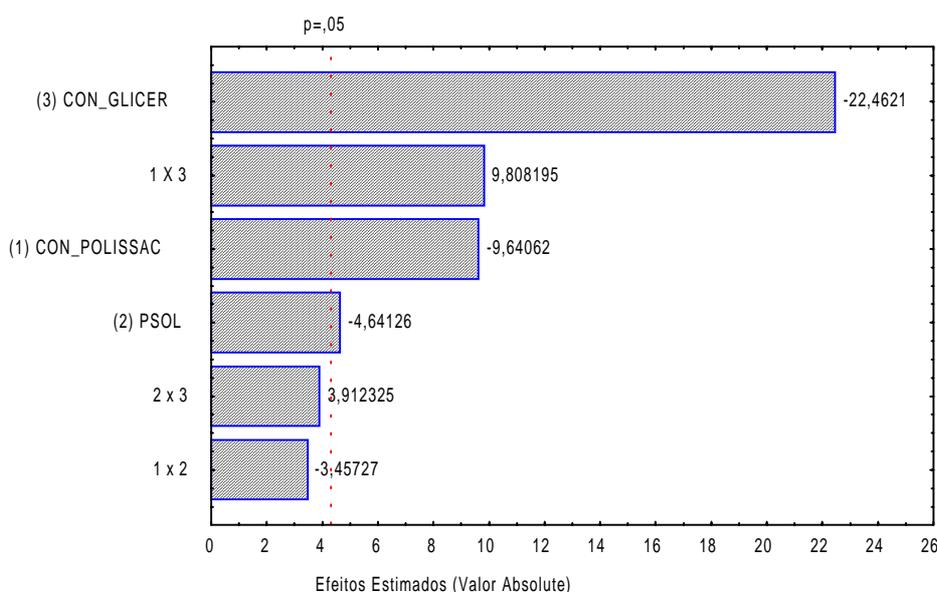


Figura 41: Gráfico de Pareto para opacidade (600nm) dos filmes à base de amido modificado.

4.3.7.2 Experimento 2

Na Tabela 22 estão apresentados os resultados da opacidade nos quatro comprimentos de onda, dos filmes obtidos com amido modificado e amido nativo (experimento 2).

Tabela 22 – Resultados da análise de opacidade para todos os tratamentos do experimento 2

Tratamentos	300 nm	400 nm	500 nm	600 nm
1	15,0364	14,4561	17,1121	16,5697
2	15,5868	14,9926	17,7779	17,1250
3	14,0921	13,8286	16,5492	16,0873
4	10,6471	10,0479	11,7445	11,4891
5	13,1636	12,4805	14,3831	13,8857
6	11,7729	10,9129	12,6047	12,2871
7	11,8500	11,4761	13,7185	13,2978
8	14,6921	13,7317	15,4911	14,7792
9	16,5805	15,3586	18,0207	17,5540
10	19,0974	17,4564	20,2167	19,5385
11	19,5413	17,9827	20,3467	20,3467

Verificou-se que com 95% de confiança, que nenhuma das variáveis foi significativa em relação à opacidade nos quatro comprimentos de onda, entre os parâmetros analisados e para os níveis estudados.

Os filmes obtidos pelo tratamento 4 ($C_p = 4,0\%$; $PSF = 38g$; $C_g = 0,9\%$) apresentaram opacidade mínima, enquanto que os obtidos pelo ponto central, referentes aos tratamentos 9, 10 e 11 ($C_p = 3,5\%$; $PSF = 36g$; $C_g = 1,25\%$) apresentaram maior opacidade em todos os comprimentos de onda avaliados.

Com 400nm se obteve os menores valores de opacidade, entretanto, todos os filmes obtidos pelo experimento 2 apresentaram opacidade elevada e esse resultado pode ser explicado considerando-se que a opacidade foi provocada pela temperatura de gelatinização dos amidos que eram diferentes.

4.3.7.3 Experimento 3

Na Tabela 23 estão apresentados os resultados da opacidade nos quatro comprimentos de onda, dos filmes obtidos com amido modificado e alginato de sódio (experimento 3).

Tabela 23 – Resultados da análise de opacidade para todos os tratamentos do experimento 3

Tratamentos	300 nm	400 nm	500 nm	600 nm
1	8,5267	5,2240	4,4320	3,9120
2	6,6673	4,2960	3,2305	3,2305
3	6,9958	5,0338	4,6155	4,2183
4	7,7056	5,5009	4,5103	4,5103
5	6,8447	4,3556	3,7117	3,2989
6	7,7180	5,5996	4,3716	4,3716
7	10,8218	7,9546	7,0168	6,0950
8	8,7648	4,8019	3,5400	3,5400
9	10,9345	7,4172	6,4267	5,5319
10	10,6641	6,4141	4,6833	4,6833
11	9,5299	6,4352	5,2045	5,2045

Verificou-se que com 95% de confiança, que nenhuma das variáveis foi significativa em relação à opacidade nos quatro comprimentos de onda estudados.

Os filmes apresentaram a menor opacidade com o comprimento de onda de 600nm (visível) onde o tratamento 2 apresentou opacidade mínima de 3,24 abs/mm e opacidade máxima de 6,10 abs/mm, para o tratamento 7.

4.3.7.4 Experimento 4

Na Tabela 24 estão apresentados os resultados da opacidade nos quatro comprimentos de onda, dos filmes obtidos com amido modificado, amido nativo e alginato de sódio (experimento 4).

Tabela 24 – Resultados da análise de opacidade para todos os tratamentos do experimento 4

Tratamentos	300 nm	400 nm	500 nm	600 nm
1	14,4627	13,3898	15,6644	15,3356
2	14,9940	13,3045	15,3119	14,8448
3	14,1735	12,8510	14,9969	14,4827
4	12,9399	11,6137	13,4652	12,9734
5	18,5800	15,1443	14,9114	13,6957
6	13,1565	10,9871	12,1200	11,6459
7	11,2798	9,2566	9,6248	9,0347
8	12,0996	10,8996	12,9910	12,6615
9	12,7899	10,0872	12,5532	9,6454
10	12,8669	10,6286	10,5792	10,9653
11	14,5252	12,0404	11,6213	12,5935

Com 95% de confiança, nenhuma das variáveis foi significativa em relação à opacidade nos quatro comprimentos de onda, entre os parâmetros analisados e para os níveis estudados.

Os filmes apresentaram a menor opacidade com o comprimento de onda de 400nm (visível) onde o tratamento 7 apresentou opacidade mínima de 9,26 abs/mm e opacidade máxima de 15,14 abs/mm, para o tratamento 5.

4.3.7.5 Considerações

Os filmes com maior concentração de polissacarídeo afetaram a opacidade dos filmes desenvolvidos devido ao conteúdo de amilose e ao grau de cristalinidade. De acordo com Vicentini (2003), a transparência de plásticos está relacionada com o grau de cristalinidade, pois, as regiões cristalinas refletem ou desviam o feixe de luz incidente, comprometendo a transmissão de luz especular e também, a opacidade das pastas de amido é causada pela associação de moléculas através de ligações de hidrogênio.

Belitz e Grosch (1997), Peroni, 2003 afirmam que os grânulos de amido estão organizados em regiões cristalinas e amorfas, sendo a transição entre essas duas regiões gradual. Estudos mostram que a amilopectina é a responsável pela cristalinidade do amido, não existindo evidências de que a amilose participe destas regiões.

A diferença de opacidade pode ser conseqüência da diferença nas temperaturas de gelatinização dos dois amidos, sendo 75°C para o amido nativo e 95°C para o amido modificado. Desta forma, os grânulos do amido nativo, quando chegaram à temperatura de 95°C romperam liberando a substância intergranular e causado, então, maior opacidade.

Comparando os quatro experimentos, o experimento 3, composto de amido modificado e alginato de sódio, foi o que apresentou a menor opacidade entre eles. Nos experimentos 1, 2, e 4, os filmes avaliados no comprimento de onda de 400 nm apresentaram a menor opacidade. Entretanto, no experimento 3 os filmes apresentaram a menor opacidade quando avaliados em 600 nm.

A não significância dos experimentos 3 e 4 e das variáveis analisadas nos níveis estudados pode estar relacionada com a grande variabilidade da espessura que é difícil de ser controlada em virtude de que muitos fatores contribuem para essa variabilidade como, por exemplo, a umidade relativa durante a secagem, a taxa de secagem do ar, entre outros.

As formulações resultantes dos experimentos 1, 2, 3 e 4 forneceram filmes transparentes, homogêneos e sem partículas insolúveis.

