



Universidade Estadual de Campinas



Faculdade de Engenharia de Alimentos  
Departamento de Engenharia de Alimentos

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES A BASE  
DE ALGINATO DE SÓDIO, RETICULADOS COM ÍONS  
BÁRIO ( $Ba^{2+}$ ), ESTRÔNCIO ( $Sr^{2+}$ ) OU ALUMÍNIO ( $Al^{3+}$ )**

**Autora:** Lady María Salas Valero

**Orientador:** Profa. Dra. Florencia Menegalli

**Co-orientador:** Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**

**Campinas – 2011**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

|       |   |
|-------|---|
| Sa31e | Salas Valero, Lady Maria<br>Elaboração e caracterização de filmes a base de alginato de sódio, reticulados com íons bário ( $Ba^{2+}$ ), estrôncio ( $Sr^{2+}$ ) ou alumínio ( $Al^{3+}$ ). / Lady Maria Salas Valero. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.<br><br>Orientador: Florência Cecilia Menegalli<br>Co-orientador: Theo Guenter Kieckbusch<br>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.<br>Faculdade de Engenharia de Alimentos<br><br>1. Filmes Alginato. 2. Reticulação. 3. Bário. 4. Estrôncio. 5. Alumínio. I. Menegalli, Florência Cecilia. II. Kieckbusch, Theo Guenter. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título. |
|-------|---|

cars/bibfea

Título em inglês: Elaboration and characterization of films based on sodium alginate crosslinked with barium ion ( $Ba^{2+}$ ), strontium ion ( $Sr^{2+}$ ) or aluminum ion ( $Al^{3+}$ )

Palavras-chave em inglês (Keywords): Alginate films, Crosslinking, Barium, Strontium, Aluminum

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Florencia Cecilia Menegalli  
Cristiana Maria Pedroso Yoshida  
Antonio Carlos Luz Lisboa

Data da defesa: 04/04/2011

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

# BANCA EXAMINADORA

Este exemplar corresponde à redação final da dissertação defendida 04 / 04 / 2011 por Lady Maria Salas Valero aprovado pela comissão julgadora em 04 / 04 / 2011.

---

Prof. Dr. Florencia Cecilia Menegalli  
(Orientador)

---

Prof. Dr. Antônio Carlos Luz Lisboa  
(Membro)

---

Prof. Dr. Cristiana Maria Pedroso Yoshida  
(Membro)

---

Prof. Dr. Leila Peres  
(Membro)

---

Prof. Dr. Rosiane Lopes da Cunha  
(Membro)



*“Isto significa vida eterna, que absorvam conhecimento de ti, o único Deus verdadeiro, e daquele que enviaste, Jesus Cristo” (João 17:3).*

*“Persisti, pois, em buscar primeiro o reino e a Sua justiça, e todas estas [outras] coisas vos serão acrescentadas.” (Mateus 6:33).*

*“Ao passo que fixamos os olhos, não nas coisas vistas, mas nas coisas não vistas. Porque as coisas vistas são temporárias, mas as coisas não vistas são eternas” (2 Coríntios 4:18).*

### **DEDICATÓRIA**

*Dedico este trabalho a JEOVÁ Deus, a minha mãe e minha querida família, pois embora longe fisicamente, me acompanharam na realização deste trabalho me incentivando e me motivando nas minhas alegrias e nas minhas tristezas.*



# AGRADECIMENTOS

*Ao meu amado JEOVÁ Deus; por seu amor especial e incondicional, por estar ao meu lado em todo momento da minha vida;*

*A minha orientadora a Profa. Dra. Florência Menegalli, pela orientação, pelo apoio e principalmente pela confiança e oportunidade na realização deste trabalho;*

*Ao meu Co-orientador o Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch, pelo importante apoio, dedicação, disposição e orientação em todo momento na realização deste trabalho, pelos conhecimentos transmitidos e por abrir as portas do Laboratório de Engenharia de Produtos e Processos em Biorrecursos, LEPPbio, da Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP;*

*Aos membros da banca examinadora: Prof. Dr. Antonio Lisboa, Profa. Dra. Maria Cristiana Pedroso Yoshida, Profa. Dra. Leila Peres e Profa. Dra. Rosiane da Cunha, pelas correções e sugestões que muito contribuíram para a redação e finalização desta dissertação;*

*A minha querida Mãe Maria Valero Guzman, pelos constantes estímulos e principalemte pelo carinho especial e pela confiança depositada em mim;*

*À CAPES, pela concessão da bolsa suplementar de estudos;*

*Ao Departamento de Engenharia de Alimentos da FEA – UNICAMP, por abrir suas portas para realização do mestrado, por tornar um sonho possível;*

*Aos meus colegas de mestrando e doutorando e minhas amigas Zabdy, Gladys, Rossana (Thanita), Eulalia, Anita, Gabi, Michelle (FEQ), Rossana, Janeth, Veronica, Sonia, Lesli, Heymi, Silvia, Michelle, Susel, Selene e Andrea e meus amigos Jose Zevallos, Mane, Samuel, Julio, Liber, Edwin, Edson Jonhy, Canchita, Hernan, Frank, Baldo, Charsinho, Jhon, Kevin, German, Richard, David, e Darrich pela linda amizade, companherismo e pelos auxilios prestados;*

*Aos meus amigos Roger, Victor e Noe, pela amizade, pelo apoio, pela colaboração, pelos importantes auxilios no decorrer e na conclusão deste trabalho e por estarem presentes quando mais precisei;*

*Ao meu pai, Cesar, ao meu irmão Cesar Manuel, minhas irmãs Olga e Elayne e meus queridos sobrinhos Marcelo, Manuel, Pablo, Angela e Miriel, pelo carinho incondicional, apoio e incentivo durante toda a execução desta dissertação;*

*A todos os meus familiares, meus tios, tias, primos, que me incentivaram e deram suporte sempre que precisei; em especial à minha querida família Mestas Valero;*

*A meus amigos inesquecíveis Testemunhas de Jeová pelo carinho, compreensão, apoio e dedicação sem igual;*

*A todas as pessoas que me apoiaram e/ou contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho e estarem sempre presente ao meu lado nos momentos alegres e tristes no decorrer desta pesquisa;*

*Muito obrigada a todos!*



# RESUMO

Alginatos são polissacarídeos extraídos de algas pardas que apresentam uma grande gama de aplicações tecnológicas devido a sua conhecida habilidade em formar géis fortes, biodegradáveis e insolúveis em água ao ser reticulado com  $\text{Ca}^{2+}$ . Biofilmes baseados nesse mecanismo podem ser confeccionados, formando estruturas transparentes e de alta resistência mecânica, mas que exigem considerável quantidade de plastificante para adequar sua flexibilidade. O objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar filmes de alginato reticulados com cátions  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  e seus atributos funcionais foram comparados aos de filmes de alginato de cálcio. Filmes de diferentes espessuras foram elaborados por *casting* em processo em duas etapas: um protótipo de filme foi inicialmente formado, vertendo alíquotas de uma solução aquosa contendo alginato de sódio, glicerol como agente plastificante e uma pequena quantidade de íons cálcio para promover uma pré-reticulação, em placas quadradas de acrílico e submetidas a secagem a  $40^{\circ}\text{C}$ . A reticulação destes pré-filmes foi complementada por imersão em soluções de cloreto de bário, de estrôncio ou de alumínio. Filmes com diferentes graus de reticulação, e diferentes concentrações de glicerol foram caracterizados em relação a suas propriedades, tais como: aspecto visual, conteúdo de umidade, massa solubilizada, permeabilidade ao vapor de água, intumescimento em água, resistência mecânica à tração, alongamento, observações por microscopia eletrônica de varredura, opacidade e cor. O estudo indica que o cloreto de bário é uma alternativa eficiente como agente reticulante por apresentar rápida e intensa reticulação da camada superficial dos filmes de alginato formando filmes com boas propriedades funcionais, excelente manuseabilidade, e altos valores de alongamento, porém menos transparentes. Filmes reticulados com  $\text{Sr}^{2+}$  apresentaram características funcionais superiores aos filmes reticulados com  $\text{Ca}^{2+}$  de mesma espessura, exceto quanto à permeabilidade ao vapor d'água, que foi ligeiramente mais alta. O uso do íon trivalente  $\text{Al}^{3+}$ , que é pequeno e lábil, como agente reticulante formou filmes densos devido à reticulação em todo o seu volume, exibindo limitados atributos funcionais, sobretudo em relação a flexibilidade, pois sua compacta estrutura tridimensional impedia a incorporação de glicerol.

**Palavras-chave:** filmes, alginato, reticulação, bário, cálcio, estrôncio, alumínio.



# ABSTRACT

Alginates are polysaccharides extracted from brown seaweeds with a large range of technological applications due to their well known ability to form strong gels that are biodegradable and insoluble in water when crosslinked with calcium ions. Films based on this mechanism can be confectioned, forming transparent structures with high mechanical resistance, but require considerable amount of plasticizers in order to become flexible. This work evaluated the development and characterization of alginate films reticulated with  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  or  $Al^{3+}$  and their functional attributes were compared to films of calcium alginate. Prototypes of films with distinct thicknesses were confectioned by casting in a two-step procedure: different aliquots of an aqueous solution containing sodium alginate, glycerol as plasticizer and a small amount of calcium chloride in order to promote a weak crosslinking were poured in Plexiglas square dishes and dried at 40°C. The crosslinking of these pre-films were further complemented by immersion in solutions containing barium, strontium or aluminum chloride. Films of different degrees of reticulation and different concentration of glycerol were characterized as to visual appearance, water content, swelling degree, soluble mass, water vapor permeability, mechanical resistance to tension and elongation, opacity, color and were also submitted to SEM observation. This investigation selects barium as an excellent alternative crosslinking agent, since it promotes a fast and intense surface reticulation producing films with good physical attributes and handling, due to their high values of elongation. Films reticulated with  $Sr^{2+}$  show slightly better functional properties compared to calcium alginate films of the same thickness. The use of the small and labile trivalent  $Al^{3+}$  ion as reticulant led to very dense structures due to its ability to crosslink the film core. The films formed, however, were brittle due to lack of flexibility, since the tight tridimensional structure hindered the incorporation of glycerol.

**Key-words:** films, alginate, crosslinking, barium, calcium, strontium, aluminium



# SUMARIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>CAPÍTULO 1</b> .....                               | <b>1</b>  |
| 1 INTRODUÇÃO .....                                    | 1         |
| <b>CAPÍTULO 2</b> .....                               | <b>5</b>  |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                         | 5         |
| 2.1 Filmes e coberturas biodegradáveis .....          | 5         |
| 2.2 Biopolímeros.....                                 | 6         |
| 2.3 Alginato.....                                     | 8         |
| 2.3.1 Composição química .....                        | 9         |
| 2.3.2. Propriedades físico-químicas.....              | 11        |
| 2.3.3. Aplicações do Alginato e de seus filmes.....   | 12        |
| 2.3.4. Reticulação.....                               | 13        |
| 2.4 Plastificantes.....                               | 18        |
| 2.5 Elaboração de filmes de alginato. ....            | 20        |
| 2.6 Caracterização das propriedades dos filmes.....   | 24        |
| 2.6.1. Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....     | 24        |
| 2.6.2. Massa solubilizada em água (MS) .....          | 25        |
| 2.6.3. Intumescimento (GI) .....                      | 25        |
| 2.6.4. Propriedades mecânicas .....                   | 25        |
| 2.6.5. Espessura ( $\delta$ ) .....                   | 26        |
| 2.6.6. Cor e Opacidade .....                          | 27        |
| 2.6.7. Microscopia óptica de varredura (MEV).....     | 27        |
| 2.6.8. Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )..... | 28        |
| <b>CAPÍTULO 3</b> .....                               | <b>29</b> |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS .....                           | 29        |
| 3.1 Matéria-prima.....                                | 29        |
| 3.2 Elaboração dos filmes.....                        | 29        |
| 3.2.1 Pré-reticulação (1° Estágio).....               | 29        |
| 3.2.2 Reticulação complementar (2° Estágio).....      | 30        |

|                   |  |           |
|-------------------|--|-----------|
| 3.3               | Ensaio Preliminares .....                            | 31        |
| 3.4               | Definição de formulações e procedimentos .....       | 33        |
| 3.5               | Caracterização físico-química dos filmes .....       | 34        |
| 3.5.1.            | Aspecto visual .....                                 | 34        |
| 3.5.2.            | Conteúdo de umidade .....                            | 34        |
| 3.5.3.            | Massa solubilizada, MS .....                         | 34        |
| 3.5.4.            | Espessura, $\delta$ .....                            | 35        |
| 3.5.5.            | Permeabilidade ao vapor de água, PVA .....           | 35        |
| 3.5.6.            | Grau de Intumescimento, GI.....                      | 36        |
| 3.5.7.            | Propriedades mecânicas .....                         | 36        |
| 3.5.8.            | Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV .....       | 37        |
| 3.5.9.            | Opacidade e Cor .....                                | 37        |
| 3.5.10.           | Temperatura de Transição Vítreas, $T_g$ .....        | 38        |
| 3.6               | Análise estatística dos dados.....                   | 39        |
| <b>CAPÍTULO 4</b> | <b>.....</b>   | <b>41</b> |
| 4                 | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                         | 41        |
| 4.1               | Resultados preliminares.....                         | 41        |
| 4.2               | Definição de formulações e procedimentos .....       | 53        |
| 4.2.1             | Análises subjetivas .....                            | 53        |
| 4.2.2             | Propriedades funcionais dos filmes de alginato. .... | 54        |
| 4.3               | Determinações complementares.....                    | 71        |
| 4.3.1             | Opacidade e Cor .....                                | 71        |
| 4.3.1.a.          | Opacidade de filmes (3% glicerol) .....              | 71        |
| 4.3.1.b.          | Parâmetros de cor e opacidade (10% glicerol) .....   | 72        |
| 4.3.2             | Microscopia eletrônica de varredura .....            | 75        |
| <b>CAPÍTULO 5</b> | <b>.....</b>   | <b>81</b> |
| 5                 | CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....   | 81        |
| 5.1               | Conclusões.....                                      | 81        |
| 5.2               | Sugestões para Trabalhos futuros .....               | 82        |
|                   | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                     | 85        |

# Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 2.1.</b> Fotografias de Algas marinhas (a) <i>Macrocystis pyrifera</i> , (b) <i>Laminaria hyperborea</i> , (c) <i>Laminaria digitata</i> .....   | 9  |
| <b>Figura 2.2.</b> Estrutura do ácido $\alpha$ -L-gulurônico e do ácido $\beta$ -D-manurônico (DRAGET <i>et al.</i> , 2005). ..  | 9  |
| <b>Figura 2.3.</b> Estrutura dos blocos homopoliméricos e heteropoliméricos MG, que constituem a molécula de alginato. Sequência (a) M-M, (b) G-G e (c) G-G- M-G-M; (d) Distribuição de blocos (DRAGET <i>et al.</i> , 2005).....  | 10 |
| <b>Figura 2.4.</b> Formação do gel de alginato de cálcio: (a) homopolímeros de unidade de ácido gulurônico em solução; (b) ligação entre as cadeias homopoliméricas através dos íons cálcio; (c) Modelo “caixa de ovos” (BRYCE <i>et al.</i> , 1974; KAWAGUTI, 2008) .....   | 14 |
| <b>Figura 2.5.</b> Formação da rede do gel do alginato por íons multivalentes (YALPANI, 1998).....   | 17 |
| <b>Figura 2.6.</b> Esquema das interações entre íon $Ba^{2+}$ com moléculas de $H_2O$ e metades de $-COOH$ sobre resíduos G dentro a matriz do alginato (CHOONARA <i>et al.</i> , 2008). .....   | 18 |
| <b>Figura 2.7.</b> Fluxograma da elaboração de filmes de alginato (ZACTITI e KIECKBUSCH, 2004). ....   | 22 |
| <b>Figura 3.1.</b> Fluxograma do 1º Estágio de elaboração de filmes de alginato.....   | 30 |
| <b>Figura 3.2.</b> Fluxograma do 2º Estágio de elaboração de filmes de alginato.....   | 31 |
| <b>Figura 3.3.</b> Célula de acrílico para a medida da permeabilidade .....  | 36 |
| <b>Figura 4.1.</b> Variação do grau de intumescimento de <i>Filmes Ba</i> com o tempo .....  | 44 |
| <b>Figura 4.2.</b> Variação do grau de intumescimento de <i>Filmes Sr</i> obtidos com 2 minutos de imersão no 2º Estágio.....  | 45 |
| <b>Figura 4.3.</b> Efeito da espessura de <i>Filmes Ba</i> na PVA .....  | 49 |
| <b>Figura 4.4.</b> Efeito da massa de solução filmogênica na espessura dos filmes de alginato .....  | 51 |
| <b>Figura 4.5.</b> Efeito da espessura de <i>Filmes Sr</i> na PVA de filmes de alginato.....   | 51 |
| <b>Figura 4.6.</b> Efeito da concentração do glicerol na solução do 2º Estágio sobre PVA e a espessura de filmes de alginato (a) Espessura de filmes obtidos com 40 g de MSF, (b) Espessura de filmes obtidos com 80 g de MSF (c) PVA de filmes de alginato obtidos com 40 g MSF. (d) PVA de filmes de alginato obtidos com 80 g MSF ..... | 64 |
| <b>Figura 4.7.</b> Efeito da espessura na PVA de filmes reticulados com íons polivalentes. (a) Filmes obtidos com 40 g de MSF (b) Filmes obtidos com 80 g de MSF .....   | 65 |
| <b>Figura 4.8.</b> Efeito da concentração de glicerol na reticulação do 2º Estágio sobre a umidade de filmes (a) Filmes obtidos com 40 g MSF. (b) Filmes obtidos com 80 g MSF .....  | 66 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 4.9.</b> Efeito da concentração de glicerol na reticulação do 2º Estágio sobre a massa solubilizada de filmes (a) Filmes obtidos com 40 g MSF; (b) Filmes obtidos com 80 g MSF.....   | 67 |
| <b>Figura 4.10.</b> Efeito da concentração do glicerol na solução do 2º Estágio sobre a tensão de ruptura e alongamento de filmes (a) TR de filmes obtidos com 40 g de MSF, (b) TR de filmes obtidos com 80 g de MSF (c) AL de filmes de alginato obtidos com 40 g MSF. (d) AL de filmes de alginato obtidos com 80 g MSF ..... | 69 |
| <b>Figura 4.11.</b> Efeito da reticulação com íons polivalentes na PVA, TR e AL de filmes de alginato....   | 71 |
| <b>Figura 4.12.</b> Efeito do tipo de reticulante na opacidade do filme (3% glicerol) .....   | 72 |
| <b>Figura 4.13.</b> Micrografias de filmes de alginato reticulados com íons $Ca^{2+}$ ; (3% glicerol): (a) superfície dos <i>Filmes 3Ca</i> ; (b) Seção transversal <i>Filmes 3Ca</i> ; (10% glicerol): (c) Superfície dos <i>Filmes 3Ca</i> ; (d) Seção transversal <i>Filmes 3Ca</i> .....                                    | 75 |
| <b>Figura 4.14.</b> Micrografias de filmes de alginato reticulados com íons $Sr^{2+}$ ; (3% glicerol): (a) Superfície dos <i>Filmes 5Sr</i> (b) Seção transversal <i>Filmes 5Sr</i> ; (10% glicerol): (c) Superfície dos <i>Filmes 5Sr</i> ; (d) Seção transversal <i>Filmes 5Sr</i> .....                                      | 76 |
| <b>Figura 4.15.</b> Micrografias de filmes de alginato reticulados com íons $Al^{3+}$ ; (3% glicerol): (a) Superfície dos <i>Filmes 5Al</i> ; (b) Seção transversal <i>Filmes 5Al</i> ; (10% glicerol):(c) Superfície dos <i>Filmes 5Al</i> ; (d) Seção transversal <i>Filmes 5Al</i> .....                                     | 77 |
| <b>Figura 4.16.</b> Micrografias de filmes de alginato reticulados com íons $Ba^{2+}$ ; (3% glicerol): (a) Superfície dos <i>Filmes 5Ba</i> ; (b) Seção transversal <i>Filmes 5Ba</i> ; (10% glicerol): (c) Superfície dos <i>Filmes 5Ba</i> ; (d) Seção transversal dos <i>Filmes 5Ba</i> .....                                | 78 |
| <b>Figura 4.17.</b> Micrografias de filmes de alginato reticulados com íons $Ba^{2+}$ ; (3% glicerol): (a) Superfície dos <i>Filmes 1Ba</i> ; (b) Seção transversal <i>Filmes 1Ba</i> ; (10% glicerol); (c) Superfície dos <i>Filmes 1Ba</i> ; (d) Seção transversal <i>Filmes 1Ba</i> .....                                    | 79 |

# Lista de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 2.1.</b> Típicos perfis de blocos G e M de diferentes algas .....   | 16 |
| <b>Tabela 3.1.</b> Relação entre Razão de Pré-reticulação e concentração de cálcio na solução pré-reticuladora.....   | 32 |
| <b>Tabela 3.2.</b> Formulações no 2º Estágio para filmes de alginato.....   | 33 |
| <b>Tabela 4.1.</b> Efeito da Razão de Pré-reticulação (RPR) com $\text{Ca}^{2+}$ no 1º Estágio nas propriedades físicas de <i>Filmes Ca</i> (2º Estágio: 2 min em solução de 3% $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 3% glicerol) .....   | 42 |
| <b>Tabela 4.2.</b> Efeito da Razão de Pré-reticulação (RPR) com $\text{Ca}^{2+}$ no 1º Estágio nas propriedades físicas de <i>Filmes Ba</i> (2º Estágio: 1 min em solução de 8,3% de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 3% glicerol). .....  | 43 |
| <b>Tabela 4.3.</b> Efeito da Razão de Pré-reticulação (RPR) com $\text{Ca}^{2+}$ no 1º Estágio nas propriedades físicas de <i>Filmes Sr</i> (2º Estágio: 2, 5 e 10 min em solução de 9% de $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 3% glicerol).....  | 44 |
| <b>Tabela 4.4.</b> Efeito da Razão de Pré-reticulação (RPR) com $\text{Ca}^{2+}$ no 1º Estágio nas propriedades físicas de <i>Filmes 5Al</i> (2º Estágio: 2, 5 e 10 min de imersão em solução contendo 5,48% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 3% glicerol). .....  | 46 |
| <b>Tabela 4.5.</b> Efeito da Razão de Pré-reticulação (RPR) com $\text{Ca}^{2+}$ no 1º Estágio nas propriedades físicas de <i>Filmes 8Al</i> (2º Estágio: 2, 5 e 10 min de imersão em solução contendo 8,21 % $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 3% glicerol) .....  | 47 |
| <b>Tabela 4.6.</b> Espessura e Grau de Intumescimento de <i>Filmes Ba</i> obtidos com diferentes massas de solução filmogênica .....  | 48 |
| <b>Tabela 4.7.</b> Espessura e Grau de Intumescimento de <i>Filmes Sr</i> obtidos com diferentes massas de solução filmogênica formadora .....  | 50 |
| <b>Tabela 4.8.</b> Parâmetros subjetivos de filmes de alginato reticulados com íons $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ ou $\text{Al}^{3+}$ .....  | 53 |
| <b>Tabela 4.9.</b> Permeabilidade ao vapor de água (PVA), umidade (UBU), massa solubilizada (MS), tensão de ruptura (TR), alongamento (AL), de filmes reticulados com $\text{Ca}^{2+}$ por imersão por 3 min em solução contendo 3% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 3% de glicerol ( <i>Filmes 3Ca</i> ) e 5% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 3% glicerol ( <i>Filmes 5Ca</i> ) em função da espessura. ....  | 56 |
| <b>Tabela 4.10.</b> Permeabilidade ao vapor de água (PVA), umidade (UBU), massa solubilizada (MS), tensão de ruptura (TR), alongamento (AL), de filmes reticulados com $\text{Sr}^{2+}$ por imersão por 5 min em solução contendo 5% $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 3% de glicerol ( <i>Filmes 5Sr</i> ), 9% $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 3% glicerol ( <i>Filmes 9Sr</i> ) e 15% $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 3% glicerol ( <i>Filmes 15Sr</i> ) em função da espessura. .... | 57 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 4.11.</b> Permeabilidade ao vapor de água (PVA), umidade (UBU), massa solubilizada (MS), tensão de ruptura (TR), alongamento (AL), de filmes reticulados com Ba <sup>2+</sup> por imersão por 1 min em solução contendo 1% BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O e 3% de glicerol ( <i>Filmes 1Ba</i> ), 3% BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O e 3% glicerol ( <i>Filmes 3Ba</i> ), 5% BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O e 3% glicerol ( <i>Filmes 5Ba</i> ) e 8,3% BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O e 3% glicerol ( <i>Filmes 8Ba</i> ) em função da espessura. .... | 58 |
| <b>Tabela 4.12.</b> Permeabilidade ao vapor de água (PVA), umidade (UBU), massa solubilizada (MS), de filmes reticulados com Ba <sup>2+</sup> por imersão em uma solução contendo 1% BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O e 3% de glicerol ( <i>Filmes 1Ba</i> ) em função do tempo de imersão. ....  | 63 |
| <b>Tabela 4.13.</b> Formulações recomendadas para o 2º Estágio.....   | 70 |
| <b>Tabela 4.14.</b> Efeito do tipo de reticulante na opacidade do filme (10% glicerol).....   | 73 |

# NOMENCLATURA

|                       |   |                        |
|-----------------------|---|------------------------|
| $A$                   | Área da seção transversal do filme                  | $m^2$                  |
| $A_e$                 | Área da superfície exposta do filme                 | $m^2$                  |
| $AL$                  | Alongamento na ruptura                              | %                      |
| $\delta$              | Espessura   | $\mu m$                |
| $E$                   | Módulo de armazenamento                             | -                      |
| $E''$                 | Módulo de perda                                     | -                      |
| $F_m$                 | Força máxima no momento da ruptura                  | N                      |
| $G$                   | Coeficiente angular, massa <i>versus</i> tempo      | g/dia                  |
| $GI$                  | Grau de intumescimento                              | %                      |
| $L^*, a^*, b^*$       | Parâmetros de cor                                   | -                      |
| $L_p^*, a_p^*, b_p^*$ | Parâmetros de cor do filme padrão no sistema padrão | -                      |
| $m_i$                 | Massa total inicial da amostra                      | g                      |
| $m_f$                 | Massa seca final da amostra                         | g                      |
| $m_u$                 | massa final úmida do filme                          | g                      |
| $MS$                  | Massa solubilizada                                  | %                      |
| $MEV$                 | Microscopia eletrônica de varredura                 | -                      |
| $PVA$                 | Permeabilidade de vapor de água                     | $(g.mm)/(m^2.dia.kPa)$ |
| $RPR$                 | Razão de Pré-reticulação                            | mg/g                   |
| $MS$                  | Massa solubilizável                                 | %                      |
| $T_g$                 | Temperatura de transição vítrea                     | $^{\circ}C$            |
| $TR$                  | Tensão na ruptura                                   | MPa                    |
| $UR$                  | Umidade relative                                    | %                      |

|                   |   |     |
|-------------------|---|-----|
| $\omega_{H_2O}$   | Conteúdo de umidade                             | %   |
| $Y$               | Opacidade no modo transmitância dos filmes      | %   |
| $Y_p$             | Opacidade do filme sobreposto a um fundo preto  | %   |
| $Y_b$             | Opacidade do filme sobreposto a um fundo branco | %   |
| $\Delta E^*$      | Diferença total de cor                          | -   |
| $\Delta P_{H_2O}$ | Diferença de pressão de vapor de água parcial   | kPa |

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, termos como “biodegradável, biocompatível, ambientalmente amigável, renovável anualmente, sustentável, verde e biopolímeros”, são as palavras-chaves mais frequentes na literatura relacionada com embalagens (BRIASSOULIS, 2004; RHIM e NG, 2007; FARRIS *et al.*, 2009; ZHANG e MITTAL, 2010). As preocupações ambientais causadas pelo descarte de embalagens de plástico baseadas em materiais petroquímicos têm aumentado o interesse pelas embalagens biodegradáveis (RHIM e NG, 2007).

Indústrias de alimentos e pesquisadores têm mostrado um grande interesse pelo desenvolvimento de filmes e coberturas biodegradáveis para melhorar a qualidade de alimentos frescos como frutas, verduras parcialmente processadas e vegetais em conserva (DEBEAUFORT *et al.*, 1998; KESTER e FENNEMA, 1986; KROCHTA e DE MULDER-JOHNSTON, 1997) assim como para a substituição de embalagens plásticas não-degradáveis cujo descarte causa um impacto negativo para no ambiente (LIMA *et al.*, 2007; ZHANG e MITTAL, 2010). Hoje, diferentes plásticos sintéticos, totalizando cerca de 200 milhões de toneladas por ano, são produzidas em todo o mundo (ZHANG *et al.*, 2002).

O alginato, um polissacarídeo extraído de algas pardas, pode ser usado para a elaboração de filmes biodegradáveis. O alginato tem a capacidade de reter água, além de gelificar e estabilizar a suas propriedades funcionais. Devido à sua estrutura linear e alto peso molecular, alginatos formam filmes resistentes (RINAUDO, 2008).

Embora o alginato de sódio seja facilmente dissolvido em água, alginatos insolúveis em água podem ser preparados quando os íons de sódio do alginato são substituídos por cátions divalentes e trivalentes, tais como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  (NAKAMURA *et al.*, 2000; USOV, 1999).

A preferência pelo uso do cálcio na reticulação provém de pesquisas que o recomendam por ser abundante, fácil uso e excelente poder gelificante (ALLEN *et al.*, 1963). Entretanto, géis de alginato de cálcio são facilmente desestabilizados na presença de cátions monovalentes (SMIDSRØD e SKJAK-BRAEK, 1990) e também complexos de ânions, tais como fosfato, citrato e lactato, que têm alta afinidade por íons de cálcio. A instabilidade pode ser causada também pela

presença de alta concentração de íons não-gelificantes, como sódio e magnésio (AYALA *et al.*, 2008).

O poder gelificante desses cátions decresce na sequência (Yrr *et al.*, 2006):



Trabalhos que usam  $\text{Ba}^{2+}$  têm surgido na literatura recente, sobretudo em pesquisas de liberação controlada de fármacos em estruturas compostas de alginato e quitosana e que utilizam fosfatos no seu preparo. O íon fosfato sequestra os íons  $\text{Ca}^{2+}$ , destruindo a matriz reticulada de alginato e essa liquefação é evitada se a reticulação for feita com bário ou estrôncio.

Poucos trabalhos foram encontrados na literatura nos quais se confecciona filmes de alginato de sódio com estrutura autossustentável e reticulados com cátions diferentes do  $\text{Ca}^{2+}$ . Esses trabalhos não utilizam plastificantes e não houve preocupação em obter filmes com características adequadas para servir como embalagem (AL-MUSA *et al.*, 1999; NAKAMURA *et al.*, 1995). Al-Musa *et al.* (1999) incorporaram um fármaco a filmes reticulados com  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  ou  $\text{AlCl}_3$  e estudaram a liberação, enquanto que Nakamura *et al.* (1995) avaliaram propriedades térmicas de transição vítrea e calor específico em filmes reticulados com  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{AlCl}_3$ . Ambos concluíram que uma estrutura mais compacta foi obtida com os íons de maior tamanho.

O presente trabalho de pesquisa propõe avaliar o potencial de uso do  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  na reticulação de alginato visando a elaboração de biofilmes de aspecto atraente e com propriedades funcionais adequadas para servirem como embalagem.

**Objetivos gerais:** O objetivo geral dessa pesquisa foi produzir filmes à base de alginato de sódio reticulados com íons bário, estrôncio ou alumínio e caracterizá-los em relação à aparência, atributos físico-químicos, e resistência mecânica.

**Objetivos específicos:**

- Elaborar filmes através da reticulação usando  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ .
- Preparar filmes de alginato pré-tratados com cálcio e realizar a reticulação complementar por íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ .
- Determinar a influência da concentração desses íons, espessura do filme, concentração do plastificante e tempo de contato na solução reticuladora complementar sobre os atributos funcionais dos filmes.

