UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS ALIMENTOS

JEFFERSON ROTTA

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SOLUÇÕES FORMADORAS E DE FILMES DE QUITOSANA E HIDROXIPROPILMETILCELULOSE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para a obtenção do grau de mestre em Ciência dos Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Manique Barreto

FLORIANÓPOLIS
2008

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

SUMÁRIO

Lista de Figuras i

Lista de Tabelas iii

Lista de símbolos e abreviaturas.....v

Agradecimentos.....viii

Dedicatória ix

Resumo x

Abstract xi

CAPÍTULO 1

1- INTRODUÇÃO 1

2 -OBJETIVOS 4

2.1 – OBJETIVO GERAL 4

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS 4

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 7

3.1 - Coberturas e Filmes feitos a partir de polímeros naturais.....7

3.2 – Quitosana.....9

3.3 - Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).....15

3.4 – Agentes Plastificantes 19

3.5 - Mecanismos de Formação dos Filmes 22

3.6 - Propriedades Físico-Químicas de Soluções Formadoras e de Filmes 23

3.6.1- Propriedades dos polímeros em soluções 23

3.6.2 - Propriedades Mecânicas 25

3.6.3 - Propriedades Ópticas 27

3.6.4 - Análise de Cor 28

3.6.5 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 30

3.6.6 – Análise Termogravimétrica (TGA) 31

3.6.7 - Solubilidade em Água 32

3.6.8 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....33

3.6.9 – Difratometria de raio X 34

3.6.10 - Ângulo de Contato e Energia Livre Superficial 35

3.6.10.1 - Trabalho de adesão 39

3.6.10.2 – Molhabilidade 41

CAPÍTULO 2

2 – PARTE EXPERIMENTAL 43

2.1 - Reologia das Soluções 43

2.2 - Determinação da viscosidade intrínseca (η) e da massa molar viscosimétrica (Mv) da quitosana e da hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) 44

2.3 - Preparação dos Filmes 46

2.4 – Determinação das Propriedades Estruturais.....46

2.5 – Difratometria de raio X 47

2.6 – Análise Térmica 48

2.6.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 48

2.6.2 – Análise Termogravimétrica (TGA) 49

2.7 – Determinação das propriedades mecânicas 49

2.8 - Solubilidade em água dos filmes 52

2.9 - Análise Colorimétrica 52

2.10 - Determinação das propriedades ópticas 53

2.11 – Determinação do ângulo de contato, adesão, molhabilidade e energia livre superficial 54

CAPÍTULO 3

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 57

3.1 - Reologia das Soluções 57

3.2 - Determinação da viscosidade intrínseca (η) e da massa molar viscosimétrica (Mv) da quitosana e da hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) 60

3.3. Determinação das propriedades estruturais 62

3.4 – Difratometria de raio X 65

3.5. Análises térmicas 67

3.5.1 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 67

3.5.2 – Análise termogravimétrica (TGA) 70

3.6. Determinação das propriedades mecânicas 74

3.7 - Solubilidade dos filmes em água 76

3.8 – Análise Colorimétrica 78

3.9 – Determinação das propriedades ópticas 81

3.10 – Determinação do ângulo de contato, energia livre superficial, molhabilidade e adesão 82

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES 91

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 94

"Sometimes you can´t make it on your own."
(U2)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química da quitosana.....10

Figura 2: Estrutura química da quitina 10

Figura 3: Estrutura química da hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).....16

Figura 4: Estrutura química do sorbitol 20

Figura 5: Representação esquemática do processo de dissolução de moléculas de um polímero 24

Figura 6: Representação gráfica das propriedades mecânicas de tensão *versus* deformação.....26

Figura 7: Representação do sistema CIELab no espaço tridimensional 29

Figura 8: Equilíbrio de forças entre as fases sólido/liquido/vapor proposta por Young 36

Figura 9: Reogramas das soluções de quitosana em diferentes concentrações (1,0% - 3,5%), com aplicação do modelo Lei de Potência 59

Figura 10: Reogramas das soluções de HPMC em diferentes concentrações (0,5%, 1%, 1,5% e 2%), com aplicação do modelo Lei de Potência 60

Figura 11: Vicosidade Intrínseca da quitosana 61

Figura 12 : Viscosidade Intrínseca da HPMC 61

Figura 13: Micrografias dos filmes de quitosana e HPMC utilizando a microscopia eletrônica de varredura 64

Figura 14: Difratogramas dos filmes de quitosana e HPMC.....66

Figura 15: Termograma DSC para o filme de quitosana 68

Figura 16: Termograma DSC para o filme de HPMC.....68

Figura 17: Termograma DSC para o filme quitosana70/HPMC30 69

Figura 18: Termograma DSC para o filme quitosana30/HPMC70 69

Figura 19: Termograma DSC para o filme quitosana50/HPMC50 69

Figura 20: Curvas termogravimétricas dos filmes de quitosana e HPMC na taxa de aquecimento de 10° C/min e fluxo de nitrogênio constante de 50 mL/min 70

Figura 21: Curvas termogravimétricas derivadas (DTGA´s) para os filmes de quitosana e HPMC.....71

Figura 22: Solubilidade em água dos filmes de quitosana e HPMC.....77

Figura 23: Gráficos dos valores de L*, a* e b* dos filmes de quitosana e HPMC.....80

Figura 24: Fotos da molhabilidade dos filmes de quitosana e HPMC com três diferentes líquidos.....83

Figura 25: Valores da energia livre superficial dos filmes de quitosana e HPMC, utilizando o modelo de Owens-Wendt.....85

Figura 26: Trabalho de Adesão dos filmes de quitosana e HPMC com os 3 líquidos usados, no modelo de Owens-Wendt.....88

Figura 27: Gráfico da molhabilidade (espalhamento) dos filmes de quitosana/HPMC.....90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Trabalho de adesão entre líquido e sólido para os diferentes modelos de energia livre superficial.....41

Tabela 2: Valores de L_0*, a_0* e b_0* para os padrões: disco branco, PVC e PEBD 53

Tabela 3: Componentes da energia livre superficial para os líquidos padrões e suas densidades a 25º C 55

Tabela 4: Componentes da energia livre superficial em função do ângulo de contato, para os diferentes modelos.....55

Tabela 5: Sistemas matemáticos empregados nos cálculos das componentes da energia livre superficial. 56

Tabela 6: Resultados do índice de comportamento de fluxo (n) e índice de consistência (K), conforme modelo da Lei de Potência, para soluções de quitosana. 57

Tabela 7: Resultados do índice de comportamento de fluxo (n) e índice de consistência (K), conforme modelo da Lei de Potência, para soluções de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).....58

Tabela 8: Parâmetros termogravimétricos para os filmes de quitosana e HPMC.....74

Tabela 9: Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana e HPMC.....75

Tabela 10: Parâmetros de cor dos filmes de quitosana e HPMC em relação a três diferentes padrões 79

Tabela 11: Transmitância dos filmes de quitosana e HPMC a 210 nm e 500 nm.....81

Tabela 12: Ângulo de contato e desvio padrão dos filmes de quitosana e HPMC com três diferentes líquidos.....84

Tabela 13: Componentes da energia livre superficial dos filmes de quitosana e HPMC em 3 diferentes modelos 86

Tabela 14: Trabalho de Adesão (mJ/m^2) entre os líquidos padrões e os filmes de quitosana e HPMC, utilizando diferentes modelos.....89

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

HPMC - Hidroxipropilmetilcelulose

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

TGA – Análise termogravimétrica

DTGA – Análise termogravimétrica derivada

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

MC - Metilcelulose

PVP – Polivinilpirrolidona

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PVC – Policloreto de vinila

Tg – Temperatura de transição vítrea

TMA – Análise termomecânica

UR – Umidade relativa

MY – Módulo de Young

TR – Tensão de ruptura

E – Elongação

T – Transmitância

Ea – Energia de ativação

γ^{T} **–** Energia livre superficial total

γ^{d} **–** Energia livre superficial dispersiva (apolar)

γ^{p} **–** Energia livre superficial polar

γ^{LW} **–** Energia livre superficial Lifshitz-van der Waals

γ^{AB} **–** Energia livre superficial ácido-base

γ^{-} **-** Energia livre superficial (base)

γ^{+} **-** Energia livre superficial (ácido)

W – Trabalho de adesão

OW – Owens-Wendt

S – Molhabilidade (spreading parameter)

η **-** Viscosidade intrínseca

K – Índice de consistência

a – Índice de comportamento de fluxo

τ **-** Tensão de cisalhamento

γ **-** Taxa de deformação

η**sp –** Viscosidade específica

η**red –** Viscosidade reduzida

Pa - Pascal

Mv – massa molar viscosimétrica

Å – Angstron

n – Ordem de difração

λ – Comprimento de onda

d – Espaço interplanar

DA – Grau de desacetilação

ΔG – Energia livre de Gibbs

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente em minha vida.

A meus pais que, mesmo distantes, souberam se fazer presentes.

Ao professor e amigo Pedro Barreto, pela orientação, paciência, amizade e principalmente por ter acreditado na realização deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, em especial ao professor César Damian, pela grande amizade que fica.

A todos os amigos do PGCAL, pelo inesquecível convívio durante o tempo que passamos juntos.

À Renata Ozório e Roberto B. Derner, por me presentearem com um dos melhores presentes que já ganhei na vida, mas, acima de tudo, pela verdadeira amizade e por serem as pessoas especiais que são.

Aos amigos Álvaro José Celmer e Ênio José Bassi, pelo companheirismo e amizade nesse tempo que moramos juntos.

À Dani, pelo companheirismo, compreensão e pelo carinho demonstrado.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Antônio Cláudio e Rosangela, por tudo que representam em minha vida. Obrigado pela compreensão, carinho e amor

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar filmes feitos a partir de dois polímeros naturais, a quitosana e a hidroxipropilmetilcelulose (HPMC). Para promover uma melhora nas suas propriedades, foi adicionado sorbitol como agente plastificante. Foram caracterizadas as propriedades reológicas das soluções formadoras dos filmes. Além disso, as propriedades mecânicas (tensão de ruptura, módulo de Young e elasticidade), térmicas (análise termogravimétrica – TGA e calorimetria exploratória diferencial – DSC), estruturais (difratometria de raios X) e morfológicas (microscopia eletrônica de varredura), bem como a solubilidade, a cor, a transparência e a interação com três líquidos de diferentes polaridades também foram estudadas. A solução de quitosana, em baixa concentração (1,0 %), apresentou um comportamento tipicamente Newtoniano, enquanto em concentrações mais elevadas (1,5 % a 3,5 %) a solução se comportou como um fluido não-newtoniano. Já as soluções de HPMC apresentaram um comportamento não-newtoniano em todas as concentrações estudadas. A solubilidade foi maior quanto maior a proporção de HPMC nas amostras. Os filmes de HPMC puros apresentaram a maior transparência, maior brilho e maior luminosidade. Os demais filmes apresentaram uma coloração levemente amarelada, aumentando este tom quanto maior a proporção de quitosana nas amostras. A transmitância das amostras na região do ultravioleta (210nm) foi menor que na região do visível (500nm), indicando que filmes feitos com estes biopolímeros têm uma boa habilidade preventiva contra a radiação ultravioleta. Os filmes de quitosana puros apresentaram as maiores médias para tensão de ruptura e módulo de Young e as menores para a elongação máxima. A temperatura de transição vítrea (Tg) dos filmes de quitosana puros foi de 114,06^{o}C, enquanto paras os filmes de HPMC puros este valor foi de 164,56^{o}C. Os filmes de quitosana e de HPMC puros apresentaram dois estágios de degradação térmica, enquanto os filmes feitos da mistura de ambos os biopolímeros apresentaram três estágios de degradação. As micrografias das amostras apresentaram-se lisas, compactas e sem poros. Nos filmes compostos pela mistura de ambos os biopolímeros, a seção transversal mostrou algumas rugosidades, com a presença de tortuosidades quanto maior a proporção de HPMC. Os filmes de HPMC puros reagiram facilmente com a água e formaram um ângulo de contato inferior ao ângulo formado pelos filmes de quitosana puros. O oposto ocorreu com o diiodometano (líquido altamente apolar). Com a formamida (líquido com uma polaridade intermediária), as medidas de ângulo de contato situaram-se entre os valores encontrados para a água e para o diiodometano. A energia livre superficial polar (γ^{p}) aumentou seu valor quanto maior a proporção de HPMC nas amostras e a energia livre superficial dispersiva (apolar) diminuiu seu valor quanto maior a proporção de HPMC nas amostras. O trabalho de adesão (W) dos filmes de quitosana puros foi menor quando em contato com a água deionizada e superior quando em contato com o diiodometano. Para a formamida, o W teve um comportamento similar ao do diiodometano, isto é, aumentou seu valor conforme se aumentou a proporção de quitosana nas amostras. Os filmes de quitosana puros apresentaram quatro picos de difração, confirmando a presença de domínios cristalinos na sua estrutura, enquanto os filmes de HPMC puros apresentaram apenas dois picos de difração, sendo, portanto, mais amorfos. Já as demais amostras tiveram um deslocamento dos seus ângulos de difração e uma alteração na intensidade dos picos, o que é um indicativo da parcial miscibilidade entre os polimeros.

ABSTRACT

The objective of this work was to develop and characterize films made from two natural polymers, chitosan and hydroxypropylmethylcellulose (HPMC). In order to promote an improvement in their properties, sorbitol was added as a plasticizer. The rheological properties of solution-forming films and blends were characterized. Moreover, the mechanical properties (tensile strength, Young's modulus and elasticity), thermal (through thermogravimetric analysis - TGA and differential scanning calorimetry - DSC), structural (difratometry by X-ray) and morphological (through scanning electron microscopy), as well as solubility, color, transparency and interaction with three liquids of different polarities were also studied. The chitosan solution, a low concentration (1.0%), presented a typical Newtonian behavior, while in higher concentrations (1.5% to 3.5%) the solution behaved as a non-Newtonian fluid. The HPMC solutions had a non-Newtonian behavior in all concentrations. The higher the proportion of HPMC in the samples the greater its solubility. The HPMC films had the highest transparency, greater brightness and greater luminosity. The other samples showed a slight yellowness in color, increasing the tone the higher the proportion of chitosan. The transmittance of the samples in the ultraviolet region (210nm) was lower than in the visible region (500nm), indicating that films made with this biopolymers have a good preventive ability against ultraviolet radiation. The chitosan films showed the highest averages for tensile strength and Young's modulus and the lowest for the maximum elongation. The glass transition temperature (Tg) of the chitosan films was 114,06^{o}C, while in the HPMC films this value was 164,5^{o}C. The chitosan and HPMC films had two thermal degradation stages, while the other samples had three stages of degradation. The micrographs of the samples showed up smooth, compact and without pores. In the films made from both biopolymers, the cross section showed some roughness, with the presence of tortuosity the larger the proportion of HPMC. The HPMC films reacted easily with water and formed a smaller contact angle than the angle formed by chitosan films. The opposite occurred with the diiodomethane (highly apolar liquid). With formamide (liquid with an intermediate polarity), measures of the contact angle were between the values found for water and the diiodomethane. The polar surface free energy (γ^p) increased its value the larger the proportion of HPMC in the samples and surface free energy dispersive (apolar) (γ^d) decreased its value the higher the proportion of HPMC in the samples. The adhesive work (W) of the chitosan films was lower when in contact with deionized water and higher when in contact with the diiodomethane. For formamide, the W has a similar behavior to the diiodometane. The chitosan films had four peaks of diffraction, confirming the presence of crystalline domains in its structure, while HPMC films had only two peaks of diffraction, being more amorphous. On the other hand, the films made from both biopolymers had a displacement of their diffraction angles and a change in the peaks intensity, which is indicative of a partial miscibility between the polymers.

Capítulo 1

---

1 INTRODUÇÃO

O interesse por biofilmes na área de alimentos vem crescendo consideravelmente nas últimas décadas. O uso de biomateriais pode ser explicado tanto por aspectos ambientais e exigências dos consumidores, quanto pela necessidade de se criar fontes alternativas que forneçam valor agregado à matéria-prima final. Os biopolímeros, como alternativa, vêm trazendo não só bons resultados do ponto de vista científico, como vêm atendendo a diversas demandas do mercado atual (WU et al., 2002).

Muito provavelmente, a futura geração de embalagens será derivada de fontes renováveis e estes materiais serão, por sua vez, biodegradáveis. Para que se atinja este objetivo, o contínuo avanço na formação, propriedades e aspectos econômicos de biofilmes devem ser considerados. Desta forma, para a escolha de determinada embalagem, fatores como pH, atividade de água e tempo de estocagem do alimento, devem ser criteriosamente considerados (PETERSEN et al., 1999).

Os filmes e coberturas comestíveis são produzidos basicamente a partir de polissacarídeos, proteínas e lipídios, capazes de produzir matrizes contínuas. A composição destes filmes e coberturas é uma escolha em função das propriedades desejadas e do biopolímero selecionado. Proteínas (glúten do trigo, zeína do milho, proteína da soja, colágeno, gelatina, albumina, proteínas do soro do leite, caseína, caseinatos e proteínas

miofibrilares de peixes ou carnes) e polissacarídeos (derivados hidrossolúveis de celulose, amido, pectina, alginatos, carragena, dextrinas, quitina, quitosana) resultam em filmes com boas propriedades mecânicas e sensoriais e são barreiras efetivas a compostos de aroma e gases de baixa massa molar como oxigênio e dióxido de carbono. Filmes produzidos a partir de polissacarídeos e proteínas possuem excelente barreira ao oxigênio devido ao "empacotamento" das moléculas, formando uma rede estrutural ordenada através de ligações de hidrogênio. No entanto, comparados aos filmes sintéticos, a maior limitação no uso como embalagem de alimentos é a sua solubilidade em água e a alta permeabilidade ao vapor de água, devido a sua hidrofilicidade (BELITZ; GROSCH, 1992). Filmes derivados de lipídios são principalmente usados para reduzir a transferência de vapor de água, sendo que os mais eficientes são os derivados de ceras, que por sua vez possuem características sensoriais indesejáveis (YANG; PAULSON, 2000).

A mistura física de dois ou mais polímeros sem que haja reação química entre os componentes é chamada de blenda polimérica (CANEVAROLO, 2002). Vários estudos com blendas são realizados com o objetivo de melhorar as propriedades físicas dos materiais poliméricos. A síntese ou a modificação da estrutura química de um polímero já existente, também são alternativas para a obtenção de novos materiais. Entretanto, a mistura de dois ou mais polímeros representa uma forma mais econômica e rápida de se obter um novo material com propriedades diferentes daquelas apresentadas pelos polímeros puros (MIURA et al., 1999).

Uma alternativa utilizada na produção de materiais poliméricos, que visa o aprimoramento das propriedades mecânicas, é a adição de agentes plastificantes. Tais

compostos, de baixa massa molar em comparação às macromoléculas poliméricas, têm, em geral, a capacidade de formar ligações intermoleculares, diminuindo, muitas vezes, a rigidez organizacional das cadeias poliméricas (microestrutura). Os polióis (sorbitol, glicerol, polietilenoglicol) são compostos utilizados com tal fim (BARRETO, 2003).

Enfim, o uso de filmes tendo como base polímeros de origem biológica, poderá diminuir a pressão sobre o meio ambiente, com a diminuição do uso de materiais oriundos de fontes não-renováveis (petróleo), diminuição de taxas de poluição e volume de material descartado.

Considerando os fatores anteriormente mencionados, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e a preparação de filmes à base de quitosana e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), plastificados com sorbitol, com propriedades físico-químicas e mecânicas satisfatórias. O interesse neste sistema se dá pela possibilidade de colaborar com estudos na área de sistemas biopoliméricos, pela contribuição na elucidação do comportamento deste sistema em suspensão, e por fim, no filme formado, cujas características são ainda pouco conhecidas e podem permitir a possibilidade de transferência, numa segunda etapa, da tecnologia obtida para a área de alimentos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve por objetivo preparar e caracterizar filmes feitos a partir de quitosana e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), plastificados com sorbitol.

2.2 Objetivos Específicos

- Otimizar o processo de formação das soluções formadoras e dos filmes de quitosana e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), a diferentes concentrações;

- Caracterizar o comportamento e as propriedades reológicas de soluções de quitosana e HPMC, a diferentes concentrações, com a presença de sorbitol como plastificante;

- Determinar a viscosidade intrínseca e a massa molar viscosimétrica das amostras de quitosana e de HPMC utilizadas no trabalho;

- Obter filmes a partir de uma solução de quitosana 2% (m/v) e HPMC 2% (m/v), em diferentes proporções (100/0; 70/30; 50/50; 30/70; 0/100), respectivamente, adicionados de sorbitol 10% (m/m) como plastificante;

- Avaliar a estrutura dos filmes através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

- Avaliar as possíveis interações químicas entre os polímeros através de difratometria de raios-X.

- Determinar a temperatura de transição vítrea da quitosana e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) nos filmes, por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);

- Avaliar a estabilidade térmica dos filmes de quitosana e HPMC por Termogravimetria (TGA);

- Avaliar as propriedades mecânicas (tensão de ruptura, deformação na ruptura, tensão máxima e módulo de elasticidade) dos filmes;

- Determinar a solubilidade em água dos filmes;

- Avaliar a cor dos filmes;

- Determinar as propriedades ópticas dos filmes;

- Determinar a molhabilidade, o ângulo de contato, a adesão e a energia livre superficial dos filmes de quitosana e HPMC com três líquidos de diferentes polaridades: água deionizada, diiodometano e formamida;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Coberturas e Filmes feitos a partir de polímeros naturais

As mudanças nos padrões nutricionais e os benefícios creditados a uma alimentação saudável formaram a grande força impulsionadora no desenvolvimento dos biofilmes e têm refletido, desde então, em âmbito mundial, uma atenção para as pesquisas de novos materiais e agentes com propriedades preservativas e bactericidas que possam ser convenientemente empregados em alimentos (ASSIS; LEONI, 2003). Além disso, o grande crescimento na utilização de polímeros biodegradáveis e sistemas poliméricos aquosos, está diretamente relacionado com a redução do impacto ambiental (SOBRAL, 2000).

Segundo Sobral (2000), biofilmes são definidos como filmes flexíveis preparados a partir de materiais biológicos, como proteínas, polissacarídeos e lipídios que agem como barreiras a elementos externos e, conseqüentemente, podem proteger os produtos e aumentar a sua vida útil. Algumas possíveis propriedades funcionais dos filmes incluem: retardar a migração de umidade, o transporte de gases (O_2, CO_2), a migração de óleos e gorduras, oferecer uma integridade estrutural adicional aos alimentos, podendo também reter compostos aromáticos e carregar aditivos alimentícios ou componentes com atividade antibacteriana ou antifúngica, com liberação controlada sobre o produto onde foi aplicado (SOBRAL, 2000).

Os revestimentos comestíveis em alimentos devem apresentar certas peculiaridades, como serem transparentes, terem aderência para não serem facilmente removidos no manuseio e não introduzirem alterações no sabor (ASSIS; LEONI, 2003).

Embora atributos de qualidade sejam os objetivos principais de um revestimento, dá-se uma ênfase especial às características visuais. De acordo com Ahvenainen, (1996) e de Nassu et al. (2001), a principal preocupação dos consumidores está em adquirir produtos com aparência de frescos, cor aceitável e razoavelmente livres de defeitos.

Atualmente, a área de filmes comestíveis e biodegradáveis tem instigado a curiosidade da comunidade científica, que vem buscando matérias-primas diferenciadas que possam garantir a qualidade dos alimentos e substituir os materiais comumente utilizados. Dentre os biopolímeros citados na literatura capazes de formar filmes, encontram-se as proteínas do soro de leite, a gelatina, a albumina, a caseína, caseinatos, zeína do milho, proteína isolada de soja, polissacarídeos como os derivados hidrossolúveis da celulose (metilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose, hidroxipropilcelulose), amidos, gomas, quitina, quitosana e pectina, além de lipídios como cera de abelhas e outros (GENADIOS; WELLER, 1990; KROCHTA; BALDWIN; NISPEROS, 1994; KESTER; FENNEMA, 1986; DEBEAUFORT; QUEZADA-GALLO; VOILLEY, 1998).

Os polissacarídeos compreendem uma distinta classe de biopolímeros produzidos por organismos vivos. Exibem uma ampla variedade de estruturas químicas complexas com diferentes funções fisiológicas e uma ampla faixa de aplicações. Formam os principais componentes da estrutura das paredes celulares de crustáceos marinhos, plantas, algas e microrganismos (VANDAMME; DE BAETS; STEINBUCHEL, 2002). Em termos químicos, existem como hemiacetais ou acetais. O hemiacetal possui grupos – OH e – OR no mesmo átomo de carbono. Já o acetal possui dois grupos – OR no mesmo átomo de carbono. São definidos como polihidroxialdeídos e polihidroxicetonas ou substâncias que hidrolisam para produzir mais de dez moléculas de monossacarídeos (NAGASAWA et al., 2000).

Polissacarídeos, tais como derivados de celulose, quitina/quitosana, alginato e carragenina são extensivamente usados em alimentos, cosméticos e na medicina, devido as suas diferentes propriedades e biodegradabilidade (NAGASAWA et al., 2000).

3.2 Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo derivado da quitina, cujas estruturas são mostradas nas figuras 1 e 2, respectivamente. Apresenta, em maior proporção na cadeia polimérica, unidades de β - (1 - 4) – 2 – amino – 2 – desóxi – D – glicose e, em menor número, unidades de β - (1 – 4) – 2 – acetamido – 2 – desóxi – D – glicose da quitina. Possui semelhança na sua estrutura química com a celulose, porém exibe propriedades diferenciadas devido à presença dos grupos amínicos (BELITZ; GROSCH, 1992).

A quitosana pode ser encontrada naturalmente na parede celular de fungos, mas sua maior fonte disponível é obtida através do processo de desacetilação da quitina, polissacarídeo encontrado abundantemente na natureza e que constitui o exoesqueleto de insetos e crustáceos (SOLOMONS, 1996).

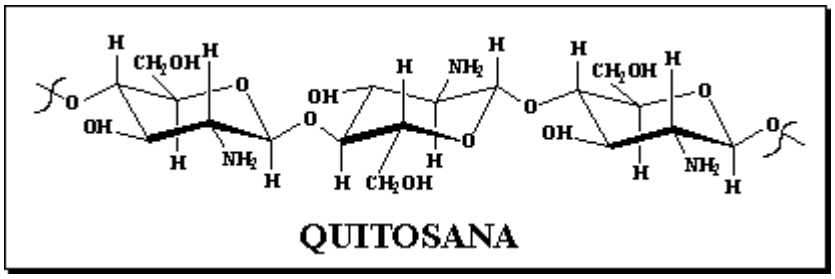


Figura 1 – Estrutura da Quitosana
FONTE: (BELITZ; GROSCH, 1992).