Embora os filmes obtidos com os quatro experimentos tenham apresentado um certo valor de opacidade, estes podem ser considerados transparentes, podendo ser utilizados

em situações onde o produto condicionado deva ser observado pelo consumidor, pois se pode identificar, perfeitamente qualquer objeto colocado em baixo dos filmes.

4.3.8 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de tração são úteis para a identificação e caracterização de filmes, pois expressam a resistência do material ao alongamento e ao rompimento quando submetido à tração. Para manter a integridade e a propriedade de barreira, os filmes devem ser hábeis em resistir ao estresse normal encontrado durante sua aplicação subsequente. Normalmente, uma alta resistência é requerida, mas os valores de deformação devem ser ajustados de acordo com a aplicação (HENRIQUE, 2002).

Os filmes e coberturas comestíveis devem apresentar adequada resistência à ruptura e serem flexíveis o suficiente para se adaptar a eventuais deformações dos alimentos (VICENTINI, 2003).

As propriedades mecânicas foram avaliadas apenas para o experimento 1 e para o experimento 3 em virtude das análises terem sido realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina, totalizando 88 amostras.

A Tabela 25 apresenta os resultados de tensão de ruptura, alongamento e módulo de Young dos filmes elaborados nos tratamentos do experimento 1, tais resultados são a média de 4 leituras. Os testes mecânicos foram conduzidos após o acondicionamento dos filmes durante 4 dias em umidade relativa de 58% e temperatura de 25°C.

Tabela 25 – Tensão de ruptura (MPa), alongamento (mm) e módulo Young (MPa) dos filmes obtidos em todos os tratamentos do experimento 1

Tratamentos	Tensão (MPa)	Alongamento (mm)	Módulo Young (MPa)
1	1,19	4,83	0,28
2	5,62	2,66	1,73
3	1,76	8,03	0,34
4	5,06	3,94	1,24
5	-	-	-
6	1,67	8,25	0,18
7	1,17	7,52	0,07
8	1,96	9,16	0,31
9	1,59	7,02	0,22
10	1,68	7,26	0,09
11	1,58	7,01	0,23

Os filmes obtidos com o tratamento 5 ($C_p = 3\%$, PSF = 34g e $C_g = 1,6\%$) não romperam devido à alta concentração de glicerol combinada com as baixas concentrações de polissacarídeo e peso da SF, por isso os resultados não foram apresentados.

Lobato (2005), estudando a influência de diferentes concentrações de um plastificante em filmes comestíveis observou que a sua presença diminui as interações intermoleculares, tornando os filmes menos resistentes e mais elásticos.

As propriedades mecânicas dos filmes dependem das interações entre os componentes, ou seja, da formação de ligações moleculares fortes ou numerosas entre as cadeias (HENRIQUE, 2002).

O módulo de Young é um indicador de rigidez, sendo que quanto maior o seu valor, mais rígido será o material. A Tabela 41 mostra maiores valores de rigidez para os tratamentos 2 ($C_p = 4\%$, PSF = 34g e $C_g = 0,9\%$) e 4 ($C_p = 4\%$, PSF = 38g e $C_g = 0,9\%$) que apresentam a menor concentração de glicerol para a maior concentração de polissacarídeo dos níveis estudados no planejamento experimental.

Enquanto que os filmes obtidos pelos tratamentos 6 ($C_p = 4\%$, PSF = 34g e $C_g = 1,6\%$) e 7 ($C_p = 3\%$, PSF = 38g e $C_g = 1,6\%$) apresentaram-se menos rígidos em consequência da maior concentração de glicerol.

A análise estatística demonstrou com um nível de 95% de confiança que a concentração de polissacarídeo teve um efeito positivo sobre o módulo de Young, ou seja, quando a C_p aumentou, o módulo de Young aumentou caracterizando filmes mais rígidos. Entretanto a concentração de glicerol demonstrou um efeito negativo sobre o módulo Young, quanto mais a C_g menos rígidos eram os filmes, o que prova que a adição do glicerol tornou os filmes mais flexíveis.

A interação da C_p e da C_g apresentou efeito negativo, ou seja, quando a combinação das duas variáveis aumentou, conseqüentemente o módulo diminuiu, e isso pode ser traduzido em filmes mais flexíveis, pois mesmo aumentando a concentração de polissacarídeo o plastificante interagiu com as moléculas de amido dando mais mobilidade as suas cadeias. O módulo de Young pode ser descrito através da equação 13.

$$\text{Módulo Young} = 0,43 + 0,35 * X1 - 0,38 * X3 - 0,25 * X1 * X3 \quad (13)$$

Onde:

$X1$ = concentração de polissacarídeo;

$X3$ = concentração de glicerol.

Para visualizar o comportamento do módulo de Young em função da concentração de polissacarídeo (C_p) e da concentração de glicerol (C_g) construiu-se as curvas de superfície de resposta e de contorno que estão apresentadas na Figura 42.

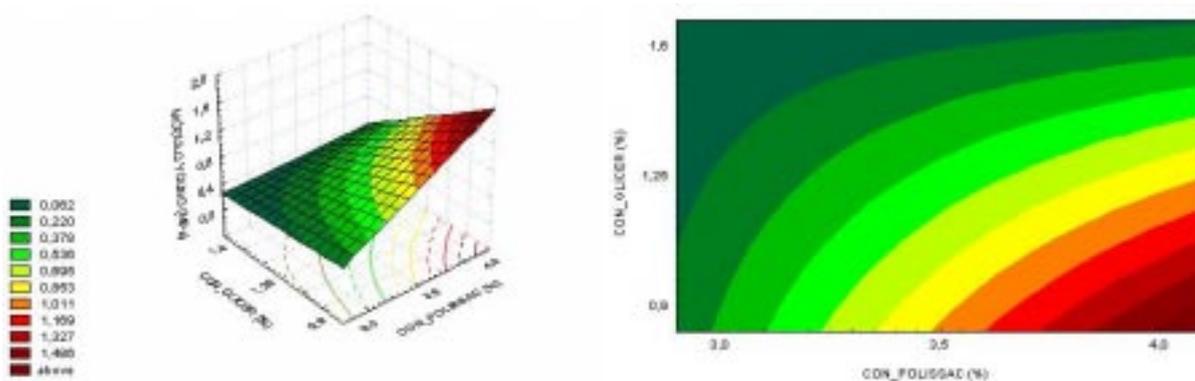


Figura 42: Superfície de resposta e curvas de contorno para o Módulo Young em função da concentração de polissacarídeo e da concentração de glicerol.

O alongamento corresponde à máxima variação no comprimento da amostra antes da quebra ou ruptura, ou seja, mede a capacidade de esticar (HENRIQUE, 2002).

Com relação ao alongamento, os maiores valores encontram-se nos tratamentos 6 ($C_p = 4\%$, PSF = 34g e $C_g = 1,6\%$) e 8 ($C_p = 4\%$, PSF = 38g e $C_g = 1,6\%$), observa-se que o glicerol influenciou no alongamento dos filmes.

Mali et al. (2005) estudando filmes de amido observaram o mesmo comportamento, onde o alongamento foi exclusivamente afetado pela concentração de glicerol, ou seja, o alongamento aumentou com o aumento da concentração de glicerol.

A análise estatística mostrou que todas as variáveis estudadas apresentaram um efeito positivo sobre o alongamento dos filmes obtidos pelo experimento 1, sendo que o aumento das mesmas ocasionou um aumento no alongamento dos filmes. Entretanto, apenas ação combinada da C_p com o peso da SF apresentou um efeito negativo sobre o alongamento dos filmes, de forma que com o aumento das concentrações das mesmas houve uma diminuição no alongamento dos filmes. Isso pode ser explicado pelo fato de que a matriz dos filmes torna-se mais coesa e firme na presença de maiores concentrações de polissacarídeo e devido à maior quantidade de ligações intermoleculares ou ligações cruzadas.

Com 5% de probabilidade de erro todas as variáveis estudadas foram significativas em relação ao alongamento dos filmes para o experimento 1 e os resultados podem ser observados na Figura 43.