- d) Selecionar formulações representativas dos filmes biodegradáveis e realizar sua caracterização físico-química, observações de microscopia, temperatura de transição vítrea e quantificação da opacidade e da cor.

O estudo experimental foi realizado no Laboratório de Engenharia de Produtos e Processos em Biorrecursos, LEPPbio, da Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.



# CAPÍTULO 2

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimos anos, o interesse em pesquisar o uso de polímeros naturais provenientes de fontes renováveis aumentou devido, sobretudo, ao problema do descarte de plástico após o consumo e à reduzida disponibilidade de aterros.

Polímeros biodegradáveis são conhecidos há muitas décadas, mas sua utilização tem sido ignorada por causa do baixo custo de polímeros sintéticos. Eles poderiam substituir polímeros sintéticos em muitas aplicações, reduzindo desta forma os problemas de disponibilidade de matérias plásticas e da tradicional dependência do petróleo (BRIASSOULIS, 2006).

A biodegradação pode acontecer por microorganismos em um processo de compostagem, gerando dióxido de carbono, água, metano e outros resíduos de biomassa (KROCHTA e DE MULDER-JOHNSTON, 1997). Para que este processo aconteça apropriadamente precisa-se de um ambiente quente e úmido, pH adequado, nutrientes, oxigênio e tempo (KROCHTA, 2002).

Filmes e coberturas biodegradáveis já foram aplicados como embalagens em carnes, aves, mariscos, frutas (maça, morango, banana, manga, abacaxi, mamão), verduras (cenoura, pepino berinjela, tomate), grãos, doces, alimentos frescos, curados, congelados, tratados e outros como noz, amêndoa, alho, sementes (HERSHKO e NUSSINOVITCH, 1998; DEBEAUFORT *et al.*, 1998; TAPIA *et al.*, 2008; OLIVEIRA e SOLDI, 2009).

### 2.1 Filmes e coberturas biodegradáveis

Filmes ou coberturas biodegradáveis devem cumprir certas características físico-químicas para serem utilizadas como embalagens na indústria de alimentos (DEBEAUFORT *et al.*, 1998; RHIM e NG, 2007). Segundo Debeaufort *et al.* (1998) esses filmes precisam ter requisitos como:

- Boas qualidades sensoriais.
- Impenetrabilidade para gases e solutos.
- Resistência mecânica.
- Estabilidade microbiológica.

- Livre de compostos tóxicos e seguros para a saúde.
- Ser elaborados com tecnologia simples.
- Não ser poluente.
- Baixo custo de matérias-primas e do processo de elaboração.

O uso desses materiais em embalagens para alimentos vai depender, além desses requisitos, também de seus atributos funcionais. Segundo Cuq *et al.* (1996) e Lacroix e Tien (2005) esses atributos são:

- Propriedades mecânicas (resistência e flexibilidade).
- Propriedades ópticas (cor e opacidade).
- Propriedades de barreira (permeabilidades ao vapor de água, gás, luz, aroma).
- Solubilidade em água.
- Propriedades sensoriais.
- Resistência à temperatura.

Esses atributos dependem das características do biopolímero usado (conformação, massa molecular, distribuição de cargas, polaridade), das condições de fabricação (pH, concentração de biopolímeros na solução filmogênica, tratamento térmico da solução, tipo e teor de aditivos, como os plastificantes) e das condições ambientais (temperatura e umidade relativa) (CUQ *et al.*, 1996).

## 2.2 Biopolímeros

Biopolímeros são polímeros naturais obtidos a partir de produtos vegetais ou animais, tais como proteínas, polissacarídeos, lipídios, resinas (JONES e McCLEMENTS, 2010). Eles podem ser usados isoladamente ou em combinações. As características físicas e químicas dos biopolímeros influenciam fortemente as propriedades dos filmes e coberturas (SOTHORNVIT e KROCHTA, 2000). Os materiais de formação de película podem ser hidrofílicos ou hidrofóbicos. A fim de manter sua comestibilidade, os solventes usados se restringem a água e etanol (HAN e GENNADIOS, 2005).

As diferentes fontes de biopolímeros destinados à elaboração de filmes e coberturas bem como suas propriedades e aplicações como embalagens alimentícias têm sido revisadas e exploradas por diversos autores nos últimos anos (GUILBERT *et al.*, 1996; KROCHTA e DE MULDER-JOHNSTON, 1997; Debeaufort *et al.*, 1998; CUTTER e SUMNER 2002 THARANATHAN, 2003, ZACTITI 2004, RHIM e NG, 2007).

Além dos biopolímeros, outros aditivos importantes devem ser considerados para formar um filme e cobertura biodegradável. Plastificantes frequentemente devem ser adicionados para reduzir a fragilidade do filme, assim como emulsificantes (KROCHTA, 2002). Para melhorar as propriedades funcionais dos filmes e coberturas, estes podem ser adicionados com ingredientes ativos, tais como: antioxidantes, agentes antimicrobiais, corantes, saborizantes, aromatizantes, nutrientes enriquecidos, especiarias (FLOROS *et al.*, 1997; RHIM e NG, 2007).

Em geral, os filmes ou coberturas à base de proteínas são mais permeáveis ao vapor de água do que de lipídeos e tendem a ser mais capazes de formar filmes auto-sustentáveis (KOELSCH, 1994; CONCA 2002). Estes filmes apresentam efetiva barreira a gases ( $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ ) (KROCHTA, 2002).

Filmes desenvolvidos a partir de lipídios são usados pela excelente propriedade de barreira contra umidade, mas podem oxidar, alterando as características sensoriais (GUILBERT *et al.*, 1997).

Filmes baseados em hidrocolóides como polissacarídeos exibem limitada capacidade de barreira de vapor de água, devido à sua natureza hidrofílica (GENNADIOS *et al.*, 1997; LACROIX e TIEN, 2005). Contudo, estes filmes apresentam boas propriedades de barreira a gases, aromas, óleos e gorduras (BALDWIN *et al.*, 1995; GUILBERT *et al.*, 1997; LACROIX e TIEN, 2005). As propriedades de permeabilidade a gás é um fator desejável para filmes colocados em atmosferas modificadas, aumentando a vida útil do produto sem a criação de condições anaeróbias (BALDWIN *et al.*, 1995). Certos filmes de polissacarídeo podem fornecer uma proteção eficaz contra escurecimento da superfície, e oxidação de lipídios e outros componentes dos alimentos (KESTER e FENNEMA, 1986; NISPEROS-CARRIEDO, 1994; LACROIX e Tien, 2005).

Filmes de polissacarídeos geralmente requerem plastificantes para alcançar as propriedades mecânicas desejáveis. Os plastificantes devem ter uma estrutura química semelhantes à do polissacarídeo. Plastificantes hidrofílicos contendo grupos hidroxila são mais adequados para este uso SOTHORNVIT e KROCHTA, 2005.

Materiais como polissacarídeos formadores de filmes incluem amido e seus derivados como a maltodextrina, derivados de celulose (carboximetilcelulose, metilcelulose, hidroxipropilcelulose, hidroxipropil, celulose microcristalina), extrato de algas (alginato, carragenanas, ágar), extrato de tecido conjuntivo de crustáceos (quitosana), gomas microbianas (árabe, ghatti, karaya, guar, goma xantana, gelana, pullulan, elsinan, levana), extratos de vegetais (pectina). Além disso, as proteínas podem ser utilizadas em blendas com polissacarídeos para modificar as propriedades mecânicas dos filmes (DEBEAUFORT *et al.*, 1998; ARVANITOYANNIS *et al.*, 1998; KROCHTA, 2002; LACROIX e TIEN, 2005; RINAUDO, 2008; JONES e McCLEMENTS, 2010). A literatura científica

focou uma grande parte das investigações na compreensão do comportamento de sistemas polissacarídeo-proteína, e seu potencial para formação de novas partículas de biopolímeros (VAN DER GOOT e MANSKI, 2007; JONES e McCLEMENTS, 2010).

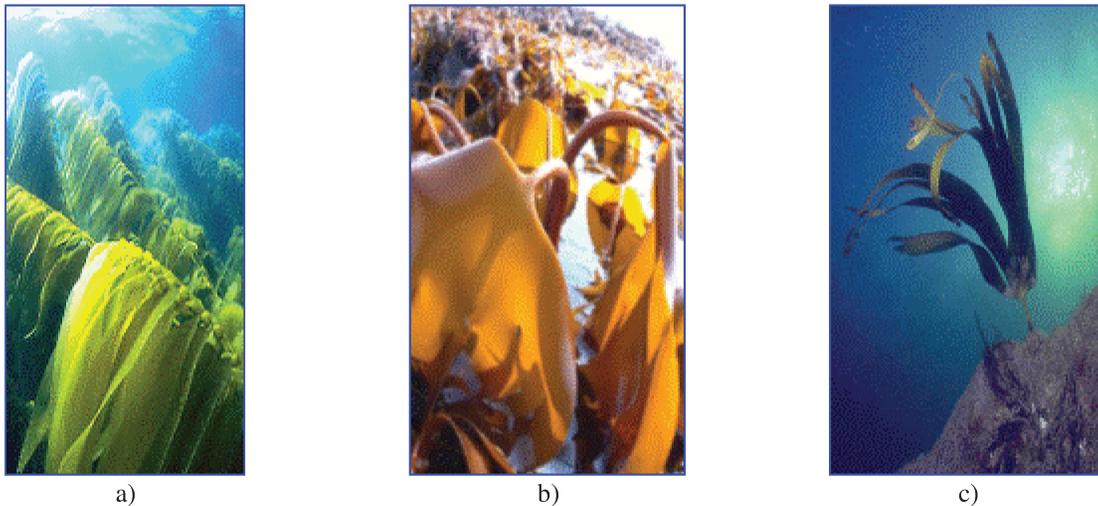
A maioria dos carboidratos é neutra, enquanto algumas gomas (fibras dietéticas) apresentam carga negativa. Embora essa neutralidade eletrostática de carboidratos não afete significativamente as propriedades dos filmes formados, a ocorrência de um número relativamente grande de grupos hidroxila ou outras moléculas hidrofílicas na estrutura indica que ligações de hidrogênio podem desempenhar um papel significativo na formação do filme e suas características. Algumas gomas carregadas negativamente, tais como alginato, pectina e carboximetilcelulose, mostram, significativamente, diferentes propriedades reológicas em pH ácido do que em pH neutro ou alcalino (LACROIX e TIEN, 2005).

O uso de polissacarídeos como materiais de revestimento (filmes ou coberturas) para proteção de alimentos tem crescido bastante nos últimos anos (CUTTER e SUMNER, 2002; LACROIX e TIEN, 2005). Geralmente, estes sistemas são projetados, aproveitando as suas propriedades de barreira contra os impactos físicos-mecânicos, reações químicas, e a invasão microbiológica. Além disso, a utilização de polissacarídeos apresenta vantagens devido à sua disponibilidade, baixo custo, biodegradabilidade e podem ser facilmente modificados a fim de melhorar suas propriedades físico-químicas (LACROIX e TIEN, 2005).

### 2.3 Alginato

"Alginato" é o termo usado geralmente para os sais de ácido algínico, mas também pode se referir a todos os derivados do ácido algínico e ao ácido algínico em si mesmo, em algumas publicações (McHUGH, 2003).

O alginato é um carboidrato coloidal hidrofílico extraído com soluções diluídas de álcalis de uma classe de algas pardas conhecidas como *Phaeophyceae* (MOURA *et al.*, 2008; RINAUDO, 2008). As principais algas marinhas para produção comercial de alginato são *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria hyperborea*, *Laminaria digitata* e *Ascophyllum nodosum* (Figura 2.1), que são encontradas distribuídas mundialmente (ISP, 2007).

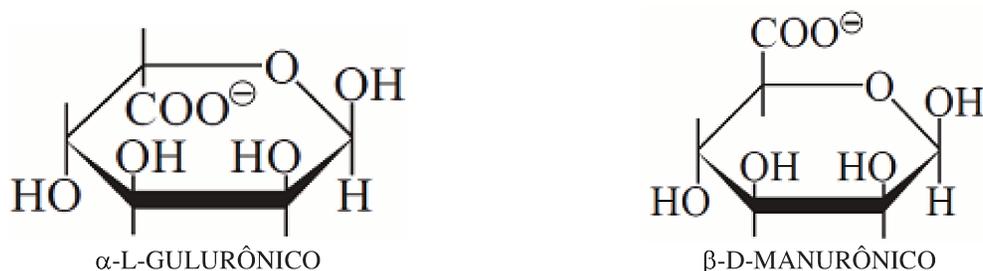


**Figura 2.1.** Fotografias de Algas marinhas (a) *Macrocyctis pyrifera*, (b) *Laminaria hyperborea*, (c) *Laminaria digitata*.

Embora as algas pardas sejam a fonte utilizada para a produção comercial do alginato, algumas bactérias também são capazes de sintetizá-la, na forma de polissacarídeo capsular. Entre essas bactérias estão a *Azotobacter vinelandii*, a *Azotobacter chroococcum* e algumas espécies do gênero *Pseudomonas* (ERTESVÅG e VALLA, 1998). Os alginatos bacterianos são uma fonte alternativa interessante, pois podem ser produzidos em condições controladas e padronizadas, além de oferecer uma alta regularidade na estrutura primária (VANDAMME *et al.*, 1996).

### 2.3.1 Composição química

Em termos moleculares, o alginato é um copolímero linear composto de resíduos do ácido  $\beta$ -D-manurônico (M) e do ácido  $\alpha$ -L-gulurônico (G) unidos por ligações glicosídicas do tipo (1-4) (DRAGET *et al.*, 2005). Ver Figura 2.2.



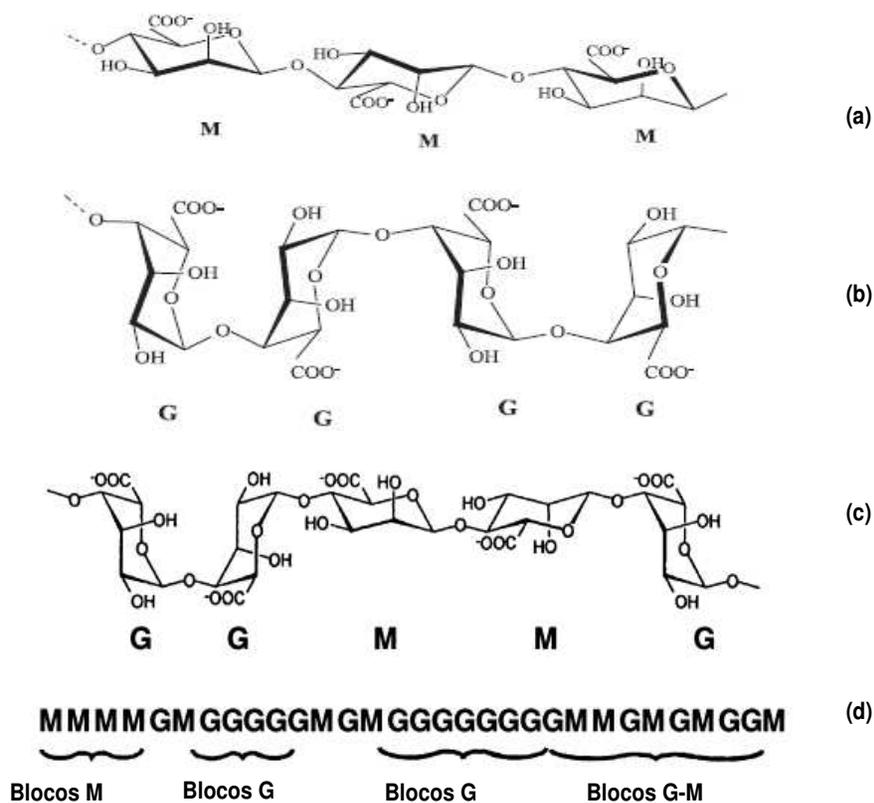
**Figura 2.2.** Estrutura do ácido  $\alpha$ -L-gulurônico e do ácido  $\beta$ -D-manurônico (DRAGET *et al.*, 2005).

Esses monômeros podem ser organizados por resíduos M ou G ou resíduos alternados MG consecutivos, também conhecidos como blocos homopoliméricos, M (MMMM) e G (GGGG), e por

blocos heteropoliméricos MG (MGMGMGMG) conforme a Figura 2.3 (GACESA, 1988; HAUG *et al.*, 1967; STOKKE *et al.*, 1991).