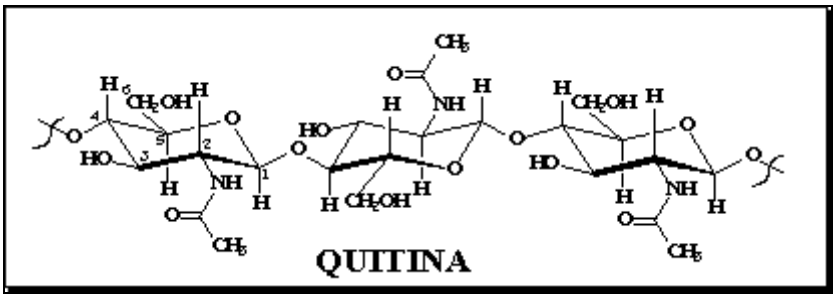


Figura 2 – Estrutura da Quitina
FONTE: (BELITZ; GROSCH, 1992).

A princípio, a hidrólise dos grupos acetamida da quitina pode ser realizada em meio ácido ou alcalino, mas a primeira condição não é empregada devido à susceptibilidade das ligações glicosídicas à hidrólise ácida (SOLOMONS, 1996). De fato, mesmo quando realizada em meio alcalino, a desacetilação da quitina raramente é completa, pois quitosanas são obtidas quando a extensão da reação atinge cerca de 60% (ou mais) e o

prolongamento da reação, que gera produtos mais completamente desacetilados, também provoca severa degradação das cadeias poliméricas. Assim, condições muito severas de reação, tais como as empregadas na desacetilação da quitina por fusão alcalina e o emprego de soluções alcalinas concentradas, por tempos prolongados e a temperaturas elevadas, são evitadas quando o objetivo é a obtenção de quitosana de massa molar elevada (ROBERTS; GOOSEN, 1996).

A prática industrial mais comum e que também é bastante empregada em laboratório de pesquisas é aquela na qual a desacetilação da quitina é realizada em suspensão de solução aquosa de hidróxido de sódio, sendo que a concentração dessa solução, o excesso de álcali, o tempo e a temperatura da reação são variáveis, conforme o procedimento adotado. Assim, não se pode definir uma condição padronizada para a realização dessa reação. Entretanto, No et al. (1992) afirmam que a eficiência da desacetilação e as características das quitosanas são afetadas pelos seguintes fatores:

a) temperatura e tempo de reação;
b) concentração da solução de álcali e adição de diluente (álcoois de cadeia curta e cetonas são empregados);
c) razão quitina/álcali;
d) tamanho das partículas de quitina;
e) atmosfera da reação e presença de agentes que evitem a despolimerização.

Quitina e quitosana são polímeros atóxicos, biodegradáveis, biocompatíveis e produzidos por fontes naturais renováveis, cujas propriedades vêm sendo exploradas em aplicações industriais e tecnológicas há quase setenta anos (ROBERTS; GOOSEN, 1996).

Suas propriedades específicas se caracterizam por possuírem grupos amínicos livres, pela solubilidade em soluções ácidas, insolubilidade em pH superior a 6,5, insolubilidade em H_2SO_4, baixa solubilidade em H_3PO_4, insolubilidade em solventes orgânicos e grupos amínicos protonados ($-NH_3^+$), capacidade de formar soluções viscosas com formação de géis com poliânions e de se solubilizar em misturas de água e álcool (SOLOMONS, 1996).

A massa molar da quitosana pode ser determinada por cromatografia líquida de alta eficiência ou viscosimetria. Esta última é o método mais simples e rápido para a determinação da massa molar, embora esta metodologia não esteja sempre relacionada com sua viscosidade devido à presença de partículas coloidais (MUZZARELLI et al., 1996).

A viscosidade da quitosana em dispersão é influenciada por muitos fatores, tais como: o grau de desacetilação do polímero, a massa molar, a concentração, a força iônica, o pH e a temperatura. Geralmente, com o aumento da temperatura, a viscosidade diminui. Contudo, a mudança do pH da dispersão polimérica pode levar a diferentes resultados, dependendo do tipo de ácido empregado. Com ácido acético, a viscosidade da quitosana tende a aumentar, enquanto com o ácido clorídrico a viscosidade diminui (LI et al., 1997).

A quitina e a quitosana são comercialmente importantes devido a sua alta porcentagem de nitrogênio (6,89%), se comparada com a celulose substituída sinteticamente (1,25%) (PETER, 1995; VARMA, DESHPANDE, KENNEDY, 2004).

A quitosana é solúvel na maioria das soluções de ácidos orgânicos com pH inferior a 6,0. O ácido acético e o fórmico são os mais usados para sua solubilização. Alguns ácidos inorgânicos diluídos, tais como ácido nítrico, clorídrico, perclórico e fosfórico também

podem ser usados para preparar uma dispersão de quitosana, mas somente após prolongada agitação e aquecimento (ROBERTS; GOOSEN, 1996).

Devido as suas características atóxicas e de fácil formação de géis, a quitosana tem sido considerada, há décadas, como um composto de interesse industrial e especialmente de uso farmacêutico (CAMPANA-FILHO; DESBRIÉRES, 2000). Recentemente, contudo, uma série de estudos tem sido publicada, caracterizando o uso da quitosana como cobertura de alimentos ou revestimentos protetores em frutas e legumes processados (SHARHIDI, ARACHCHI, JEON, 1999; COMA et al., 2002). Estes trabalhos enfocam, essencialmente, as propriedades antifúngicas e antibacterianas da quitosana, conforme demonstrado por No et al. (2002), indicando, por conseguinte, o seu uso potencial sobre superfícies cortadas ou sobre frutos com alta taxa de maturação pós-colheita. Como a quitosana se constitui de fibras não-digeríveis, não apresenta, portanto, valor calórico, independentemente da quantidade ingerida, o que é mais um atrativo para a indústria alimentar.

As diferentes características do produto comercial tornam-se um dos aspectos que têm dificultado seu pleno uso na indústria alimentícia. As quitosanas disponíveis, principalmente no Brasil, são de procedências diversas e apresentam diferentes graus de pureza e densidade molar, além de não seguirem industrialmente um procedimento comum de desacetilação, o que torna os materiais comerciais consideravelmente diferentes entre si (ASSIS & ALVES, 2002). Outro aspecto importante é que a quitosana, por ser solúvel apenas em pH ácido, pode gerar reações com a superfície a ser revestida, alterando o aspecto e o sabor do fruto ou vegetal. De um modo geral, contudo, a quitosana tem sido

internacionalmente aceita como material promissor para o revestimento de frutas, hortaliças e alimentos diversos.

Pesquisas foram realizadas em relação ao balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) da quitosana em emulsões. Os resultados obtidos foram elevados, concluindo-se, portanto, que a quitosana é um bom estabilizante em emulsões óleo-água (JUMA; MULLER, 1999).

Quitina e quitosana têm grande aplicação na formulação de géis. São utilizados também como agentes retentores de gases, na produção de certos alimentos (queijos, sorvetes), proporcionando-lhes maiores estabilidades (HANAWA; ET, 1991; OBARA, 1991); como substituto de gordura em produtos cárneos (DAMIAN, 2005); na preparação de biofilmes, os quais, quando aplicados para recobrir maçãs, por exemplo, aumentam o brilho e a vida de prateleira destes frutos (YAMANE; TAKADA, 1991).

Chien, Sheu e Yang (2007), trataram fatias de manga com soluções de quitosana, a diferentes concentrações, armazenadas a 6° C. Não afetaram o gosto natural da manga em fatias e a característica de cor não diferiram das amostras *in natura*. Além disso, inibiram crescimento de microrganismos e prolongaram a qualidade e a vida-de-prateleira da manga.

Ovos recobertos com filmes de quitosana tiveram a vida-de-prateleira aumentada em, pelo menos, 3 semanas, comparados aos ovos não-revestidos. Além disso, os filmes de quitosana foram eficientes em reduzir a perda de peso dos ovos revestidos em comparação aos ovos controle. Os consumidores não conseguiram distinguir os ovos revestidos dos ovos controle (BHALE et al., 2003).

3.3 Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)

A celulose é formada por unidades D-glicopiranosídicas, unidas por ligações β 1→4 numa cadeia longa e não-ramificada, as quais levam a formação de uma cadeia linear (SOLOMONS; FRYHLE, 2000). Os três grupos hidroxilas por unidade monomérica formam fortes ligações secundárias entre as cadeias, impedindo sua fusão (CANEVAROLO, 2002). Devido à sua infusibilidade e insolubilidade, a celulose é geralmente convertida em derivados para tornar-se mais processável. O número médio de hidroxilas que são substituídas em um determinado produto é conhecido como grau de substituição (GS). Todos os importantes derivados da celulose são produtos da reação de um ou mais dos três grupos hidroxilas, que estão presentes em cada unidade glicopiranosídica (CHANDRA, RUSTGI, 1998).

Derivados de celulose são principalmente utilizados em embalagens, devido à sua biodegradabilidade. Uma limitação destes materiais é sua sensibilidade à água, produzindo uma perda de propriedades quando o grau de hidratação aumenta (COMA et al. 2003). Geralmente, modificações por reticulação e enxerto em polímeros naturais aumentam suas aplicações. Por outro lado, combinações efetivas de polímeros naturais e sintéticos ainda são limitadas (VANDAMME et al., 2002; OKADA, 2002).

A hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), figura 3, é um éter de celulose onde os hidrogênios e grupos hidroxilas da celulose foram parcialmente substituídos por alquil ou por grupos alquil substituídos para modificar as características da celulose nativa (PEKEL et al. 2004). Seu uso como matriz para liberação controlada de fármacos foi desenvolvida por Baumgartner et al. (2000) e tem atraído considerável atenção devido a possibilidade em

formar gel em meio aquoso, por não ser tóxico e pela capacidade em acomodar elevadas quantidades de fármacos (VUEBA et al., 2004). A diferença na massa molar (viscosidade), substituição química (proporção dos substituintes $-OCH_3$ (metóxi) e $-OCH_2CH(OH)CH_3$ (hidroxipropil)) e tamanho da partícula, permitem a seleção da HPMC para diversas propriedades, principalmente na liberação controlada de princípios ativos (GUSTAFSSON et al. 1999).

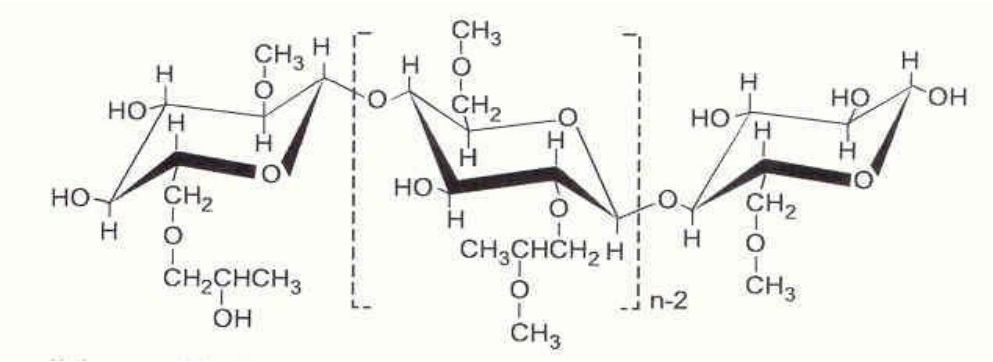


Figura 3: Estrutura química da hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)
FONTE: (SOLOMONS; FRYHLE, 2000)

Balasubramaniam et al. (1997) utilizaram filmes de HPMC no recobrimento de almôndegas de frango fritas em óleo de amendoim. Este filme reduziu a perda de umidade e a quantidade de óleo absorvida a partir de 40 segundos de fritura, entre 50 a 90 ^{o} C.

Ricopeña e Torres (1991) testaram a eficiência do filme comestível de etilcelulose/ácido palmítico (3:1), quanto à permeabilidade ao ácido sórbico e sorbato de potássio, que, quando aplicados diretamente na superfície do alimento, vão migrando para o interior e perdem seu efeito. O filme retardou eficientemente esta migração, mas necessitou de atividade de água inferior a 0,8 e pH igual a 7,0 para promover alta retenção destes compostos. O ácido sórbico e seus sais são agentes antimicrobianos usados em diversos

produtos de origem animal, mas, infelizmente, atividade de água superior a 0,9 exclui o uso do filme em muitos alimentos, limitando seu uso. Da mesma forma, o pH 7,0 está acima do pKa do ácido sórbico, logo o ácido apresenta-se na forma dissociada, cujo efeito antimicrobiano torna-se bastante reduzido (RICOPEÑA, TORRES, 1991).

Nelson e Fennema (1991) avaliaram o uso de filme de metilcelulose na prevenção da migração de lipídios em produtos de confeitaria (como na migração de lipídios de baixo ponto de fusão e mais fluídos contidos em recheios de bombons para a cobertura de chocolate, alterando a sua textura, integridade física e conseqüentemente, sua aceitabilidade). Encontraram resposta positiva proporcional ao aumento da espessura do filme. Contudo, é necessário desenvolver espessura que seja ao mesmo tempo eficiente contra o transporte lipídico (< 0,0056 mm) e minimamente percebido pelo paladar humano.

Hiremath e colaboradores (2002) estudaram a miscibilidade entre polivinilpirrolidona (PVP) e HPMC. Os resultados mostraram que os polímeros formaram blendas miscíveis em toda faixa de composição. Através de infravermelho, os autores demonstraram que ocorre forte ligação de hidrogênio intermolecular entre o grupo carbonila do PVP e grupos hidroxila do HPMC.

Gomez-Carracedo e colaboradores (2003) determinaram a temperatura de transição vítrea (Tg) de éteres de celulose de diferentes massas molares e grau de substituição. Para as HPMC´s, os valores de Tg aumentaram quando a razão metoxil/hidroxipropil diminuiu.

Geralmente, aumentando o grau de substituição das hidroxilas da celulose, a rede de ligações de hidrogênio diminui (especialmente quando os substituintes não podem formar ligações de hidrogênio) e, por conseqüência, a Tg diminui.

Os efeitos dos plastificantes triacetina e polietilenoglicol (PEG 400) nas propriedades dos filmes de HPMC foram estudados por Johnson e colaboradores (1991). Análises termomecânicas (TMA) e mecânicas dos filmes mostraram que ambos os aditivos se comportam como plastificantes, diminuindo o valor da Tg e da tensão de ruptura da HPMC.

A HPMC tem sido também utilizada em materiais de construção, removedores de tintas, adesivos, colas, cosméticos, revestimentos, na agricultura e em produtos têxteis (PEKEL et al. 2004). É estável na presença de calor, luz, ar e umidade. Filmes deste polímero são flexíveis, toleram aditivos e são resistentes à abrasão. Diferentes aditivos (plastificantes) têm sido adicionados a HPMC para modificar ou melhorar suas propriedades (HENG; WAN; TAN, 1996).

Embora haja discordância entre alguns autores (KESTER; FENNEMA, 1986; MILLER; KROCHTA; 1997; KROCHTA; DE MULDERJOHNSTON, 1997) sobre a substituição de embalagens sintéticas por biopolímeros com boas propriedades mecânicas para aplicação em certos tipos de alimentos, razões econômicas, ambientais e de “marketing” têm incrementado o desenvolvimento e o consumo destes filmes poliméricos comestíveis. Isto porque podem diminuir a quantidade de embalagem sintética necessária ou transformar uma embalagem multicomponente em simples substância reciclável. Existem muitos aspectos a serem observados quanto às funções dos filmes comestíveis, os quais se deve a diversidade de tipos e combinações entre substâncias naturais e sintéticas que podem

dar origem ao filme e afetar as suas propriedades. Portanto, a função a ser desempenhada pelo filme vai depender do produto alimentício e principalmente do tipo de deterioração a que este produto estará submetido (KESTER; FENNEMA, 1986).

Segundo Wu et al. (2002), ainda são necessários estudos mais aprofundados para se determinar a composição ótima de um filme e suas condições para sistemas alimentícios, bem como mais pesquisas com relação ao mecanismo de transferência de massa e a interação dos diferentes filmes com os alimentos. Além do processo de solubilização e escolha do método para aplicação do biofilme, a adição de um plastificante e/ou um agente de reticulação, muitas vezes, se faz necessário, com o propósito de melhorar as características finais do biofilme.

3.4 Agentes Plastificantes

Um plastificante é uma substância não-volátil, com um ponto de ebulição alto, miscível e que, quando adicionado a outro material, altera suas propriedades físicas e/ou mecânicas. São geralmente moléculas de baixa massa molar, que podem ser adicionados a sistemas poliméricos para diminuir as interações intra e intermoleculares entre as cadeias poliméricas, promovendo uma maior flexibilidade (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2001). Os plastificantes podem também atuar como lubrificantes da cadeia polimérica (DEBEAUFORT; VOILLEY, 1997), enfraquecendo as forças intermoleculares entre as cadeias e aumentando o volume livre do sistema (MEIER; KANIS; SOLDI, 2004).

O plastificante irá reduzir a temperatura de transição vítrea (Tg), portanto, irá melhorar a processabilidade de um polímero. Em termos de definição, a temperatura de transição vítrea (Tg) é a temperatura na qual um polímero amorfo ou semicristalino passa de um estado vítreo para um estado borrachoso. Em outras palavras, é uma mudança de estado caracterizada pelo movimento molecular das cadeias de um polímero, modificando as características de processabilidade do mesmo. O plastificante deverá ser compatível e miscível com o polímero de escolha, o que implica numa similaridade nas forças intermoleculares nos dois componentes. A eficiência do plastificante poderá ser definida, além da redução da transição vítrea, pelas propriedades mecânicas do filme ou pela massa molar do plastificante propriamente dito (CANEVAROLO, 2002).

Os plastificantes mais utilizados em filmes a base de proteínas e de polissacarídeos são: sorbitol, glicerol, polietilenoglicol, propilenoglicol (GENNADIOS, 2002).

O sorbitol (figura 4) é um plastificante freqüentemente utilizado na preparação de filmes que têm polissacarídeos como matéria-prima. Possui baixa massa molar e contém seis hidroxilas na sua estrutura química. É um açúcar natural derivado de frutas (maçãs, pêras, etc.), mas pode ser sintetizado industrialmente por hidrogenação catalítica (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2001; SOBRAL et al., 2001; JONGJAREONRAK et al., 2006).

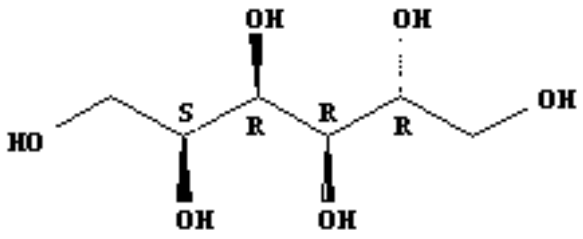


Figura 4: Estrutura química do sorbitol

Mangata e colaboradores (2001) testaram a influência de dietanolamina e trietanolamina, com novos plastificantes para filmes de glúten e os compararam com filmes plastificados com glicerol. A solubilidade em água, a opacicidade do filme e as propriedades de barreira ao vapor d`água não foram modificadas significativamente, no entanto, mudanças nas propriedades mecânicas dependendo da umidade relativa (UR) foram observadas. Para os filmes armazenados a 58% de umidade relativa, notadamente o aumento do conteúdo de plastificante levou a diminuição da resistência mecânica (diminuição do módulo de Young aparente) e aumento na extensibilidade (aumento da deformação na ruptura), provando que o uso de compostos amino ao invés de glicerol melhorou as propriedades dos filmes de glúten.

Vanin e colaboradores (2005) utilizaram diferentes polióis (glicerol, propilenoglicol, etilenoglicol) e observaram que todos os plastificantes foram compatíveis com o filme de gelatina e que podem ser escolhidos, dependendo das propriedades desejadas. A presença do plastificante influenciou diretamente a temperatura de transição vítrea (Tg), diminuindo seu valor, assim como as propriedades mecânicas, aumentando a porcentagem de elongação dos filmes.

Arvanitoyannis e colaboradores (1997) avaliaram as propriedades térmicas e mecânicas de blendas de gelatina com amido solúvel, plastificadas com água, glicerol ou açúcares e observaram que a presença destes causou uma diminuição na temperatura de fusão e de transição vítrea e também da tensão de ruptura e aumentou a elongação dos filmes.

3.5 Mecanismos de Formação dos Filmes

Existem dois tipos de forças importantes na obtenção de biofilmes (GONTARD, 1991): forças de Adesão (interação entre as moléculas do polímero e o suporte) e forças de Coesão (interação entre as moléculas do polímero). A força de Adesão está relacionada com a resistência à separação do filme ou cobertura no ponto de contato. No que diz respeito à força de Coesão, a mesma está relacionada com a capacidade de formação de superfícies contínuas fortemente ligadas, características de certos materiais com alto peso molecular, sendo esta força de fundamental importância no caso de filmes (KESTER; FENNEMA, 1986).

Várias técnicas têm sido desenvolvidas para a formação de filmes. Geralmente é preparada uma solução e a formação do filme se dá pela remoção do solvente, podendo a solução ser aplicada diretamente sobre o material a ser recoberto ou ser utilizado um suporte, para posterior utilização do filme. Gennadios e Weller (1994), afirmam não haver diferença clara entre filmes e coberturas e que estes dois termos são geralmente intercambiáveis. No entanto, usualmente as coberturas são aplicadas e formadas

diretamente na superfície do produto, enquanto os filmes são formados separadamente e então aplicados aos produtos.

3.6 Propriedades Físico-Químicas de Soluções Formadoras e de Filmes

3.6.1 Propriedades dos polímeros em soluções

A dissolução de um polímero em solução geralmente é um processo lento, pois depende da estrutura e da massa molar do polímero. As moléculas do polímero são constituídas de longas cadeias com um grande número de segmentos que, no estado sólido, formam emaranhados aleatórios mantidos unidos por uma série de forças atrativas tais como: ligações de hidrogênio, indução, interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals. De acordo com Tager (1972), o processo de dissolução de um polímero ocorre em dois estágios: no primeiro ocorre um intumescimento das moléculas e o segundo seria a dissolução propriamente dita, conforme a representação da figura 5. Este comportamento das moléculas explica a alta viscosidade de soluções poliméricas, devido ao fato de que no processo de dissolução, as moléculas tornam-se intumescidas, restringindo sua mobilidade na solução, aumentando, conseqüentemente, a fricção intermolecular, tornando a solução muito mais viscosa.

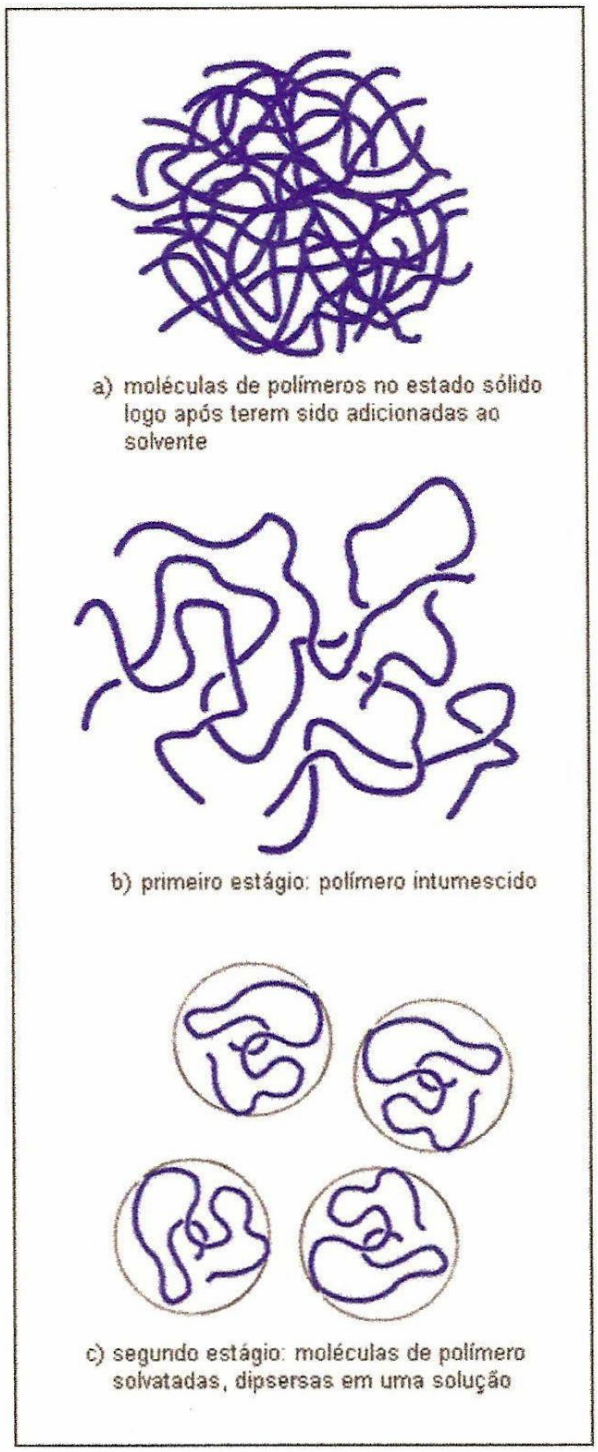


Figura 5: Representação esquemática do processo de dissolução de moléculas de um polímero

FONTE: (BARRETO, 2003)

3.6.2 Propriedades Mecânicas

Dentre as propriedades mecânicas dos filmes, têm particular importância as que estão relacionadas à resistência à força de cisalhamento, expressa pela força e deformação na ruptura do filme em diversas condições ambientais, tais como umidade relativa do ambiente e temperatura de acondicionamento dos mesmos (YANG; PAULSON, 2000).

As propriedades mecânicas dos filmes dependem da natureza do material filmogênico utilizado, do plastificante utilizado e, principalmente, da estrutura de coesão do filme, a qual está relacionada com a aptidão do polímero em formar fortes e/ou numerosas ligações a nível molecular entre duas cadeias poliméricas, dificultando, assim, sua separação quando submetida a forças mecânicas. Em suma, a nível macroscópico, as propriedades mecânicas dependem da formulação (macromolécula, solvente, plastificante), do processo de obtenção e do modo de aplicação (pulverização, suspensão, etc.) dos filmes (GONTARD, 1991).