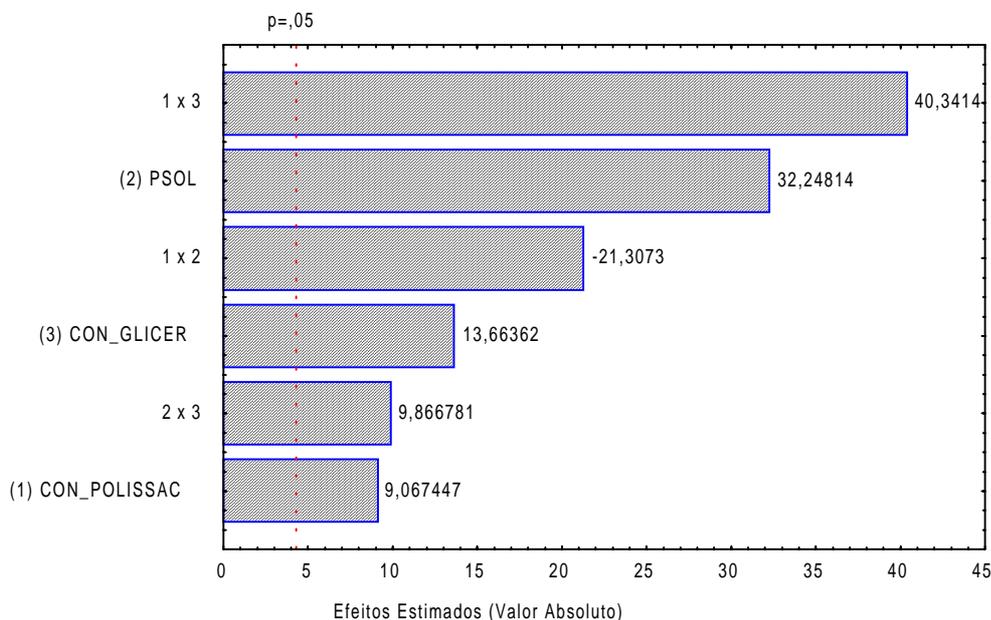


Figura 43: Gráfico de Pareto para alongamento (mm) dos filmes à base de amido modificado.

Ryu et al. (2002) estudando filmes à base de amido de milho com alto teor de amilose observaram o mesmo comportamento, onde o alongamento dos filmes aumentou quando se aumentou a concentração de glicerol. Isso se deve ao fato de que ocorre uma modificação estrutural da rede de amido quando o glicerol é adicionado, a matriz do filme se torna menos densa e sob tensão os movimentos das cadeias dos polímeros são facilitados (PARRIS et al., 1995; MONTERREY-SOBRAL, 1999; SOBRAL, 2000; MALI, et al. 2005).

A redução da tensão na ruptura com o aumento da concentração de glicerol é um comportamento típico dos filmes à base de biopolímeros (GONTARD, et al., 1993; MONTERREY-QUINTERO e SOBRAL, 1999). Sendo que a presença do plastificante diminuiu as interações moleculares, aumentando, assim, a mobilidade das cadeias e tornando os filmes menos resistentes e mais elásticos.

A tensão na ruptura foi influenciada pela concentração de glicerol e pela concentração de polissacarídeo, de forma que altas concentrações de polissacarídeo combinadas com baixos conteúdos de glicerol, induz a formação de filmes com alta força de ruptura (MALI, et al., 2005). Esse comportamento pode ser observado na Tabela 24 onde os tratamentos 2 e 4 apresentam as maiores concentrações de polissacarídeo combinadas com a menor concentração de glicerol e conseqüentemente apresentam maiores valores na tensão de ruptura e um menor alongamento.

A tensão de ruptura foi significativa ($p < 0,05$) em relação a todas as variáveis estudadas. A Cp, o peso da SF e a interação entre peso da SF e Cg apresentaram efeito positivo sobre a tensão de ruptura, quanto maior a concentração das mesmas, maior a tensão de ruptura. Entretanto a Cg e as interações Cp com peso da SF e Cp com a Cg, apresentaram efeitos negativos, de forma que aumentando a concentração das mesmas, ocorreu uma diminuição na tensão de ruptura. A tensão na ruptura foi descrita através da equação 14.

$$\text{Tensão de ruptura} = 2,12 + 1,28 * X1 + 0,19 * X2 - 1,11 * X3 - 0,26 * X1 * X2 - 0,66 * X1 * X3 + 0,18 * X2 * X3 \quad (14)$$

Onde:

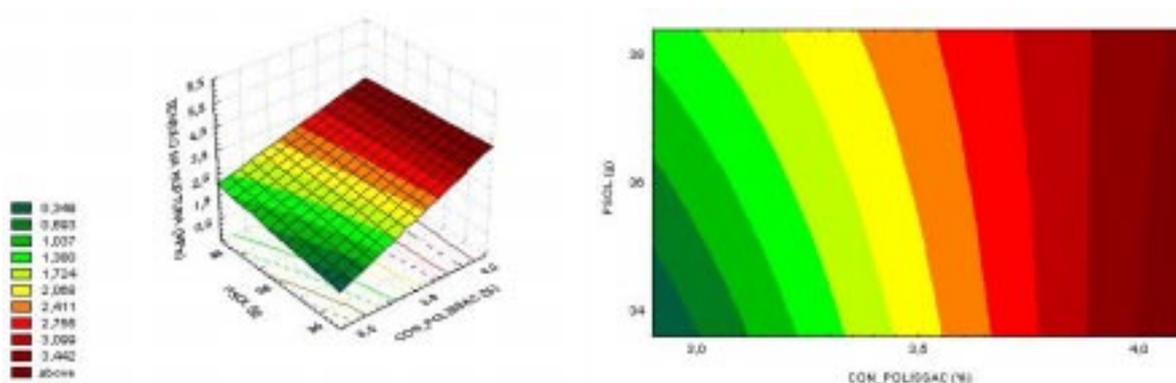
X1 = concentração de polissacarídeo;

X2 = peso da solução filmogênica;

X3 = concentração de glicerol.

Para demonstrar a significância estatística das variáveis e suas interações em relação à tensão de ruptura dos filmes, foi realizada a análise de variância (ANOVA).

Os resultados mostraram que $F_{\text{calculado}}$ (17,40) foi aproximadamente 2,83 vezes maior que o F_{tabelado} (6,16) e o coeficiente de correlação, $r = 0,98$ foram válidos à 95% de confiança, validando o modelo. Dessa forma, então, construiu-se as superfícies de resposta e curvas de contorno, permitindo a visualização do comportamento da tensão de ruptura em função da concentração de polissacarídeo, peso da SF e concentração de glicerol (Figura 44)



(a)