A proporção de ácidos manurônico e gulurônico e sua distribuição na cadeia dependem da fonte da alga e das partes diferentes da alga (caule ou folha) utilizada, da época do ano e das condições de crescimento da alga (HAUG *et al.*, 1967; KESTER e FENNEMA, 1986; SMIDSRØD e DRAGET, 1996; PILLAY e FASSIHI, 1999; DRAGET *et al.*, 2005).

Devido à orientação das ligações glicosídicas, as regiões da cadeia nas quais predominam blocos-M adquirem forma linear, enquanto as regiões de blocos-G adquirem forma ondulada, como representado na Figura 2.3 (GACESA, 1988).



**Figura 2.3.** Estrutura dos blocos homopoliméricos e heteropoliméricos MG, que constituem a molécula de alginato. Sequência (a) M-M, (b) G-G e (c) G-G- M-G-M; (d) Distribuição de blocos ( DRAGET *et al.*, 2005).

### 2.3.2. Propriedades físico-químicas

O alginato de sódio é um pó fino quase inodoro e insípido, de cor branca amarelada. Esse biopolímero é bastante hidrossolúvel, formando uma solução coloidal viscosa. O alginato é um polímero biodegradável, biocompatível e não tóxico (PAVLATH *et al.*, 1999; LIMA *et al.*, 2007).

Segundo Smidsrød e Draget, 1996; McHugh, 2003 e Draget *et al.*, 2005 o uso do alginato está baseado em três principais propriedades:

- i) A capacidade de espessar uma solução, quando dissolvido em água.
- ii) A capacidade gelificante na presença de cátions polivalentes (gelificação iônica) ou quando o pH é inferior a 3,5 (gelificação ácida).
- iii) A capacidade de formar filmes de alginato.

A relação entre os dois grupos de ácido gulurônico e manurônico do alginato contribuem para várias características em termos de estrutura e de biocompatibilidade. Este polissacarídeo hidrofílico tem um alto peso molecular (90.000 a 290.000 Dalton), é solúvel em soluções aquosas e estável entre pH 4 e 10 (BECKER *et al.*, 2001). Assim as propriedades físico-químicas do alginato dependem estritamente da sua composição e sequência de resíduos gulurônico e manurônico na cadeia polimérica (DRAGET *et al.*, 2006).

Os blocos MG do alginato formam as cadeias mais flexíveis e são mais solúveis em valores baixos de pH. Já os blocos G formam cadeias rígidas em que duas cadeias G, com mais de seis resíduos cada, podem ser ligados por íons bivalentes levando a formação de gel. Em valores de pH baixos, alginatos de alta massa molar protonados podem formar géis ácidos fracos. Nestes géis, a maior parte são cadeias homopoliméricas as quais formam junções, mas a estabilidade depende do conteúdo de cadeias G. Géis elaborados a partir de um alginato de elevado teor de ácido  $\alpha$ -L-gulurônico exibem alta porosidade, baixo encolhimento durante a formação do gel e menor inchamento após secagem; no entanto, têm maior propensão a apresentar sinérese, e podem ser rígidos e frágeis. Porém os géis produzidos a partir de alginatos com um baixo teor de ácido  $\alpha$ -L-gulurônico são mais elásticos, os géis tornam-se mais macios e apresentam poros de menor tamanho. (CHAPMAN e CHAPMAN, 1980; KAWAGUTI e SATO, 2008).

Estudos reológicos e de dispersão de luz com alginatos sugerem que os blocos diminuem a rigidez do gel na sequência  $G > M > MG$  (SMIDSRØD, 1973; SMIDSRØD, 1974).

Comparado com outros polissacarídeos gelificantes, a característica mais marcante dos alginatos é a ligação seletiva com cátions polivalentes, sendo a base para a formação de gel. Outros

fatos importantes são que a solução e/ou gel de alginato não é particularmente influenciada pela temperatura (DRAGET *et al.*, 2005). Assim alginatos formam géis estáveis ao longo da faixa de temperatura de 0°C – 100°C, embora o módulo de rigidez do gel diminua com o aumento da temperatura (GACESA, 1988). Os géis podem ser preparados tanto em água quente como fria (CHAPMAN e CHAPMAN, 1980).

### 2.3.3. Aplicações do alginato e de seus filmes

A principal aplicação comercial do alginato é na forma de sal, sendo mais utilizados os sais de alginatos de sódio, potássio e amônia. Devido a suas propriedades coloidais, este biopolímero é amplamente utilizados nas indústrias alimentícias, na área da saúde, indústrias têxteis e de papel (ERTESVÅG e VALLA, 1998).

Na área de alimentos o alginato tem sido utilizado por ser um polímero com boas propriedades físico-químicas que o torna um material interessante para inúmeras aplicações tais como: vinhos, sorvetes, sopas, sucos, cerveja, temperos, maionese, ketchup, margarina, recheio de bolos, recheios de aceitona, geléia, pudins merengues, *milk shakes*, coquetel de frutas, pastas, alimentos congelados, alimentos dietéticos, alimentos reestruturados, revestimentos comestíveis, etc (ASPINALL, 1883; AMANATIDOU *et al.*, 2000; RAVISHANKAR *et al.*, 2005; LACROIX e TIEN, 2005; DRAGET *et al.*, 2005; DRAGET *et al.*, 2006; LIMA *et al.* 2007).

Na área de saúde, farmacêutica e odontológica, o alginato tem sido usado para múltiplas aplicações como a liberação controlada de drogas, imobilização de células ou de biocatalisadores para uso em transplantes humanos, micro/nano encapsulação, engenharia do tecido, curativos, esferas, filmes com nanocompósitos (ERTESVÅG e VALLA, 1998; MOE *et al.*, 1995; SKJAK-BRAEK e ESPEVIK, 1996; VELTEN *et al.*, 1999; DETTMAR *et al.*, 2011; RAVISHANKAR *et al.* 2005; CALAFIORE *et al.*, 2006; PONGJANYAKUL e PUTTIPIPATKHACHORN, 2007; KAWAGUTI e SATO, 2008).

No meio ambiente, uma das principais aplicações dos alginatos é como bioabsorventes para a remoção de metais de águas residuárias (DAVIS *et al.*, 2003). Também é usado na área têxtil, além de ser utilizados para revestimento de papel para obter a uniformidade da superfície e como agentes de ligação para a produção de hastes de soldadura. Neste último caso, o alginato dá estabilidade no processo de elaboração e funciona como um plastificante durante o processo de extrusão. (ONSØYEN, 1996; DRAGET *et al.*, 2005).

Hershko e Nussinovitch (1998) estudaram o uso de película comestível a base de alginato de sódio em bulbo de alho armazenado a 20°C por 14 dias e verificaram que este se mostrou eficiente na redução da perda de umidade.

Filmes de alginato de cálcio foram usados como embalagem para melhorar a vida de prateleira de peixes congelados (SHETTY, 1996).

Filmes ou coberturas de alginato foram utilizados para minimizar a perda de peso, bem como a microflora natural em cenouras minimamente processadas, carcaças ovinas (LACROIX e TIEN 2005; AMANATIDOU *et al.*, 2000), peixes, camarão e linguíça e minimizar bactérias coliformes em cortes de carne bovina que foi atribuído à presença de cloreto cálcio (LACROIX e TIEN, 2005).

Tapia *et al.* (2008) elaboraram filmes a base de alginato que foram adicionados com ácido ascórbico e óleo de girassol. Os filmes foram reticulados com íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Estes foram utilizados para melhorar as propriedades de barreira, textura e nutricionais de fatias de mamão. Com base a seus resultados os autores concluíram que filmes de alginato têm um futuro promissor para o transporte de nutrientes tais como a vitamina C, ácido fólico, ômega 3 que são nutrientes importantes para mulheres grávidas.

Oliveira e Soldi (2009) avaliaram as propriedades de filmes de alginato e carboximetilcelulose e da mistura de ambos para serem utilizados como recobrimento de sementes de feijão. Os autores concluíram que as características e propriedades dos filmes podem servir para serem utilizados como recobrimentos de sementes, já que os filmes não afetaram a capacidade de germinação do feijão.

#### **2.3.4. Reticulação**

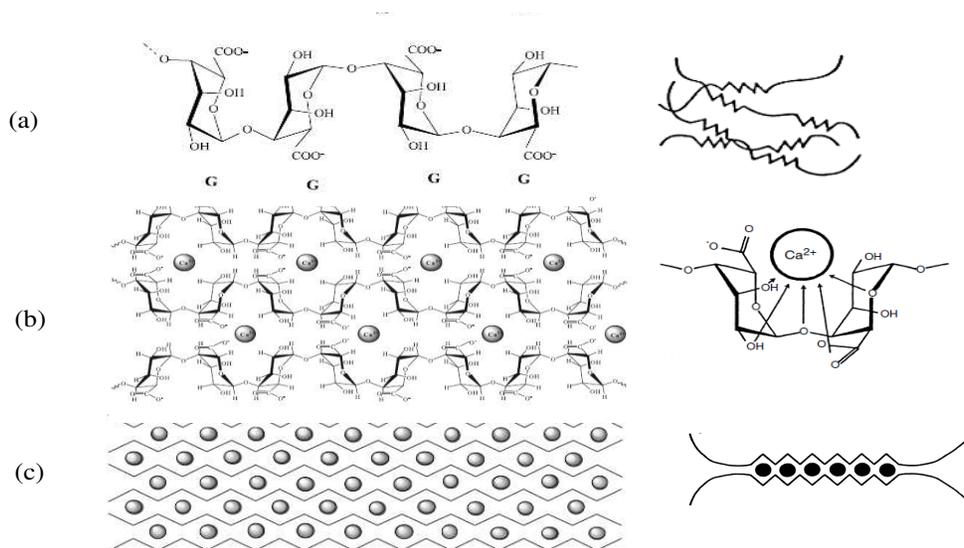
Muitas pesquisas têm sido realizadas para melhorar a resistência mecânica, resistência à água e propriedades físico-químicas de filmes, coberturas e produtos elaborados com biopolímeros, através de tratamentos físico-químicos tais como reticulação por polímeros, reticulação iônica, reticulação enzimática (ligações cruzadas inter ou intra molecular), cura UV ou de calor e nanotecnologia (RHIM e NG, 2007; CARVALHO e GROSSO, 2006; SU *et al.*, 2007).

A reticulação com íons polivalentes por troca iônica é o preferido para a elaboração de filmes e coberturas biodegradáveis e/ou comestíveis (NAKAMURA *et al.* 1995; AL- MUSA *et al.* 1999; PAVLATH *et al.*, 1999; RHIM *et al.*, 2004; ZACTITI, 2004; ZACTITI e KIECKBUSCH, 2005; OLIVAS e BARBOSA-CANOVAS, 2008; RUSSO *et al.*, 2007; MULLER *et al.* 2008; SALAS-VALERO e KIECKBUSCH, 2008a; SALAS-VALERO e KIECKBUSCH, 2008b; ZACITI e KIECKBUSCH, 2009; SANTANA, 2010; BIERHALZ, 2010). Alginatos interagem com uma variedade de compostos

metálicos através de vários mecanismos, incluindo a interação eletrostática, troca iônica, coordenação e reações redox (CATHELL e SCHAUER, 2007).

Íons metálicos podem ser utilizados para promover a associação das cadeias dos biopolímeros como consequência do estabelecimento de interações eletrostáticas entre os biopolímeros com cargas positivas e íons metálicos com cargas negativas (ou carga oposta ao do polímero). Assim as associações das cadeias são usadas para montar uma rede na matriz polimérica. A reticulação depende do equilíbrio de forças atrativas e repulsivas agindo entre o polímero e os íons metálicos. A tendência para a formação de ligações covalentes pode ser controlada através do pH da solução (JONES e McCLEMENTS, 2010; FARRIS *et al.*, 2009).

O processo de gelificação do alginato por reticulação por íons polivalentes ocorre quando o solvente é confinado nos interstícios de uma rede tridimensional unida por “pontos de amarração” que envolvem a associação cooperativa de longas regiões da cadeia do polímero. Essas regiões de associação são conhecidas como zonas de junção, apresentando-se em forma de ligações covalentes com conformação ordenada (BRYCE *et al.*, 1974). Um exemplo conhecido é a reticulação com íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Os grupos carboxílicos em cadeias adjacentes de alginato reagem com íons cálcio para formar uma rede tridimensional do polímero. As regiões de resíduos G alinhadas lado a lado, resultam na formação da cavidade na quais os íons cálcio fazem uma junção entre as cadeias (ver Figura 2.4). O mecanismo que melhor descreve a formação de géis de alginato na presença de íons cálcio é chamado modelo “caixa de ovos” (DAVIS *et al.*, 2003; AYALA *et al.*, 2008) (Figura 2.4.c).



**Figura 2.4.** Formação do gel de alginato de cálcio: (a) homopolímeros de unidade de ácido gulurônico em solução; (b) ligação entre as cadeias homopoliméricas através dos íons cálcio; (c) Modelo “caixa de ovos” (BRYCE *et al.*, 1974; KAWAGUTI, 2008)

Allen *et al.* (1963) classificaram o cálcio como o agente reticulante mais efetivo; tradicionalmente é o mais utilizado na fabricação de gel. Esses géis, entretanto, são sensíveis a agentes quelantes, tais como fosfatos e citratos, ou agentes não-gelificantes como íons de sódio ou de magnésio, além de ser facilmente desestabilizados na presença de cátions monovalentes (SMIDSRØD e SKJAK-BRAEK, 1990; AYALA *et al.*, 2008).

Existem três métodos para a gelificação do alginato de sódio com cálcio. O método mais simples é por resfriamento de uma solução de alginato contendo uma quantidade limitada de  $\text{Ca}^{2+}$ . O gel formado não é completamente insolúvel. Um segundo método de formação de géis de alginato envolve a difusão de íons de cálcio para o interior da solução. Quando o cálcio ionizado entra em contato com o alginato em solução, um gel desenvolve-se instantaneamente na interface. A gelificação prossegue enquanto os íons de cálcio conseguem difundir através da interface gel-membrana. Em um terceiro método íons de cálcio bivalentes são homoganeamente liberados dentro de uma solução de alginato para causar gelificação uniforme, que pode ser alcançada através da dispersão prévia de um sal de cálcio de baixa solubilidade ou a dissolução desses através de mudança de pH (ISP, 2007).

Segundo Choonara (2008) a estrutura e propriedades físico-químicas do gel de alginato reticulados dependem não somente da concentração e da estrutura química do material do gel, mas também da cinética de formação do mesmo, que depende da concentração de cátions, da força iônica, do pH, do tipo de reticulante utilizada durante a reação, do mecanismo e do grau de reticulação.

A ligação iônica mais seletiva está estritamente ligada ao conteúdo de resíduos do ácido gulurônico (G) ou mais precisamente, a extensão dos blocos G nas cadeias do alginato. Por exemplo, a *L. Hiperborea* (ver Tabela 2.1) possui a maior capacidade de formação de géis. Assim, esta alga é muito utilizada para diversas aplicações devido a sua alta capacidade de formação géis fortes (ONSØYEN, 2001; McHUGH, 2003).

A afinidade do alginato com diferentes íons metálicos varia de acordo com as propriedades do alginato, como a relação M:G e da força iônica, como também com as propriedades dos íons, como o raio iônico, efeitos estéricos, eletronegatividade. A afinidade do alginato por íons divalentes, segundo Davis *et al.* (2003) e Yrr *et al.* (2006) varia de acordo com as sequências:

**Ba** > Pb > Cu > **Sr** > Cd > **Ca** > Zn > Ni > Co > Fe = Mn > Mg; (DAVIS *et al.*, 2003).

Pb > Cu > Cd > **Ba** > **Sr** > **Ca** > Co, Ni, Zn > Mn >>> Mg; (YRR *et al.*, 2006).