O papel primário do plastificante na obtenção de filmes é melhorar a flexibilidade e diminuir a fragilidade. A adição de plastificante diminui as forças intermoleculares ao longo da cadeia polimérica, aumentando a flexibilidade e tornando o filme mais fácil de se destacar de seu suporte após o espalhamento da solução formadora do filme (YANG; PAULSON, 2000).

De acordo com Barreto (2003), os filmes de caseinato de sódio plastificados com sorbitol mais flexíveis foram aqueles que possuíram um maior teor de plastificante, numa

mesma umidade relativa do ar. Por outro lado, com o mesmo teor de plastificante, os filmes mais flexíveis foram aqueles que foram mantidos em uma atmosfera com maior umidade relativa do ar.

Outra importante propriedade dos filmes poliméricos é sua resposta a aplicação de uma força, indicada por dois tipos principais de comportamentos: o elástico e o plástico. Materiais elásticos irão retornar à sua forma original desde que a força seja removida. Materiais plásticos não retomam sua forma. Nestes, o fluxo ocorre semelhantemente a um líquido altamente viscoso. A maioria dos filmes poliméricos sintéticos demonstra uma combinação dos comportamentos elástico e plástico, apresentando comportamento plástico após o limite elástico ter sido excedido. A Figura 6 exemplifica o comportamento de um material viscoelástico sob tensão (WARD; HARDLEY, 1998)

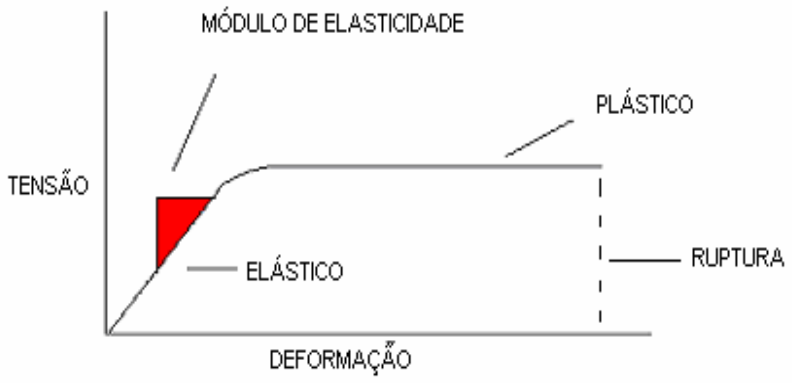


Figura 6: Representação gráfica das propriedades mecânicas de tensão *versus* deformação

FONTE: (WARD; HARDLEY, 1998)

As principais propriedades mecânicas avaliadas em filmes poliméricos são a deformação elástica, que consiste na habilidade dos materiais recuperarem sua forma inicial após sofrerem deformação, o módulo de elasticidade (módulo de Young), que é a relação linear entre a tensão aplicada e a deformação sofrida e é determinado pela inclinação da curva de tensão *versus* deformação na região elástica. Outra importante propriedade mecânica exibida por filmes poliméricos é a capacidade de deformação sem sofrer ruptura (WARD; HARDLEY, 1998).

3.6.3 Propriedades Ópticas

A opacidade é o espalhamento de luz em uma amostra, responsável pela redução no contraste de objetos vistos através desta amostra e corresponde ao percentual de luz transmitida que é espalhado em uma direção que desvia mais do que um ângulo especificado comparado à luz incidente (PEACOOK, 2000).

A opacidade pode ser dividida em opacidade interna e externa. A interna é conseqüência do espalhamento de luz em regiões de diferentes índices de refração, devido a diferentes arranjos morfológicos e graus de cristalinidade. Já a opacidade externa ocorre devido a irregularidades da superfície. Essa rugosidade é afetada pelas propriedades

reológicas do polímero, tipo de cristalização e superfície com a qual o fundido irá se solidificar. Sabe-se ainda que a opacidade externa é a que mais contribui para a opacidade total (PEACOOK, 2000).

A transparência dos filmes, geralmente é um critério auxiliar para julgar a miscibilidade de dois ou mais polímeros que estão misturados na blenda polimérica (LI et al., 2006). Para Li et al. (2006), blendas dos filmes de glucomanana/quitosana na proporção de 8:2, respectivamente, tiveram a melhor transmitância a 480 nm (região do visível), alcançando 88,6 % T, indicando a melhor miscibilidade entre todas as blendas. Em adição, a transparência a 210 nm (região ultravioleta), diminuiu com o aumento do conteúdo de quitosana, o que significa que as blendas também tiveram uma melhor habilidade contra radiação ultravioleta do que o filme de glucomanana puro.

3.6.4 - Análise de Cor

A cor é um atributo de fundamental importância para um produto. Poucos são os trabalhos que relatam a determinação da cor para biofilmes e, quando determinados, geralmente utilizam o sistema CIELab (figura 7), que permite a especificação de percepções de cores em termos de um espaço tridimensional. A axial L* é conhecida como luminosidade e varia de preto (0) a branco (100), a* varia do verde (-60) ao vermelho (+60) e b* varia do azul (-60) ao amarelo (+60) (GENNADIOS et al., 1996)

Ocuno et al. (1998) encontraram valores de variação de cor (ΔE) para biofilmes à base de proteínas miofibrilares liofilizadas (PML) de tilápia do Nilo menores que para biofilmes à base de proteínas miofibrilares liofilizadas de carne bovina, em relação ao padrão utilizado. Estes biofilmes foram menos claros que biofilmes feitos à base de ovoalbumina (GENNADIOS, 1996), porém mais claros que filmes feitos com proteínas de soja (KUNTE et al., 1997).

Filmes de fécula de mandioca apresentaram maior variação de coro (ΔE =3,35) que filmes de amido de milho (ΔE^* = 3,05) e filmes de fécula de batata (ΔE^* = 3,18) (FERRUA et al., 2005).

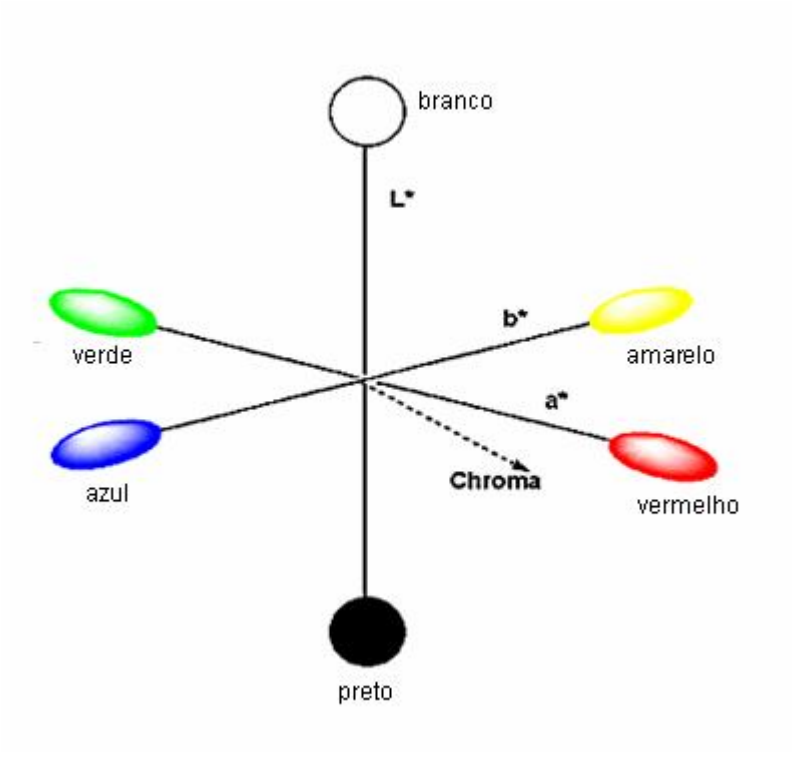


Figura 7: Representação do sistema CIELab no espaço tridimensional

3.6.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica na qual a temperatura de uma amostra, comparada com a temperatura de um material termicamente inerte, é gravada como uma função da amostra, material inerte, ou fornecimento de temperatura à medida que a amostra é aquecida ou resfriada a uma razão constante (WENDLANT, 1986).

É uma técnica que possibilita determinar a temperatura de transição vítrea (Tg) de um material, isto é, o valor médio da faixa de temperatura que durante o aquecimento de um material polimérico, de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, isto é, possibilite a mudança de conformação (CANEVAROLO, 2001). Acima da temperatura Tg, o material se encontra no domínio gomoso ("like-liquid rubbery"); abaixo da Tg, o mesmo está no estado vítreo. Neste estado, os movimentos moleculares estão restritos a movimentos rotacionais e movimentos de extremidades de fraca amplitude. Com o aumento da temperatura, ao se ultrapassar a Tg, as cadeias de macromoléculas aumentam sua mobilidade. Neste ponto, as propriedades físicas e mecânicas sofrem uma forte mudança de comportamento (CANEVAROLO, 2001).

Di Gioia e colaboradores (1998) encontraram um valor de 188° C para a temperatura de transição vítrea, Tg, do glúten de trigo utilizando análise termomecânica. Ao analisar a variação de Tg em função do conteúdo de plastificante, foi encontrada uma eficiência

plastificante crescente com o aumento da massa molar, em polietilenoglicol > trietanolamina > dietanolamina > glicerol > uréia (Mm: 300, 149, 105, 92 e 60 g/mol, respectivamente).

Filmes de gelatina puros apresentaram uma Tg de 214,1^{o} C, enquanto que os mesmos filmes, plastificados com sorbitol, tiveram uma Tg de 132,1^{o} C (PORTO, 2007).

3.6.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é a ferramenta de escolha para avaliar a estabilidade e as propriedades térmicas de filmes e blendas poliméricas, pois permite medir a variação de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo. Quando materiais poliméricos são submetidos a um tratamento térmico, podem apresentar mudanças estruturais caracterizadas pela ruptura de ligações químicas nas cadeias principais e laterais (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Para Barreto (2003), a degradação de filmes de caseinato de sódio puro iniciou a aproximadamente 300° C e foi sempre maior do que a temperatura inicial de degradação dos filmes na presença do sorbitol.

Soares et al. (2005) avaliaram a estabilidade térmica de blendas feitas de xantana com diferentes amidos. Os autores observaram que a adição do amido levou a um aumento

da estabilidade térmica, o que pôde ser observado pelo aumento dos valores de Energia de ativação (Ea) tanto das blendas xantana/amido de milho e xantana/amido de trigo.

Filmes de gelatina puros apresentaram dois estágios de perda de massa: um a 67° C, referente a perda de água do filme e outro a 350° C, com uma perda de massa de 62,2 % (PORTO, 2007).

3.6.7 Solubilidade em Água

A solubilidade em água é uma importante propriedade dos filmes no que se refere às suas aplicações, como por exemplo, para a utilização como proteção de alimentos onde a atividade de água é alta ou no caso em que o filme é submetido ao contato com água durante o processamento do alimento embalado. Para se evitar a transpiração em produtos frescos ou congelados é desejável uma baixa solubilidade (GONTARD et al., 1992).

A solubilidade em água interfere na propriedade de barreira ao vapor de água nos filmes comestíveis. A obtenção de filmes com boas propriedades de barreira ao vapor de água, isto é, com baixa permeabilidade dentro de uma grande faixa de umidade relativa, implica na utilização de material insolúvel ou de pouca solubilidade em água.

Embalagens comestíveis têm sido utilizadas para acondicionamento de porções de ingredientes ou aditivos alimentares destinados a serem dispersos em misturas alimentares. Exemplos são os agentes emulsificantes usados para preparar patês ou ainda utilizados em produtos desidratados (porções individuais de sopas e temperos), sendo, nestes casos, desejável uma alta solubilidade, ou seja, uma dissolução instantânea no meio utilizado.

Desta forma, conclui-se que a solubilidade não é uma propriedade limitante na utilização de filmes comestíveis (GONTARD, 1992).

Pérez-Gago e colaboradores (1999) estudaram a permeabilidade ao vapor de água, solubilidade em água e propriedades mecânicas de filmes de proteínas do soro do leite desnaturadas. O pH da solução formadora do filme não apresentou nenhum efeito significativo na solubilidade do filme em água, nas propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água. No entanto, as soluções de proteínas do soro de leite desnaturadas termicamente originaram filmes com tensão de ruptura maior do que filmes de proteínas nativas. Os autores sugerem que a formação de ligações cruzadas através de ligações dissulfeto de proteínas do leite é responsável pela insolubilidade em água e alterações nas propriedades mecânicas de filmes originários de soluções tratadas termicamente.

Para Galietta e colaboradores (1999), a solubilidade dos filmes de caseinato de sódio aumentou com o conteúdo de glicerol e diminuiu com o de formaldeído. O aumento do conteúdo de glicerol em filmes com base em proteínas do soro do leite envolveu uma diminuição da temperatura de transição vítrea, o que pode, segundo os autores, estar associado com uma diminuição na densidade das interações intermoleculares.

3.6.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) possibilita a visualização de possíveis imperfeições, porosidades, separação dos componentes dos filmes em camadas,

estrutura da superfície e visão da estrutura da seção transversal. Além disso, a MEV produz imagens a partir de um feixe de elétrons que varre a superfície de uma amostra, isto é, uma imagem é produzida por feixes de elétrons que são refletidos na superfície da amostra a ser analisada (CALLISTER, 1997).

Filmes de amido de milho apresentaram uma matriz contínua, variando o relevo da superfície de acordo com a concentração de amido utilizada. Na concentração de 3 %, houve o aparecimento de trincas e rachaduras, o que pode ser atribuído a um maior grau de cristalização da matriz amilácea, ocasionada durante a secagem do material e ainda relacionada à temperatura de elaboração dos géis que foi de 70° C e que provavelmente não foi suficiente para a gelatinização completa dos grânulos de amido de milho, já que a temperatura para completa gelatinização deste tipo de amido é superior a 70° C (SILVA et al., 2005).

3.6.9 Difratometria de raio X

Sólidos e líquidos podem apresentar-se estruturados, espacialmente organizados, sendo capazes de difratar um feixe de raio X. A esta regularidade estrutural denominamos cristais, comum em substâncias/produtos sólidos. Líquidos cristalinos também apresentam esta característica, como os cristais líquidos e, mesmo substâncias não cristalinas, podem apresentar algum grau de estruturação, dando origem a bandas de difração não tão bem definidas (CANEVAROLO, 2004).

A radiação X é uma espécie de radiação eletromagnética, que possui comprimento de onda da ordem de 10^{-1} m a 10^{-7} m. Sua espectroscopia atômica está baseada nas medidas de emissão, absorção, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética (MARTINS, 1998).

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a difratometria de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais poliméricos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos, separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração (CANEVAROLO, 2004).

As vantagens da técnica de difratometria de raios X para a caracterização de fases, destacam-se pela simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERS et al., 2002).

3.6.10 Ângulo de Contato e Energia Livre Superficial

Os primeiros estudos com energia livre superficial foram realizados por Thomas Young, em 1805. Este pesquisador propôs o equilíbrio de forças entre três fases: líquido, sólido e vapor, quando uma gota líquida está sobre uma superfície sólida, em um ambiente de vapor (figura 8). Com este pensamento, Young descreveu a equação de Young (equação

1), que prevê valores de energia livre superficial e interfacial em função do ângulo de contato que o líquido faz com a superfície sólida.

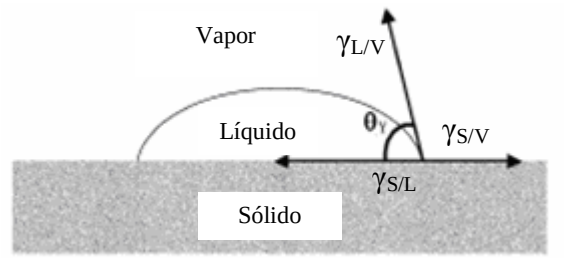


Figura 8: Equilíbrio de forças entre as fases sólido/liquido/vapor proposta por Young FONTE: (NEUMANN et al., 2002).

$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{S/L}$$ Equação 1

Onde: γ: energia livre superficial
θ: ângulo de contato formado entre líquido e a superfície sólida

Em 1898, Berthelot propõe que a energia interfacial entre duas superfícies é expressa em termos de média geométrica (equação 2) (BERTHELOT, 1998, apud SHARMA, 2001).

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2\sqrt{\gamma_i \gamma_j}$$ Equação 2

Em 1962, Fowkes torna-se o pioneiro na divisão das componentes da energia livre superficial. Segundo Fowkes, os materiais possuem uma parcela de energia livre superficial oriunda de interações dispersivas *(d)* e outra parcela de interações não dispersivas *(h)*. A componente dispersiva deve-se a Forças de London e a não dispersiva, a Forças de Debye e Keesom. Com isto, a energia livre superficial total (γ^T) é a soma destas componentes (equação 3). Outra afirmação de Fowkes era que a interação entre dois materiais devia-se somente a forças dispersivas, sendo mensurada a partir da média geométrica (equação 4) (Fowkes, 1962). O modelo de Fowkes só é válido para superfícies apolares, como, por exemplo, os hidrocarbonetos (SHARMA, 2001).

$$\gamma_i^T = \gamma_i^d + \gamma_i^h \qquad \text{Equação 3}$$

$$\gamma_{i/j} = \gamma_i + \gamma_j - 2\sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} \qquad \text{Equação 4}$$

Em 1969 Owens e Wendt extenderam a relação de Fowkes e adicionaram as ligações de hidrogênio na componente não dispersiva, renomeado para componente polar *(p)* (equação 5). Eles assumiram que a interação entre dois materiais também é função das componentes polares e sendo descrita através da média geométrica, onde somente forças de mesma natureza interagem (equação 6) (OWENS; WENDT, 1969). O modelo de Owens e Wendt (OW) é considerado universal (SHARMA, 2001).

$$\gamma_i^T = \gamma_i^d + \gamma_i^p \qquad \text{Equação 5}$$

$$\gamma_{i/j} = \gamma_i + \gamma_j - 2(\sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} + \sqrt{\gamma_i^p \gamma_j^p}) \qquad \text{Equação 6}$$

Em 1971, Wu propõe que a interação entre duas superfícies, quando uma delas possui baixa energia livre superficial, é melhor descrita em função da média harmônica (equação 7) (WU, 1971). Esse modelo é o mais indicado para superfícies poliméricas de baixa energia livre superficial (SHARMA, 2001).

$$\gamma_{i/j} = \gamma_i + \gamma_j - 4\left[\frac{\gamma_i^d \gamma_j^d}{\gamma_i^d + \gamma_j^d} + \frac{\gamma_i^p \gamma_j^p}{\gamma_i^p + \gamma_j^p}\right] \qquad \text{Equação 7}$$

Em 1986, van Oss e colaboradores propõem uma nova teoria, denominada Lifshitz-van der Waals/Ácido-Base. Segundo eles, a interação entre superfícies ocorre através de interações físicas e químicas. A interação física é oriunda das ligações de Lifshitz-van der Waals (LW), representadas por ligações de London, Debye e Keesom (equação 9).

A participação química é função de interações de ácido-base (AB) de Brönsted/Lowry e Lewis, principalmente devido a ligações de hidrogênio (equação 10). Existe uma aproximação das componentes dispersiva com LW e polar com ácido-base. Neste modelo, a energia livre superficial total de um material é a soma das componentes físicas e químicas (equação 8). Com relação à interação, a parte física do material *i* (γ_i^{LW}) interage com a parte física do material *j* (γ_j^{LW}). A parte química interage com a parcela química, sendo que a base do material i (γ_i^-) interage com o ácido do material j (γ_j^+) e o

ácido do material i (γ_i^+) interage com a base do material j (γ_j^-) (equação 11). O modelo de van Oss é muito utilizado para sistemas biológicos (SHARMANN, 2001).

$$\gamma_i^T = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \qquad \text{Equação 8}$$

$$\gamma_i^{LW} = \gamma_i^{London} + \gamma_i^{Keeson} + \gamma_i^{Debye} \qquad \text{Equação 9}$$

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \qquad \text{Equação 10}$$

$$\gamma_{i/j} = \gamma_i + \gamma_j - 2(\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+}) \qquad \text{Equação 11}$$

3.6.10.1 Trabalho de adesão

O termo adesão pode ser definido como a atração de um material pelo outro. Alguns autores descrevem que o termo adesão é ambíguo e abrange uma variedade de conceitos e idéias (WALINDER, 2000).

Em 1869, Dupré descreveu que o trabalho necessário para separar duas interfaces em contato seria igual ao trabalho de adesão descrito na equação 12 (DUPRÉ, 1869 apud

BERG, 1993). O trabalho de adesão relaciona-se com a energia livre de Gibbs (ΔG) através das equações 12, 13. Percebe-se que ΔG é o negativo do trabalho de adesão (W) (equação 14). Isto indica que quanto maior for o W mais estável será o sistema, ou seja, quanto maior W, maior a dificuldade de "romper" a adesão entre as superfícies. A união da equação de Dupré com a equação de Young, resulta na equação de Young-Dupré (equação 15), onde se torna possível prever o trabalho de adesão entre um líquido em contato com outra superfície, em virtude do ângulo de contato deste líquido com a superfície. A utilização da equação de Dupré com outros modelos de energia livre superficial, também torna possível prever o trabalho de adesão entre superfícies (tabela 1).

$$W_{S/L} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{S/L}$$ Equação 12

$$\Delta G_{S/L} = \gamma_{S/L} - \gamma_S - \gamma_L$$ Equação13

$$W_{S/L} = -\Delta G_{S/L}$$ Equação 14

$$W_{S/L} = \gamma_L (1 + \cos\theta)$$ Equação 15

Tabela 1: Trabalho de adesão entre líquido e sólido para os diferentes modelos de energia livre superficial.

Modelo	Equação do Trabalho de Adesão
Young-Dupré	$W_{S/L} = \gamma_L (1 + \cos\theta)$
Owens-Wendt	$W_{S/L} = 2(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p})$
Wu	$W_{S/L} = 4\left[\frac{\gamma_L^d \gamma_S^d}{\gamma_L^d + \gamma_S^d} + \frac{\gamma_L^p \gamma_S^p}{\gamma_L^p + \gamma_S^p}\right]$
van Oss	$W_{S/L} = 2(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+})$

3.6.10.2 Molhabilidade

O termo molhabilidade (*wettability*) é definido como a manifestação macroscópica da interação molecular entre sólidos e líquidos em contato direto na interface entre eles (BERG, 1993). A chave para entender molhabilidade está no reconhecimento existente entre as forças coesivas do líquido e as forças adesivas entre o sólido e o líquido. As forças coesivas do líquido tendem a formar uma gota esférica, já as forças adesivas entre o sólido e o líquido tendem a espalhar o líquido sobre o sólido. O ângulo de contato é determinado pela competição entre estas duas forças (BERG, 1993).

Um parâmetro bastante utilizado na molhabilidade é o espalhamento S (*spreading parameter*). Ele mensura a diferença entre o trabalho de adesão entre o líquido e o sólido e a energia de coesão do líquido (equação 16). Quando o S for positivo, o trabalho de adesão

supera o trabalho de coesão e o líquido espalha-se completamente sobre o sólido, ou seja, um molhamento total. No caso de S negativo, a condição é de espalhamento parcial.

Para ângulos inferiores a 90° o líquido é considerado molhante e para ângulos acima de 90°, não molhante.

$$S = \gamma_{L/A}(\cos\theta - 1) \qquad \text{Equação 16}$$

Uma forma de visualizar a molhabilidade está na interação da água com superfícies sólidas. Neste caso, tem-se o conceito de hidrofobicidade e hidrofilicidade. A água possui caráter polar. Quando a água apresenta com outra superfície um ângulo de contato menor que 90°, esta superfície é considerada hidrofílica, ou seja, possui uma boa interação com a água. Porém, se este ângulo de contato for maior que 90°, o material é considerado hidrofóbico, ou seja, tem baixa afinidade pela água.

Parte Experimental

2.1 Material

A matéria-prima utilizada para a preparação dos filmes consistiu de quitosana (fornecida pela Phytomare® Suplementos & Saúde), hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) (produzida pela Henrifarma – Produtos Químicos e Farmacêuticos), sorbitol (Vetec®), ácido acético (Vetec ®) e água destilada.

2.2 Determinação do grau de desacetilação da quitosana

O grau de desacetilação da quitosana foi determinado com base na equação 17, proposta por Rinaudo et al. (2001), onde A_{1420} refere-se a absorbância a 1420 cm^{-1}, A_{1320} é a absorbância a 1320 cm^{-1} e DA é o grau de desacetilação.

$$A_{1420} / A_{1320} = 0{,}3822 + 0{,}03133DA \qquad \text{Equação 17}$$

2.3 Preparo das soluções para análises reológicas

As soluções de quitosana foram preparadas em 6 diferentes concentrações (1 %; 1,5 %; 2 %; 2,5 %; 3 %; 3,5 %) (m/v), em uma solução aquosa de ácido acético a 2 % (v/v), na presença de 10 % (m/m) de sorbitol; As soluções de HPMC foram preparadas em água destilada, em 4 diferentes concentrações (0,5 %; 1 %; 1,5 % e 2 %) (m/v), na presença de 10 % (m/m) de sorbitol como plastificante.

2.4 Reologia das Soluções

O comportamento e as propriedades reológicas das soluções de quitosana e de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) foram determinados no Departamento de Ciência e Tecnologia dos Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. A reologia das soluções foi realizada a temperatura de 25°C, em um Reômetro *Brookfield RVDV-IIICP*, do tipo cilindros concêntricos, com modelos de spindle´s do tipo ULA, SC4-21, SC4-27 e SC4-28. O reômetro estava equipado com um banho termoestatizado para controle da temperatura e acoplado em um computador para utilização do Software *Rheocalc 32.*

2.5 Determinação da viscosidade intrínseca (η) e da massa molar viscosimétrica (Mv) da quitosana e da hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)

Para a determinação da viscosidade intrínseca (η), foram preparadas soluções diluídas de quitosana e de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), nas concentrações de (0,01g/dL; 0,02g/dL; 0,03g/dL; 0,04g/dL; 0,05g/dL; 0,06g/dL; 0,07g/dL; 0,08g/dL; 0,09g/dL; 0,1g/dL; 0,2g/dL; 0,3g/dl; 0,4g/dL; 0,5g/dL). O solvente utilizado para as soluções de quitosana foi uma solução aquosa de ácido acético 2 % (v/v), sorbitol 10 % (m/m) e cloreto de sódio (NaCl) 0,1M (m/v) e para as soluções de HPMC foi utilizado água destilada e sorbitol 10 % (m/m). Com a utilização de um Viscosímetro do tipo Hoeppler, também conhecido como Viscosímetro de Bolas, acoplado a um banho termoestatizado (Tecnal TE-184), de circulação de água, à temperatura de 20°C, determinou-se o tempo de descida da bola (massa de 4,60 gramas e densidade de 2,226 g/cm^{3}) pelo tubo capilar do viscosímetro.