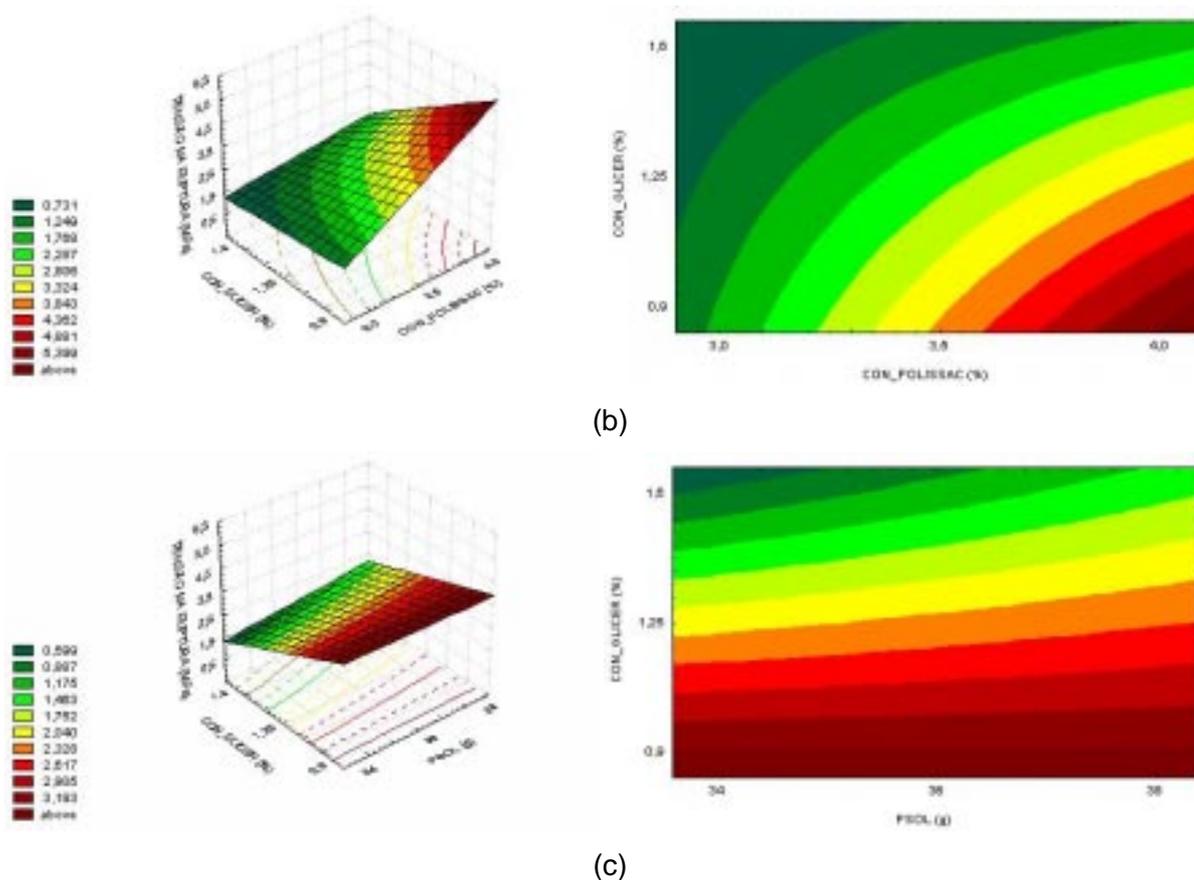


Figura 44: Superfícies de resposta e curvas de contorno para tensão de ruptura em função da concentração de polissacarídeo e peso da SF (a); concentração de polissacarídeo e concentração de glicerol (b); peso da SF e concentração de glicerol (c).

A tensão na ruptura aumentou com o aumento da concentração de polissacarídeo. Esse comportamento pode ser explicado através da secagem da solução formadora do filme, sendo que quando houve evaporação da água, permitiu a formação de uma rede de amido, e durante este estágio, a proximidade das cadeias induzidas pelo alto conteúdo de amido poderiam ter facilitado a formação da matriz com maior conteúdo de amido por área de filme (MALI et al., 2005).

Resultados similares também foram reportados por Gontard et al. (1992) onde observaram que a tensão ou força na ruptura de filmes à base de glúten de trigo diminuiu quando a concentração de glúten diminuiu.

Com relação ao experimento 3, a Tabela 26 mostra os resultados de tensão de ruptura, alongamento, módulo de Young e resistência dos filmes submetidos aos diferentes tratamentos e tais resultados são a média de 4 leituras. Os testes mecânicos também foram conduzidos logo após o acondicionamento dos filmes durante 4 dias em umidade relativa de 58% e temperatura de 25°C.

Tabela 26 – Tensão de ruptura (MPa), alongamento (mm) e módulo Young (MPa) dos filmes obtidos em todos os tratamentos do experimento 3

Tratamentos	Tensão (MPa)	Alongamento (mm)	Módulo Young (MPa)
1	0,69	7,58	0,1
2	5,67	2,32	1,06
3	0,99	9,99	0,11
4	8,58	3,08	3,14
5	-	-	-
6	0,86	17,26	0,05
7	1,17	7,52	0,07
8	1,54	10,72	0,15
9	1,36	10,29	0,15
10	4,4	5,13	0,8
11	4,70	6,18	0,86

Os filmes obtidos com o tratamento 5 ($C_p = 3\%$, PSF = 34g e $C_g = 1,6\%$) não romperam devido a alta concentração de glicerol combinada com as baixas concentrações de polissacarídeo e peso da SF, por isso os resultados não foram apresentados.

A Tabela 26 mostra maiores valores de rigidez, descrito pelo módulo Young, para os tratamentos 2 ($C_p = 4\%$, PSF = 34g e $C_g = 0,9\%$) e 4 ($C_p = 4\%$, PSF = 38g e $C_g = 0,9\%$) que apresentam a menor concentração de glicerol para a maior concentração de polissacarídeo dos níveis estudados no planejamento experimental. Apresentando as mesmas características do experimento 1. Enquanto que os filmes obtidos pelos tratamentos 6 ($C_p = 4\%$, PSF = 34g e $C_g = 1,6\%$) e 7 ($C_p = 3\%$, PSF = 38g e $C_g = 1,6\%$) apresentaram-se menos rígidos em consequência da maior concentração de glicerol.

Com relação ao alongamento, os maiores valores encontram-se nos tratamentos 6 ($C_p = 4\%$, PSF = 34g e $C_g = 1,6\%$) e 8 ($C_p = 4\%$, PSF = 38g e $C_g = 1,6\%$), nota-se novamente que o glicerol influenciou no alongamento dos filmes.

Nas variáveis analisadas e para os níveis estudados em função da tensão de ruptura, alongamento e módulo Young, nenhuma das variáveis foi significativa com 5% de probabilidade de erro. Isso mostra que as variáveis estudadas não influenciaram nas propriedades mecânicas dos filmes obtidos pelo experimento 3.

Monterrey e Sobral (1999) afirmam que do ponto de vista intrínseco, as propriedades dos filmes, produzidos segundo a técnica casting, dependem fortemente da formulação, principalmente do tipo e concentração de plastificante, seja hidrofílico, como o glicerol, o sorbitol e os glicóis, ou seja, hidrofóbico, como os ácidos graxos.

De modo geral, a tensão na ruptura diminui e o alongamento na ruptura aumenta, com o incremento do plastificante e são comportamentos típicos de filmes (MONTERREY e SOBRAL, 1999).

4.3.8.1 Considerações

Gontard e Cuq (1993) estudando filmes á base de glúten de trigo observaram que o glicerol diminui a força de ruptura e causa um aumento no alongamento. Afirmam ainda que resultados similares têm sido reportados sobre o efeito plastificante do glicerol em filmes hidrofílicos como é o caso do amido. Portanto, o aumento do conteúdo de plastificante aumenta a % de alongamento dos filmes. Esta mudança nas propriedades mecânicas é caracterizada por modificações na organização tridimensional (GALIETTA et al., 1998).

A molécula de glicerol é pequena e possui alta capacidade de interagir com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e o volume livre da matriz do filme. Portanto, quando há um incremento do teor de plastificante (glicerol) obtêm-se filmes com baixo módulo de Young. Este comportamento em filmes hidrofílicos tem sido relatado na literatura (Gontard e Cuq, 1993; Parris et al., 1995; Sobral et al., 2000; Mali et al., 2002; Mali et al., 2004; Mali et al., 2005).

Devido a esta estrutura molecular o glicerol poderia ser facilmente inserido entre as frações de amido estabelecendo pontes de hidrogênio em virtude disso aumenta a maleabilidade dos filmes conforme o aumento da quantidade de glicerol (LAROTONDA, et al., 2004).

4.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises microscópicas

Vários estudos envolvendo a avaliação de filmes e envoltórios comestíveis têm utilizado a microscopia eletrônica de varredura como ferramenta, buscando correlacionar as propriedades dos mesmos com a estrutura morfológica (SOUZA, 2001). Em função da grande profundidade de foco e da alta resolução, tais análises podem permitir a visualização da estrutura e dos efeitos dos constituintes adicionados (CARVALHO, 2002).

A morfologia dos filmes foi avaliada em relação à superfície externa. Foi avaliado o apenas o filme obtido no ponto central do planejamento experimental (tratamento 10 - contendo concentrações médias de todas as variáveis estudadas) de cada experimento, em virtude das análises terem sido realizadas na Universidade Estadual de Maringá.

As micrografias apresentadas sofreram aumento de 1000 vezes. Também foram tiradas micrografias em microscópio ótico dos mesmos tratamentos com um aumento de 400x. As Figuras 45, 46, 47, e 48 mostram as micrografias correspondentes ao experimento 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

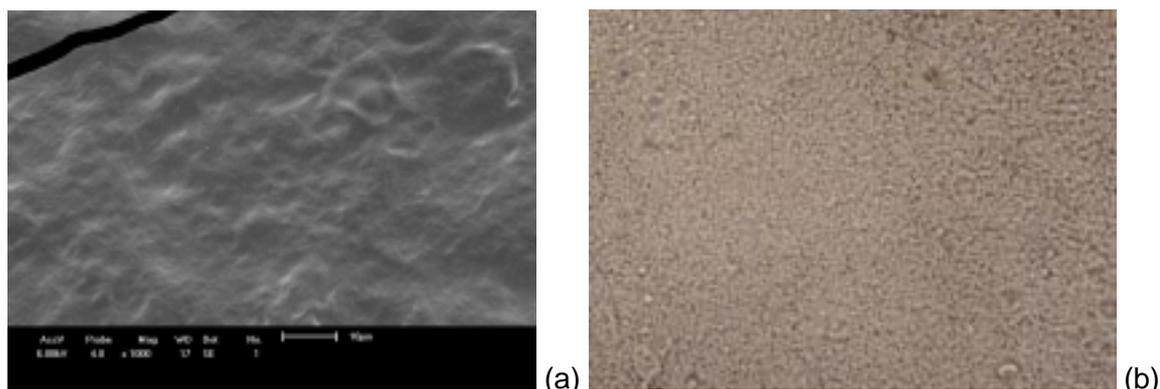


Figura 45: Micrografia obtida através de microscopia eletrônica de varredura do filme submetido ao tratamento 10 do experimento 1 com aumento de 1000 x (a); micrografia obtida através de microscópio ótico com aumento de 400x (b).