**Tabela 2.1.** Típicos perfis de blocos G e M de diferentes algas

| <b>Tipo de alga marinha</b>         | <b>% MM</b> | <b>% MG + % GM</b> | <b>% GG</b> |
|-------------------------------------|-------------|--------------------|-------------|
| <i>Laminaria hyperborea</i> (caule) | 18          | 24                 | 58          |
| <i>Laminaria hyperborea</i> (folha) | 36          | 38                 | 26          |
| <i>Laminaria digitata</i>           | 39          | 32                 | 29          |
| <i>Eclonia maxima</i>               | 38          | 34                 | 28          |
| <i>Macrocystis pyrifera</i>         | 40          | 40                 | 20          |
| <i>Lessonia nigrescens</i>          | 43          | 34                 | 23          |
| <i>Ascophyllum nodosum</i>          | 56          | 18                 | 26          |
| <i>Laminaria japonica</i>           | 48          | 34                 | 18          |
| <i>Durvillea antarctica</i>         | 58          | 26                 | 16          |
| <i>Durvillea potatorum</i>          | 69          | 16                 | 15          |

Fonte: Onsøyen (2001)

Existe uma diferença de ordem na sequência de afinidade do alginato com íons divalentes observadas por Yrr *et al.* (2006) e Davis *et al.* (2003), isto devido a mudança de ordem principal do  $Ba^{2+}$ , como também do Pb, Sr, Cd, Ni, Co e as sequências anteriores e posteriores ao  $Ba^{2+}$ . Essas diferenças podem ser atribuídas à dependência da afinidade de fatores intrínsecos ao alginato, aspectos como o método utilizado para a obtenção das partículas, sua porosidade, quantidade de água presente, elasticidade e a esfericidade devem ser considerados.

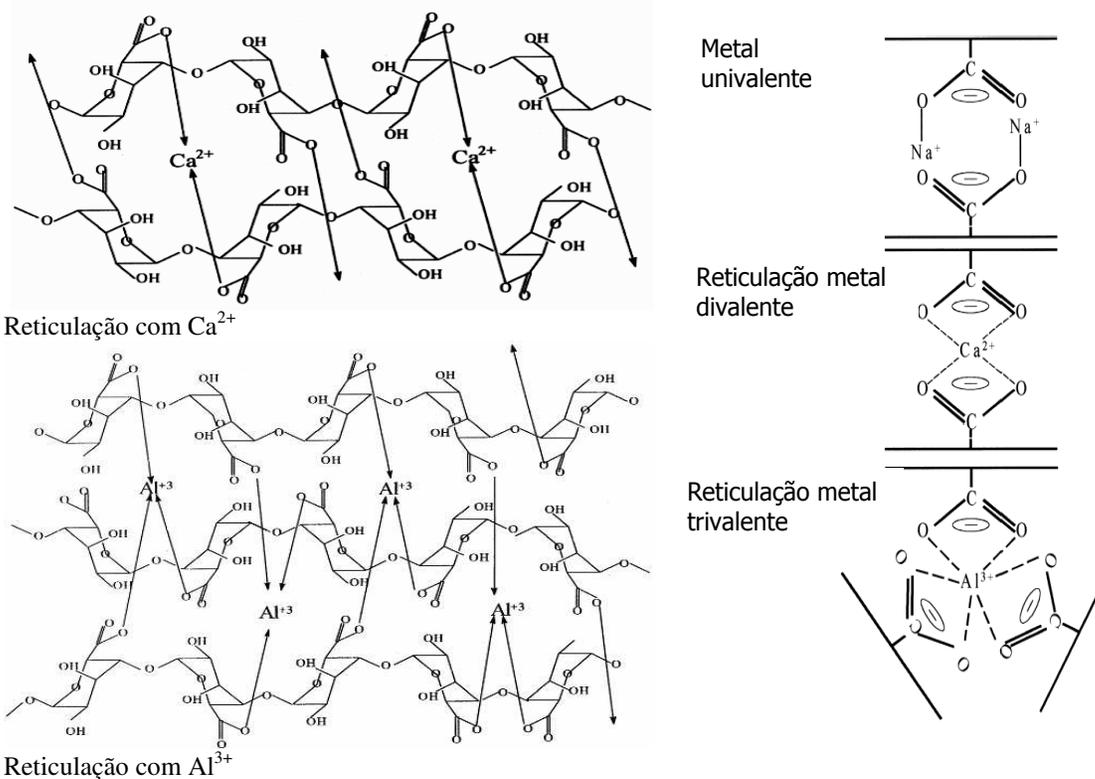
Alginatos são insolúveis quando reticulados com cátions di ou trivalentes, com exceção do  $Mg^{2+}$  que se mostra sem resistência à água. No entanto, este biopolímero reticulado com cátions monovalentes é solúvel em água (PAVLATH *et al.*, 1999; USOV, 1999).

Dentre estes cátions, o cálcio, o bário e o estrôncio têm sido mais investigados como agentes reticuladores, sobretudo na formação de géis para o encapsulamento de fármacos ou para a imobilização de células porque são considerados não tóxicos para esses tipos de fins (WIDERØE e DANIELSEN, 2001; GOMBOTZ e WEE, 2003). Os resultados indicam que o poder gelificante também depende da relação M/G do alginato e que o tamanho do cátion envolvido também influencia. Como o raio do  $Ba^{2+}$  é maior (1,74 Å) se comparado com o  $Ca^{2+}$  (1,14 Å), ele forma uma estrutura mais forte e compacta, com menor absorção de água (AL-MUSA *et al.*, 1999; BAIJA e SHARMA, 2004; CLARK e ROSS-MURPHY, 1987; GOMBOTZ e WEE, 2003).

Dentre os íons trivalentes, o poder gelificante do  $Al^{3+}$  é o mais estudado em alginatos. (NOKHODCHI e TAILOR, 2004; GREGOR *et al.*, 1996; PAVLATH *et al.*, 1999). O comportamento do alumínio é diferenciado dos cátions divalentes, pois pode formar estruturas não planares (ver Figura 2.5), satura a carga negativa dos alginatos com mais rapidez e seu pequeno tamanho (raio: 0,68 Å) o torna muito lábil e de fácil difusão. O comportamento gelificante do  $Al^{3+}$  se situa entre o do  $Ca^{2+}$  e do  $Ba^{2+}$  (BAJPAI e SHARMA, 2004).

Yrr *et al.* (2006) elaboraram microesferas de alginato com alto conteúdo de blocos G, reticuladas com íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . Os autores relatam que a utilização de bário e estrôncio resultou em aumento da estabilidade e resistência das microesferas em relação às propriedades obtidas utilizando cálcio. Além disso, a permeabilidade da microesferas foi muito reduzida quando se utilizou os íons  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  do que com íons cálcio.

Karagunduz e Unal (2006) desenvolveram esferas de alginato e avaliaram um novo método usando dados de pH (na faixa de 3 a 4) e condutividade para calcular ligação de metais pesados com o alginato. Relataram que o método foi bem sucedido na determinação das taxas de sorção de metais em esferas de alginato, e concluíram que a extensão do intercâmbio e a afinidade do metal com o alginato foi maior para íons  $\text{Cu}^{2+}$  e as menores foram para  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ .

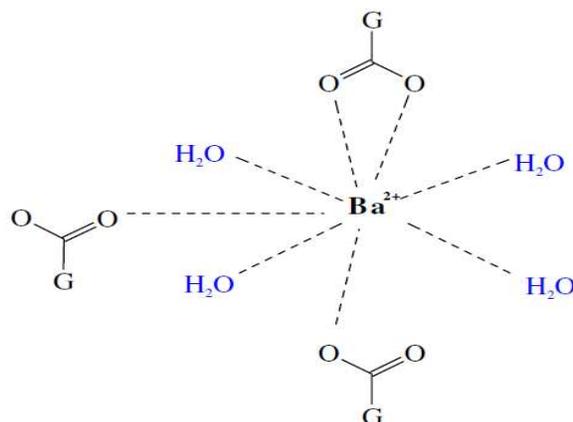


**Figura 2.5.** Formação da rede do gel do alginato por íons multivalentes (YALPANI, 1998)

Choonara e colaboradores analisaram as propriedades físico-químicas e reológicas de esferas a base de alginato reticulados com íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e combinações entre os íons. Os autores relataram que a estrutura formada por as interações de resíduos G do alginato com íons  $\text{Ba}^{2+}$ , foi termodinamicamente mais favorável que quando se utilizou íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ; isto devido a seu raio atômico ser maior e ter uma estrutura ortoédrica produzindo um arranjo mais compacto na rede polimérica (ver Figura 2.6). Além disso, o  $\text{Ba}^{2+}$  mostrou maior seletividade por resíduos G do alginato que o  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{Zn}^{2+}$ , e exibiu um efeito dominante na mistura com outros íons. Conseqüentemente a

presença de  $\text{BaCl}_2$  demonstrou um grau de reticulação superior em relação aos outros íons utilizados (CHOONARA *et al.*, 2008).

Em 1992 Zekorn *et al.* elaboraram esferas de alginato reticuladas com íons  $\text{Ba}^{2+}$  (*beads*) com ênfase à micro encapsulação de células do tecido do pâncreas que expõem insulina. Os autores concluíram que a reticulação das esferas de alginato com íons  $\text{Ba}^{2+}$  representa um simples passo para o isolamento das células que expõem insulina.



**Figura 2.6.** Esquema das interações entre íon  $\text{Ba}^{2+}$  com moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e metades de  $-\text{COOH}$  sobre resíduos G dentro a matriz do alginato (CHOONARA *et al.*, 2008).

A reticulação de alginato com íons divalentes e trivalentes tem sido utilizada para preparar inúmeros trabalhos tais como: sistemas de liberação, engenharia do tecido, esferas/ micro esferas, membranas, geles, filmes biodegradáveis, soluções, coberturas, comprimidos, matrizes, Micro/nano encapsulamentos para a imobilização de células vivas e proteínas, Absorção e bioabsorção de metais no controle de resíduos poluentes (SMIDSRØD 1973; ZEKORN *et al.*, 1992; AL-MUSA *et al.*, 1999; PAVLATH *et al.*, 1999; NAKAMURA *et al.*, 2000; DAVIS *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2003; RHIM, 2004; ZACTITI, 2004; BAIJA e SHARMA, 2004; LEE *et al.*, 2005; ZACITI e KIECKBUSCH, 2005; KARAGUNDUZ e UNAL, 2006; CHAN *et al.*, 2006; CATHELL e SCHAUER, 2007; RUSSO *et al.*, 2007; CHING *et al.*, 2008; CHOONARA *et al.*, 2008; MOURA *et al.*, 2008; SALAS-VALERO e KIECKBUSCH, 2008a; SALAS-VALERO e KIECKBUSCH, 2008b; JAY e SALTZMA, 2009; ZACITI e KIECKBUSCH, 2009; RUSSO *et al.*, 2010; SANTANA *et al.*, 2010; BIERHALZ, 2010).

## 2.4 Plastificantes

Filmes e coberturas comestíveis biodegradáveis especialmente de polissacarídeos e proteínas são estruturas frequentemente frágeis e rígidas. Devido às extensas interações entre as moléculas

de polímero, na maioria dos casos é necessário adicionar um plastificante (KROCHTA, 2002; HAN e GENNADIOS, 2005).

Plastificantes podem ser definidos como compostos pequenos de baixo peso molecular, não volátil e que são adicionados aos compostos poliméricos formadores de filmes para diminuir a temperatura de transição vítrea e desta maneira reduzir a fragilidade, aumentar a flexibilidade, e aprimorar a tenacidade dos filmes (GUILBERT *et al.*, 1997; SOTHORNVIT e KROCHTA, 2000; KROCHTA, 2002; SOTHORNVIT e KROCHTA, 2005; HAN e GENNADIOS, 2005).

Os plastificantes são capazes de se posicionar entre as moléculas de polímero e de interferir com a interação polímero-polímero para aumentar a flexibilidade e capacidade de processamento (HAN e GENNADIOS 2005; KROCHTA, 2002). Além disso, plastificantes reduzem a descamação e fissuras do filme ou cobertura, e melhoram a resistência do filme ou cobertura. De um modo geral, plastificantes são capazes de reduzir as forças intermoleculares ao longo das cadeias poliméricas, aumentando o volume livre e os movimentos em cadeia (MILLER *et al.*, 1997; SOTHORNVIT e KROCHTA, 2005; CONCA, 2002, BERGO *et al.*, 2009). No entanto, a adição de plastificantes afeta não apenas o módulo de elasticidade e outras propriedades mecânicas, mas também a resistência de filmes comestíveis e coberturas à penetração de vapores, gases e solutos (GONTARD *et al.*, 1993; SOTHORNVIT e KROCHTA, 2001; HAN e GENNADIOS, 2005; CONCA, 2002).

Segundo Sothornvit e Krochta (2000, 2001) existem dois tipos principais de plastificantes:

i) Agentes capazes de formar ligações de hidrogênio, interagindo com os polímeros, interrompendo a ligação polímero-polímero e aumentando a distância entre cadeias de polímeros.

ii) Agentes capazes de interagir com grandes quantidades de água para reter mais moléculas de água, resultando em maior teor de umidade e maior raio hidrodinâmico. No entanto, devido à natureza hidrofílica de biopolímero e plastificantes, e devido às pontes de hidrogênio existentes em abundância em suas estruturas, é muito difícil separar esses dois mecanismos.

Sothornvit e Krochta (2001) sugeriram que várias características dos plastificantes afetam a eficiência de plastificação, incluindo a forma e tamanho das moléculas de plastificante, o número de átomos de oxigênio e sua distância espacial dentro da estrutura do plastificante, e capacidade de ligação de água (HAN e GENNADIOS, 2005).

A maioria dos plastificantes são hidrofílicos e higroscópicos, e atraem as moléculas de água formando um grande complexo aquoso. Em geral, para filmes de proteínas e/ou polissacarídeos, os plastificantes rompem as ligações de hidrogênio inter e intra-molecular, aumentam a distância entre

as moléculas de polímero, e reduzem a proporção cristalina para uma região amorfa (KROCHTA, 2002; HAN e GENNADIOS, 2005).

Os plastificantes mais usados em sistemas de filmes são os monossacarídeos, dissacarídeos e oligossacarídeos (por exemplo, glicose, frutose-xaropes, sacarose e mel), polióis (por exemplo, glicerol, sorbitol, xilitol, derivados de glicerina, e glicóis de polietileno), lipídeos e seus derivados (por exemplo, fosfolipídios, ácidos graxos, e surfactantes). A proporção de plastificante adicionado é de 10% a 60% em base seca do polímero, dependendo da rigidez do polímero (SOTHORNVIT e KROCHTA, 2005; SANTANA, 2010).

O glicerol é preferencialmente usado na elaboração de filmes comestíveis biodegradáveis por apresentar melhora no alongamento, intumescimento e outras propriedades dos filmes (GONTARD *et al.*, 1993; FARLEY *et al.*, 1996; SOTHORNVIT e KROCHTA, 2000,2001; LAOHAKUNJIT e NOOMHORM, 2002; SOBRAL *et al.*, 2005; MALI *et al.*, 2005; MOORE *et al.*, 2006; CARVALHO e GROSSO, 2006; SHIMAZU *et al.*, 2007; MULLER *et al.*, 2008; BERGO *et al.*, 2009; GALDEANO *et al.*, 2009; ZHANG e MITTAL, 2010; HOQUE *et al.*, 2011), em especial nos filmes elaborados com alginato de sódio (RHIM *et al.*, 2004; ZACTITI, 2004; KIECKBUSCH, 2005; PONGJANYAKUL e PUTTIPIPATKHACHORN, 2007; OLIVAS e BARBOSA-CANOVAS, 2008; SALAS-VALERO e KIECKBUSCH, 2008a; SALAS-VALERO e KIECKBUSCH, 2008b; ZACITI e KIECKBUSCH, 2009; BIERHALZ, 2010; RUSSO *et al.*, 2010).

As moléculas de água nos filmes também funcionam como plastificantes. A água é realmente um excelente plastificante, mas pode ser facilmente perdida por desidratação em baixa umidade relativa (HAN e GENNADIOS, 2005). Portanto, a adição de plastificantes químicos hidrofílicos ao filme pode reduzir a perda de água, aumentar a quantidade de água ligada, e manter uma alta atividade de água (HAN e GENNADIOS, 2005).