Utilizando-se o tempo de escoamento de cada amostra, obtém-se a viscosidade específica (ηsp) (equação 18), onde to é o tempo de queda da bola no solvente e ts é o tempo de queda da bola na solução.

$$\eta sp = (t_s - t_o)/t_o \qquad \text{Equação 18}$$

Dividindo a viscosidade específica pela concentração (C) da solução, em g/dL, obteve-se a viscosidade reduzida (ηred), como mostra a equação 19.

$$\eta red = \eta sp / C \qquad \text{Equação 19}$$

Para determinação da viscosidade intrínseca, foi preciso determinar a viscosidade reduzida a várias concentrações e extrapolar à concentração zero, conforme a equação 20.

$$[\eta]_{red} = \lim_{C} \longrightarrow 0 \qquad \text{Equação 20}$$

A massa molar viscosimétrica (Mv) foi determinada através da viscosidade intrínseca (η), utilizando a equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada (equação 21), onde K e a são constantes e seus respectivos valores são $13{,}8.10^{-5}$ dL/g e 0,85 para a quitosana e $3{,}39.10^{-4}$ dL/g e 0,88 para HPMC (ALVAREZ- LORENZO et al., 2003)

$$([\eta] = K.M_v^{\ a}) \qquad \text{Equação 21}$$

2.6 Preparação dos Filmes

Foram preparadas soluções aquosas de quitosana e de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) na concentração de 2 % (m/v). As soluções de quitosana foram preparadas sob

agitação constante, por 24 horas, a temperatura ambiente (20°C), com uma solução aquosa de ácido acético a 2 % (volume ácido/volume água destilada) e sorbitol 10 % (m/m). As soluções de HPMC foram preparadas com água destilada e sorbitol 10 (m/m) também a 20°C sob agitação constante por 24 horas. As soluções foram utilizadas assim que preparadas ou armazenadas sob refrigeração por um período máximo de 2 dias, para evitar possíveis alterações nas amostras.

Os filmes foram feitos utilizando alíquotas de 20 mL das soluções de quitosana e HPMC nas seguintes proporções: 100/0; 70/30; 50/50; 30/70 e 0/100 (v/v) respectivamente. Estas soluções foram espalhadas e moldadas em placas de Petri de poliestireno. As placas foram armazenadas em uma capela, a temperatura ambiente, até a completa evaporação do solvente. Os filmes obtidos foram armazenados por um período máximo de 2 dias, para posterior análises.

2.7 Análises estruturais

As micrografias dos filmes foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura, modelo Philips XL 30. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, com o objetivo de evitar a mobilidade das cadeias poliméricas, o que poderia distorcer as estruturas da superfície de fratura. Antes das análises, as amostras foram fixadas em um suporte metálico e recobertas com uma fina camada de ouro, utilizando o metalizador *diiode sputtering*.

Foram avaliadas a superfície (parte superior, sem contato com a placa de secagem) e a secção transversal (criogenicamente fraturadas por imersão em nitrogênio líquido) dos filmes e blendas de quitosana e HPMC.

2.8 Difratometria de raio X

As análises por difratometria de raios X dos filmes de quitosana e HPMC foram realizadas em um Difratômetro Philips, modelo X´pert, com radiação Cu Kα (λ = 1,5418 Å), com 40 kV e 30mA. Passos de 0,05º foram utilizados, com tempo de coleta de 1s. Através da lei de Bragg, ($n\lambda = 2d.\ \text{sem}\ \theta$), onde n corresponde à ordem de difração (no caso, vale 1), λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente (1,5418 Å), d corresponde ao espaço interplanar do cristal, isto é, a distância entre suas camadas atômicas, e θ ao ângulo de difração, calculou-se a distância d entre as camadas atômicas dos polímeros quitosana e HPMC, para explicar porque as faces clivadas destes polímeros refletem feixes de raios X a certos ângulos de incidência.

2.9 Análise Térmica

2.9.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As temperaturas de transição vítrea (Tg) dos filmes de quitosana e HPMC foram determinadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) através de um equipamento

Shimadzu DSC-50. Aproximadamente 8-10 mg de amostra foram colocadas em cadinhos de alumínio, sob atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 50 mL/minuto, com uma razão de aquecimento de 10° C/minuto até 180° C. A fim de se eliminar a história térmica das amostras, as mesmas foram retiradas do equipamento, submetidas ao tratamento por choque térmico com nitrogênio líquido e então analisadas em uma segunda varredura de 25^oC a 250^oC (10^oC/minuto). A temperatura de transição vítrea (Tg) foi obtida no ponto de inflexão entre as linhas bases pela variação da capacidade calorífica da amostra.

2.9.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi usada para avaliar a estabilidade térmica dos filmes de quitosana e HPMC. As medidas foram realizadas em um analisador termogravimétrico, modelo TGA-50 Shimadzu e conduzidas da temperatura ambiente até 600° C, em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 mL/minuto e 10° C/minuto de taxa de aquecimento, utilizando 2-6 mg de amostra.

2.10 Propriedades mecânicas

Filmes poliméricos podem estar sujeitos a uma variedade de tensões durante o período de uso e sabe-se que as interações entre os polímeros podem influenciar e modificar as propriedades de mistura (blendas) em relação aos polímeros puros (LI et al.

2006; NAM, LEE; 1997). Assim, o conhecimento das propriedades mecânicas é muito importante para uma determinada aplicação tecnológica.

Como o presente trabalho trata de filmes preparados a partir de dois componentes (quitosana e hidroxipropilmetilcelulose), pode-se presumir que para calcular a tensão de ruptura teórica (TR) dos filmes compostos pela mistura de ambos os polímeros, eles devem ser tratados como um material compósito. Assim, de acordo com Ashby e Jones (1985):

$$TR = V_{HPMC}.TR_{HPMC} + (1 - V_{HPMC}).TR_{quitosana} \qquad \text{Equação 22}$$

$$TR = \frac{1}{\frac{V_{HPMC}}{TR_{HPMC}} + \frac{1 - V_{HPMC}}{TR_{quitosana}}} \qquad \text{Equação 23}$$

Onde V_{HPMC} é a fração volumétrica da HPMC presente nos filmes, TR_{HPMC} é a tensão de ruptura do filme de HPMC puro, $TR_{quitosana}$ é a tensão de ruptura do filme de quitosana puro e TR é a tensão de ruptura teórica dos filmes feitos da mistura de ambos os polímeros (Q70/HPMC30; Q50/HPMC50 e Q30/HPMC70)..

Quando uma tensão é exercida sobre um corpo sólido, este tenderá a sofrer deformação. A razão entre a tensão aplicada e a deformação ocorrida define o módulo do material. Se o tipo de deformação a que o material está sujeito é a tração, o módulo determinado é o de elasticidade ou de Young (obtido através da inclinação da curva de tensão *versus* deformação a baixas deformações) (CANEVAROLO, 2002; LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001).

As propriedades mecânicas dos filmes de quitosana e HPMC foram avaliadas através de medidas de tensão de ruptura (TR), elongação (deformação) máxima (E) e Módulo de Young (MY). Estes parâmetros podem ser usados para descrever como as propriedades mecânicas se correlacionam com as suas estruturas (DEBEAUFORT, VOILLEY, 1997).

Um equipamento de ensaio mecânico EMIC, com célula de carga de 50 Kgf, foi utilizado para determinar a tensão máxima, tensão de ruptura, deformação (elongação) na ruptura e módulo de elasticidade (módulo de Young) dos filmes de quitosana e HPMC. O método ASTM D882-95a (*Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*) compreende a determinação de propriedades de tensão ou tração de plásticos em forma de folhas delgadas, incluindo filmes (com menos de 1,0mm de espessura). As condições de temperatura e umidade relativa do ar foram de 23° C e 50 %, respectivamente.

Foram efetuadas 12 repetições de cada amostra, de dimensões: 10 cm de comprimento e 2,5 cm de largura. A espessura das amostras foi medida com o auxílio de um micrômetro de mão (*MITUTOYO 102-217*) com divisões de 0,01 mm. A medida de espessura utilizada foi uma média de 6 medidas tomadas aleatoriamente. A separação inicial das garras e sua velocidade de afastamento foram de 50 mm e 25 $mm.min^{-1}$,

respectivamente. As medidas foram efetuadas dentro de um tempo médio de 5 minutos para que as condições de temperatura e umidade relativa do ar não interferissem nos resultados experimentais.

2.11 Solubilidade em água dos filmes e blendas

A solubilidade em água dos filmes foi realizada em triplicata e determinada segundo método proposto por Gontard (1992), com algumas modificações: foram utilizadas amostras na forma de disco com 8,0 cm de diâmetro. As amostras foram secas em estufa a 105º C, até peso seco constante, para retirada da umidade. Em seguida, foram imersas em 100 mL de água destilada. O sistema foi agitado lenta e periodicamente por um período de 24 horas, a 25ºC. Após este período, as amostras foram armazenadas em estufa, a 105ºC, até peso constante, para se determinar a massa seca final da amostra (m_f). A solubilidade foi expressa em termos de massa solubilizada (MS), de acordo com a equação 24.

$$\%MS = \frac{(massa_{inicial} - massa_{final})}{massa_{inicial}} x100 \qquad \text{Equação 24}$$

2.12 Análise Colorimétrica

Os parâmetros de cor dos filmes de quitosana e HPMC foram determinados através de um colorímetro Minolta CR 400. Amostras circulares, com 2 cm de diâmetro, foram utilizadas para determinar os parâmetros de cor L^* (luminosidade), a^* (vermelho-verde) e b^* (amarelo – azul). Uma placa de porcelana branca foi tomada como padrão. Além do

padrão, os filmes foram comparados com uma amostra de policloreto de vinila (PVC) transparente (Royal Pack®) e com um polietileno de baixa densidade (PEBD) (Royal Pack®). Os testes foram feitos em triplicata e a diferença de cor foi dada segundo a equação 25.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \qquad \text{Equação 25}$$

Onde: $\Delta L^* = L^* - L_0^*$

$\Delta a^* = a^* - a_0^*$

$\Delta b^* = b^* - b_0^*$, sendo L_0^*, a_0^* *e* b_0^* os valores de cor do padrão (placa branca), do PVC e do PEBD, cujos respectivos valores estão listados na Tabela 2 e L^*, a^* *e* b^* os valores de cor das amostras.

Tabela 2: Valores de L_0^*, a_0^* *e* b_0^* para os padrões: placa branca, PVC e PEBD

	L_0^*	a_0^*	b_0^*
Disco branco	97,2	0,09	2,01
PVC	43,18	-0,35	0,65
PEBD	45,93	-0,22	0,82

2.13 Determinação das propriedades ópticas

A transparência dos filmes de quitosana e de HPMC foi realizada em triplicata e medida através do uso de um espectrofotômetro, modelo U-2010, marca HITACHI, número

de série 0157-002, no intervalo de comprimento de onda de 200 nm (região ultravioleta) a 500 nm (região visível).

De acordo com método proposto por Tang et al. (2005), tiras dos filmes foram cortadas de forma retangular (0,7 x 1,5 cm) e colocadas em uma cubeta de quartzo. A transparência relativa foi medida pela % de transmitância a 210 nm e 500 nm, enquanto a cubeta de quartzo vazia foi usada como controle.

2.14 Determinação do ângulo de contato, adesão, molhabilidade e energia livre superficial

O método utilizado para medir o ângulo de contato dos filmes de quitosana e HPMC com os líquidos padrões (água deionizada, formamida e diiodometano) foi o da gota séssil, onde, através de uma seringa, uma gota do líquido padrão é aplicada sobre a superfície a ser caracterizada. O ângulo estático que esta gota realiza com a superfície, através da inclinação da tangente, é calculado. A média dos ângulos esquerdo e direito é obtida para o valor do ângulo de contato. O equipamento utilizado para tal experimento é denominado Goniômetro. Com uma câmera filmadora de alta resolução e alta capacidade de filmagem (até 25 vezes por segundo), o equipamento captou pequenos volumes de gota e, através de um software instalado a um computador, realizaram-se os cálculos pertinentes à experimentação. A temperatura dos ensaios foi de 23°C e o volume dos líquidos depositados foi de 5 µL, 4µL e 0,8µL para água deionizada, formamida e diiodometano, respectivamente. O tempo para se mensurar o ângulo foi de 30 segundos após a gota ser depositada (EXL et al., 2005).

O diiodometano é um líquido totalmente apolar, onde, com o emprego deste líquido, obtém-se diretamente o valor da componente dispersiva (apolar) e LW. A água deionizada é um líquido polar e sempre está presente nos cálculos de ângulo de contato. A formamida é um líquido com baixa polaridade e utilizado somente no modelo de Van Oss.

Tabela 3: Componentes da energia livre superficial para os líquidos padrões e suas densidades a 25º C.

Líquido	γ^{total} (mN/m)	$\gamma^{d/LW}$ (mN/m)	$\gamma^{p/AB}$ (mN/m)	γ^{-} (mN/m)	γ^{+} (mN/m)	Densidade (g/cm^3)
Água [1]	72,8	21,8	51	25,5	25,5	1
Formamida [2]	58	39	19	39,6	2,28	3,325
Diiodometano[2]	50,8	50,8	0	0	0	1,130

1: Oss et al. 1989
2: Strom et al. 1987

Tabela 4: Componentes da energia livre superficial em função do ângulo de contato, para os diferentes modelos.

Modelo	**Equações utilizadas na caracterização**
Owens e Wendt	$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_S^{\,d}\gamma_L^{\,d}} + \sqrt{\gamma_S^{\,p}\gamma_L^{\,p}})$
Wu	$\gamma_L(1+\cos\theta) = 4\left[\frac{\gamma_L^{\,d}\gamma_S^{\,d}}{\gamma_L^{\,d}+\gamma_S^{\,d}} + \frac{\gamma_L^{\,p}\gamma_S^{\,p}}{\gamma_L^{\,p}+\gamma_S^{\,p}}\right]$
van Oss	$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_S^{\,LW}\gamma_L^{\,LW}} + \sqrt{\gamma_S^{\,+}\gamma_L^{\,-}} + \sqrt{\gamma_S^{\,-}\gamma_L^{\,+}})$

Tabela 5: Sistemas matemáticos empregados nos cálculos das componentes da energia livre superficial.

Modelo	Equações Empregadas na Caracterização
Owens e Wendt	$\gamma_A(1+\cos\theta_A) = 2(\sqrt{\gamma_S{}^d\gamma_A{}^d} + \sqrt{\gamma_S{}^p\gamma_A{}^p})$ $\gamma_D(1+\cos\theta_D) = 2(\sqrt{\gamma_S{}^d\gamma_D{}^d} + \sqrt{\gamma_S{}^p\gamma_D{}^p})$
Wu	$\gamma_A(1+\cos\theta_A) = 4\left[\frac{\gamma_A{}^d\gamma_S{}^d}{\gamma_A{}^d+\gamma_S{}^d} + \frac{\gamma_A{}^p\gamma_S{}^p}{\gamma_A{}^p+\gamma_S{}^p}\right]$ $\gamma_D(1+\cos\theta_D) = 4\left[\frac{\gamma_D{}^d\gamma_S{}^d}{\gamma_D{}^d+\gamma_S{}^d} + \frac{\gamma_D{}^p\gamma_S{}^p}{\gamma_D{}^p+\gamma_S{}^p}\right]$
van Oss	$\gamma_A(1+\cos\theta_A) = 2(\sqrt{\gamma_S{}^{LW}\gamma_A{}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S{}^+\gamma_A{}^-} + \sqrt{\gamma_S{}^-\gamma_A{}^+})$ $\gamma_D(1+\cos\theta_D) = 2(\sqrt{\gamma_S{}^{LW}\gamma_D{}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S{}^+\gamma_D{}^-} + \sqrt{\gamma_S{}^-\gamma_D{}^+})$ $\gamma_F(1+\cos\theta_F) = 2(\sqrt{\gamma_S{}^{LW}\gamma_F{}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S{}^+\gamma_F{}^-} + \sqrt{\gamma_S{}^-\gamma_F{}^+})$

Legenda: A: Água, F: Formamida, D: Diiodometano e S: Sólido.

Capítulo 3

Resultados e discussão

3.1 Reologia das Soluções

O modelo Lei de Potência, conforme a equação $\tau = k.(\gamma)^n$, onde, τ = tensão de cisalhamento (Pa), γ = taxa de deformação (s^{-1}) e k e n são constantes, que significam o índice de consistência ($Pa.s^n$) e índice de comportamento de fluxo (adimensional), respectivamente, foi aplicado para descrever o comportamento reológico das soluções de quitosana e de HPMC (tabelas 6 e 7, respectivamente).

Tabela 6: Resultados do índice de comportamento de fluxo (n) e índice de consistência (K), conforme modelo Lei de Potência, para soluções de quitosana.

Concentração (%)	K ($Pa.s^n$)	n	*R
1,0	$0,306.10^{-1}$	1,00	0,99
1,5	$1,36.10^{-1}$	0,99	0,99
2,0	$2,68.10^{-1}$	0,97	0,99
2,5	$7,41.10^{-1}$	0,96	0,99
3,0	1,08	0,94	0,99
3,5	2,18	0,92	0,99

* coeficiente de correlação linear

Tabela 7: Resultados do índice de comportamento de fluxo (n) e índice de consistência (K), conforme modelo Lei de Potência, para soluções de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).

Concentração (%)	K ($Pa.s^n$)	n	*R
0,5	$0,439.10^{-1}$	0,94	0,99
1,0	$5,02.10^{-1}$	0,86	0,99
1,5	$24,15.10^{-1}$	0,80	0,99
2,0	$70,94.10^{-1}$	0,76	0,99

* coeficiente de correlação linear

Conforme método proposto por Rianudo et al. (2001), a quitosana utilizada neste trabalho apresentou um grau de desacetilação de 80,30 %.

Os reogramas das soluções de quitosana (1,0% - 3,5%) são apresentados na figura 9. Em baixa concentração (1 %), a solução de quitosana comportou-se como um fluído newtoniano, isto é, o índice de comportamento de fluxo (n) assumiu um valor igual a 1, enquanto em concentrações mais elevadas (1,5 % a 3,5 %), ocorreu uma diminuição do índice de comportamento de fluxo, isto é, a solução de quitosana passou a se comportar como um fluido não-newtoniano, acompanhado por um aumento do índice de consistência K. Nas soluções em que a concentração é maior, a liberdade de movimentação individual das moléculas torna-se mais restrita devido ao correspondente aumento do número de enredamento. Isto leva a um aumento do tempo requerido para formar novos enredamentos para substituir aqueles que são rompidos pela deformação externa imposta pelo cisalhamento. Assim, o índice de comportamento de fluxo tendeu a valores menores, com a amostra apresentando uma maior dependência da viscosidade em função da taxa de deformação, conforme se observa na figura 9.

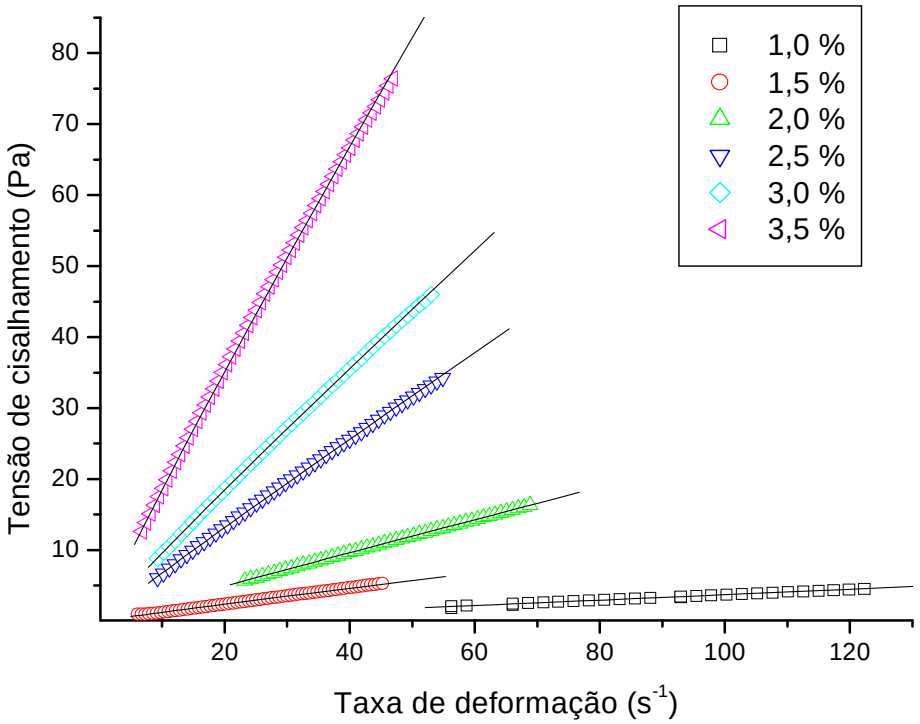


Figura 9: Reogramas das soluções de quitosana em diferentes concentrações (1,0 % - 3,5 %), com aplicação do modelo Lei de Potência.

Já nas soluções de HPMC (figura 10), em todas as concentrações (0,5 %, 1,0 %, 1,5 % e 2 %) notamos um comportamento não-newtoniano das soluções, pois o índice de comportamento de fluxo (n) assumiu valores diferentes de 1, acompanhado por um aumento do índice de consistência K. A reologia das soluções de HPMC foi governada, principalmente, pela dinâmica molecular do polímero, responsável pelos consecutivos processos de tensão-deformação e/ou tensão-relaxação (RHON, 1995). Associado a isto, estão os parâmetros internos relacionados à estrutura molecular do polímero, tais como massa molar, distribuição de massa molar, raio de giração, volume hidrodinâmico e ramificações de cadeia curta e/ou longa. Além destes parâmetros internos, os de ordem externa como temperatura, tipo e nível da força cisalhante, também afetam fortemente a resposta reológica deste tipo de material (GROVES et al., 1998).

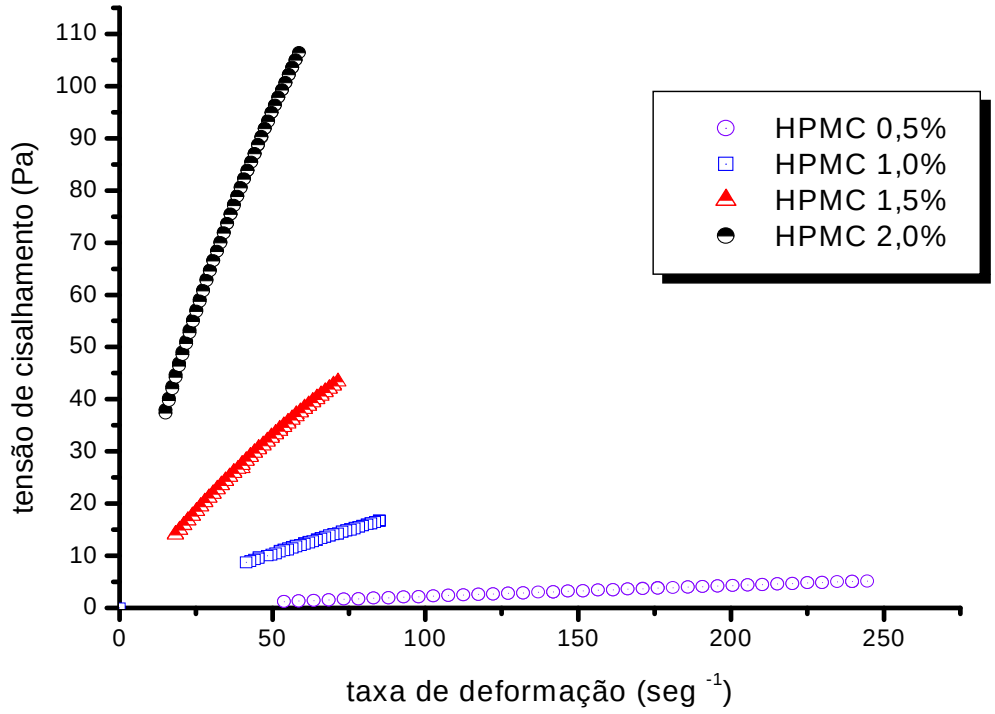


Figura 10: Reogramas das soluções de HPMC em diferentes concentrações (0,5 %, 1 %, 1,5 % e 2 %), com aplicação do modelo Lei de Potência.

3.2 Determinação da viscosidade intrínseca (η) e da massa molar viscosimétrica (Mv) da quitosana e da hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)

Em um gráfico de η_{red} pela concentração (C), o coeficiente linear obtido corresponde à viscosidade intrínseca. A figura 11 mostra que a viscosidade intrínseca da amostra de quitosana foi 5,80 $dL.g^{-1}$ em solução de ácido acético 2 %-0,1M NaCl, cuja massa molar corresponde, aproximadamente, a $2{,}75.10^5$ $g.Mol^{-1}$, com base na equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada ($[\eta] = k.Mv^{a}$), enquanto a figura 12 mostra que a

viscosidade intrínseca da amostra de HPMC foi de 4,83 $dL.g^{-1}$, cuja massa molar corresponde, aproximadamente, a $5,25.10^4$ $g.Mol^{-1}$. Esta magnitude da viscosidade intrínseca da quitosana é maior do que para outros biopolímeros com massa molar semelhante, o que, de acordo com Hwang e Shin (2000), é conseqüência do seu esqueleto polimérico. Como a cadeia polimérica da quitosana é derivada da celulose, isto confere a ela uma conformação molecular mais rígida, o que resulta num valor mais elevado para a viscosidade intrínseca.