Pôde-se observar que a superfície do filme obtido do experimento 1 (Figura 53a) apresentou uma estrutura, firme, densa e coesa, porém com algumas rugosidades. O que não pode ser verificado na microscopia ótica (Figura 53b) que mostra um filme com estrutura homogênea, sem apresentar rugosidades e separação de fases.

Estes resultados também foram relatados por Rindlav-Westling et al. (2002) que observaram em filmes obtidos com diferentes blendas, variando conteúdo de amilose e amilopectina, a não separação de fases em filmes de amido acrescidos de amilose. Rindlav-Westling e Gatenholm (2003) observaram que filmes formados por amido de batata com teor de amilose mais elevado apresentaram, na microscopia eletrônica, uma superfície externa com maior rugosidade.

O filme obtido no experimento 2 apresentou algumas fraturas na superfície e que podem ser provenientes do enrugamento da superfície devido ao processo de secagem pelo vácuo do metalizador, pois na micrografia obtida com aumento de 400x não se pode evidenciar essas fraturas, apresentando uma estrutura com separação de fases.

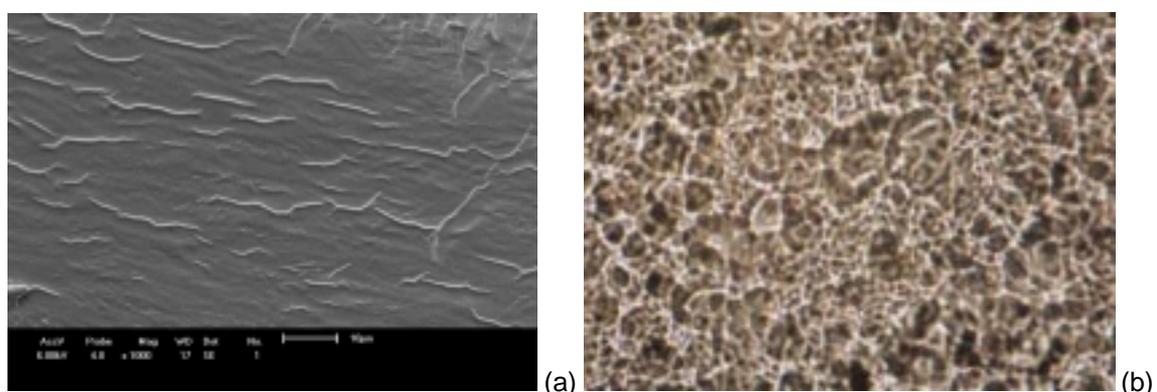


Figura 46: Micrografia obtida através de microscopia eletrônica de varredura do filme submetido ao tratamento 10 do experimento 2 com aumento de 1000 x (a); micrografia obtida através de microscópio ótico com aumento de 400x (b).

Esta rugosidade do filme pode ser, também, devido a solução filmogênica formada neste experimento ser uma blenda de amido modificado e amido nativo. Sabe-se que esta

blenda possui um maior teor de amilopectina disponível, podendo ser esta a razão do filme apresentar zonas rugosas e lisas conjuntamente. Pois, Rindlav-Westling e Gatenholm (2003) observaram que filmes formados por amido de batata com teor de amilopectina mais elevado apresentaram, na microscopia eletrônica, uma superfície externa mais lisa.

Nos filmes obtidos nos experimentos 3 e 4, pode-se observar que estes apresentaram uma superfície mais compacta, provavelmente devido às diferenças de peso molecular e interação das moléculas dos componentes utilizados na sua formulação, de forma que umas se sobrepuseram sobre as outras, formando, então, uma superfície mais firme e densa.

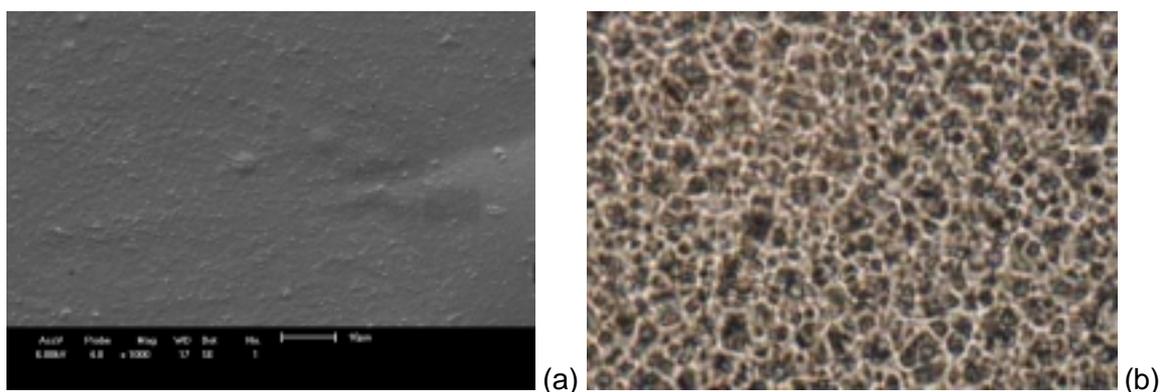


Figura 47: Micrografia obtida através de microscopia eletrônica de varredura do filme submetido ao tratamento 10 do experimento 3 com aumento de 1000 x (a); micrografia obtida através de microscópio ótico com aumento de 400x (b).

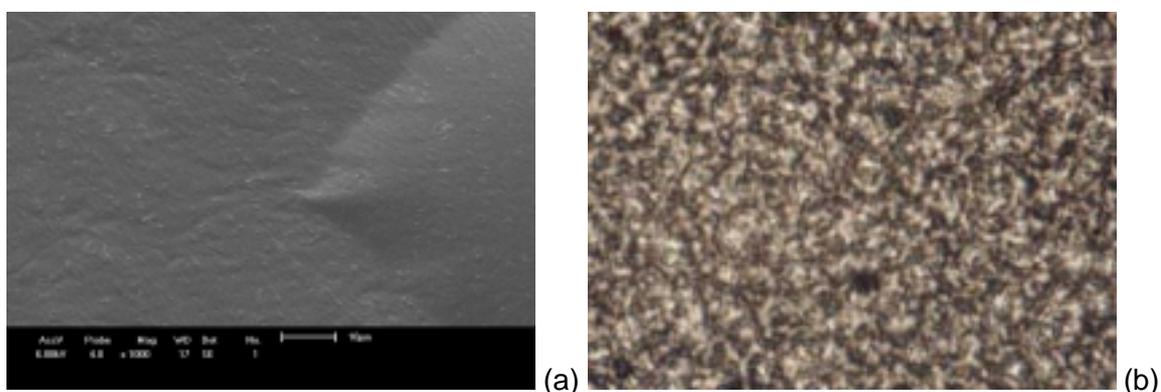


Figura 48: Micrografia obtida através de microscopia eletrônica de varredura do filme submetido ao tratamento 10 do experimento 4 com aumento de 1000 x (a); micrografia obtida através de microscópio ótico com aumento de 400x (b).

A microscopia ótica destes filmes (Figura 55b e 56b) mostra filmes com separação de fases. Entretanto, este fato deve-se a interação entre os polissacarídeos utilizados na formação da blenda (amido modificado, amido nativo e alginato de sódio). A sobreposição dos polissacarídeos pode ocorrer pela diferenciação do peso molecular dos mesmos e suas interações (Charles et al., 2005). Sendo que a estrutura mais coesa e compacta vista na microscopia eletrônica, pode ser devido à formação de uma rede de polissacarídeos baseada em ligações do tipo pontes de hidrogênio.

4.3.9.1 Considerações

Pôde-se observar que a matriz dos filmes obtidos pelos quatro experimentos é densa e coesa e esse caráter compacto é o responsável pelos baixos valores de permeabilidade ao vapor de água.