## **2.5 Elaboração de filmes de alginato.**

O alginato pode formar filmes uniformes, transparentes e flexíveis, porém com pouca resistência mecânica, resistência à umidade e alta solubilidade em água. Filmes de alginato podem ser reticulados por imersão em soluções de íons polivalentes, se tornando insolúveis em água. Este tipo de reticulação induz as interações iônicas seguidas por ligações de hidrogênio. Com este processo de reticulação os filmes podem apresentar melhores propriedades físico-químicas dependendo do íon utilizado (PAVLATH *et al.*, 1999; AL-MUSA *et al.*, 1999; RHIM, 2004; ZACTITI e KIECKBUSCH, 2005; RUSSO *et al.*, 2007; SALAS-VALERO e KIECKBUSCH, 2008a).

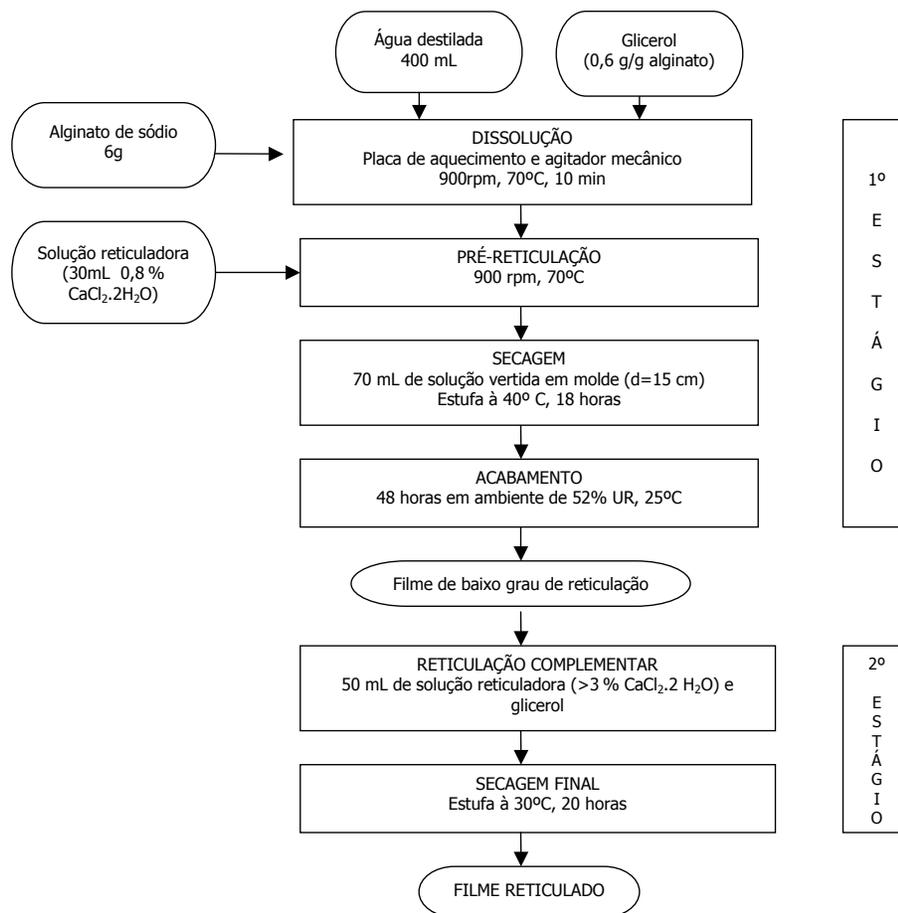
Alginatos possuem boas propriedades de formação de filmes, mas tendem a ser muito quebradiços (quando seco), no entanto, podem ser plastificados com a inclusão de glicerol. Filmes a base de alginato são impermeáveis a óleos e gorduras (LACROIX e TIEN, 2005).

Existe um número grande de trabalhos relatando características físico-químicas, mecânicas e higroscópicas de filmes de alginato reticulados com íons cálcio. Todos partem de um filme de alginato de sódio e realizam a reticulação por difusão de  $\text{Ca}^{2+}$  nessa matriz (REMIÑÁN-LÓPEZ e BODMEIER, 1997; RHIM, 2004; ZACTITI e KIECKBUSCH, 2005; CARULO 2005; TURBIANE, 2007; RUSSO *et al.*, 2007; OLIVAS e BARBOSA-CANOVAS, 2008; TAPIA *et al.*, 2008; ZACITI e KIECKBUSCH, 2009; SANTANA, 2010; BIERHALZ, 2010).

As pesquisas desenvolvidas por Zactiti e Kieckbusch (2005) conduziram a um processo próprio de produção de filmes de alginato que consiste em dois estágios, conforme pode ser acompanhado pela Figura 2.7. No 1º Estágio obtém-se um filme de baixo grau de reticulação com íons  $\text{Ca}^{2+}$ , produzido por *casting* e secagem em um molde de acrílico. Esse filme é manuseável, sua matriz polimérica é homogênea com cadeias poliméricas linearmente organizadas, mas é completamente solúvel em água. Quando em contato com uma solução mais concentrada de cálcio (2º Estágio), esse filme tem facilidade em receber esse íon por difusão e agregá-lo em sua estrutura. Como resultado, o filme apresenta baixa solubilidade em água e sua permeabilidade ao vapor de água (PVA), resistência mecânica e taxa de liberação de anti-micóticos podem ser ajustados pelo grau de reticulação no 2º Estágio. Esses filmes usam glicerol como plastificante.

Lima *et al.* (2007) reticularam o filme de alginato de sódio com formaldeído, e utilizaram sorbitol como plastificante; os autores obtiveram filmes insolúveis em água, mas permeáveis ao vapor de água e um módulo de elasticidade menor.

Filmes contendo cátions diferentes do  $\text{Ca}^{2+}$  foram estudados por Al-Musa *et al.* (1999) e por Nakamura *et al.* (1995). Esses, entretanto, não continham plastificante. Al-Musa *et al.* (1999) reticularam filme de alginato de sódio com um contato (30 min) com soluções muito concentradas (30%) de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  e  $\text{AlCl}_3$ . Essa condição intensa de reação fez com que só a superfície fosse compactada pela reticulação e os cátions (com exceção do  $\text{Al}^{3+}$ , que tem menor raio) tiveram dificuldades em difundir e reticular a parte interior do filme. O filme se apresentava enrugado e com aspecto pouco atraente.



**Figura 2.7.** Fluxograma da elaboração de filmes de alginato (ZACTITI e KIECKBUSCH, 2004).

Nos ensaios de liberação, em todas as comparações realizadas, os filmes reticulados com alumínio retiveram melhor o fármaco do que filmes com cálcio. Os autores afirmam que numa reticulação tri-dimensional, o alumínio é capaz de promover uma estrutura mais compacta. A reticulação superficial que o bário consegue realizar, por outro lado, é tão intensa que, na prática, não foi constatada nenhuma liberação do fármaco.

Em 1995, Nakamura *et al.* estudaram as propriedades térmicas de filmes de alginatos insolúveis em água, contendo cátions di e trivalentes. Os resultados mostraram que as moléculas de alginato formam uma grande quantidade de estruturas compactas. A mudança na estrutura do filme de alginato, durante a troca iônica, foi investigada pela temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e capacidade calorífica ( $C_p$ ), usando DSC. A  $T_g$  dos alginatos decresceu na seguinte ordem:  $Al^{3+} > Ca^{2+} > Fe^{2+} > Cu^{2+} > Na^+$ . Essa sequência corresponde a uma diminuição da estabilidade e coesão da estrutura polimérica. Os autores concluíram que os valores de  $T_g$  e  $C_p$  dependem do raio iônico dos cátions (NAKAMURA *et al.*, 1995).

Pavlath *et al.* (1999) estudaram as propriedades físico-químicas de filmes biodegradáveis de ácido algínico com íons metálicos. Elaboraram filmes de alginato com ou sem mistura com cátions polivalentes ou reticulados por imersão em soluções de íons de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (2; 5; 10% de íons polivalentes). Os pesquisadores converteram os filmes reticulados com íon polivalentes em filmes de alginato insolúveis, com a exceção do Mg. No caso da reticulação com íons  $\text{Ca}^{2+}$  o filme mostrou boa resistência à tração, mas eram quebradiços, opacos e com pouca alongação. Os autores sugeriram que íon  $\text{Cu}^{2+}$  tem futuro promissor como agente reticulante. Concluíram que soluções de ácido algínico podem produzir filmes, porém precisam de uma reticulação por imersão para serem insolúveis. Além disso, constataram que a reticulação e consequentemente a solubilidade em água dos filmes era função tanto do tempo como da concentração da solução. Os autores supõem que dois processos competitivos ocorrem na reticulação por imersão: a rápida dissolução do alginato de sódio e a difusão lenta dos cátions multivalentes que reticulam a superfície do filme reduzindo a taxa de dissolução. Desta forma a concentração da solução deve ser suficiente para se sobrepor à dissolução. Por isso os autores sugeriram que são precisos pelo menos 5% de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  para estabilizar a solubilidade de filmes de alginato.

Rhim (2004), pesquisou as propriedades físico-mecânicas de filmes de alginato resistentes à água. O autor comparou a adição de cloreto de cálcio por dois métodos: por mistura na solução filmogênica e imersão dos filmes em soluções de cálcio e concluiu que todas as propriedades dos filmes de alginato mudaram com a adição de íons  $\text{Ca}^{2+}$ , porém os filmes reticulados por imersão apresentaram maiores mudanças.

Russo *et al.* (2007) elaboraram filmes de alginato reticulado com íons  $\text{Ca}^{2+}$  por imersão. Neste trabalho foi estudado o comportamento físico de três filmes de alginato, com diferentes quantidades de fração de resíduo Gulurônico (G), porém com massas moleculares semelhantes. As diferenças em termos de parâmetros físicos foram atribuídas a diferenças no conteúdo de G. O aumento das unidades-G e a reticulação com íons  $\text{Ca}^{2+}$  promoveram a interação de cadeia para cadeia, com consequente aumento da  $T_g$ . Isto foi explicado em termos do aumento de volume livre durante o processo de reticulação. De fato, o aumento da espessura como consequência do processo de reticulação é a prova do aumento do volume livre. Normalmente, quando uma película polimérica é reticulada geralmente a permeabilidade se reduz. Nesse caso, a permeabilidade das três amostras aumentou com a reticulação.

Cathell e Schauer (2007) elaboraram filmes coloridos de alginato, com ênfase para uso de engenharia do tecido. Os autores investigaram quatro técnicas de reticulação. As duas técnicas mais

importantes foram a reticulação por imersão dos filmes em soluções com íons  $\text{Ca}^{2+}$ , e a reticulação por spray de aerossol de  $\text{CaCl}_2$  com exposição do filme de 10 segundos a 30 min. Os pesquisadores relataram que as duas técnicas deixaram os filmes de alginato estáveis em água, mas apresentaram aumento de espessuras após 30 min de exposição à solução de cloreto.

## 2.6 Caracterização das propriedades dos filmes

### 2.6.1. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Filmes com satisfatórias propriedades de barreira à umidade são requeridos para um grande número de aplicações (GONTARD e GUILBERT, 1996).

As propriedades de barreira de filmes poliméricos são geralmente influenciadas pela natureza hidrofóbica ou hidrofílica do material, pela presença de vazios ou fissuras, e tortuosidade na sua estrutura (SOTHORNVIT e KROCHTA, 2005). A estrutura química da cadeia polimérica, o grau de cristalinidade, a orientação das cadeias moleculares, a espessura do filme, bem como o plastificante e reticulante adicionados influenciam também as propriedades de barreira à água dos biofilmes (WANG e PÁDUA, 2005; SOTHORNVIT e KROCHTA, 2005; RUSSO *et al.*, 2007; ZACTITI, 2004; SOBRAL, 2000; MORE *et al.*, 2006; LIMA *et al.*, 2007; MULLER *et al.*, 2008).

As permeabilidades de filmes dependem de vários fatores, tais como: a integridade do filme, a relação entre as zonas cristalina e as amorfas, a quantidade de material hidrofílico-hidrofóbico e a mobilidade da cadeia polimérica. A interação entre o polímero formador do filme e aditivos é um fator igualmente importante nessa propriedade do filme (GARCIA *et al.*, 2000).

Segundo Gontard *et al.* (1993) e Muller *et al.* (2008) a permeabilidade ao vapor de filmes de biopolímeros aumenta com a concentração de glicerol e com a umidade relativa do meio ambiente. Assim, a escolha do tipo de plastificante é um processo complexo, pois o mesmo interfere diretamente nas características do filme (FARLEY *et al.*, 1996).

Permeabilidade pode ser definida como o produto da difusão e solubilidade apenas quando as leis de Fick e Henry são totalmente aplicadas (BERTUZZI *et al.*, 2007).

Segundo Zactiti (2004) o tratamento com cálcio possibilitou diminuir em 15% a permeabilidade ao vapor de água de filme do alginato. Isso é devido a que após a reticulação com íons  $\text{Ca}^{2+}$ , a mobilidade das cadeias do alginato diminui, reduzindo desta maneira a difusividade da água através do filme, levando a uma diminuição na PVA.

### 2.6.2. Massa solubilizada em água (MS)

A solubilidade de filmes e coberturas é uma propriedade importante que se relaciona ao uso pretendido. Em alguns casos, um filme ou cobertura prontamente solúvel em água é desejável. Em outros casos, um filme ou cobertura insolúvel em água é o preferido para fornecer alguma resistência à água e melhorar a integridade dos alimentos (PÉREZ-GAGO *et al.*, 1999).

Filmes de alginato podem ser reticulados com íons divalentes e trivalentes para tornarem-se insolúveis em água (ZACTITI, 2004; PAVLATH *et al.*, 1999).

De acordo com Muller *et al.* (2008) a solubilidade é influenciada pelo tipo e pela concentração do plastificante. Os autores constataram que o glicerol e o sorbitol aumentam os valores de solubilidade (MULLER *et al.*, 2008).

### 2.6.3. Intumescimento (GI)

Segundo Lucas (2001) o intumescimento de filmes é o resultado da difusão de moléculas de solvente para o interior dos mesmos e que se acomodam na fase polimérica. Essa retenção de moléculas ocorre inicialmente nos espaços vazios. O intumescimento envolve uma mudança no arranjo espacial das cadeias poliméricas, resultando em um aumento de volume da amostra.

Segundo Zactiti (2004) o grau de intumescimento foi uma propriedade importante na predição do comportamento de filmes de alginato que foram utilizados para liberação controlada de Sorbato de Potasio, pois modificações na estrutura da matriz polimérica causadas pelo intumescimento influenciaram na difusividade do antimicrobiano através do filme.

A capacidade de intumescimento dos filmes de alginato e pectina é facilitada pelos grupos carboxílicos, que se associam fortemente às moléculas de água. Um aumento no grau de reticulação diminui a disponibilidade destes grupos e, conseqüentemente, a hidrofiliçidade do sistema (BIERHALZ 2010)

### 2.6.4. Propriedades mecânicas

Geralmente os filmes devem ser resistentes à ruptura e à abrasão para proteger e fortalecer a estrutura do alimento. Além disso, devem ser flexíveis para se adaptar a deformação que causa o alimento sem se quebrar (GUILBERT *et al.*, 1996).

As propriedades mecânicas de filmes ou coberturas dependem do tipo de material usado para sua elaboração, especialmente, da sua coesão estrutural, sendo que esta coesão depende da habilidade de um polímero para formar numerosas ligações moleculares fortes entre as cadeias

poliméricas. Já esta capacidade de coesão depende da estrutura do polímero, como a força molecular, geometria, distribuição de peso molecular e tipo de posição de seus grupos laterais. As propriedades mecânicas dos filmes também estão relacionadas com as condições de formação, processo de elaboração, parâmetros de processo e aditivos utilizados no seu preparo (VEIGA-SANTOS *et al.*, 2004; GUILBERT *et al.*, 1996; LIMA *et al.*, 2007; RHIM, 2004; ZACTITI, 2004).

A força necessária à perfuração e alongamento aumenta, por causa do aumento da espessura dos biofilmes (SOBRAL 2000, CUQ *et al.* 1996)

As propriedades mecânicas de filmes são altamente influenciadas pelos plastificantes, pois a fragilidade é uma característica inerente atribuída ao complexo de estruturas ramificadas e forças intermoleculares fracas. Os plastificantes, ao reduzirem as forças intermoleculares, reduzem a rigidez da estrutura do filme e aumentam a mobilidade das cadeias poliméricas, melhorando assim as propriedades mecânicas (SRINIVISA *et al.*, 2007)

Segundo Farley *et al.* (1996) uma grande queda na resistência à tração e um aumento no alongamento é resultado de um pequeno aumento nos nível de glicerol em todo tipo de filmes comestíveis.