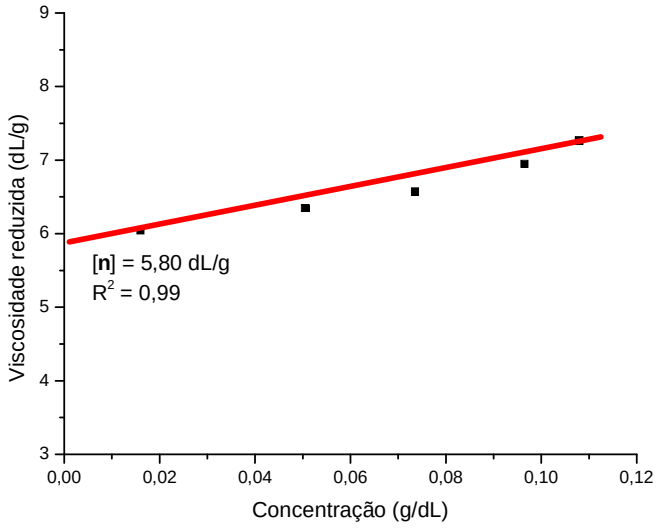


Figura 11: Vicosidade Intrínseca da quitosana

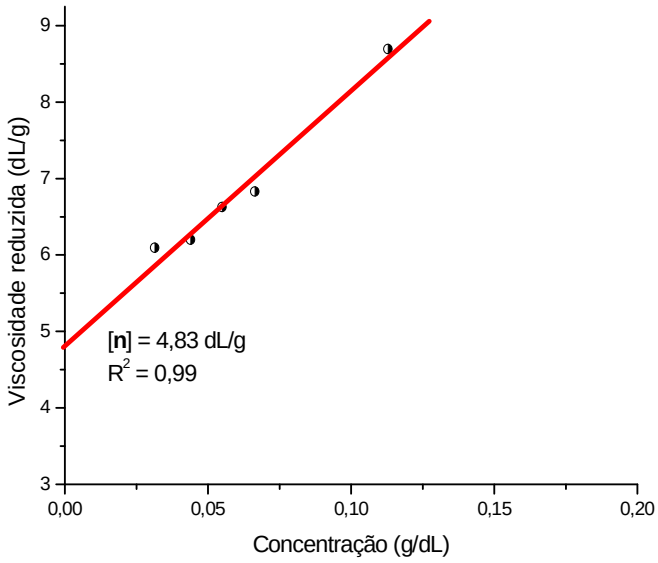


Figura 12 : Viscosidade Intrínseca da HPMC

Mesmo na ausência de qualquer aditivo, um polímero é uma mistura demacromoléculas de diferentes massas molares. Portanto, num modo restrito, não faz sentido falar em massa molar de um polímero e sim numa distribuição de massa molar das macromoléculas que o constitui. As dimensões das cadeias dos polímeros podem ser expressas de diversas formas, tais como: massa molar, grau de polimerização, volume hidrodinâmico, raio de giração, etc. Além disso, numa mesma amostra, existem cadeias

poliméricas de tamanhos diferentes que geram uma distribuição de tamanho molecular (MWD = *Molecular Weight Distribution*). Esta distribuição de massa molar depende basicamente do processo de síntese utilizado (CANEVAROLO, 2002).

A viscosimetria de soluções de polímeros é um dos métodos mais utilizados para a caracterização de macromoléculas, por ser rápido, simples e fornecer informações sobre o tamanho molecular médio, o raio de giração e a distância entre pontas de cadeia (*end-to-end*) de moléculas lineares e ramificadas. A viscosimetria não é um método absoluto de determinação de massa molar, pois não é conhecida uma relação exata entre a viscosidade intrínseca e a massa molar (ROHN, 1995).

De forma geral, as propriedades físicas de uma solução polimérica são fortemente dependentes de sua concentração. Em soluções diluídas, as cadeias do polímero estão isoladas uma das outras no solvente e o volume hidrodinâmico e a conformação das moléculas são os parâmetros que determinam as propriedades físicas deste polímero. Em regimes concentrados, as macromoléculas estão enredadas e as dimensões da cadeia são independentes da concentração do polímero. Os regimes concentrados e diluídos são definidos pela concentração crítica (C*), que é a concentração na qual as cadeias começam a se sobrepor, isto é, as cadeias poliméricas começam a aumentar fortemente o ponto de contato físico entre elas (KORNING et al., 1998).

3.3 Determinação das propriedades estruturais

A figura 13 mostra as micrografias obtidas das superfícies e das seções transversais dos filmes de quitosana e HPMC. Todas as micrografias apresentaram uma superfície lisa, compacta e homogênea. Nas figuras 2, 3 e 4, a estrutura densa e a forma homogênea das micrografias confirmam a boa agregação das moléculas durante a evaporação do solvente. Já a seção transversal destas figuras, mostrou algumas cavidades, com a presença de tortuosidades quanto maior a proporção de HPMC no filme. Estes resultados estão de acordo com os resultados encontrados por Yin et al. (2006), onde micrografias da seção transversal de filmes de quitosana com éteres de celulose confirmam a parcial miscibilidade entre estes polímeros.

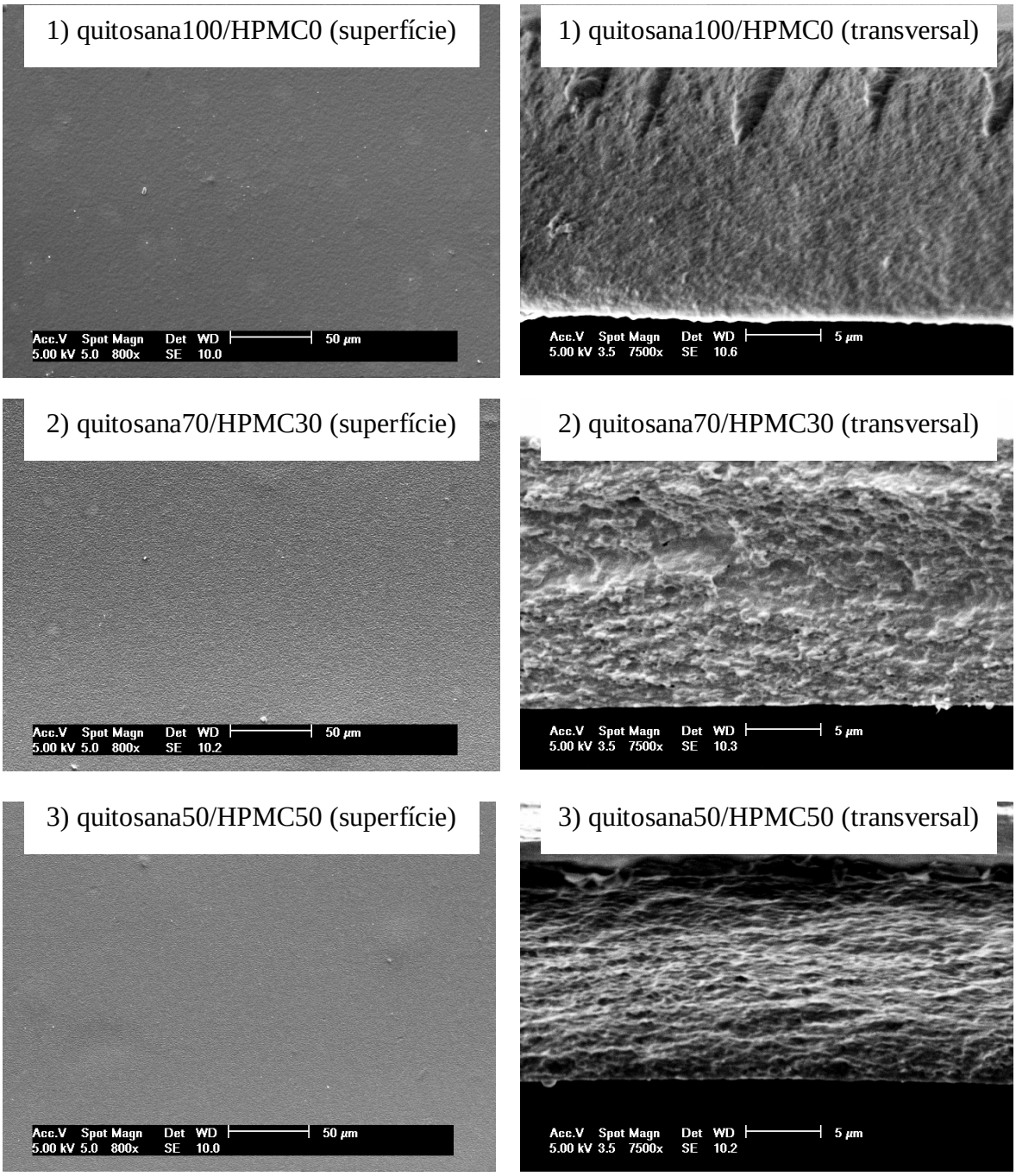


Figura 13: Micrografias dos filmes de quitosana e HPMC utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

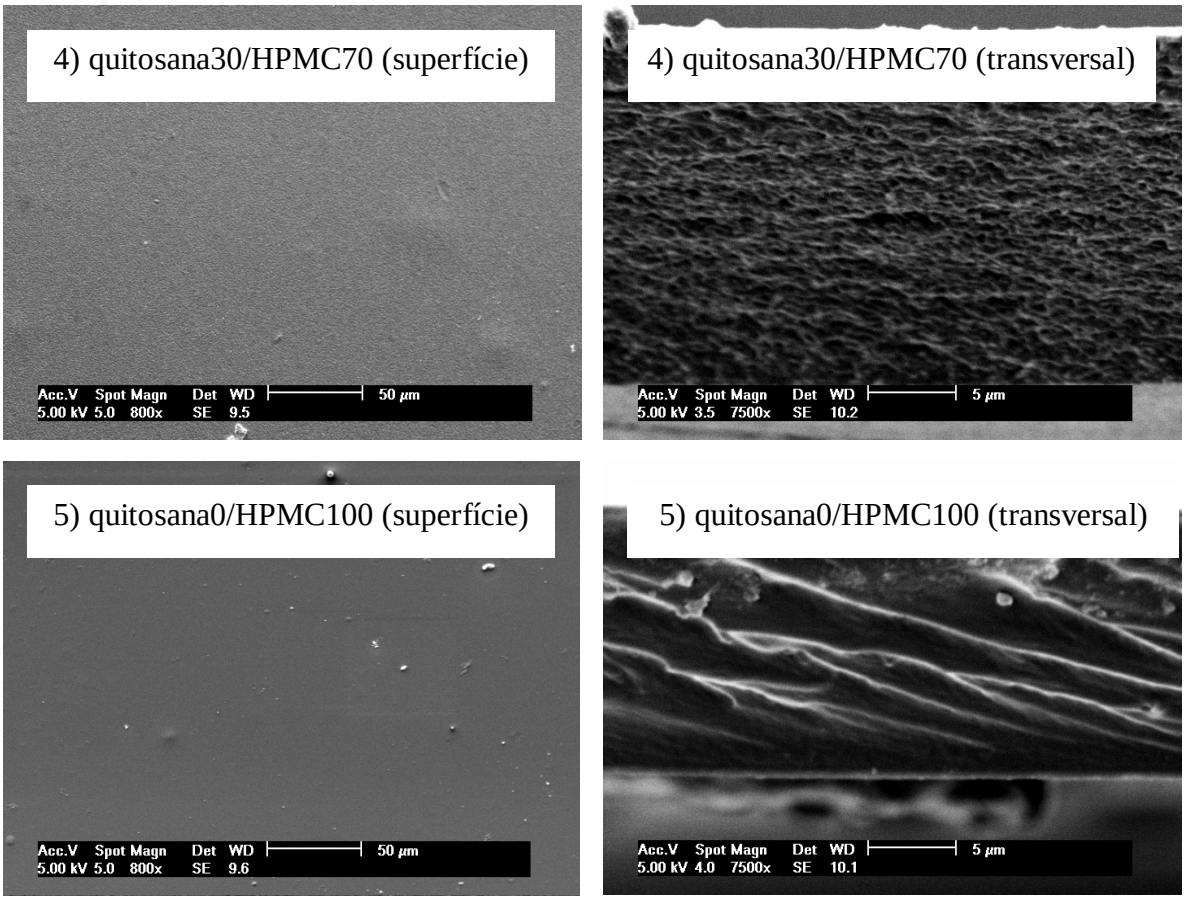


Figura 13: Micrografias dos filmes de quitosana e HPMC utilizando a microscopia eletrônica de varredura (continuação).

3.4 Difratometria de raio X

Os difratogramas dos filmes de quitosana e HPMC estão representados na figura 14. O filme de quitosana puro apresentou quatro picos de difratometria (2θ = 8,6º ; 11,7º ; 15,1º e 20,6º), confirmando, assim, a presença de domínios cristalinos na sua estrutura. Estes valores estão bem próximos dos encontrados por Yin et al. (2006), que foi de 8,3º;

11,28º ; 18,1º e 22,44º. Já os filmes de HPMC puros apresentaram apenas dois picos de difração (2θ = 11,7º e 20,18º), similares aos relatados por Sakata et al. (2006), que foram de, aproximadamente, 10º e 20º, demonstrando que filmes feitos deste polímero são, geralmente, mais amorfos. Os difratogramas dos filmes quitosana70/HPMC30, quitosana50/HPMC50 e quitosana30/HPMC70 apontam um deslocamento dos ângulos 2θ de difração e uma alteração na intensidade dos picos, o que, segundo Yin et al. (2006), pode ser considerado como um indicativo da parcial miscibilidade entre os polímeros, fato também observado na técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da página 67. Portanto, o desenvolvimento da cristalinidade em um polímero é dependente de sua regularidade estrutural e os fatores que afetam esta cristalinidade incluem a polaridade, a presença de ligações de hidrogênio, assim como a capacidade de "empacotamento" das cadeias poliméricas.

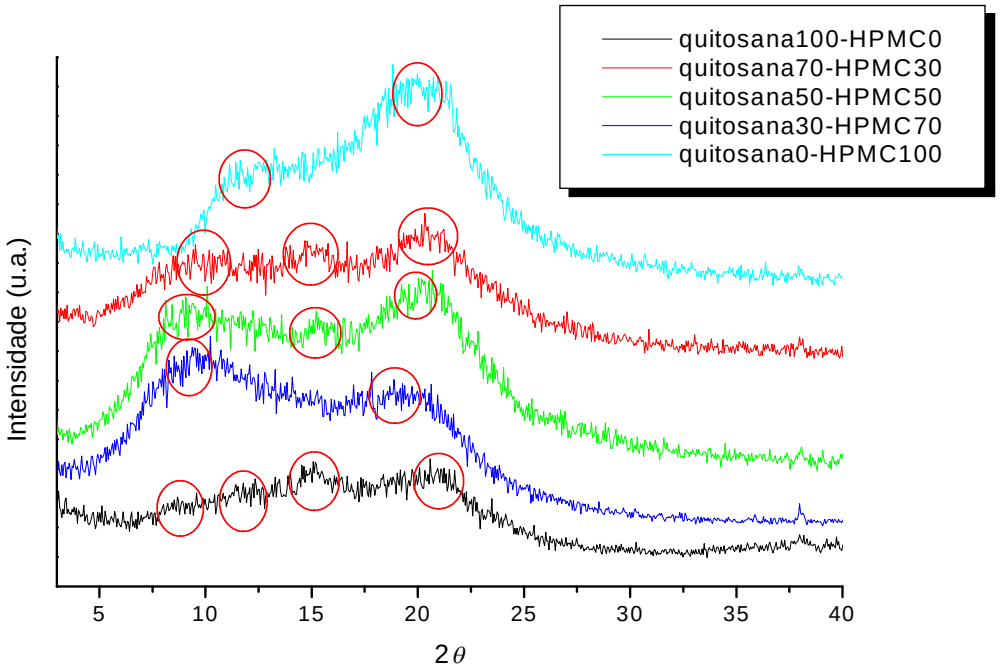


Figura 14: Difratogramas dos filmes de quitosana e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).

3.5 Análises térmicas

3.5.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O gráfico da figura 15 mostra a Tg do filme de quitosana puro. A Tg da quitosana ainda é objeto de controvérsia no meio científico, pois, por se tratar de um polímero natural, algumas propriedades como cristalinidade, massa molar e grau de desacetilação, podem apresentar variações conforme a fonte e/ou método de extração e isto certamente irá influenciar no valor da Tg. Para Ratto et al. (1995), a Tg obtida para uma amostra de quitosana foi de 30º C. Já para Sakurai et al. (2000), o valor da Tg encontrado foi de 203° C, enquanto para Kittur et al (2002) e Netto et al. (2005) não foram encontradas evidências de Tg, sugerindo, assim, que a Tg da quitosana poderia estar próxima da faixa de temperatura de degradação térmica.

Um dos critérios adotados para a avaliação da miscibilidade em sistemas poliméricos baseia-se na determinação da temperatura de transição vítrea (Tg). Para uma blenda polimérica ser considerada miscível, ela deve possuir uma única transição vítrea situada em uma faixa de temperatura intermediária às transições dos componentes puros (BARBANI et al., 2005). Vários tipos de interações específicas são responsáveis pela miscibilidade, como por exemplo, ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo, entre outras (LAU, MI; 2002) e são forças que atuam entre moléculas ou entre segmentos de cadeias.

.

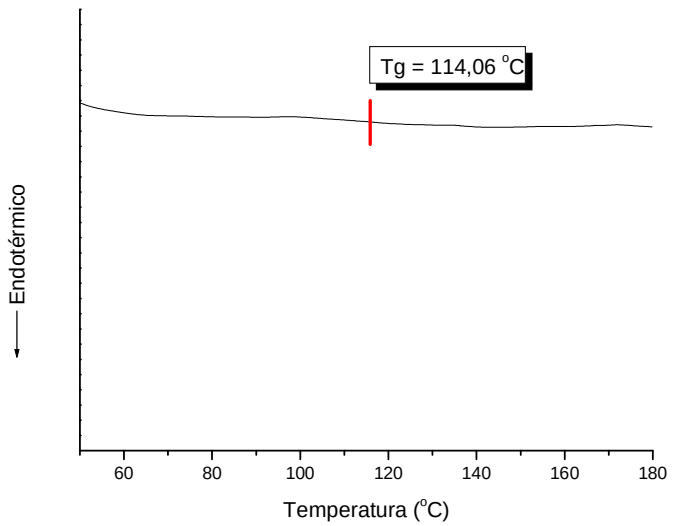


Figura 15: Termograma DSC para os filmes de quitosana puros

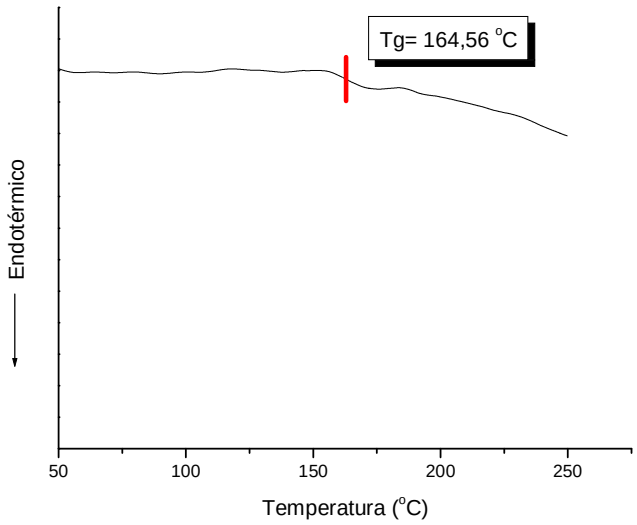


Figura 16: Termograma DSC para os filmes de HPMC puros

A Tg apresentada pelos filmes de HPMC puros está representada no gráfico da figura 16. Os filmes de quitosana70/HPMC30 e quitosana30/HPMC70 (figuras 17 e 18, respectivamente) apresentaram duas temperaturas de transição vítrea, onde a primeira temperatura de ambos os filmes está situada entre a Tg dos polímeros puros. Observa-se nos termogramas destes filmes um deslocamento das respectivas Tg´s da quitosana e da HPMC. Isto é um indicativo de que as cadeias poliméricas de um dos componentes da mistura está afetando a mobilidade do outro, o que é um sinal de uma miscibilidade parcial.

No filme quitosana50/HPMC50, ocorreu o fenômeno de sobreposição das Tg´s, o que pode ser evidenciado no gráfico da figura 19.

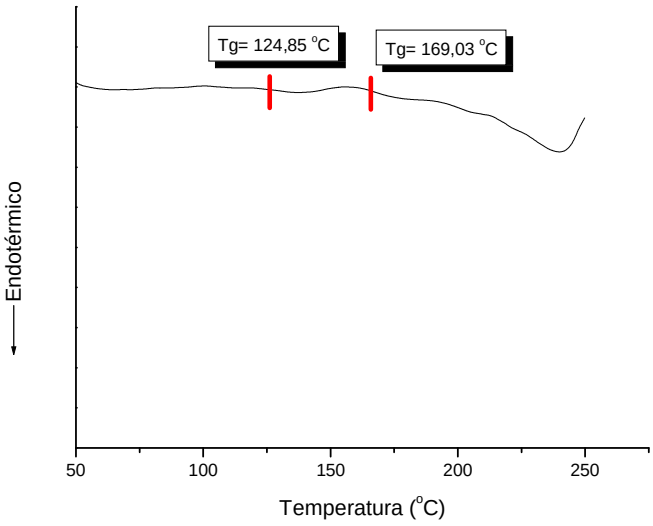


Figura 17: Termograma DSC para filmes de quitosana70/HPMC30

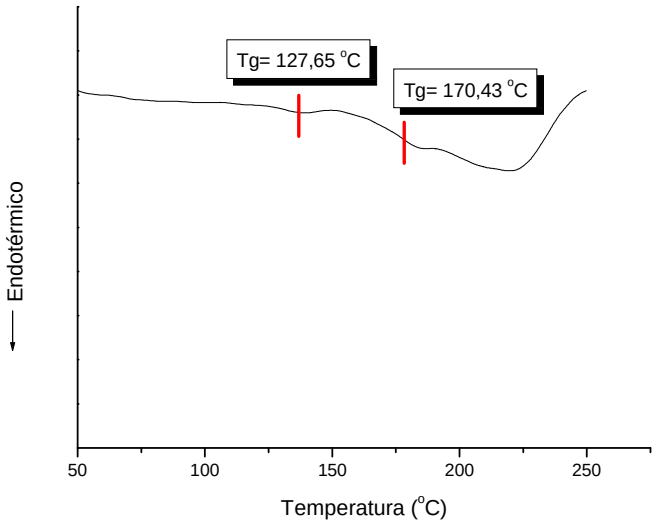


Figura 18: Termograma DSC para filmes de quitosana30/HPMC70

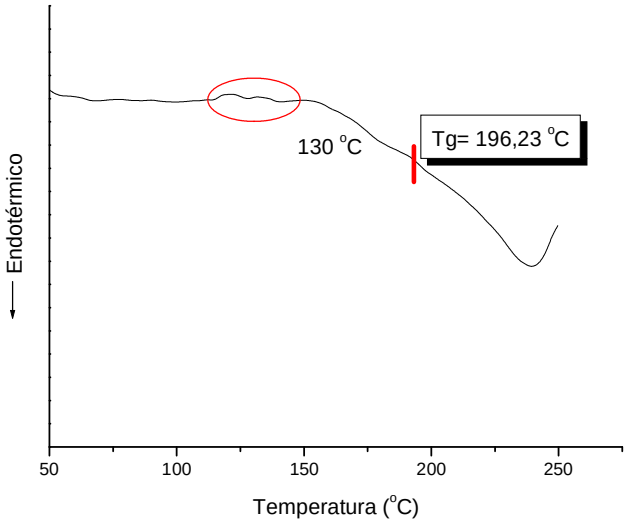


Figura 19: Termograma DSC para filmes de quitosana50/HPMC50

3.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Esta técnica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos filmes de quitosana e HPMC, considerando a possibilidade de utilizá-los como coberturas, envoltório ou como embalagens de alimentos, e que os mesmos podem ser submetidos a processos térmicos durante a preparação, processamento ou mesmo no consumo (BARRETO, 2003).

As curvas termogravimétricas sobrepostas e suas respectivas derivadas (DTGA´s), também sobrepostas, estão representadas nos gráficos da figura 20. Para se obter uma melhor visualização destas curvas, elas foram separadas conforme demonstra os gráficos da figura 21.