Monterrey e Sobral (2000) trabalhando com filmes à base de glúten observaram, através de micrografias, que os filmes com microestrutura mais densa e compacta apresentaram menores valores de PVA e maior força na ruptura. Dessa forma, pode-se correlacionar a baixa PVA obtida nos experimentos 2, 3 e 4 compostos por blendas (amido modificado, amido nativo e alginato de sódio), que comprova que a interação entre os polissacarídeos forma uma eficiente barreira ao vapor de água.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 Conclusões

A concentração de glicerol presente nos filmes influenciou no teor de umidade absorvido pelos mesmos, nas propriedades de barreira, frente ao vapor de água e à gordura, na opacidade e nas propriedades mecânicas dos filmes.

Os filmes obtidos nos quatro experimentos apresentaram boa barreira frente à gordura podendo ser aplicados em diversos tipos de alimentos. Entretanto, deve-se considerar que os filmes apresentaram uma baixa opacidade, indicando assim, uma baixa barreira à transmissão de luz.

Os filmes compostos de amido modificado e alginato de sódio (experimento 3) apresentaram uma boa transparência porém não são indicados para alimentos que se alteram frente à incidência de luz. Entretanto, os filmes com amido modificado e amido nativo (experimento 2) apresentaram maiores valores de opacidade, proporcionando maior barreira frente à incidência de luz.

Os filmes constituídos de amido modificado, amido nativo e alginato de sódio (experimento 4) apresentaram menor espessura, os menores teores de umidade e conseqüentemente a menor permeabilidade ao vapor de água (PVA).

Os filmes obtidos pelo experimento 2, apresentaram maior luminosidade (L) e conseqüentemente menor diferença de cor (ΔE), e maior opacidade em todos os comprimentos de onda testados.

Os filmes obtidos no experimento 3 apresentaram a menor opacidade em todos os comprimentos de onda testados.

Os filmes obtidos nos experimentos 2, 3 e 4 apresentaram superfície mais coesa e compacta ao serem observados em microscopia eletrônica comprovando assim, a maior barreira frente ao vapor de água.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Aprofundar a caracterização dos filmes através de análises de solubilidade, isotermas de sorção, permeabilidade ao oxigênio, testes de perfuração, DSC, entre outras;

Escolher a melhor concentração das variáveis estudadas através de análise estatística para posterior aplicação do filme em um alimento e dessa forma estudar a interação entre o filme e o produto;

Em virtude dos resultados obtidos no experimento 2 em relação à baixa permeabilidade ao vapor de água dos filmes, a proteção frente à passagem de gordura e

principalmente devido à barreira frente à transmissão de luz. Sendo que a maior barreira ocorreu no comprimento de onda de 300nm que compreende a faixa do ultravioleta que é onde ocorrem as maiores alterações nos alimentos, sugere-se aplicar o filme ou a solução filmogênica obtida com o experimento 2 em produtos cárnicos, principalmente em salame (fatiado ou peça inteira) em substituição da cera.

Em presuntos, mortadelas ou salsichas não é aconselhável a aplicação pois contém muita umidade o que poderia desmanchar ou dissolver os filmes;

Aplicar em queijo prato e verificar o seu comportamento;

Os filmes obtidos com o experimento 3 poderiam ser utilizados para embalar porções individuais de cereais, como arroz por exemplo, em virtude de apresentarem a maior resistência.

Testar novas formulações, mesclando substâncias hidrofílicas com hidrofóbicas.

Testar a adição de antioxidantes, aromas, vitaminas;

Aumentar o tempo de avaliação da propriedade de barreira ao vapor de água dos filmes.

REFERÊNCIAS

ALVES, V.D; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M.V.E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**. article in press. 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. ASTM D882-91. Philadelphia, p. 316, 1993.

ANTUNES, A.J. **Filmes comestíveis e biodegradáveis**. UNICAMP. 2001. Disponível em: < <http://www.ifi.unicamp.br/~knobel/radar/newspro/fullnews.cgi?newsid991084526,10820>, >. Acesso em: 18 jul 2004.

ASSIS, O.B.G.; LEONI, A.M. Filmes comestíveis de quitosana. **Revista Biotecnologia e Desenvolvimento**. nº30, jan./jun., 2003.

ASSIS, O.B.G.; PESSOA, J.D.C. Preparation of thin films of chitosan for use as edible coatings to inhibit fungal growth on sliced fruits. **Brazilian Journal of Food Technology**. vol.7, nº.1, p.17-22, jan./jun., 2004.

AYARANCY, E.; CETIN, E. The effect of protein isolate of *Pistacia terebinthus* L. on moisture transfer properties of cellulose-based edible films. **Lebensm.Wiss. u.-Technology**. vol.28, nº 2. p.241-244. 1995.

BARRETO, P. L. M. Propriedades Físico-Químicas de Soluções Formadoras e de Filmes de Caseinato de Sódio Plastificado com Sorbitol., **Tese de Doutorado em Ciências** – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

BARRETO, P.L.M.; BEIRÃO, L.H. Influência do amido e carragena nas propriedades texturiais de surimi de tilápia (*Oreochomis* sp.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. vol. 19. nº 2. maio/ago. 1999.

BARRETO, P.L.M.; PIRES, A.T.N.; SOLDI V. Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere. **Polymer Degradation and Stability**. vol.79 p. 147–152. 2003.

BARROS, B.N.; SCARMÍNIO, I.S; BRUNS, R.E. **Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 2 ed. Campinas, SP: editora UNICAMP, 2002.

BELITZ, H.D.; GROSCH, W. **Química de los alimentos**. 2ed. Zaragoza: Acríbia S.A. 1087p. 1997.

BERTAN, L.C. Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos à base de gelatina, ácidos graxos e breu branco. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2003.

BOBBIO, A. P.; BOBBIO, F. O. **Introdução à Química de Alimentos** . 2ª ed. São Paulo: Livraria Varela, 1989.

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. **Química de processamento de alimentos**. 2.ed. São Paulo: Varela, 151p. 1995.

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. **Química de processamento de alimentos**. 3.ed. São Paulo: Varela, cap.10, p.135-142: Material de embalagem. 2001

BRASIL, Resolução nº 12/78 da comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Aprova as normas técnicas especiais do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos e bebidas. **Diário oficial da República federativa do Brasil**, Brasília, jul. 1978.

BRAVIN, B.; PERESSINI, D.; SENSIDONI, A. Influence of emulsifier type and content on functional properties of polysaccharide lipid-based edible films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Vol. 52, p.6448-6455. 2004.

CARON, V.C.; JACOMINO, A.P.; KLUGE, R.A. Conservação de cenouras 'Brasília' tratadas com cera. **Horticultura Brasileira**. Brasília, vol.21, nº.4, p. 97-600, outubro/dezembro 2003.

CARVALHO, R. A. Elaboração e caracterização de filmes à base de gelatina modificada enzimaticamente e quimicamente, **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2002.

CEREDA, M.P.; Propriedades gerais do amido – **Estrutura dos grânulos de amido**. Cap. 6a. In: Série: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. Volume 1: Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas. São Paulo: Fundação Cargil. 2001.

CEREDA, M.P.; Propriedades gerais do amido – **Produção e uso de amido**. Cap. 2. In: Série: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. Volume 1: Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas. São Paulo: Fundação Cargil. 2001.

CEREDA, M.P.; VIELPOUX, O.; DEMIATE, I.M. **Amidos Modificados**. Cap. 12 In: Série: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. Volume 3: Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas. São Paulo: Fundação Cargil. 2003.

CERVERA, M.F.; HEINÄMÄKI, J.; KROGARS, K.; JÖRGENSEN, A.C.; KARJALAINEN, M.; COLARTE, A.I.; YLIRUUSI, J. Solid-state and mechanical properties of aqueous chitosan-amylose starch films plasticized with polyols. **AAPS Pharm. Sci. Tech.** vol. 5 nº1. 2003.

CHANG, Y.P.; KARIM, A.A.; SEOW, C.C. Interactive plasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**. vol. 20. p. 1-8. 2006.

CHANG, Y.P.; KARIMA A. A.; SEOW, C.C. Interactive plasticizing–antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**. vol 20 p. 1-8. 2006.

CHARLES, A.; CHANG, Y.H.; KO, W.C.; SRIRITH, K.; HUANG, T.C. Influence of amylopectin structure and amylose content on the gelling properties of five cultivars of cassava starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. vol. 53. p. 2717 – 2725. 2005.