Considerando que filmes de alginato de sódio não oferecem propriedades mecânicas adequadas para muitas das aplicações acima mencionadas, a adição de plastificantes tem sido uma alternativa para reduzir a fragilidade, melhorar o escoamento e aumentar a flexibilidade, tenacidade, tração e resistência ao impacto (LIMA *et al.*, 2007; OLIVAS E BARBOSA-CÁNOVAS, 2008, SANTANA 2010). Entretanto, o tratamento de filmes de alginato com íons  $Ca^{2+}$  aumenta os valores da resistência à tração e diminuem o valor de alongamento (RHIM, 2004; ZACTITI, 2004; OLIVAS E BARBOSA-CÁNOVAS, 2008; ZACTITI e KIECKBUSCH, 2009; BIERHALZ, 2010).

### 2.6.5. Espessura ( $\delta$ )

A espessura é um parâmetro que influencia as propriedades dos filmes e quando controlada permite a uniformidade do material e a validade das comparações entre suas propriedades (HENRIQUE *et al.*, 2008; CUQ *et al.*, 1996; SOBRAL, 2000).

Conhecendo-se a espessura é possível obter informações sobre a resistência mecânica e as propriedades de barreira aos gases e ao vapor d'água do material (OLIVEIRA *et al.*, 1996). O controle da espessura dos filmes é importante para avaliar a uniformidade desses materiais e validar

as comparações entre filmes. O controle da espessura dos filmes é difícil, sobretudo nos processos de produção do tipo *casting* (SOBRAL, 1999).

A espessura de filmes de amidos de mandioca modificados sob diferentes concentrações de solução filmogênica (solução formadora do filme) apresentaram variação de espessura entre 0,06 e 0,12 mm (HENRIQUE *et al.*, 2008).

### 2.6.6. Cor e opacidade

A cor é uma propriedade importante de filmes destinados a embalagens de alimentos, pois o seu aspecto pode influenciar a aceitação do consumidor do produto (MARCOS *et al.*, 2010). Assim filmes de alginato com ou sem tratamento por  $\text{CaCl}_2$ , apresentaram-se transparentes e flexíveis (RHIM, 2004; ZACTITI, 2004).

As propriedades ópticas do biofilme dependem da formulação e processo de fabricação, como também da espessura do filme e concentração de plastificantes (GUILBERT *et al.*, 1996; SOBRAL, 2000; BERTUZZI *et al.*, 2007).

A mudança na cor da superfície de filmes pode ser usada como um indicador para o desenvolvimento de ligações cruzadas nas moléculas do filme (RHIM *et al.*, 1998).

### 2.6.7. Microscopia óptica de varredura (MEV)

Na produção de filmes sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. Esta análise micro estrutural é muito importante, pois permite correlacionar microestrutura e defeitos, entender e prever as propriedades dos filmes (BIERHALZ, 2010).

Esta análise de microestrutura é geralmente feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta técnica é muito versátil para examinar a superfície e a secção transversal de filmes (MARCOS *et al.*, 2010). Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação (MALISKA, 2010).

Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características micro estruturais, que somente foi possível de ser observado no MEV. Podemos afirmar que onde haja um grupo de desenvolvimento de materiais, há a necessidade de um MEV, isto para as observações da microestrutura (MALISKA, 2010).

Segundo Marcos *et al.* (2010) filmes de alginato reticulados com íons  $\text{Ca}^{2+}$  apresentaram uma estrutura compacta quando observada por MEV.

### 2.6.8. Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )

A  $T_g$  trata-se de uma transição termodinâmica de segunda ordem. A transição vítrea ( $T_g$ ) é um importante efeito térmico que pode ser utilizado para a caracterização de plásticos e outros materiais amorfos ou semicristalinos (ex.: vidros inorgânicos ou alimentos, em que os componentes nos materiais alimentícios apresentam efeitos similares aos dos polímeros). A  $T_g$  é a propriedade do material em que podemos obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado “maleável” (MICRONAL, 2009).

A temperatura de transição vítrea é determinada pela técnica de análise dinâmico-mecânica DMA (MENDIETA – TABOADA *et al.*, 2008)

As propriedades físicas de filmes são fortemente dependentes da sua temperatura de transição vítrea e, por isso, esse fenômeno tem despertado muito interesse na tecnologia de filmes comestíveis. A força física dos materiais diminui drasticamente quando a temperatura aumenta acima da temperatura de transição vítrea (HAN e GENNADIOS 2005; MENDIETA – TABOADA *et al.*, 2008; GUO *et al.*, 2011).

A  $T_g$  de um polímero geralmente depende da flexibilidade da sua cadeia, da rigidez, a configuração geométrica, copolimerização, peso molecular, ramificação, reticulação, cristalinidade (LIU *et al.*, 2010).

Um efeito importante do uso de plastificantes na produção de filmes é a diminuição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da matriz polimérica. O aumento de umidade nos filmes provocou o deslocamento da  $T_g$  para valores menores (MOORE *et al.*, 2006; MENDIETA – TABOADA *et al.*, 2008). No entanto a adição de um anti-plastificantes diminuiu o volume livre aumentando a temperatura de transição vítrea da matriz polimérica (MAEDA e PAULO, 1987).

# CAPÍTULO 3

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Matéria-prima

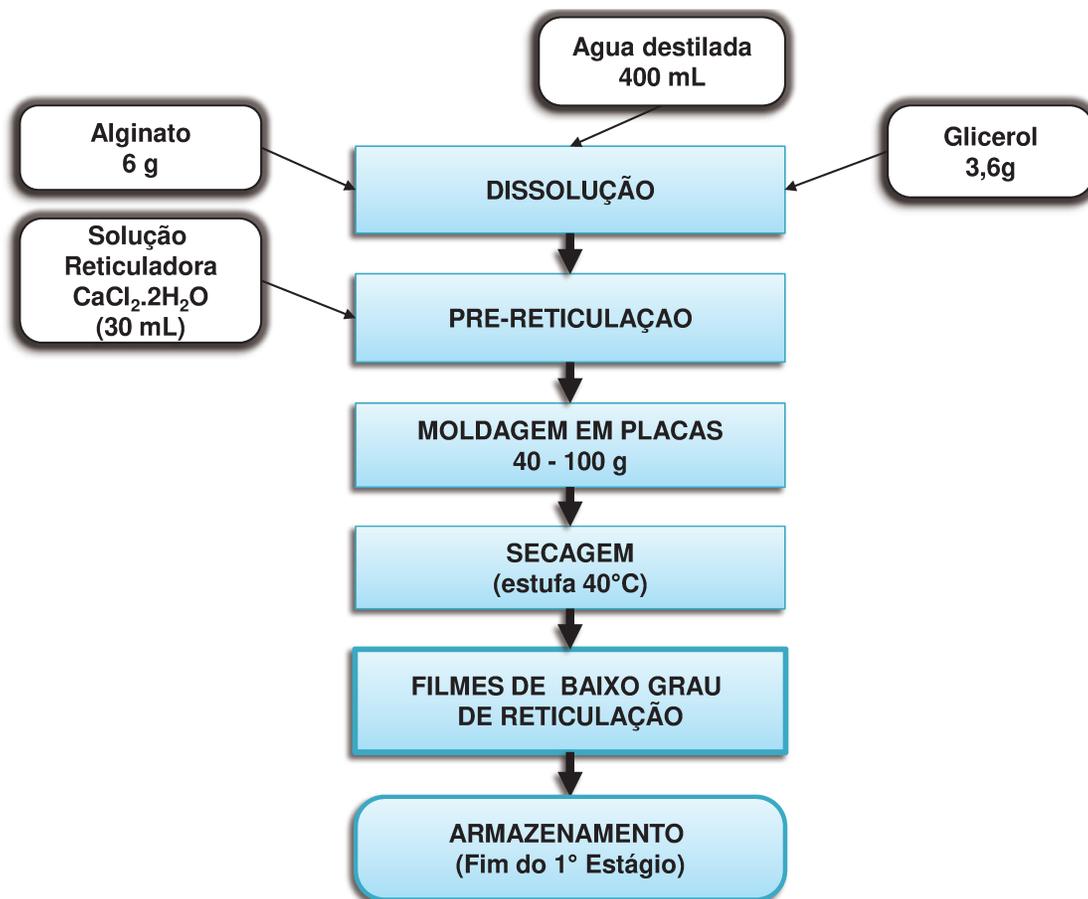
O alginato utilizado foi adquirido da Sigma (EUA), extraído de algas *Macrocystis Pyrifera*. O glicerol (Synth) foi usado como plastificante, e  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck),  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Synth),  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Synth),  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Synth) foram os agentes reticulantes. Nos ensaios de permeabilidade ao vapor de água foram utilizados o cloreto de sódio (Synth) e cloreto de cálcio granulado (Ecibra).

### 3.2 Elaboração dos filmes

A confecção de filmes de alginato foi feita em dois estágios e seguiu os fluxogramas apresentados nas Figura 3.1 (1º Estágio) e Figura 3.2 (2º Estágio) que são adaptações da metodologia já indicada na Figura 2.7. A diferença entre os dois processos de elaboração está na etapa da reticulação complementar, na qual foram adicionados diferentes agentes reticulantes ( $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  ou  $\text{AlCl}_3$ ). Os valores que aparecem na Figura 3.1 correspondem a um filme padrão que tem glicerol como plastificante e as concentrações das soluções reticulantes foram definidas no decorrer do trabalho.

#### 3.2.1 Pré-reticulação (1º Estágio)

Os pré-filmes foram obtidos segundo a técnica de *casting*, que consiste na preparação de uma solução filmogênica e sua secagem, após ser vertida em moldes. No 1º Estágio, o alginato de sódio (6,0 g) foi dissolvido em 400 mL de água destilada, em um becker de 600 mL e colocado sobre uma placa com agitação magnética. Em seguida foram adicionadas 3,6 g de glicerol como plastificante e a solução foi mantida sob agitação magnética constante de 900 rpm por 1 hora, à temperatura ambiente. Na sequência a solução foi aquecida a 65°C usando uma manta aquecedora (Fisaton, modelo 67, Brasil) e se adicionou 30 mL da solução pré-reticuladora ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), em uma concentração pré-definida no decorrer da pesquisa, mantendo a temperatura de 65°C, sob intensa agitação. Devido à rápida reação de reticulação com  $\text{Ca}^{2+}$  e para evitar gelificação localizada, esta solução reticuladora teve de ser adicionado lentamente à solução de alginato, utilizando uma bomba peristáltica (*Master Flex*, modelo 77120-70, USA) com vazão máxima de 0,6 mL/min.



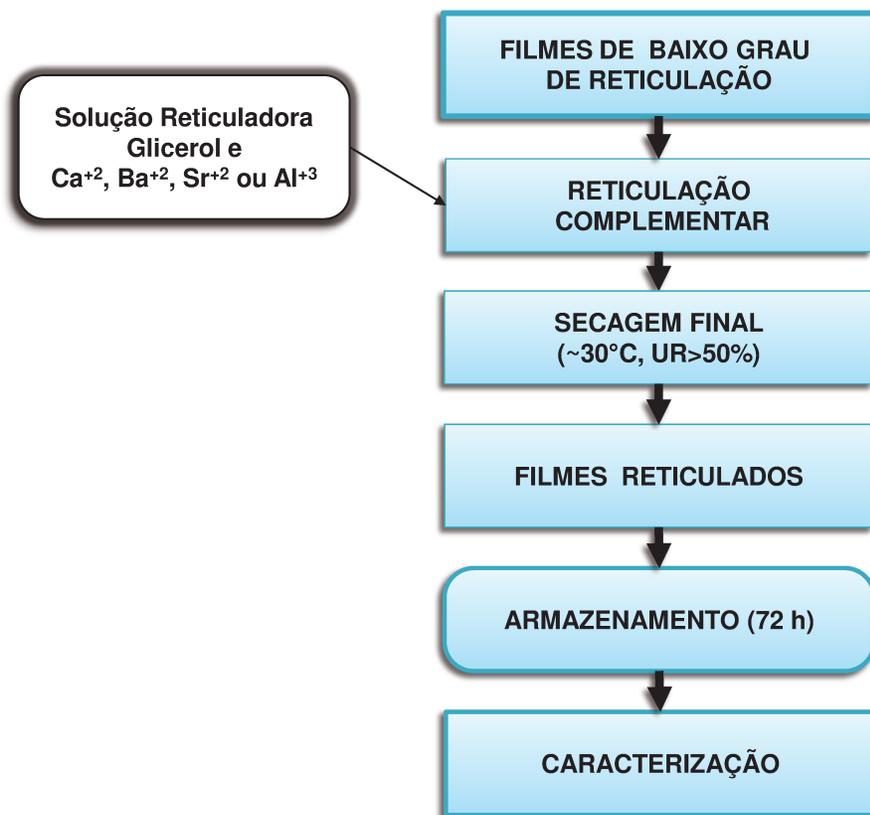
**Figura 3.1.** Fluxograma do 1º Estágio de elaboração de filmes de alginato

Alíquotas de 40 g a 100 g da solução filmogênica foram vertidas em placas de acrílico (quadradas, 15x15cm. com bordas de 1 cm de altura) que foram secadas a  $40^\circ\text{C}$  em estufa com recirculação de ar (Nova Ética, modelo 099EV, Brasil) durante 18 horas. Após a secagem, esses pré-filmes foram removidos do suporte e armazenados a uma umidade relativa, UR, de 52% e temperatura de  $25^\circ\text{C}$  por 48 horas (ver Figura 3.1).

### 3.2.2 Reticulação complementar (2º Estágio)

No 2º Estágio, os filmes pré-reticulados foram submetidos a um tratamento por imersão em 50 mL de soluções aquosas contendo  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (agente reticulante padrão),  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , a diferentes concentrações de glicerol (para evitar a lixiviação de glicerol já contido no pré-filme), à temperatura ambiente, para se obter uma reticulação complementar. O tempo de contato dessas soluções foi determinado no decorrer da pesquisa, visando à obtenção de filmes com características funcionais adequadas. Os filmes assim tratados foram retirados do banho,

deixados escorrer e colocados sobre uma placa de acrílico, com as bordas fixadas pelo peso de uma moldura feita com tubo de aço inoxidável para evitar o enrugamento. Na sequência, essas placas contendo os filmes foram inseridas em um secador tipo túnel. Os filmes foram submetidos a um fluxo de ar a temperatura de 30°C e umidade relativa acima de 50% por um período de tempo variando de 1 a 5 horas (dependendo do tipo de agente reticulante utilizado) (ver Figura 3.2).



**Figura 3.2.** Fluxograma do 2º Estágio de elaboração de filmes de alginato

### 3.3 Ensaios Preliminares

Ensaios preliminares foram realizados a fim de obter uma familiarização com o processo de elaboração de filmes e definir formulações básicas. Havia a expectativa de usar os reticulantes  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  tanto no 1º Estágio como no 2º Estágio ou então apenas no 2º Estágio. Além disso, era preciso conhecer os limites de tempo e campos de variação da concentração nos contatos com

soluções contendo esses reticulantes alternativos em função da reatividade dos mesmos. Esses ensaios podem ser classificados em três grupos:

**a)** Ensaios preliminares com o objetivo de incorporar 30 mL de uma solução contendo  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como agente pré-reticulantes à solução filmogênica no 1º Estágio (ver Figura 3.1), para formar pré-filmes de alginato que foram avaliados quanto a sua aparência visual.