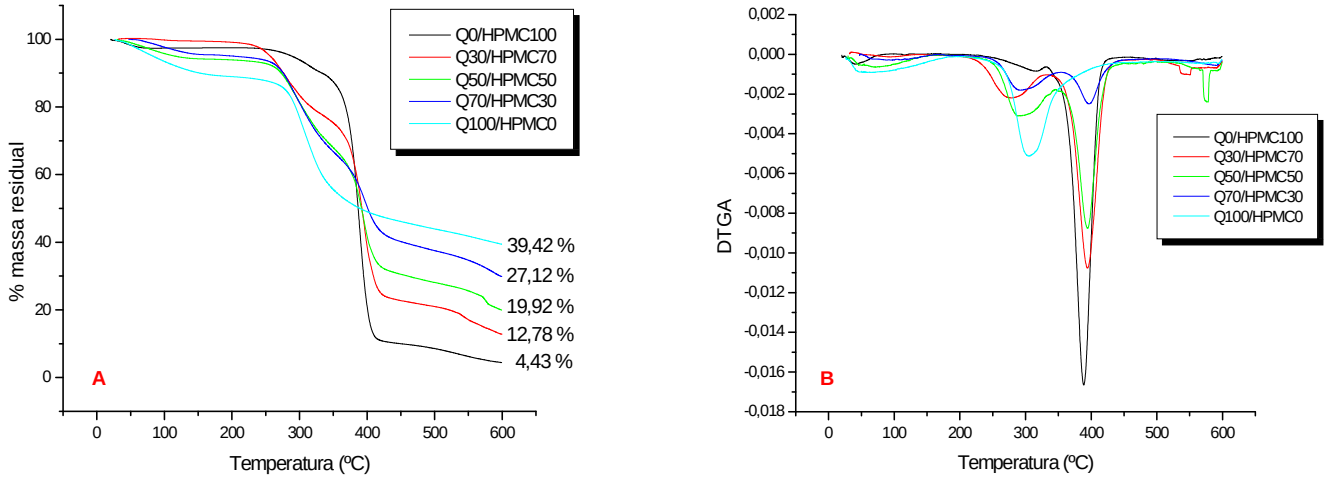


Figura 20: Curvas termogravimétricas dos filmes de quitosana/HPMC na taxa de aquecimento de 10° C/min e fluxo de nitrogênio constante de 50 mL/min. (A): perda de massa (% residual); (B): DTGA

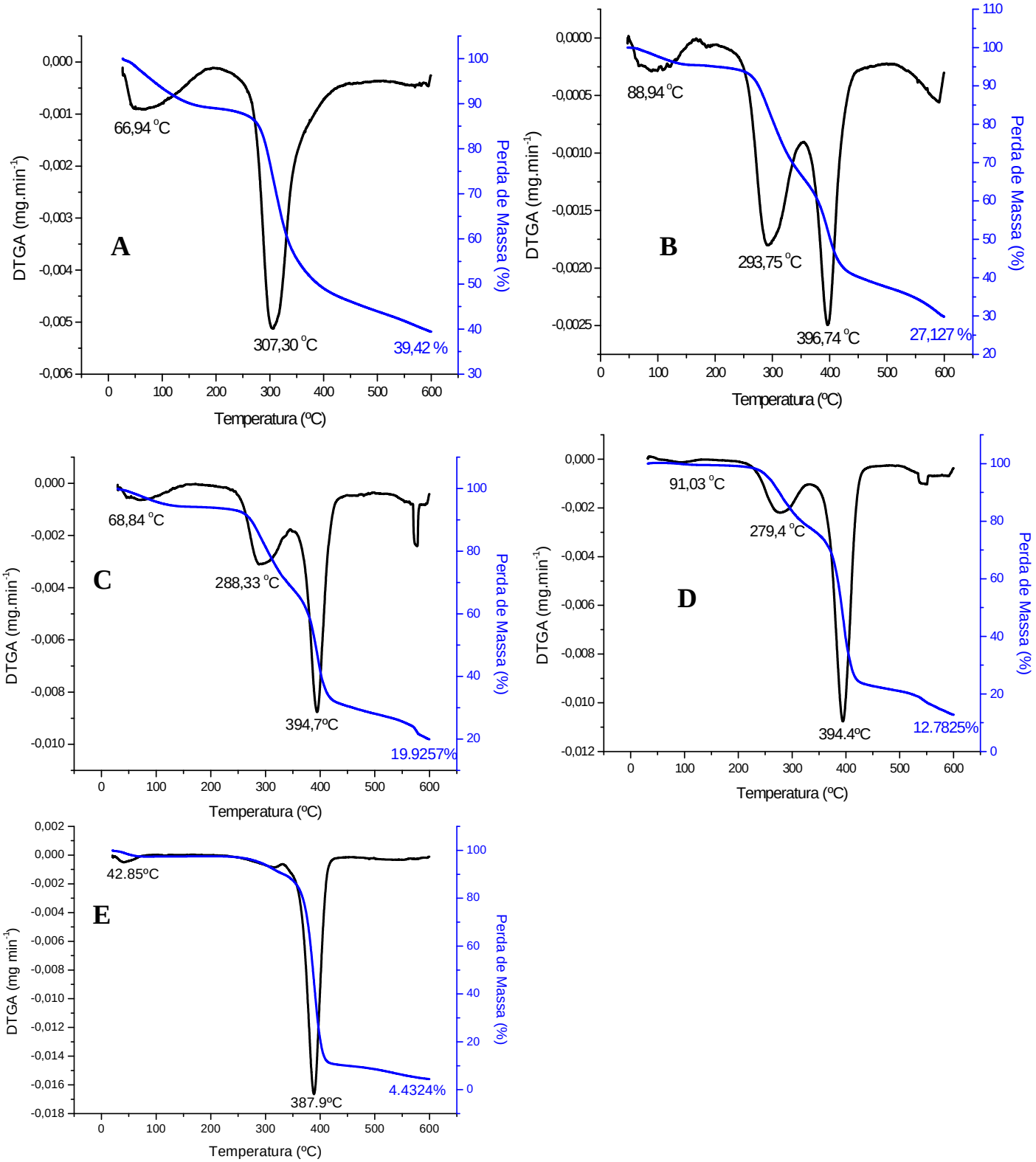


Figura 21: Curvas termogravimétricas derivadas (DTGA´s) dos filmes de quitosana/HPMC (A:Q100/HPMC0; B:Q70/HPMC30; C:Q50/HPMC50; D:Q30/HPMC70 e E:Q0/HPMC100)

Os gráficos A e E da figura 21 mostram que os filmes de quitosana puros e de HPMC puros, respectivamente, apresentaram apenas dois estágios de degradação, sendo que o primeiro estágio de perda de massa corresponde a perda de água dos filmes, que encontra-se ligada aos “sítios ligantes” da molécula de quitosana (grupos hidroxilas e grupo amino) e de HPMC (grupos hidroxila) e o segundo estágio corresponde a despolimerização da cadeia de quitosana e degradação dos éteres de celulose da HPMC (ZACCARON, 2005), bem como a decomposição (térmica e oxidativa), vaporização e eliminação de compostos voláteis (NETTO et al., 2005). O resultado obtido para os filmes de quitosana é similar ao encontrado por Netto et al. (2005), que foi de 60º C no primeiro estágio (perda de água) e o segundo estágio que começou a 240º C e alcançou um máximo a 380º C. Zohuriaan e Shokrolahi (2004) reportam para a quitosana, um primeiro estágio de degradação com Tmáx. de 47° C, enquanto para o segundo estágio de degradação, uma Tmáx de 325,5^{o} C. Para Yin et al. (2006), filmes de HPMC tiveram um valor de 65,5^{o} C para o primeiro estágio e 355° C para o segundo estágio.

Os filmes preparados pela mistura de ambos os polímeros (Q70/HPMC30; Q50/HPMC50 e Q30/HPMC70) apresentaram três estágios de perda de massa, sendo que o primeiro estágio é referente a perda de água. A degradação destes filmes está de acordo com os estudos feitos por Khutoryanskiy et al (2003), em que o perfil de degradação consistiu de eventos típicos para os filmes de quitosana puros e de HPMC puros. Este comportamento confirma também a parcial miscibilidade entre os polímeros.

O filme de HPMC puro mostrou ser mais estável termicamente que derivados de celulose, como carboximetilcelulose (CMC), hidroxietilcelulose (HEC) e metilcelulose

(MC), que possuem DTGA máxima para a principal perda de massa em 303,4^{o}C, 298,9^{o}C e 370,4°C, respectivamente (LI; HUANG; BAI, 1999)

A tabela 8 resume os estágios de perda de massa, com suas respectivas temperaturas de degradação térmica e, conseqüentemente, a massa residual dos filmes de quitosana e HPMC.

A percentagem de massa residual, a 600° C, do filme de quitosana puro foi de 39,42%, enquanto que para o filme de HPMC puro esta percentagem correspondeu a 4,43%. Isto mostra que o filme de quitosana perdeu menos massa em relação ao filme de HPMC, sendo, portanto, a degradação térmica maior em filmes feitos a base de HPMC, apesar deste polímero apresentar uma Tmáx de degradação (387,9 ^{o}C) superior a Tmáx de degradação da quitosana (307,3 ^{o}C).

Os termogramas dos filmes feitos da mistutra de ambos os polímeros mostram eventos isolados de perda de massa dos componentes e que esta perda é proporcional à sua composição.

Tabela 8: Parâmetros termogravimétricos para os filmes de quitosana e HPMC

	Estágio 1		**Estágio 2**		**Estágio3**		**Massa residual (%) [c]**	**Massa residual teórica (%)**
	T_1 [a]	**P_1 [b]**	**T_2 [a]**	**P_2 [b]**	**T_3 [a]**	**P_3 [b]**		
Q100/HPMC0	66,94	10,65	307,3	46,17	-		**39,42**	-
Q70/HPMC30	88,94	4,57	293,75	29,68	396,74	27,12	**27,12**	**28,93**
Q50/HPMC50	68,84	5,5	288,33	26,07	394,7	38,25	**19,92**	**21,93**
Q30/HPMC70	91,03	1,1	279,4	21,59	394,4	56,01	**12,78**	**14,92**
Q0/HPMC100	42,85	2,29	387,9	7,73	-		**4,43**	-

Onde: a: temperaturas de máxima velocidade de degradação (^{o} C)

b: percentagem de perda de massa em cada estágio de degradação (%)

c: massa residual a 600° C

3.6 Determinação das propriedades mecânicas

Os valores experimentais obtidos para os filmes feitos a partir da mistura dos dois polímeros são muito próximos aos valores teóricos calculados pelas equações 22 e 23. As alterações das propriedades mecânicas com a composição do material estão relacionadas com o grau de compatibilidade entre os polímeros (ARVANITOYANNIS et al., 1997).

A tabela 9 resume os resultados para tensão de ruptura (TR), elongação máxima (E) e Módulo de Young (MY) para os filmes de quitosana e HPMC e mostra também os valores da tensão de ruptura teórica obtidos através da utilização das equações 22 e 23.

Tabela 9: Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana e HPMC

	Tensão de ruptura (MPa)	Elongação máxima (%)	Módulo Young (MPa)	Tensão de ruptura (MPa) **(teórico)**	
				Equação 22	Equação 23
Q100/HPMC0	35,2 ± 1,41 [a]	1,85 ± 0,106 [a]	1998,1 ± 40,8 [a]	**-**	**-**
Q70/HPMC30	30,92 ± 0,81 [b]	4,59 ± 0,44 [b]	1290,6 ± 37,2 [b]	**31,07**	**29,5**
Q50/HPMC50	26,26 ± 0,05 [c]	4,39 ± 1,03 [b, c]	1153,45 ± 10,1 [c]	**28,3**	**26,6**
Q30/HPMC70	23,95 ± 0,021 [d]	2,35 ± 0,5 [d]	1249 ± 62,2 [b, d]	**25,5**	**24,3**
Q0/HPMC100	21,45 ± 3,07 [d, e]	5,14 ± 0,68 [b, c, e]	808,1 ± 31,14 [e]	**-**	**-**

Onde: letras diferentes entre as células da mesma coluna indicam que as médias são significativamente diferentes ($p < 0,05$)

Os filmes de quitosana puros apresentaram as maiores médias para tensão de ruptura. Os filmes de HPMC puros apresentaram os maiores valores para a elongação máxima, isto é, maior foi seu alongamento até sofrer ruptura. Já nos demais filmes, este alongamento aumentou num sentido inverso, isto é, foi maior quanto maior a proporção de quitosana no meio, pois este polímero forma muitas ligações de hidrogênio com as moléculas de HPMC, diminuindo a cristalinidade dos polímeros e, portanto, aumentando a elasticidade de filmes feitos da mistura dos dois materiais..

O Módulo de Young (MY) é um parâmetro que caracteriza a rigidez de um material. Além disso, fornece informações a respeito da dureza ou da resistência que este material apresenta à deformação elástica. Quanto maior o valor para o módulo de Young, maior é a

resistência à deformação e rigidez, ou seja, o filme apresenta uma menor flexibilidade. No caso de filmes feitos da mistura de polímeros, o módulo de Young é fortemente dependente da sua composição. O valor do módulo de Young dos filmes de quitosana puros foi de 1998,18 ± 40,84 MPa e sua elongação máxima foi de 1,85 ± 0,106 %. Já os filmes de HPMC puros apresentaram um valor para o módulo de Young de 808,13 ± 31,14 MPa e uma elongação máxima de 5,14 ± 0,68 %. Ou seja, quanto maior o valor do MY, menor a flexibilidade dos filmes. (CANEVAROLO, 2002; LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001).

Comportamentos semelhantes foram observados por Chielline et al (2001), quando a concentração de glutaraldeído aumentou sobre o filme de gelatina. Este comportamento também foi observado por Kolodziejska e Piotrowska (2006) em estudos das propriedades mecânicas de filmes de gelatina-quitosana modificados quimicamente com transglutaminase

3.7 Solubilidade dos filmes em água

A partir da determinação do conteúdo de umidade, determinou-se a solubilidade dos filmes em meio aquoso. A figura 22 ilustra a percentagem de matéria solubilizada. Os filmes de quitosana puros tornaram-se “borrachosos”, maleáveis, quando mergulhados em água, mas mantiveram sua integridade. Apresentaram uma percentagem de matéria solubilizada bem inferior (16,84%) em comparação aos demais filmes. Isto ocorreu devido a fraca polaridade da molécula de quitosana, que confere a ela um caráter hidrofóbico. Os filmes feitos da mistura dos polímeros apresentaram uma solubilidade intermediária entre os filmes de quitosana puros e os de HPMC puros, variando de 25,5% ± 4,48 a 48,11% ± 12,56, aumentando a solubilidade quanto maior a

proporção de HPMC. Já em relação aos filmes de HPMC puros, obteve-se uma total solubilização em água, pois a estrutura molecular da HPMC apresenta um caráter altamente polar, conferindo, assim, uma alta hidrofilicidade. A única interação que ocorreu nos filmes de HPMC foi entre o polímero e o plastificante sorbitol, que também possui uma estrutura molecular altamente hidrofílica. Logo, a solubilidade dos filmes de quitosana e HPMC pode ser controlada pela proporção dos polímeros usados na preparação destes materiais, permitindo, assim, uma ampla escala de aplicações industriais. Alguma destas aplicações pode requerer a insolubilidade destes materiais para garantir a integridade e a resistência do produto onde está sendo aplicado. Em outros casos, a solubilidade, antes do consumo, pode ser algo desejado e benéfico. Portanto, vai depender de quanto cada polímero vai ser usado na preparação da amostra. Resultados semelhantes foram encontrados para Bourtoom e Chinnan (2007), que produziram filmes a base de quitosana e amido de arroz, obtendo uma maior solubilização das amostras quanto maior a proporção de amido utilizado.

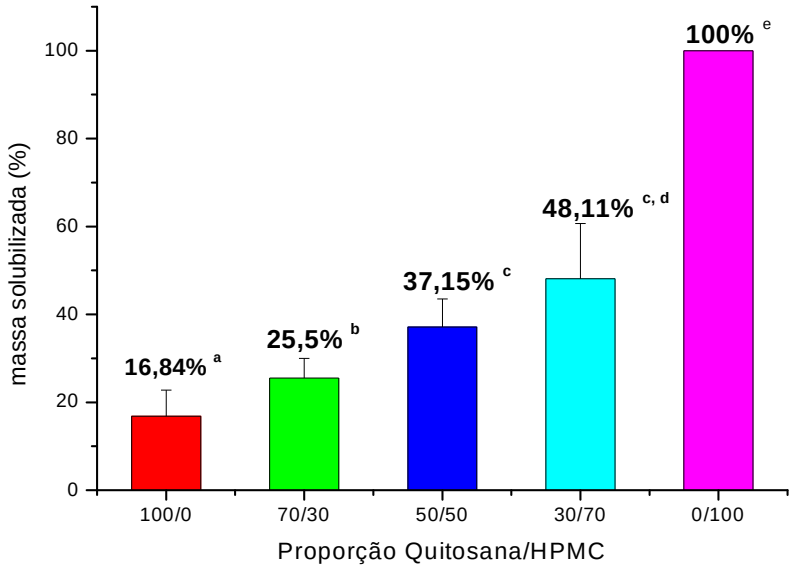


Figura 22: Solubilidade em água dos filmes de quitosana/HPMC

3.8 Análise Colorimétrica

Os filmes de HPMC apresentaram uma maior transparência, maior brilho e uma maior luminosidade quando comparados com os demais filmes. Comparando com o padrão (disco branco), notamos que os filmes com maior proporção de quitosana (Q70/HPMC30) apresentaram os menores valores para a variação de cor ΔE (tabela 10). Quando os filmes foram comparados com o polietileno de baixa densidade (PEBD) e com o policloreto de vinila (PVC), o ΔE apresentou um decréscimo em seu valor quanto mais alta a proporção de HPMC. Nos filmes de HPMC puros, os resultados foram diferentes, provavelmente devido a ausência de interações entre os polímeros, resultando em filmes mais transparentes e brilhantes. Os filmes apresentaram uma coloração levemente amarelada, aumentando este tom quanto maior a proporção de quitosana nas amostras. Isto é mostrado através dos valores de b* (amarelo - azul) da figura 23. Resultados similares foram demonstrados por Butler et al. (1996), que trabalharam com filmes de quitosana e por Bourtoom e Chinnan (2007), que trabalharam com filmes de quitosana e amido de arroz. A principal diferença observada foi que os filmes de quitosana puros apresentaram um maior valor de a* quando comparados com o restante das amostras. Estes valores condizem com os obtidos por Bourtoom e Chinnan (2007), onde filmes de quitosana e amido de arroz apresentaram um maior valor de L* quanto maior a proporção de quitosana na preparação destas amostras.

Tabela 10: Parâmetros de cor dos filmes de quitosana e HPMC em relação a três diferentes padrões

Amostra	**Disco branco**	**PEBD**	**PVC (Royal Pack®)**
Q100 / HPMC0	ΔE = 48,81	ΔE =2,51	ΔE =5,26
Q70 / HPMC30	ΔE = 49,58	ΔE =1,84	ΔE =4,50
Q50 / HPMC50	ΔE = 50,48	ΔE =1,16	ΔE =3,70
Q30 / HPMC70	ΔE = 50,55	ΔE =0,97	ΔE =3,57
Q0 / HPMC100	ΔE = 47,77	ΔE =3,76	ΔE =6,50

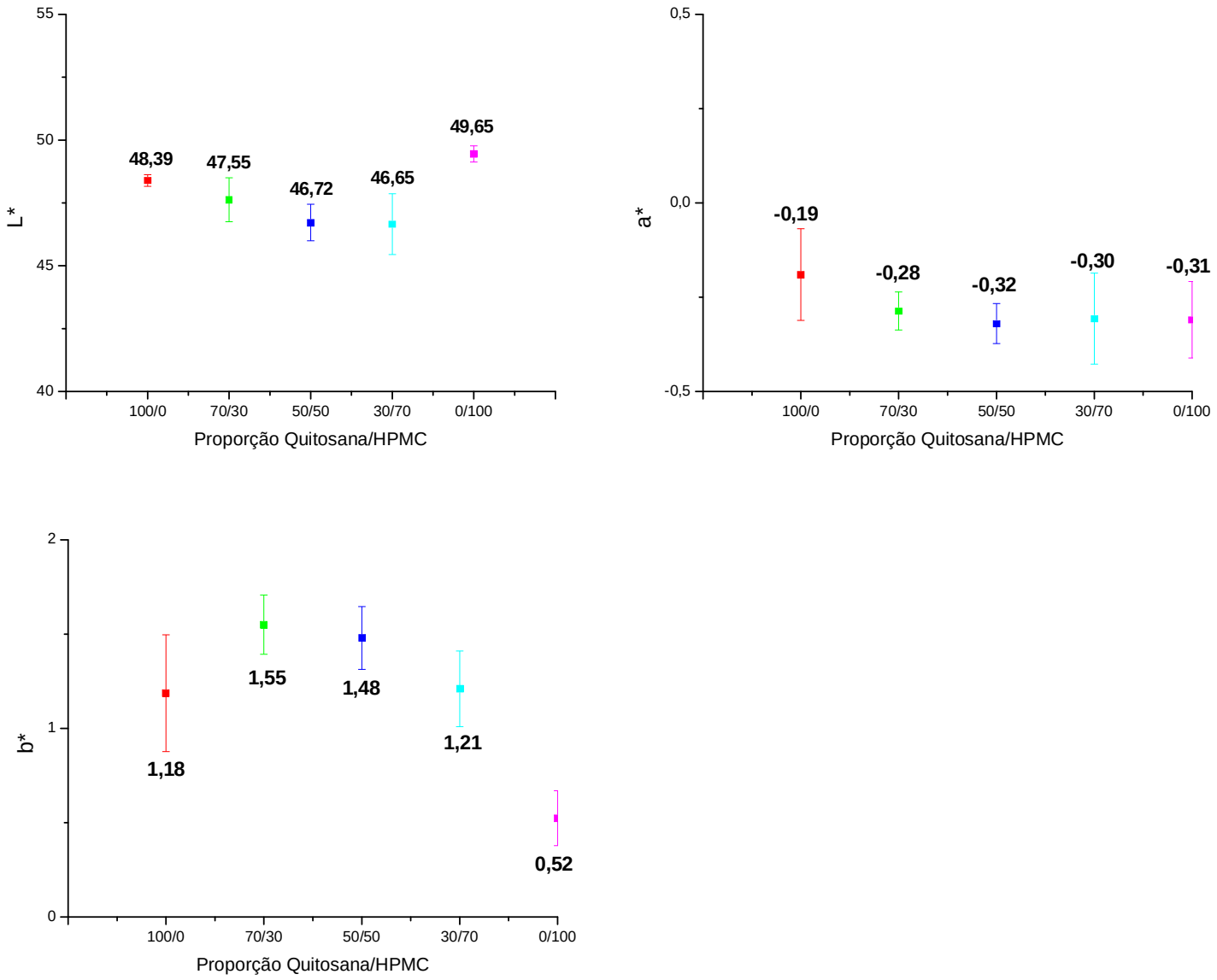


Figura 23: Gráficos dos valores de, L*, a* e b* para os filmes de quitosana e HPMC

3.9 Determinação das propriedades ópticas

Geralmente, a transparência de filmes é um critério auxiliar para julgar a miscibilidade de dois ou mais polímeros (LI et al. 2006). A transparência dos filmes foi medida através da transmitância na região do ultravioleta (210nm) e na região do visível (500nm). Na região do ultravioleta (210nm), os filmes de HPMC puros apresentaram uma alta taxa de transmitância, comparada aos demais filmes. Na região do visível (500 nm), a transmitância dos filmes de HPMC puros e de quitosana puros foi maior que nos demais. Comparando a transmitância da região do ultravioleta com a da região do visível (tabela 11), podemos notar que a taxa de transmitância foi menor a 210 nm, indicando que filmes de quitosana e HPMC possuem uma boa habilidade preventiva contra a radiação ultravioleta. Fazendo um comparativo com filmes de isolado protéico de soja plastificados com sorbitol, estes apresentaram uma transparência de 73,1% a 500 nm (TANG et al., 2005). Já em comparação com filmes de quitosana80/glucomanana20, a transparência foi de 88,6% na região do visível e de 5% na região do ultravioleta (LI et al. 2006), valores bem próximos aos encontrados no presente trabalho.

Tabela 11: Resultados da transmitância dos filmes de quitosana e HPMC a 210 nm e 500 nm

	Q100/HPMC0	**Q70/HPMC30**	**Q50/HPMC50**	**Q30/HPMC70**	**Q0/HPMC100**
210 nm	4,63 ± 3,55 [a]	13 ± 1,83 [b]	4,26 ± 0,95 [c, a]	19,8 ± 4,75 [d, b]	63,7 ± 1,83 [e]
500 nm	88,86 ± 1,44 [a]	83,83 ± 0,45 [b]	85,2 ± 0,45 [c]	83,73 ± 0,3 [b, d]	93,76 ± 2,02 [e]

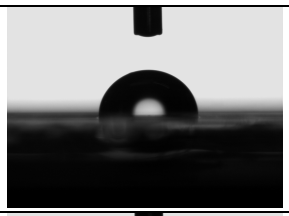
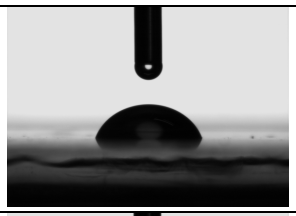
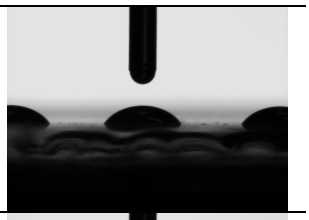
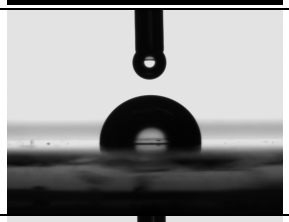
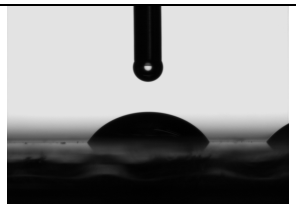
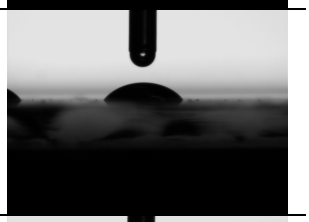
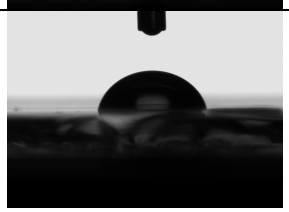
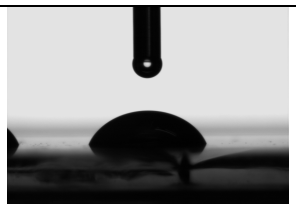
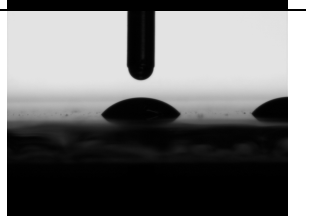
Onde: letras diferentes entre as células denotam que as médias apresentam diferença significativa ($p < 0,05$)

3.10 Determinação do ângulo de contato, energia livre superficial, molhabilidade e adesão

A tabela 12 mostra os valores do ângulo de contato dos filmes de quitosana e HPMC. Fotos das gotas com as superfícies das amostras, representando a molhabilidade, são mostradas na figura 24. Dependendo da polaridade do líquido usado na medida do ângulo de contato, a proporção dos polímeros na formação dos filmes é que vai determinar o seu grau de hidrofilicidade ou hidrofobicidade. No caso da água deionizada, um líquido altamente polar, quanto maior a proporção de HPMC no filme, mais hidrofílica ela é. O filme de HPMC puro reagiu facilmente com esta água e formou um ângulo de contato de 70,65^{o}, enquanto o filme de quitosana não apresentou boa interação com líquidos polares, formando, assim, um ângulo de contato de 92,40^{o}. Os filmes quitosana30/HPMC70; quitosana50/HPMC50 e quitosana70/HPMC30 apresentaram um ângulo de contato de 71,68^{o}; 77,10^{o} e 90,92^{o} respectivamente, mostrando, assim, seus graus de hidrofilicidade e hidrofobicidade. Portanto, o ângulo de

contato que os filmes de HPMC puros formaram com a água deionizada foi muito baixo e aumentou conforme aumentou a proporção de quitosana no meio. Isto ocorre devido a presença de grupos funcionais polares (grupos OH) que fazem com que as moléculas da água interajam mais facilmente com as moléculas do polímero HPMC. O oposto ocorreu com o líquido altamente dispersivo (apolar), no caso o diiodometano. A tabela 12 mostra que o filme de quitosana puro, na presença do diiodometano, apresentou os menores valores de medida de ângulo de contato (58,02^{o} ± 1,15), aumentando este valor quanto maior a proporção de HPMC nas amostras.