CHEN, H. Functional properties and application of edible films made of milk protein. **Journal of Dairy Science**, Savoy, v. 78, n.11, p. 2563-2583, 1995.

CHO, S. Y.; RHEE, C. Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties. **Lebensm.-Wiss. u.-Technology**. vol. 35, p.151–157. 2002.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Thermal properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by moisture content. **Polymer**. vol. 38. n° 10. p. 2399-2405. 1997.

DE LA CRUZ, G.V.; TORRES J.A.; MARTÍN-POLO M.O. Temperature effect on the moisture sorption isotherms for methylcellulose and ethylcellulose films. **Journal of Food Engineering**. vol. 48, p. 91-94. 2001.

DJENANE, D.; SÁNCHEZ-ESCALANTE, J.A.; RONCALÉS, P. Extension of the retail display life of fresh beef packaged in modified atmosphere by varying lighting conditions. **Journal of Food Science**. Vol. 66, n°1, 2001.

EZEQUIEL, J.M.B. Efeito da extrusão e da umidade na digestibilidade do milho. In: Anais da **XIII e XIV Semana de Seminários da Universidade de Uberaba**. Uberaba: Editora Universidade de Uberaba. 2002

FAMÁ, L.; ROJASB, A. M.; GOYANESA, S.; GERSCHENSONB, L. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. **LWT**. v. 38, p. 631–639, 2005.

FARMACOPÉIA PORTUGUESA. 6 edição oficial. São Paulo. 1997. 1818p.

FENIMAN, C.M. Caracterização de raízes de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) do cultivar IAC 576 – 70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita. **Dissertação de Mestrado**, Escola Superior de Agricultura “Luis de Queiroz”, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

FICHA TÉCNICA DO AMIDO DE MILHO CANDYMIL. CornProducts – Brasil. Acesso em: 20 jan 2005.

FIGUEIRÓ, S.R.D. **Avaliação da permeabilidade a vapor de água de filmes simples para dimensionamento de embalagens**. 2004. Monografia (Pós-graduação em Engenharia de Alimentos) – URI – Campus de Erechim, Erechim, 2004.

Filmes Biodegradáveis. **FEA** – Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP. Disponível em : < http://www.ids.org.br/files/20030930_mtw.ppt+filmes+comest%C3%Adveis&hl=pt-BR>. Acesso em: 18 jul 2004.

FLINT, O. Microscopía de los Alimentos: Manual de métodos prácticos utilizando la microscopía óptica. Zaragoza (España): Acríbia S.A. 131p. 1996.

FUNAMI, T.; KATAOKA, Y.; OMOTO, T.; GOTO, Y.; ASAI, I.; NISHINARI, K. Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch. **Food Hydrocolloids**. vol 19 p. 1-13. 2005.

GALIETTA, G.; DI GIOIA, L.; GUILBERT, S.; CUQ, B. Mechanical and thermomechanical properties of films based on whey proteins as affected by plasticizer and crosslinking agents. **Journal of Dairy Science**. vol. 81. n° 2. 1998.

- GARCIA, E.E.C.; PADULA, M.; SARANTÓPOULOS, C. I. G.L. **Embalagens Plásticas: propriedades de barreira**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos. 44p. 1989.
- GENNADIOS, A.; BRANDENBURG, A.H.; WELLER, C.I.; TESTIN, R.F. Effect of pH on wheat gluten and soy protein isolate films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. vol. 41. p. 1835 – 1839. 1993.
- GENNADIOS, A.; WELLER, C.I.; TESTIN, R.F. Modification of edible wheat gluten based films. **Trans. ASAE**. vol. 36. p. 465 – 470. 1993.
- GODBILLOT, L.; DOLE, P.; JOLY, C.; ROGÉ, B.; MATHLOUTHI, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**. vol 96. p. 380–386. 2006.
- GOH, K.K.T.; HAISMAN, D.R.; SINGH, H. Characterisation of a high acyl gellan polysaccharide using light scattering and rheological techniques. **Food Hydrocolloids**. vol 20 p. 176-183. 2006.
- GONTARD, N. Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten. Montpellier, 1991. Tese (Doutor em "Biochimie, biologie cellulaire et moleculaire – Science des Aliments"). Université Montpellier II apud MONTERREY, E. S.; SOBRAL, P. J. Caracterização de propriedades mecânicas e óticas de biofilmes a base de proteínas miofibrilares de tilápia do nilo usando uma metodologia de superfície-resposta. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, vol.19, n°.2, p.294-301. Mai/Agos. 1999.
- GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, 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 do SBCTA**, vol.30, n°.1, pp. 3-15,1996.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. **Journal of Food Science**. vol. 58, n°. 1, 1993.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190-199, 1992.
- GROSCH, B. **Química de los Alimentos**. 2 ed. Zaragoza: Ed. Acríbia, S.A., 1997.
- GUILBERT, S.; BIQUET, B. Películas y envolturas comestibles. In: BUREAU, G.; MULTON, J. L. **Embalaje de los alimentos de gran consumo**. Zaragoza (España): Editora Acríbia S.A., cap. 22. 331-371p. 1995.
- GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L. G. M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 29, p. 10-17, 1996.,
- HAY, M. **The Extent of Gelatinisation and Change to the Microstructure of Starch as a Result of Extrusion Processing**. Universidade de Queensland (Departamento de Engenharia Química). 64p. Trabalho acadêmico. 2002.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P. Utilização de biofilmes na conservação pós-colheita de morango (*Fragaria Anassa Duch*) cv IAC Campinas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, vol.19, n°.2. Mai/Agos. 1999.

HENRIQUE, C.M. Caracterização de filmes de féculas modificadas de mandioca como subsídios para aplicação em pós-colheita de hortícolas.. **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de São Paulo (UNESP), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu – São Paulo, 2002.

IAL - Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 3ª ed., São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, v1 – Métodos Químicos e Físicos para Análises de Alimentos. 533p. 1985.

KARBOWIAK, T.; DEBEAUFORT, F.; CHAMPION, D.; VOILLEY, A. Wetting properties at the surface of iota-carrageenan-based edible films. **Journal of Colloid and Interface Science**. P. 1-11, 2005.

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

LAROTONDA, F.D.S.; MATSUI, K.N.; SOLDI, V.;LAURINDO, J.B. Biodegradable films made from raw and acetylated cassava starch. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. vol. 47. n° 3. p. 477 – 484. 2004.

LEWIS, M.J. **Propriedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado**. Zaragoza (Espanha): Acríbia S.A. 494p. 1993.

LONGARES, A.; MONAHAN, F.J.; O'RIORDAN, E.D.; O'SULLIVAN, M. Physical properties of edible films made from mixtures of sodium caseinate and WPI. **International Dairy Journal**. v. 15, p. 1255–1260, 2005.

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

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Mechanical and thermal properties of am starch films. **Food hydrocolloids**. vol. 19, p.157 - 164, 2005

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E; GARCÍA,, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**. vol. 75. p. 453–460. 2006.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E; GARCÍA,, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Microstructural characterization of Yam starch films. **Carbohydrate Polymers**. vol. 50. p. 379–386. 2002.

MALI, S.; KARAM, L.B. R.; RAMOS, L.P.; GROSSMANN, M.V.E. Relationships among and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. vol. 52. p. 7720 – 7725. 2004.

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

MARINIELLO, L.; DI PIERRO, P.; ESPOSITO, C.; SORRENTINO, A.; MAIS, P.; PORTA, R. Preparation and mechanical properties of edible pectin-soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase. **Journal of Biotechnology**. vol.102, 191-198. 2003.

MAUER, L. J.; SMITH, D. E.; LABUZA, T. P. Water vapor permeability, mechanical, and structural properties of edible β -casein. **International Dairy Journal**. vol.10, p. 353-358. 2000.

MAUGERI FILHO, F.M. Produção de Polissacarídeos. In: LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., V.3, 125-154p. 2001.

MCHUGH, D. J. "**Production, Properties and Uses of Alginates**". Department of Chemistry, University College. University of New South Wales. Australian Defence Force Academy. Campbell, ACT 2600, Australia. Disponível em:<[http://www.fao.org/docrep/X5822E/x5822e04 .htm](http://www.fao.org/docrep/X5822E/x5822e04.htm)>. Acesso em 20 jan 2006.

MINOLTA. PRECISE COLOR COMMUNICATION – COLOR CONTROL FROM PERCEPTION TO INSTRUMENTATION. Japan. 59p. 1998.