Para líquidos com uma polaridade intermediária, no caso a formamida, as medidas de ângulo de contato situaram-se entre os valores encontrados para a água e para o diiodometano (tabela 12).

Amostra	**Água deionizada**	**Formamida**	**Diiodometano**
Q100/HPMC0			
Q70/HPMC30			
Q50/HPMC50			

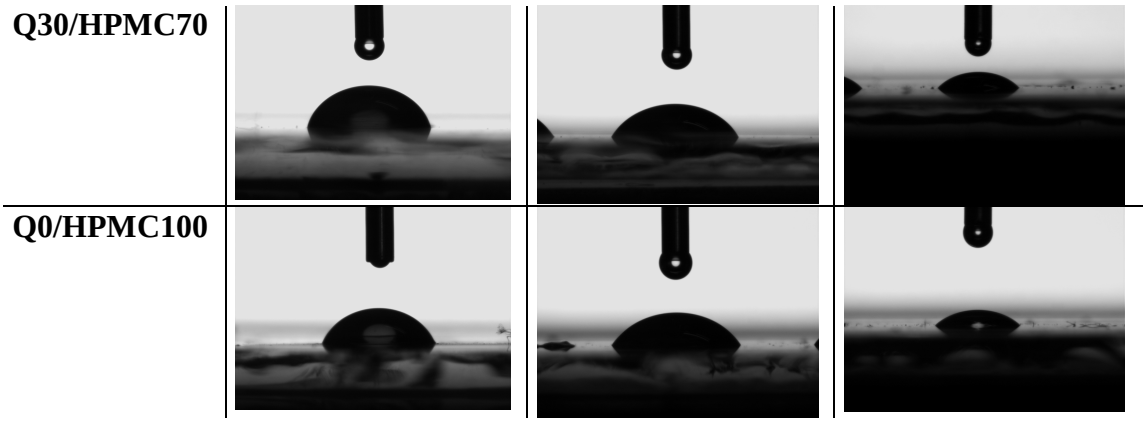


Figura 24: Fotos da molhabilidade dos filmes de quitosana e HPMC com três diferentes líquidos

Tabela 12: Ângulo de contato e desvio padrão dos filmes de quitosana e HPMC com três diferentes líquidos

Amostra	**Àgua deionizada**	**Formamida**	**Diiodometano**
Q100 / HPMC0	92,40 ± 4,45 [a]	45,78 ± 2,71 [a]	58,02 ± 1,15 [a]
Q70 / HPMC30	90,92 ± 3,17 [a, b]	49,95 ± 0,97 [b]	63,28 ± 1,24 [b]
Q50 / HPMC50	77,10 ± 3,34 [c]	50,53 ± 0,73 [b, c]	67,75 ± 0,83 [c]
Q30 / HPMC70	71,68 ± 3,16 [c, d]	53,20 ± 1,58 [d]	62,83 ± 1,43 [b, d]
Q0 / HPMC100	70,65 ± 1,47 [d, e]	56,90 ± 0,51 [e]	71,43 ± 0,75 [e]

Onde: Letras diferentes entre células da mesma coluna denotam que as médias são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

A figura 25 mostra os valores da energia livre superficial dos filmes de quitosana e HPMC pelo modelo universal de Owens-Wendt. A energia livre superficial polar (γ^{p}) aumentou seu valor quanto maior a proporção de HPMC nas amostras e a energia livre superficial dispersiva (apolar), obtida diretamente com o emprego do diiodometano, dminuiu seu valor quanto maior a proporção de HPMC nas amostras. Portanto, quanto

mais hidrofílico o filme, maior a energia livre superficial polar e menor a energia livre superficial dispersiva (apolar).

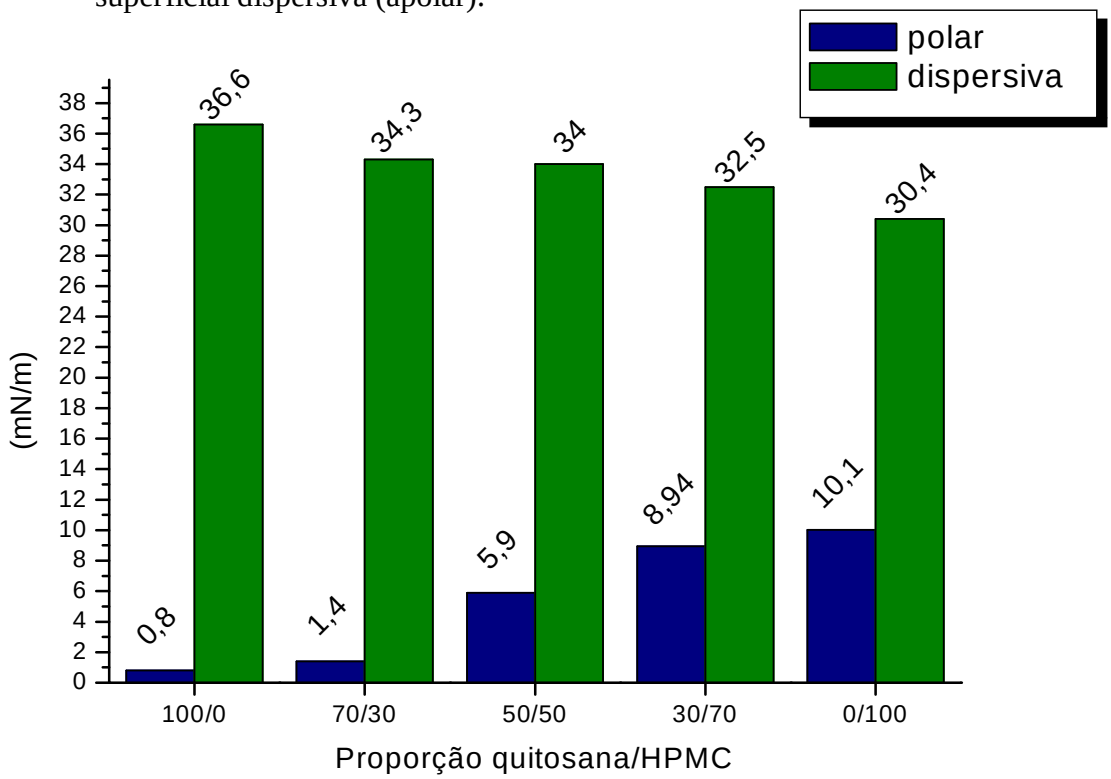


Figura 25: Valores da energia livre superficial dos filmes de quitosana e HPMC, utilizando o modelo de Owens-Wendt.

A tabela 13 faz um comparativo dos diferentes modelos de energia livre superficial para os filmes de quitosana e HPMC. Os resultados obtidos diferem muito pouco de um modelo para o outro, mas nota-se que a proporcionalidade entre o caráter dispersivo (apolar) e polar dos três modelos é bastante uniforme. Com relação à aplicação dos diferentes modelos para caracterizar a energia livre superficial, o de Wu apresenta os maiores valores, pois utiliza a média harmônica como forma de cálculo. Os modelos de Owens-Wendt e van Oss aproximam-se nos resultados, pois utilizam a média geométrica.

Tabela 13: Componentes da energia livre superficial dos filmes de quitosana e HPMC em três diferentes modelos

	$\gamma^{d/LW}$ (mN/m)	$\gamma^{p/AB}$ (mN/m)	γ^{T} (mN/m)	γ^{+} (mN/m)	γ^{-} (mN/m)	Modelo
Q100/HPMC0	36,6	0,8	37,4	-	-	**Owens-Wendt**
	37,4	3,9	41,3	-	-	**Wu**
	36,6	0,6	37,2	0,97	0,11	**van-Oss**
Q70/HPMC30	34,3	1,4	35,7	-	-	**Owens-Wendt**
	35,4	4,8	40,2	-	-	**Wu**
	34,3	1,3	35,6	0,4	1,10	**van-Oss**
Q50/HPMC50	34,00	5,9	39,9	-	-	**Owens-Wendt**
	35,1	10,6	45,7	-	-	**Wu**
	34,00	1,9	35,9	0,10	9,7	**van-Oss**
Q30/HPMC70	32,5	8,8	41,3	-	-	**Owens-Wendt**
	33,8	13,4	47,2	-	-	**Wu**
	32,5	0,8	33,3	0,01	16,99	**van-Oss**
Q0/HPMC100	30,4	10,1	40,5	-	-	**Owens-Wendt**
	32,00	14,4	46,4	-	-	**Wu**
	30,4	4,2	34,6	0,3	15,3	**van-Oss**

Os resultados do trabalho de adesão (W) para o modelo de Owens-Wendt (OW) está visualizado na figura 26. O trabalho de adesão representa a energia por unidade de área necessária para romper a interação sólido/líquido. Também pode ser expressa como o negativo da energia livre de Gibbs, ou seja, quanto maior o trabalho de adesão, mais estável é a interface sólido/líquido (NITOWSKY, 1998). Os filmes de quitosana puros apresentaram o menor valor para o trabalho de adesão quando em contatos com a água deionizada. Neste mesmo líquido, os valores do trabalho de adesão (W) foram aumentando quanto maior a proporção de HPMC nas amostras, atingindo um valor de 96,9 mJ/m^2 para os filmes de HPMC puros. Isto reflete a maior hidrofilicidade destes filmes, pois quanto maior é o trabalho de adesão (W), mais estável é o sistema, ou seja, maior a dificuldade de "romper" a adesão entre as superfícies líquido/sólido. A teoria da Difusão, que diz que a adesão ocorre pela interdifusão de moléculas para a interface do sólido, é a que melhor explica esse fenômeno. Este mecanismo exige que os materiais em contato sejam solúveis entre si a fim de facilitar a mobilidade atômica. Fatores termodinâmicos podem, também, explicar tal fenômeno, pois a adesão por esse mecanismo é atribuída a forças químicas superficiais de átomos e moléculas (NITOWSKY, 1998). Já em relação ao diiodometano, um líquido altamente dispersivo (apolar), os filmes de quitosana e HPMC apresentaram valores inversos aos apresentados em relação a água deionizada, isto é, maior foi o trabalho de adesão nas amostras em que a proporção de quitosana foi maior. Para a formamida, um líquido com polaridade intermediária, o trabalho de adesão teve um comportamento similar ao do diiodometano, isto é, aumentou seu valor conforme aumentou-se a proporção de quitosana nas amostras.

A tabela 14 resume o trabalho de adesão dos filmes de quitosana e HPMC para três outros modelos estudados: Young-Dupré, Wu e Van-Oss.

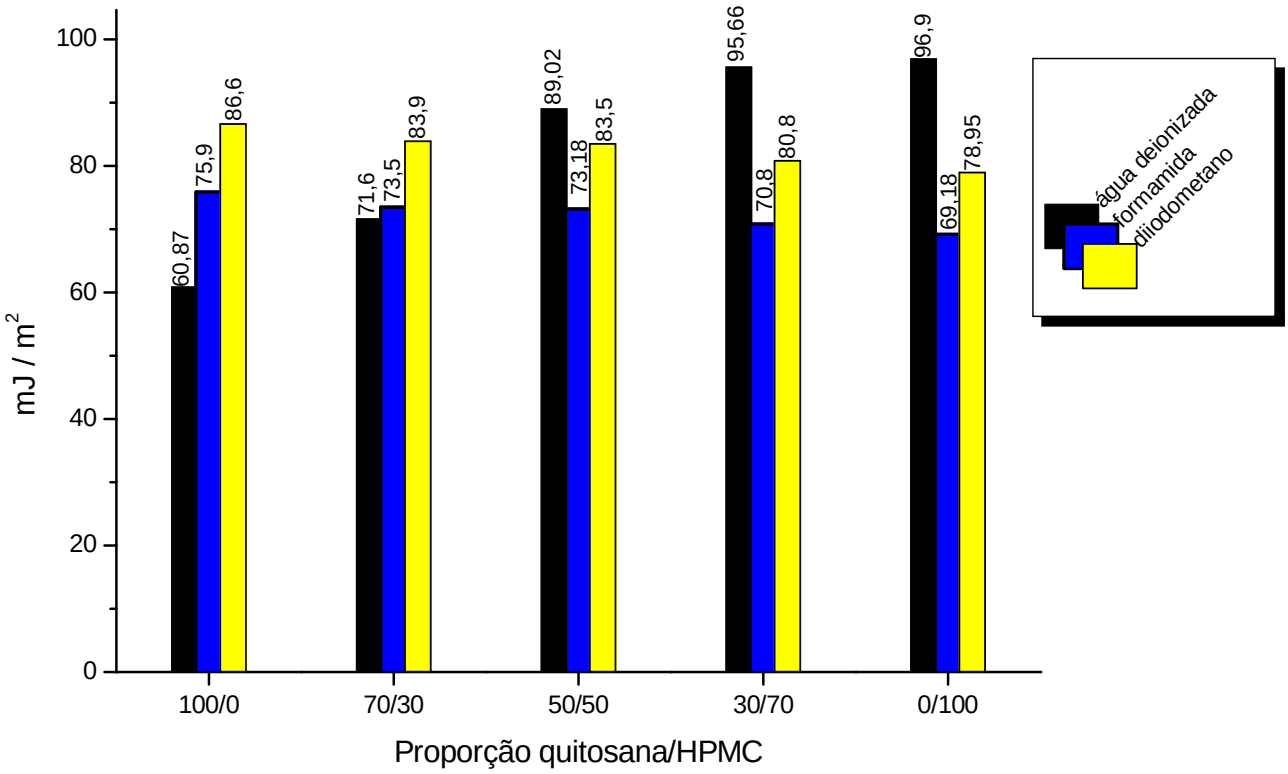


Figura 26: Trabalho de Adesão dos filmes de quitosana e HPMC com os 3 líquidos usados, no modelo de Owens-Wendt.

Tabela 14: Trabalho de Adesão (mJ/m^2) entre os líquidos padrões e os filmes de quitosana e HPMC, utilizando diferentes modelos. Os valores do modelo de Owens-Wendt (OW) estão na figura.25.

Amostra	Modelo								
	Young-Dupré			**Wu**			Van-Oss		
	A	**F**	**D**	**A**	**F**	**D**	**A**	**F**	D
Q100/HPMC0	69,75	88,71	86,22	58,09	76,07	85,59	69,74	88,72	**86,67**
Q70/HPMC30	71,6	84,07	83,48	58,82	73,40	82,41	70,94	84,05	**83,92**
Q50/HPMC50	89,05	79,96	83,09	74,08	73,03	81,94	96,39	89,14	**83,52**
Q30/HPMC70	95,68	84,48	81,23	82,41	70,52	78,8	95,67	84,50	**80,8**
Q0/HPMC100	**96,92**	**76,47**	**78,54**	**84,70**	**68,65**	**76,51**	**97,00**	**88,98**	**78,95**

Onde: A: água deionizada; F: formamida e D: diiodometano

A figura 27 expõe os valores do coeficiente de espalhamento, utilizando o modelo de Owens-Wendt. Quanto mais negativo este parâmetro, menor a molhabilidade dos líquidos, provando, matematicamente, o que foi observado nas fotos da figura 24 e nos valores de ângulo de contato da tabela 12.

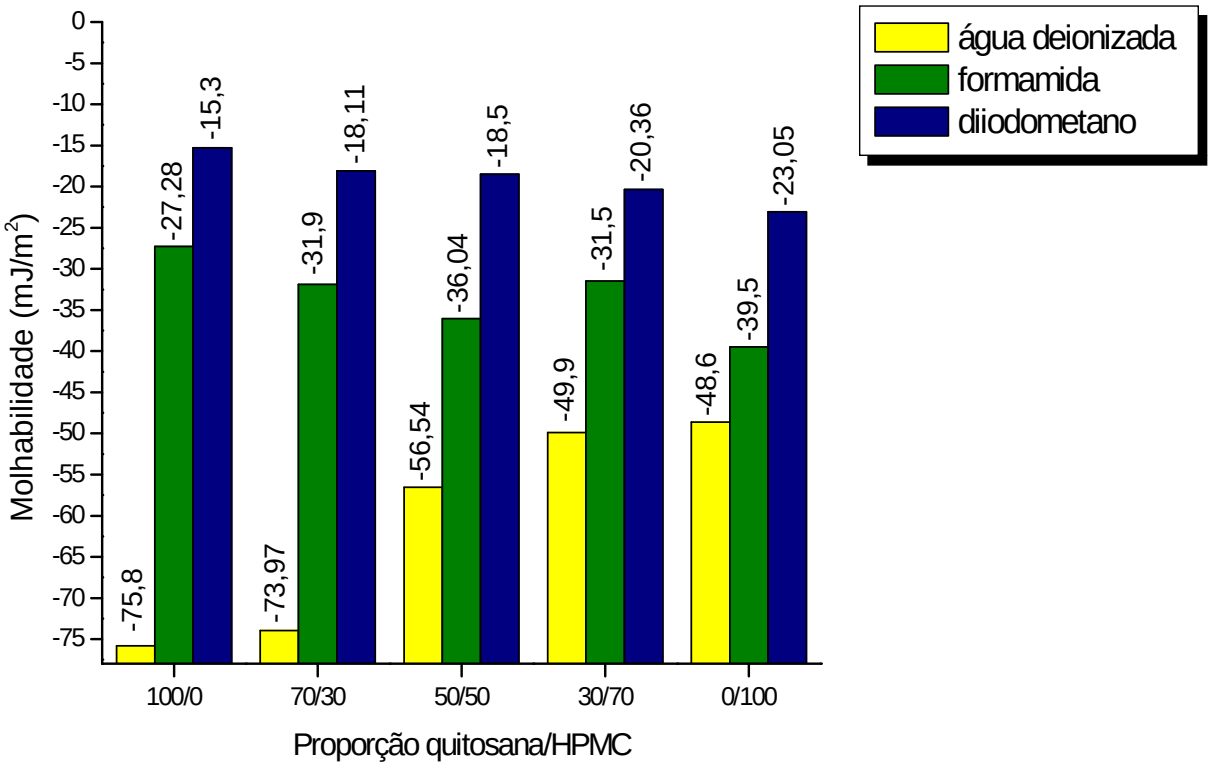


Figura 27: Gráfico da molhabilidade (espalhamento) dos filmes de quitosana e HPMC.

Conclusões

No presente estudo, a solução de quitosana, em baixa concentração (1 %), apresentou um comportamento tipicamente newtoniano, isto é, seu índice de comportamento de fluxo (n) assumiu um valor igual a 1, enquanto em concentrações mais elevadas (1,5 % a 3,5 %) a solução se comportou como um fluido não-newtoniano. Já as soluções de HPMC apresentaram um comportamento não-newtoniano em todas as concentrações (0,5 %, 1,0 %, 1,5 % e 2 %) estudadas, pois o índice de comportamento de fluxo (n) assumiu valores diferentes de 1, acompanhado por um aumento do índice de consistência K.

A viscosidade intrínseca da amostra de quitosana foi de 5,80 $dL.g^{-1}$, cuja massa molar correspondeu, aproximadamente, a $2,75.10^5$ $g.Mol^{-1}$, enquanto que a viscosidade intrínseca da amostra de HPMC foi de 4,83 $dL.g^{-1}$ e sua massa molar, aproximadamente, de $5,25.10^4$ $g.Mol^{-1}$.

As micrografias das superfícies dos filmes apresentaram-se lisas, compactas e homogêneas. A seção transversal mostrou algumas rugosidades, com a presença de certas cavidades quanto maior a proporção de HPMC nas amostras

Os filmes de quitosana puros apresentaram quatro picos de difração, confirmando a presença de domínios cristalinos na sua estrutura, enquanto os filmes de HPMC puros

apresentaram apenas dois picos de difração, sendo, portanto, mais amorfos. Os demais filmes tiveram um deslocamento dos seus ângulos de difração e uma alteração na intensidade dos picos, o que é um indicativo da parcial miscibilidade entre os polimeros.

A temperatura de transição vítrea (Tg) dos filmes de quitosana puros foi de 114,06^{o}C, enquanto paras os filmes de HPMC puros este valor foi de 164,56^{o}C. Os demais filmes apresentaram duas temperaturas de transição vítrea, indicando que a quitosana e a HPMC apresentam um certo grau de imiscibilidade dentro dos limites de detecção feitos pela técnica de DSC. Os filmes de quitosana puros e de HPMC puros apresentaram apenas dois estágios de degradação térmica. Os demais filmes apresentaram três estágios de perda de massa, onde o terceiro estágio de perda de massa representa a seqüência das reações pirolíticas.

Os filmes de quitosana puros apresentaram as maiores médias para tensão de ruptura e módulo de Young e as menores para a elongação máxima.

O percentual de solubilidade dos filmes de quitosana e HPMC foi diretamente proporcional a proporção dos polímeros usados na preparação das amostras.

Os filmes de HPMC puros apresentaram a maior transparência, maior brilho e maior luminosidade quando comparados com os demais filmes. Os filmes aumentaram o tom amarelado quanto maior a proporção de quitosana nas amostras.

A taxa de transmitância foi menor a 210 nm, indicando que filmes de quitosana e HPMC possuem uma boa habilidade preventiva contra a radiação ultravioleta.

Os filmes de HPMC puros reagiram facilmente com a água e formaram um ângulo de contato inferior ao ângulo formado pelos filmes de quitosana puros. O oposto ocorreu

com o diiodometano (líquido altamente apolar), Com a formamida (líquido com uma polaridade intermediária), as medidas de ângulo de contato situaram-se entre os valores encontrados para a água e para o diiodometano.

A energia livre superficial polar (γ^{p}) aumentou seu valor quanto maior a proporção de HPMC nas amostras e a energia livre superficial dispersiva (apolar) diminuiu seu valor quanto maior a proporção de HPMC nas amostras. No modelo de van Oss, que utiliza a formamida para caracterizar o caráter ácido-báico dos filmes e blendas, nas amostras mais hidrofóbicas predominou o caráter ácido (γ^{+}), enquanto nas amostras mais hidrofílicas predominou o caráter básico (γ^{-}). Filmes de quitosana puros apresentaram o maior valor para o γ^{+}.

Em relação ao trabalho de adesão (W), os filmes de quitosana puros apresentaram o menor valor quando em contatos com a água deionizada. Já com o diiodometano, estes filmes apresentaram um W bem superior.

Através dos resultados obtidos no presente trabalho, podemos concluir, portanto, que filmes feitos a base de quitosana e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) podem possuir uma ampla escala de aplicações industriais. Esta aplicabilidade é dada na forma de embalagens e coberturas, seja em alimentos ou qualquer outro tipo de produto, isto vai depender do conhecimento e das características físicas e químicas dos materiais utilizados. Além disso, a utilização destes biomateriais poderá diminuir a pressão sobre o meio ambiente, com a redução do uso de materiais oriundos de fontes não renováveis (petróleo), diminuição das taxas de poluição e volume de material descartado.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHVENAINEN, R. New approaches in improving the shelf life of minimally processed fruit and vegetables; **Trends in Food Science & Technology**, v. 7, p. 179-187, 1996.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. P.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X, **Cerâmica**, v. 48, p. 34 -37, 2002.

ALVAREZ-LORENZO, C.; GÓMEZ-AMOZA, L. J.; MARTINEZ ALVAREZ-LORENZO, C.; GÓMEZ-AMOZA, L. J.; MARTINEZ-PACHERO, R.; SOUTO, C. & CONCHEIRO, A. Influence of polymer structure on the rheological behavior of hydroxypropylmethylcellulose–sodium carboxymethylcellulose dispersions. **Colloid and Polymer Science**, v. 270, p. 1045–1057, 2001.

ARVANITOYANNIS, I.; KOLOKURIS, I.; NAKAYAMA, A.; YAMAMOTO, N.; AIBA, S. Physico-chemical studies of chitosan-poly(vinylalcohol) blends plasticized with sorbitol and sucrose. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, p. 9 -19, 1997.

ARVANITOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S.; YAMAMOTO, N. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols. Part 3. **Food Chemistry**, v. 60, p. 593 - 604; 1997.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. Engineering Materials, **Pergamon Press,** p. 59 - 61, New York, 1985.

ASSIS, O. B. G.; ALVES, H. C.; Metodologia mínima para a produção de filmes comestíveis de quitosana e avaliação preliminar de seu uso como revestimento protetor em maçãs cortadas. **Comunicado Técnico** – Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, p. 5, 2002.

ASSIS, O. B. G.; LEONI, A. M. Filmes comestíveis de quitosana. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n. 30, jan/jun. 2003.

BALASUBRAMANIAM, V. M.; CHINNAN, M. S.; MALLIKARJUNAN, P.; PHILLIPS, R. D. The effect of edible film on oil uptake and moisture retention of a deep fat fried poultry product. **Journal of Food Process Engineering**, v. 20, n. 1, p. 1729, 1997.

BARBANI, N.; BERTONI, F.; CIARDELLI, G.; CRISTALINNI, C.; SILVESTRI, D.; COLUCCIO, M. L.; GIUSTI, P.; Bioartificial materials based on blends of dextran and poly(vinyl alcohol-co-acrylic acid). **European Polymer Journal**, v. 41, p. 3004 -3010, 2005.

BARRETO, P. L. M., Propriedades físico-químicas de soluções formadoras e de filmes de caseinato de sódio plastificados com sorbitol; **Tese Doutorado**, 2003.

BAUMGARTNER, S.; KRISTL, J.; VRECER, F.; VODOPIVEC, P.; ZORKO, B. Optimisation of floating matrix tablets and evaluation of their gastric residence time **International Journal of Pharmaceutics**, v. 195, Issues 1-2, p. 125-135, 2000.

BELITZ, H.D.; GROSCH, W.; **Química de los Alimentos**, 2ª ed., Zaragoza, Espanha, Editorial Acríbia S.A., 1992.

BERG, J. C. - Wettability - **Surfactant Science Series**, v. 49, 1993.