MONTERREY, E. S.; SOBRAL, P. J. Caracterização de propriedades mecânicas e óticas de biofilmes a base de proteínas miofibrilares de tilápia do nilo usando uma metodologia de superfície-resposta. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, vol.19, n°.2, p.294-301. Mai/Agos. 1999.

MONTERREY-QUINTERO, E. S. SOBRAL, P. J. A. Preparo e Caracterização de Proteínas Miofibrilares de Tilápia-Do-Nilo para Elaboração de Biofilmes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, vol.35, n°.1, p.179-189. Jan. 2000.

MOREIRA, A. N.; DEL PINO, F. A. B.; VENDRUSCOLO, C. T. Estudo da produção de biopolímeros via enzimática através da inativação e lise celular e com células viáveis de *Beijerinckia* sp. 7070. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, vol.23, n°.2, p.300-305, mai/ago. 2003.

National Starch and Chemical Company: **Food starch technology**. 1996. Disponível em:<<http://www.foodinnovation.com/pdfs/foodstarch.pdf>> Acesso Dez 2005.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como Fazer Experimentos – pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP. 401p. 2002.

OKAMOTO, S. Factors affecting protein film formation. **Cereal Foods World**. v. 23, p. 256-262, 1978.

OLIVAS, G. I.; BARBOSA-CÁNOVAS, G, V. Alginate-calcium films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plastizicer and relative humidity. In: 2004 IFT ANNUAL MEETING, Las Vegas, july 2004. **Resumos**.

OLIVAS, G. I.; BARBOSA-CÁNOVAS, G, V. Water vapor permeability of alginate films as affected by calcium treatment. In: 2004 IFT ANNUAL MEETING, Las Vegas, july 2004. **Resumos**, p. 12-16.

OLIVEIRA, L.M.; ALVES, R.M.V.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; PADULA, M.; GARCIA, E. E. C.; COLTRO, L. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. Campinas: Centro de tecnologia de embalagem – CETEA. 219 p. 1996.

OLIVEIRA, M.A.; CEREDA, M. P. Pós-colheita de pêssegos (*Prunus pérsica* L.Bastsch) revestidos com filmes a base de amido como alternativa à cera comercial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, vol.23, supl, p.28-33. Dez. 2003.

PARETA, R.; EDIRISINGHE, M.J. A novel method for the preparation of starch films and coatings. **Carbohydrate Polymers**. vol 63. p. 425–431. 2006.

PARK, S.; ZHAO, Y. Incorporation of a high concentration of mineral or vitamin into chitosan-based films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Oregon, vol. 52, p.1933-1939. 2004.

PARRIS, N.; COFFIN, D.R.; JOUBRAN, R.F.; PESSEN, H. Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. vol. 43. p. 1432 – 1435. 1995.

PERESSINI, D.; BRAVIN, B.; LAPASIN R.; RIZZOTTI, CRISTIAN.; SENSIDONI, A. Starch–methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions **Journal of Food Engineering**. vol.59, p. 25–32. 2003.

PERONI, F.H.G. Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, 2003.

PETERSSON, M.; STADING, M.; Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions. **Food Hydrocolloids**. vol. 19, p.123-132, 2005.

PRANOTO, Y.; RAKSHIT, S.K. ; SALOKHE, V.M. Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin. **LWT**. v. 38, p. 859–865, 2005.

RHIM, J.W. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. **Lebensm.Wiss. u.-Technology**. vol.37, p.323-330. 2004.

RINDLAV-WESTLING, A.; GATENHOLM, P. Surface composition and morphology of starch, amylose, and amylopectin films. **Biomacromolecules**. vol. 4. p. 166-172. 2003

RINDLAV-WESTLING, A.; STADING, M.; GATENHOLM, Crystallinity and morphology in films of starch, amylose, and amylopectin blends. **Biomacromolecules**. vol. 3. p. 84-91. 2002.

RYU, S.Y.; RHIM, J.W.; ROB, H.J.; KIM, S.S. Preparation and physical properties of zein-coated high-amylose corn starch film. **Lebensm.Wiss. u.-Technology**. vol.35, p.680-686. 2002.

SANOFI. Hydrocolloids, Informativo Técnico. **SANOFI – BIO-INDÚSTRIES**. Paris, França. 73p. 1988.

SANTOS-VEIGA, P.; SUZUKI, C.K.; CEREDA, M.P.; SCAMPARINI, A.R.P. Microstructure and color of starch-gum films: Effect of gum deacetylation and additives. Part 2. Food Hydrocolloids. vol 19. p. 1064-1073. 2005.

SARANTÓPOULOS, C. I. G.; OLIVEIRA, L. M.; CANAVESI, É. **Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis**. Campinas: CETEA/ITAL, 2001. 213p.

SARANTÓPOULOS, C. I.G.L.; OLIVEIRA, L.M; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R.M.V.; GARCIA, E.E.C. **Embalagens Plásticas Flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267p.

SILVA, G.O.; KONKEL, F.E. Amidos nativos e modificados: propriedades e aplicações em alimentos. **Boletim do SBCTA**, vol.37 p. 101-106, 2003.

SMITH, A. **Starch-based Foods**. Chapter 6. In: ROSENTHAL A. J. Food Texture: measurement and perception. Gaithersburg, Maryland: An Aspen Publication. 311p. 1999.

SOARES, R.M.D.; LIMA, A.M.F; OLIVEIRA, R.V.B.; PIRES, A.T.N.; SOLDI, V. Thermal degradation of biodegradable edible films based on xanthan and starches from different sources. **Polymer Degradation and Stability**. v. 90, p. 449 – 454. 2005.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, vol.35, nº.6, p.1251-1259. Jun 2000.

SOBRAL, P. J. A.; GARCÍA, F.T.; HABITANTE, A.M.Q.B.; MONTERREY-QUINTERO, E.S. Propriedades de filmes comestíveis produzidos com diferentes concentrações de plastificantes e de proteínas do músculo de Tilápia-do-Nilo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, vol.39, nº 3. Mar. 2004.

SOUZA, R.C.R; ANDRADE, C.T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros**. vol. 10. p. 24-30. 2000.

SOUZA, S. M. A. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis biodegradáveis a base de proteínas miofibrilares de origem bovina. **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2001.

STADING, M.; HERMANSSON, A.M.; BERNTSEN, J.; ANKER, M. Improved water vapor barrier of whey protein films by addition of an acetylated monoglyceride. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, p.81-92, 2002.

SUFFREDINI, A. A. **Composição de Alimentos**. Rio Preto: UNIRP. 2005. Disponível em: URL: http://professores.unirp.edu.br/agdamar/Nutrio%20%201%20Perodo%2020Composio%20de%20Alimentos/Apostila_Composicao-revisada-P11.doc>. Acesso em: 23 jul 2005.

SUYATMA, N.E.; TIGHZERT, L.; COPINET, A. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. vol. 53. p. 3950 – 3957. 2005.

TURHAN, K.N.; SAHBAZ, F. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. **Journal of Food Engineering**. vol. 61, p. 459–466. 2004.

VANIN, F.M.; SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.C.; CARVALHO, R.A.; HABITANTE, A.M.Q.B. Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. **Food Hydrocolloids**. vol 19 p. 899-907. 2005.

VEIGA, P.; SUZUKI, C.K.; CEREDA, M.P.; SCAMPARINI, A.R.P. Microstructure and color of cassava starch-gelatin biodegradable films: effect of sucrose and invert sugar additions – II. In: 2004 IFT ANNUAL MEETING, Las Vegas, July 2004. **Resumos**.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L.M.; CEREDA, M.P.; ALVES, A.J.; SCAMPARINI, A.R.P. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**. vol. 19, p.341 - 349, 2005.

VEIGA-SANTOS, P.; SUZUKI, C.K.; CEREDA, M.P.; SCAMPARINI, A.R.P. Microstructure and color of starch-gum films: Effect of gum deacetylation and additives. Part 2. **Food Hydrocolloids**. vol. 19, p.1064 - 1073, 2005.

VICENTINI, N.M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. 2003. 62f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de ciências agronômicas da UNESP, São Paulo, 2003.

WONG, D.W.S. **Química de los Alimentos – Mecanismos y Teoría**. Zaragoza: Ed. Acríbia, S.A., 1995.

YANG, L.; PAULSON, A.T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. **Food Research International**. vol. 33, p. 571-578. 2000.

YILMAZ, G.; JONGBOMM, R.O.J.; FEIL, H.; DIJK, C.V. HENNINK, W.E. Permeation of volatile compounds through starch films. **Biomacromolécules**. Vol. 5, p. 650-656. 2004.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)