BERTHELOT, D. **Compt. Rend**., p. 126, 1998

BHALE, S.; NO, H. K.; PRINYAWIWATKUI, W.; FARR, A..J.; NADARAJAH, K.; MEYERES, J. P. Chitosan Coating Improves Shelf Life of Eggs **Journal of Food Science,** vol. 68, p. 2378–2383; 2003.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M. J.; Peparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film; **Food Science and Technology**, 2007

BUTLER, B., VERGANO, R., TESTIN, R., BUNN, J., & WILES, J., Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. **Journal of Food Science**, v. 61, p. 953 - 961, 1996.

CALLISTER, Jr, W. D. **Materials Science and Engineering**, An Introduction, 4th ed. John Wiley & Sons, Inc. USA, p. 83 – 84, 1997.

CAMPANA-FILHO, S.P., DESBRIÈRES, J. Chitin, chitosan and derivatives. in *Natural polymers and agrofibers composites*. **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, São Carlos, SP, p. 41 – 71, 2000.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros.** São Carlos; Artliber Editora, p. 115 – 2001

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros.** São Carlos; Artliber Editora, p. 15, 16, 19, 22, 23, 29, 30, 91, 92, 115-117, 122, 152, 153, 2002.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros** São Carlos; Artliber Editora, p.44, 2004.

CHANDRA, R., RUSTGI, R. *Biodegradable polymers*. **Progress in polymer science,** v. 23, p. 1273 -1335, 1998.

CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; FERNÁNDES, E. G.; KENAWY, E. R. S.; LAZZERI, A., Gelatin-based blends and composites. Morphological and Thermal Mechanical Characterization. **Biomacromolecules**, v. 2, p. 806 - 8011, 2001.

CHIEN, P.; SHEU, F.; YANG, F., Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit, **Journal of Food Engineering**, v.78, p. 225 - 229, 2007

CHO, S. Y.; RHEE, C. Mechanical properties and water vapor permeability of edible films made from fractionated soy proteins with ultrafiltration. **Technologie**, 37, p. 833 – 839, 2004.

COMA, V.; MARTIAL-GROS, A.; GARREAU, S.; COPINET, SALIN, F.; DESCHAMPS, A. Edible antimicrobial films based on chitosan matrix. **J. Food Science**., v. 67, p. 1162 – 1169, 2002

COMA, V.; SEBTI, I.; PARDON, P.; PICHAVANT, F. H.; DESCHAMPS, A. Film properties from crosslinking of cellulosic derivatives with a polyfunctional carboxylic acid. **Carbohydrate Polymers,** v.51, p. 265-271, 2003.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Thermoplastic properties of fish myofibrillar proteins: application to the biopackaging fabrication. **Polymer**, v.38, p. 4071 – 4078, 1997.

DAMIAN**,** C. Avaliação físico-química e análise instrumental e sensorial da textura de salsichas tipo frankfurt de baixo teor de gordura com diferentes níves de quitosana. **Tese Doutorado**, 2005

DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Methylcellulose-based edible films and coatings: Mechanical and Thermal properties as a function of plasticizer content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45; p. 685-689, 1997.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J-A; VOILLEY, A. Edible films and coatings: tomorrow´s packagings: **a review**, v. 38, n. 4, p. 299 – 313, 1998.

DI GIOIA, L.; CUQ, B.; GUILBERT, S. Effect of hydrophilic plasticizers on thermomechanical properties of corn gluten meal. **Cereal Chemestry**, v. 75, p. 514-519, 1998.

DUPRÉ, A. Theorie Mecanique de la Chaleur, Paris;. p. 368, 1869

EXL, F.; KINDERSBERGER J.; Contact Angle Measurement on Insulator Surfaces with Artificial Pollution Layers and Various Surface Roughnesses - **Proceedings of the XIVth International Symposium on High Voltage Engineering**, Tsinghua University, Beijing, China, 2005;

FERRUA, F. Q.; SILVA, W. A.; PEREIRA, J.; CARVALHO, C. W. P.; Determination of color, topographic superficial image and contact angle of the biofilms of different starch sources, **Parte do trabalho de dissertação de mestrado**, Universidade Federal de Lavras, 2005.

FOWKES, F. M.; **Journal of Physical-Chemistry**; v. 66 p. 382, 1962

FURLAN, L. Copolímeros grafitizados de quitina e quitosana com monômeros acrílicos, estudos de adsorção de Ca(II) e aplicações na tecnologia do papel. 105f. **Dissertação (Mestrado em Ciências** – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 1993.

GALIETTA, G.; DI GOIA, 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**, v. 64, n.1, p. 82 – 85, 1999.

GARNIER, C.; AXELOS, M. A. V.; THIBAULT, J. F. **Carbohydrate Res**., 240, p. 219 – 232, 1993

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; Edible films and coatings from wheat and corn proteins. **Food Technology**, v. 44, n. 10, p. 63 – 69, 1990.

GENNADIOS, A., McHUGH, T. H., WELLER, C. L., KROCHTA, J. M. Edible coatings e film based on proteins. In Edible coatings and films to improve food quality. Lancaster: **Technomic Publishing**, p. 210-277, 1994.

GÓMEZ-CARRACEDO, A., ALVAREZ-LORENZO, C., GÓMEZ-AMOZA, J. L., CONCHEIRO, A. Chemical structure and glass transition temperature of non-ionic cellulose ethers. DSC, TMDSC Oscillatory rheometry study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 73, p. 587-596, 2003.

GONTARD, N. Films et enrobages comstibles: etude et amelioration des propriétés filmogènes du gluten, **Tese de Doutorado**, Université de Montpellier, França, 1991.

GONTARD, N., GUILBERT, S., & CUQ, J. L. Edible wheat gluten film: Influence of the main process variable on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v.*57*, p.190- 195, 1992.

GONTARD, N.; RING, S. Edible wheat gluten film: Influence of water content on glass transition temperature. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.44, p. 3474 – 3478., 1996.

GRANT, G. T.; MORRIS, E. R.; REES, D. A.; SMITH, P. J. C.; THOM, D. **Febs Lett.** v. 32, p. 195 – 201, 1973.

GROVES, D. J.; MCLEISH, T. C. B.; WARD, N. J.; JOHNSON, A. F. The blend rheology of some linear and branched polymers, **Polymer**, v. 39, p. 3877 – 3881, 1998.

GUSTAFSSON, C., BONFERONI, M. C., CARAMELLA, C., LENNHOLM, H., NYSTROM, C. Characterisation of particle properties and compaction behaviour of hydroxypropyl methylcellulose with different degrees of methoxy/hydroxypropyl substitution. **European Journal of Pharmaceutical Sciences,** v. 9, p. 171-184, 1999.

HANAWA, N. ET AL. Fruti jellies containing chitosan, phosphates and gelation agents and their manufacture. **Jap. Patent 03**, v. 127, p. 954, 1991.

HENG, P. W. S., WAN, L. S. C., TAN, Y. T. F. Relationship between aggregation of HPMC coated spheroids and tackiness/viscosity/additives of the coating formulations. **International Journal of Pharmaceutics,** v. 138, p. 57-66, 1996.

HIREMATH, A. C., SHERIGARA, B, S, PRASHANTHA, K., RAI, K. S., KUMAR, S. P. Studies on the miscibility of hydroxy propyl methyl cellulose and polyvinyl pyrrolidone) blends. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 9, p. 312-315, 2002.

HONARY, S., ORAFAI, H. The effect of different plasticizer molecular weights and concentrations on mechanical and thermomechanical properties of free films. **Drug Development and Industrial Pharmacy,** v. 28, p. 711-715, 2002.

HWANG, J. K.; SHIN, H. H. Rheological properties of chitosan solutions. **Korea-Australia Rheology Journal**, v.12, p. 175-179, 2000.

JOHNSON, K., HATHAWAY, R., LEUNG, P., FRANZ, R. Effect of triacetin and polyethylene glycol 400 on some physical properties of hydroxypropyl methylcellulose free films. **International Journal of Pharmaceutics,** v. 73, p. 197-208, 1991.

JONGJAREONRAK, A.; BENJAKUL, S.; VISESSANGUAN, W.; TANAKA, M.; Effects of plasticizers on the properties of edible films from skim gelatin of bigeye snapper and brownstripe red snapper. **European Food Research and Technology**, v. 19; p. 229-235, 2006.

JUMA, M.; MÜLLER, B. W. Physicochemical properties of chitosan-lipid emulsions and their stability during the autoclaving process. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 13, n. 2, p. 175 – 184, 1999.

JUNG, C.; SHEUU, F.; YANG, F. H.; Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of slice mango fruit; **Journal of Food Engineering** Volume 78, Issue 1, p.225-229; January 2007

KALAB, M., Food Structure and milk products. In: HUY, Y. H., **Enciclopedia of food science and technology, New York, Wiley Interscience**, p.1170-1196, 1993.

KALICHEVSKY, M. T.; BLANCHARD, J. M. V.; TOKARCZYK, P. F.; Effect of water content and sugars on the glass transition of casein and sodium caseinate. **International Journal Food Science and Technology**, v. 28, p. 139 – 151, 1993.

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

KHUTORYANSKIY, V. V., CASCONE, M. G., LAZZERI, L., BARBANI, N., NURKEEVA, Z. S., MUN, G. A., et al. Morphological and termal characterization of interpolymer complexes and blends based on poly(acrylic acid) and hydrxypropylcellulose. **Polymer International**, 53, 307-311, 2003.

KITTUR, F. S.; PRASHANTH, K. V. H.; UDAYA, S. K.; THARANATHAN, R. N.; Characterization of chitin and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v.49, p. 185-193, 2002.

KOHN, R. **Pure Applicated Chemistry**, v. 42, p. 371 – 399, 1975.

KOLODZIEJSKA, I.; PIOTROWSKA, B., The water vapour permeability, mechanical properties and solubility of fish gelatin-chitosan films modified with transglutaminase or 1-ethyl-3-(3-dimetilaminopropyl) carbodiimide (EDC) and plsticized with glycerol. **Food Chemistry**, In Press, 2006.

KORNING, R.; DUIN, M.V.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. **Prog. Polymer Science**., v. 23, p. 707, 1998.

KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. O.; Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. Lancaster, Pennsylvania, USA, **Technomic Publishing Co**., 1994

KRÜSS INFO - **Surface Science: Tensiometers, Contact Angle Meter** - Disponível em http://www.kruss.info/index.php?content=http%3A//www.kruss.info/techniques/contact_angle_e.html

KUNTE, L. A.; GENNADIOS, A.; CUPPETT, S. L.; HANNA, M. A.; WELLER, C. L. Cast films from soy protein isolates and fractions. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v.74, n.2, p.115-118, 1997.

LAU, C.; MI, Y. A., Study of blending and complexation of poly(acrylic acid)/poly(vinyl pyrrolidone). **Polymer**, v. 43, p. 823 - 829, 2002.

LI, Q.; DUNN, E. T.; GRANDMAISON, E. W.; GOOSEN, M. F. A. Applications and properties of chitosan. In: GOOSEN, M. F. A. (Ed.) **Applications of chitin and chitosan**. Basel: Technomic, p. 3 – 29, 1997.

LI, X., HUANG, M., BAI, H. Thermal decomposition of cellulose ethers. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 73, p. 2927-2936, 1999.

LI, B.; KENNEDY, J. F.; PENG, J. L.; YIE, X.; XIE., B. J.; Preparation and performance evaluation of glucomannan-chitosan-nisin ternary antimicrobial blend film. In: **Carbohidrate Polymers** v.65, p. 488-494, 2006.

LI, B.; KENNEDY, J. F.; JIANG, Q. G.; XIE, B. J.; Quick dissolvable, edible and heatsealable blend films based on konjac glucomannan – Gelatin. **Food Research International**, v. 39, p. 544-549, 2006.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E.; Caracterização de polímeros-determinação de peso molecular e análise térmica; Ed. Rio de Janeiro, **E-papers serviços editoriais**; 2001.

MAHMOUD, R.; SAVELLO, P. A. Mechanical properties of and water vapor transferability trough whey protein films. **Journal Dairy Science**, 75, p. 942 – 946, 1992

MANGATA, J. I.; BAUDUIN, G.; BOUTEVIN, B.; GONTARD, N., New plasticizers for wheat gluten films. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 1533-1541, 2001.

MANTSCH, H.H. & CHAPMAN, D.**Infrared spectroscopy of biomolecules**, New York, Wiley-Liss, 1996.

MARTINS, R. A. **Revista Brasileira Ensino de Física**, v.20, p.373, 1998.

McHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol – vs. glycerol – plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 42, n. 4, p. 841 – 845, 1994.

MEIER, M. M.; KANIS, L. A.; SOLDI, V.; Characterization and drug-permeation profiles of microporus and dense cellulose acetate membranes: influence of plasticizer and pore forming agent. **International Journal of Pharmaceutics**; v. 278, p. 99-110, 2004.

MIRABEDINIA, S. M.; RAHIMIA, H.; HAMEDIFARA, S.; MOHSENI, S. M.; Microwave Irradiation of Polypropylene Surface: A Study on Wettability and Adhesion **– International Journal of Adhesion & Adhesives**. v. 24, p. 163–170, 2004.

MIURA, K; KIMURA N.; SUZUKI, H.; MYASHITA, Y.; NISHIO, Y. Termal and viscoelastic properties of alginate/poly(vinylalcohol) blends cross-linked with calcium tetraborate. **Carbohidrate Polymers**, v. 39, p. 139-144, 1999.

MUZZARELLI, R. A. A. Chitosan- based dietary foods. **Elsevier Science**, v.29, p. 309 – 316, 1996.

MUZZARELLI, R. A. A.; TANFANI. F; EMANUELLI, M.; MARIOTTI, S. N-(carboxymethylidene) chitosan and N-(carboxymethyl) chitosan: novel chelating polyampholytes obtained from chitosan glyoxylate. **Carbohydrate Research**, v. 107, p. 199 – 214, 1996.

NAGASAWA, N., MITOMO, H., YOSHII, F., KUME, T. *Radiation-induced degradation of sodium alginate.* **Polymer Degradation and Stability,** v. 69, p. 279-285, 2000.

NAM, S.; LEE, Y.; Pervaporation and properties of chitosan-poly(acrylic acid) complex membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 135, p. 161-171, 1997.

NASSU, R. T., LIMA, J. R., SOUZA-FILHO, M. S. M. Consumer´s acceptance of fresh and combined methods processed melon, mango and cashewapple. **Revista Brasileira de Fruticultura.** V.23, p. 551 – 554, 2001.

NELSON, K. L., FENNEMA, O. R. Methylcellulose films to prevent lipid migration in confectionery products. **Journal of Food Science**, v. 56, n. 2, p. 504 - 509, 1991.

NETTO, C. G. T.; GIACOMETTI, J. A.; JOB, A. E.; FERREIRA, F. C.; FONSECA, J. L. C.; PEREIRA, M. R.; Thermal analysis of chitosan based networks. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 97-103, 2005.

NEWMANN, A. W.; LAMA, C. N. C.; WU, R.; HAIR, M. L.; LI, D. Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis, **Advances in Colloid and Interface Science** v. 96, p. 169–191, 2002.

NITOWSKY, G. A.; Topographic and surface chemical aspects of the adhesion of structural epoxi resins to phosphorus oxo acid treated aluminum adherends; **Dissertation submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University,** 1998

NO, H. K. & MEYERS, S. P. – "Preparation of Chitin and Chitosan", *in*: Chitin Handbook, R. A A. Muzzarelli & M. G. PETERS (eds.), **European Chitin Society**, p.475 (1997) and ROBERTS, G. A. F. – "Chitin Chemistry", **The Macmillan Press**, London, 1992

NO, H. K., PARJ, N. Y., LEE, S. H., MEYERS, S. P., Antibacterial activity of chitosan and chitosan oligomers with different molecular weights. **Intern. J. Food Microbiology**, v. 74, p. 65 – 72, 2002.

OBARA, K. et al. Manufacture of cheese that maintains its shape in cooking. **Jap. Patent 03**, v. 143, p. 364, 1991.

OCUNO, D.; SOBRAL, P. J. A.; SAVASTANO JÚNIOR, H. Influência do teor de plastificante e do tipo de ácido sobre as propriedades mecânicas de biofilmes à base de proteínas miofibrilares de carne**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**, v. 16, p. 2074 – 2077, 1998.

OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. **Progress in polymer science,** v. 27, p. 87-133, 2002.

OSS V.; JU, L.; CHAUDHURY, M.K.; GOOD, R.J. - Estimation of the Polar Parameters of the Surface Tension of Liquids by Contact Angle Measurements on Gels - **J. Colloid Interface Sci**. v. 128, p. 313-319, 1989

OWENS, D. K.; WENDT R.C.- Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, **Journal Application of Polymers Science;** v. 13, p. 1741, 1969.

PAWLAK, A.; MUCHA, M. Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends. **Thermochimica Acta**, v. 396, p. 153-166, 2003.

PEACOOK, A. J., Handbook of polyethylene: structure, properties and applications, Marcel Dekker Inc., New York, 2000.

PEITER, C. C.; MALDONADO, J.. **Novos Materiais Poliméricos**, Inf. Int, v.19, n. 38, p. 13 – 15, jan/abr. 1987.

PEKEL, N., YOSHII, F., KUME, T., GÜVEN, O. Radiation crosslinking of biodegradable hydroxypropylmethylcellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p.139-147, 2004.

PÉREZ-GAGO, M. B.; NADAUD, P.; KROCHTA, J. M.. Water vapor permeability, solubility and tensile properties of heat-denatured versus native whey protein films. J**ournal of Food Science**, v. 64, n. 6, 1999.

PETER, M. G. Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. J. M. S. **Pure Applied Chemistry**, v. 32, p. 629-640, 1995.

PETERSEN, K.; NIELSEN, P.V.; BERTELSEN, G.; LAWTHER, M.; OLSEN, M. B.; NILSSON, N. N.; MORTENSEN, G. Potential of biobased materials for food packaging. **Trends in Food Science and Nutrition**, v. 10, p. 52-68, 1999.

PORTO, C. L. Filmes formados por gelatina e poli(acrilamida-co-ácido acrílico): efeito do plastificante e agente reticulante nas propriedades térmicas, mecânicas e absorção de água, **Dissertação de mestrado**, p. 58, 2007.

RATTO, J.; HATAKEYAMA, T.; BLUMSTEIN, R. B., Differential scanning calorimetry investigation of phase transition in water/chitosan systems. **Polymers**, v.36, p. 2915-2919, 1995.

RICOPEÑA, D. C., TORRES, J. A. Sorbic acid and potassium sorbate permeability of an edible methylcellulose palmitic acid: water activity and pH effects. **Journal of Food Science**, v. 56, n. 2, p. 497-499, 1991.

RINAUDO, M., BRUGNEROTTO, J., LIZARDI, J., GOYCOOLEA, F. M., ARGUELLES-MONAL, W., DESBRIÉRES, J., An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization., **Polymer**, v. 42, p. 3569-3580, 2001.

ROBERTS, G. A. F. – "Chitin Chemistry", the Macmillan Press, London (1992) and GOOSEN, M. E. A. - " Application of chitin and chitosan", **Technomic Publishing Company**, Lancaster, 1996.

ROHN, C. L., **"Analytical polymer rheology. Structure–processing–properties relationships"**, New York, Hanser Publishers, 1995.

SAKATA, Y.; SHIRAISHI, S.; OTSUKA, M. A novel white film for pharmaceutical coating formed by interaction of calcium lactate pentahydrate with hydroxypropyl methylcellulose, **International Journal of Pharmaceutics,** v. 317 p. 20–126, 2006.

SAKURAI, K.; MAEGAWA, T. T.; TAKAHASHI, T., Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly (n-vinyl pyrrolidone)blends. **Polymer**, v. 40, p. 19-56, 2000.

SCHOLS, H. A.; VORAGEN, A. G. J. **Carbohidr. Res.**, v. 256, p. 83 – 95, 1994

SHARHIDI, F., ARACHI, J. K. V., JEON, Y. J.; Food applications of chitin and chitosans. **Trends in Food Science**, v. 10 p. 37 – 51, 1999

SHARMA, P. - Surface Studies Relevant to Microbial Adhesion and Bioflotation of Sulphide Minerals – **Doctoral Thesis**, Luleå University of Technology, Suécia 2001

SILVA, W. A.; PEREIRA, J.; CARVALHO, C. W. P.; FERRUA, F. Q. Determinação da cor, imagem superficial, topografia e ângulo de contato de biofilmes de diferentes fontes de amido. **Ciênc. agrotec**., Lavras, v. 31, n. 1, p. 154-163, jan./fev., 2007

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5th ed., p. 87, 1991.

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, n. 3, p. 49-454, 2005.

SOBRAL, P. J. A. Influência de espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**., Brasília, v. 35, n. 6, p. 1251 – 1259, jun 2000.

SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; HUBINGER, M. D.; ROQUES, M. A.; Mechanical, water vapor barrier and termal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 423-432, 2001.

SOLOMONS, T. W. G. – "*Carbohydrates*", *in*: Organic Chemistry, cap. 22, **John Wiley & Sons**, New York, 1996.

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C B. **Organic Chemistry**. USA: John Wiley & Sons Inc, 7ª Edição, p. 1088-1128, 2000

SOTHORNVIT, R., KROCHTA, J. M., Plasticizer effect on mechanical properties of ß-lactoglobulin films. **Journal of Food Engineering**, v. 50; p. 149-155, 2001.

SRINIVASA, P. C., RAMESH, M. N., KUMAR & THARANATHAN, R. N. Properties and
sorption studies of chitosan- polyvinyl alcohol blend films. **Carbohydrate Polymers** v. 52, p. 431- 438, 2003

STRÖM G. *et al.*, Contact Angles - Work of Adhesion, and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface - **J. Colloid Interf. Sci**. v. 119, n. 2, p. 352-361, 1987

SUZUKI, T.; SUGAI, T. Coating agents for fruits and vegetables. **Jap. Patent 01**, v.13, p. 946, 1989

TAGER, A.; Physical chemistry of polymers. **MIR Publishers**, Moscow. p. 558, 1972.

TAGUCHI, T.; SATO, I. Chitosan-treated paper for casings. **Jap. Patent**, v. 174, p. 699, 1989.

TANG, C.H.; JIANG, Y.; WEN, Q. B.; YANG, X.Q. Effect of transglutaminase treatment on the properties of cast films of soy protein isolates. **Journal of Biotechnology**, v.120, p. 296 – 307, 2005.

THAKUR BR, SINGH RK, HANDA AK. Chemistry and uses of pectin - a review. **Crit Rev Food Scinece Nutr.**; v. 37, p. 47-73, 1997

VANDAMME, E. J., DE BAETS, S., STEINBUCHEL, A. **Biopolymers**. Alemanha:Wiley, v. 5, 2002.

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 properties and functional properties gelatin-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 899-907, 2005.

VARMA, A. J.; DESHPANDE, S. V.; KENNEDY, J. F. Metal complexation of chitosan and its derivatives; a review. **Carbohydrates Polymers**, v. 55, p. 77 – 79, 2004

VUEBA, M.L.; BATISTA DE CARVALHO, L. A. E.; VEIGA, F.; SOUSA, J. J.; PINA, M. E.; Influence of cellulose ether polymers on ketoprofen release from hydrophilic matrix

tablets, **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 58 p. 51–59, 2004.

WALINDER, M. - Factors Influencing Measurements of Wood Wettability – **Doctoral Thesis**, KTH-Royal Institute of Technology, Stockholm 2000;

WARD, I. M.; HARDLEY, D. W. An introduction to the mechanical properties of solid polymers. Ed John Wiley & Sons, Great Britain, 1998.

WENDLANDT, W. W. Thermal Analysis. Texas: **Willey-Interscience**, p.815, 1986.

WU, Y.; WELLER, C. L.; HAMOUZ, F.; CUPPET, S. L.; SCHNEPF, M. Development and applications of multicomponent edible coatings films: a review. **Advances in Fod Science and Nutrition Research**, v.44, p. 347-397, 2002.

YAMANE, H.; TAKADA, K. Frozen desserts with good shape-retainig property and their manufacture with chitosan. **Jap. Patent**, v.76, p. 537, 1991.

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

YANG, G., ZHANG, L., PENG, T., ZHONG, W. Effects of Ca^{2+} bridge cross-linking on structure and pervaporation of cellulose/alginate blend membranes. **Journal of Membrane Science,** v. 175, p. 53-60, 2000

YIN, J.; LUO, K.; CHEN, X.; KHUTORYANSKIY, V.V. Miscibility studies of the blends of chitosan with some cellulose ethers. **Carbohydrate polymers,** v. 63 p. 238-244, 2005.

YOUN, S. K.; PARK, S. M.; KIM, Y. J.; AHN, D. H. Effect on storage property and quality in meat sausage by added chitosan. Department of Food Science and Technology, Pukyong National University, Pusan, Korea. Disponível em www.chitosan.or.kr/intro1/99-4-4-3.html

ZACCARON, C. M., Blendas de hidroxipropilmetilcelulose/poli(1-vinilpirrolidona-co acetato de vinila) ou alginato de sódio: miscibilidade, propriedades mecânicas e estabilidade térmica. 2005

ZOHURIAAN, M. J.; SHOKROLARI, F. Thermal studies on natural and modified gums, **Polymer Testing**, v. 23, p.575–579, 2004.

1 INTRODUÇÃO

O interesse por biofilmes na área de alimentos vem crescendo consideravelmente nas últimas décadas. O uso de biomateriais pode ser explicado tanto por aspectos ambientais e exigências dos consumidores, quanto pela necessidade de se criar fontes alternativas que forneçam valor agregado à matéria-prima final. Os biopolímeros, como alternativa, vêm trazendo não só bons resultados do ponto de vista científico, como vêm atendendo a diversas demandas do mercado atual (WU et al., 2002).

Muito provavelmente, a futura geração de embalagens será derivada de fontes renováveis e estes materiais serão, por sua vez, biodegradáveis. Para que se atinja este objetivo, o contínuo avanço na formação, propriedades e aspectos econômicos de biofilmes devem ser considerados. Desta forma, para a escolha de determinada embalagem, fatores como pH, atividade de água e tempo de estocagem do alimento, devem ser criteriosamente considerados (PETERSEN et al., 1999).

Os filmes e coberturas comestíveis são produzidos basicamente a partir de polissacarídeos, proteínas e lipídios, capazes de produzir matrizes contínuas. A composição destes filmes e coberturas é uma escolha em função das propriedades desejadas e do biopolímero selecionado. Proteínas (glúten do trigo, zeína do milho, proteína da soja, colágeno, gelatina, albumina, proteínas do soro do leite, caseína, caseinatos e proteínas

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