**b)** Ensaios preliminares, nos quais se variou a quantidade de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de 0,4%; 0,8%; 1,0% e 1,2% na solução pré-reticuladora (30 mL) no 1º Estágio para poder avaliar o efeito da pré-reticulação sobre as propriedades dos filmes reticulados com  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  no 2º Estágio. A Tabela 3.1 apresenta os valores da razão entre a massa de  $\text{Ca}^{2+}$  por massa de alginato utilizada no 1º Estágio, denominado de Razão de Pré-reticulação (RPR). Nestes ensaios preliminares a reticulação complementar foi realizada através de imersão do filme em 50 mL de solução de 8,3% de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou 9,0% de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Essas concentrações contêm o mesmo número de íons divalentes ( $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$ ) que uma solução de 3% de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (considerada como padrão, conforme a Figura 2.7). Como o comportamento de reticulação do  $\text{Al}^{3+}$  não era conhecido trabalhou-se com duas concentrações: 8,21% de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (que corresponde ao alumínio reticulando como íon divalente) e 5,48% de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (considerando a soma das cargas positivas iguais a soma das cargas positivas na solução de 3%  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). O tempo de contato para filmes reticulados com  $\text{Ba}^{2+}$  foi de 1 min de imersão na solução reticuladora. Nos filmes reticulados com  $\text{Sr}^{2+}$  e com  $\text{Al}^{3+}$  foi avaliado o efeito do tempo de contato no 2º Estágio (2, 5, 10 min). Todas as soluções de reticulação continham 3% de glicerol para evitar uma excessiva lixiviação do plastificante durante a imersão. A caracterização destes filmes foi feita pela permeabilidade ao vapor de água, massa solubilizada, umidade e grau de intumescimento. As características físicas destes filmes produzidos com  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  (no 2º Estágio) foram comparadas com as de filmes reticulados com íons  $\text{Ca}^{2+}$ , isto é, filmes submetidos à reticulação complementar por imersão (2 min) em uma solução contendo 3% de cálcio e 3% de glicerol (filme padrão).

**Tabela 3.1.** Relação entre Razão de Pré-reticulação e concentração de cálcio na solução pré-reticuladora

| $\%\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | RPR<br>mg $\text{Ca}^{2+}$ /g alginato |
|---|--|
| 0,4   | 5,5                                    |
| 0,8   | 10,9                                   |
| 1,0   | 13,6                                   |
| 1,2   | 16,4                                   |

c) Os ensaios preliminares a) e b) foram complementados em relação ao efeito da espessura e grau de reticulação. No 1º Estágio a quantidade do agente reticulante foi fixado em 30 mL de uma solução de 1,0% de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Foram utilizadas alíquotas de 40 g, 50 g, 60 g, 70 g, 80 g, 90 g de solução filmogênica vertidas nas placas de acrílico (15x15 cm) para obter diferentes valores de espessura. Na sequência, no 2º Estágio a solução de reticulação complementar de bário continha quantidades de 3%; 5%; 8,3% de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e de estrôncio continha 5%; 9%; 15%.  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . O tempo de imersão dos filmes foi de 1 min para íons  $\text{Ba}^{2+}$  e de 5 min para íons  $\text{Sr}^{2+}$ . Estes filmes foram avaliados quanto à permeabilidade ao vapor e ao grau de intumescimento. Os resultados de estes ensaios preliminares serão apresentados na Seção 4.1.

### 3.4 Definição de formulações e procedimentos

Todos os filmes foram elaborados seguindo o processo padrão do 1º Estágio, isto é, 30 mL de uma solução contendo 1,0% de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Nestes ensaios alíquotas de 40 g, 60 g, 80 g e 100 g da solução filmogênica foram vertidas sobre os moldes. Na sequência a reticulação complementar foi realizada com diferentes soluções contendo os íons polivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) e diferentes concentrações de glicerol conforme indicado na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2.** Formulações no 2º Estágio para filmes de alginato

| Denominação        | Reticulante                               | % de reticulante (m/m) | % Glicerol (v/v) | Tempo de imersão (min) |
|--------------------|---|------------------------|------------------|------------------------|
| <i>Filmes 3Ca</i>  | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3                      | 3, 6, 8,10       | 3                      |
| <i>Filmes 5Ca</i>  | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 5                      | 3                | 3                      |
| <i>Filmes 1Ba</i>  | $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1                      | 3, 6, 8,10       | 1, 5, 15               |
| <i>Filmes 3Ba</i>  | $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3                      | 3, 6, 8,10       | 1                      |
| <i>Filmes 5Ba</i>  | $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 5                      | 3, 6, 8,10       | 1                      |
| <i>Filmes 8Ba</i>  | $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 8,3                    | 3                | 1                      |
| <i>Filmes 5Sr</i>  | $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5                      | 3, 6, 8,10       | 5                      |
| <i>Filmes 9Sr</i>  | $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 9                      | 3                | 5                      |
| <i>Filmes 15Sr</i> | $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 15                     | 3                | 5                      |
| <i>Filmes 5Al</i>  | $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5                      | 3, 6, 8,10       | 10                     |

Nota: Densidade do Glicerol:  $1,2613 \text{ g cm}^{-3}$  (20 °C)

Os filmes reticulados com íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  foram denominados da seguinte forma: *Filmes Ca*, *Filmes Sr*, *Filmes Ba*, *Filmes Al* e o número antes do símbolo de cada metal indica a concentração desse agente na solução.

### 3.5 Caracterização físico-química dos filmes

Todas as amostras dos filmes permaneceram por 72 horas em ambiente a 52% UR para uma equilibrção e homogeneização antes de serem caracterizados. Inicialmente os filmes foram avaliados quanto ao aspecto visual, conteúdo de umidade, solubilidade em água, espessura, permeabilidade ao vapor de água, grau de intumescimento e resistência mecânica.

As características de filmes obtidos por formulações que satisfizeram os requisitos mínimos de massa solubilizada, PVA e flexibilidade foram reavaliadas buscando-se confirmar estatisticamente os resultados. Além das características citadas, esses filmes foram submetidos a observações microscópicas de sua microestrutura (MEV), a determinação da temperatura de transição vítrea e a quantificação da opacidade e cor.

#### 3.5.1. Aspecto visual

O aspecto visual foi avaliado de forma subjetiva considerando os seguintes parâmetros: transparência, flexibilidade, facilidade de manuseio (possibilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura), continuidade (ausência de fissuras ou fraturas após a reticulação no 2º Estágio) e homogeneidade (ausência de partículas insolúveis, zonas de opacidade e coloração uniforme) (CARVALHO, 2002).

#### 3.5.2. Conteúdo de umidade

O conteúdo de umidade  $\omega_{H_2O}$  de filmes equilibrados em ambientes a 52% UR a 25°C foi determinado por gravimetria usando estufa a vácuo a 105°C durante 24 h. A umidade foi expressa como fração da massa total do filme,  $\omega_{H_2O}$  ou umidade em base úmida (UBU), isto é água/100 g filme.

#### 3.5.3. Massa solubilizada, MS

A solubilidade em água dos filmes foi determinada segundo metodologia proposta por Irissin-Mangata *et al.* (2001). Inicialmente, a umidade de uma amostra do filme foi determinada (conforme Seção 3.5.2). A massa de outra amostra do mesmo filme,  $m_i$  foi então imersa em 50 mL de água destilada e o sistema mantido sob agitação (175 rpm) à 25°C por 24 h, utilizando-se um *Shaker Bath Orbit* (Lab-Line, EUA). Esse filme é seco em estufa para determinação da massa seca não solubilizada,  $m_f$ . A matéria solubilizada é expressa em função da massa seca inicial.

$$MS = \frac{m_i 1 - \omega_{H_2O} - m_f}{m_i 1 - \omega_{H_2O}} \cdot 100 \quad (1)$$

### 3.5.4. Espessura, $\delta$

A espessura foi obtida através de um micrômetro digital (MITUTOYO, modelo MDC-25S, resolução 0,001 mm, Japão). A espessura final foi calculada pela média aritmética de quinze medidas aleatórias sobre o filme para os ensaios de permeabilidade ao vapor de água, e a média de vinte medidas aleatórias para os ensaios mecânicos. Essas medidas foram obtidas após o período de acondicionamento dos filmes (52% UR à 25°C ± 1°C).

### 3.5.5. Permeabilidade ao vapor de água, PVA

A PVA foi determinada gravimetricamente, de acordo com o método E95-96 (ASTM, 1995a) utilizando uma célula de acrílico com um volume interno de 40 mL que dispõe de uma tampa aparafusável, contendo uma abertura central na qual se fixava o filme conforme mostra a Figura 3.3. Cloreto de cálcio granulado (Ecibra) foi utilizado para preencher o fundo da célula até cerca de 1 mm da abertura e manter 0% UR no seu interior. Essa célula era colocada dentro de outro recipiente de acrílico, de 500 mL, hermeticamente fechado. O fundo desse recipiente continha uma solução saturada de NaCl para manter o ambiente a 75% UR. O aumento de massa da célula com o tempo,  $G$ , corresponde à taxa de água que permeou pelo filme e que será usada na equação para calcular a PVA:

$$PVA = \frac{G\delta}{A_e \Delta P_{H_2O}} \quad (2)$$

em que: PVA é a permeabilidade de vapor de água do filme [(g.mm)/(m<sup>2</sup>.dia.kPa)]

$\delta$  é a espessura do filme [mm].

$A_e$  é a área da superfície exposta do filme [46,24 x 10<sup>-4</sup>m<sup>2</sup>].

$\Delta P_{H_2O}$  é a diferença de pressão de vapor d' água parcial através do filme, [kPa].

$G$  é taxa de massa do sistema [g/dia].



**Figura 3.3.** Célula de acrílico para a medida da permeabilidade

### 3.5.6. Grau de intumescimento, GI

O grau de intumescimento foi determinado segundo a metodologia proposta por Xu *et al.* (2003). A massa total inicial ( $m_i$ ) de uma amostra de filme é quantificada e imersa em água destilada durante um período de tempo suficiente para se estabelecer um equilíbrio de absorção. O filme é enxugado por leve compressão entre folhas de papel de filtro, e sua massa final úmida ( $m_u$ ) determinada. O grau de intumescimento será calculado em função da massa inicial da amostra, conforme a Equação 3.

$$GI = \frac{m_u - m_i}{m} \quad (3)$$

em que:  $m_i$  é a massa total inicial da amostra do filme [g].

$m_u$  é a massa final úmida do filme [g].

### 3.5.7. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas através de ensaio de tração utilizando-se um texturômetro TA.XT2 (*Stable Micro Systems SMD*, Inglaterra) dotado de acessório *Tensile Grips A/ATG*. O alongamento na ruptura (AL) e a tensão de ruptura (TR) foram determinados de acordo com as normas ASTM D882-95b. Tiras de filmes de 10 cm de comprimento x 25 mm de largura foram utilizadas e fixadas nas garras do equipamento (separação inicial das garras de 50mm) sendo a velocidade do teste fixada em 1 mm/s. Foram realizadas 20 repetições para cada formulação de filmes de alginato da pesquisa. A tensão de ruptura (TR) é calculada utilizando-se a Equação 4 onde a força máxima de rompimento do filme é dividida pela área da seção transversal

inicial da amostra de filme. O alongamento na ruptura (AL) foi determinado pela Equação 5, na qual a distância final de separação da garra é dividida pela distância inicial de separação.

$$TR = \frac{F_m}{A} \quad (4)$$

em que: TR é a tensão na ruptura [Pa]

$F_m$  é a força máxima no momento da ruptura [N].

A é a área da seção transversal do filme [m<sup>2</sup>]

$$AL = \frac{d_r - d_i}{d_i} \times 100 \quad (5)$$

em que: AL é o alongamento na ruptura [%].

$d_r$  é a distância no momento da ruptura [cm].

$d_i$  é a distância inicial de separação [cm].

### 3.5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV

A microestrutura dos filmes foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da FEQ/UNICAMP utilizando-se um microscópio (LEICA, modelo DMLM, EUA) acoplado um computador LEICA Q500IW. O MVE foi determinado segundo a metodologia utilizada por Carulo (2005). Por meio desta análise foi possível obter informações tanto da superfície dos filmes como também da sua seção transversal (microscopia do interior do filme após da crio-fratura da amostra, para avaliar detalhes micro-estruturais).

Os filmes foram armazenados em dessecador à temperatura ambiente e umidade relativa de 0% com cloreto de cálcio granulado durante 7 dias, antes da realização da análise.

### 3.5.9. Opacidade e Cor

Amostras de filmes de 10,5 cm de diâmetro previamente armazenados por 3 dias em um dessecador a 53 % de umidade relativa foram utilizados para determinar a opacidade e cor de filmes de alginato

A opacidade e os parâmetros da cor foram determinados utilizando um colorímetro Hunterlab (Colorquest II). Foram quantificados os seguintes parâmetros de cor CIELab: L\*, de preto (0) até

branco (100);  $a^*$ , de verde (-) até vermelho (+); e  $b^*$ , de azul (-) até amarelo (+). Os filmes foram dispostos em uma superfície padrão de cor branca e os parâmetros de cor foram determinados pelo software do equipamento.

A opacidade no modo de transmitância ( $Y$ ) foi calculada utilizando-se a Equação 6, de acordo com a relação entre a opacidade da amostra sobre o padrão preto ( $Y_p$ ) e sobre o padrão branco ( $Y_b$ ), determinadas segundo método Hunterlab (SOBRAL, 1999), utilizando-se o mesmo aparelho e programa de computador usado nas medidas de cor.

$$Y = \frac{Y_p}{Y_b} \quad (6)$$

em que:  $Y_p$  é a opacidade do filme sobreposto a um fundo preto.

$Y_b$  é a opacidade do filme sobreposto a um fundo branco.

As determinações foram feitas em triplicata após a calibração do colorímetro com um fundo padrão branco e um fundo padrão preto. A opacidade foi calculada automaticamente pelo Universal Software 3.2 (Hunterlab Associates Laboratory).

A cor dos filmes expressa como diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) em relação a um filme padrão foi calculada utilizando-se a Equação 7 (SOBRAL e HABITANTE, 2001).

$$\Delta E^* = \sqrt{L^* - L_p^*{}^2 + a^* - a_p^*{}^2 + b^* - b_p^*{}^2}^{0,5} \quad (7)$$

em que:  $L_p^*$ ,  $a_p^*$  e  $b_p^*$  são os parâmetros de cor do filme padrão no sistema padrão branco CIELab. O filme padrão usado nesta determinação foi o pré-filme, obtido apenas com o 1º Estágio.

### 3.5.10. Temperatura de Transição Vítrea, $T_g$

A temperatura de transição vítrea foi determinada utilizando-se um DMTA (TA Instruments, modelo 2980, EUA). O equipamento foi utilizado em modo de tensão e com frequência de 1Hz, sendo as amostras fixadas por uma garra “tipo filme”. A taxa de aquecimento era de 2°C/min em uma faixa de -80°C a 100°C. A força inicial utilizada foi de 0,5 N e a amplitude de 10  $\mu$ m. As medidas de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e ângulo de perda ( $\tan \delta$ ) foram obtidas e plotadas em função da temperatura para avaliação das transições térmicas do material. A

temperatura de transição vítrea foi determinada pelo valor no pico da curva do parâmetro  $\tan \delta$  em função da temperatura (CHERIAN *et al.*, 1995).

### **3.6 Análise estatística dos dados**

Os ensaios de caracterização inicial de filmes visando a seleção das formulações otimizadas foram realizados no mínimo com 5 repetições. Assim todas as regressões foram realizadas com o uso do *Software Statistica V1.1.5*, usando o método de Quasi-Newton. Análise de variância e o Teste de Tukey foram utilizados para determinar diferenças significativas a um nível de probabilidade de 5% ( $p < 0,05$ ) entre as médias.



# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme mencionado nos capítulos anteriores, a literatura técnica-científica não registra trabalhos sobre a confecção e caracterização de filmes transparentes e flexíveis estruturados com alginato e reticulados com íons diferentes de  $\text{Ca}^{2+}$ . O Laboratório de Engenharia de Produtos e Processos em Biorrecursos (LEPPbio, FEQ, UNICAMP) desenvolveu um protocolo para a confecção de filmes de alginato de cálcio com excelentes características funcionais. Este capítulo está dividido em duas partes. Na seção 4.1, são apresentados os resultados da adaptação da metodologia desenvolvida pelo LEPPbio para o uso de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  como reticulantes. Esses ensaios preliminares limitaram um campo de variação de concentração e tempo de contato e definiram procedimentos que levaram a formação de filmes de aspecto atraente (filmes homogêneos, contínuos, transparentes, flexíveis e com facilidade de manuseio) e de boa resistência. Na seção 4.2 explorou-se de forma mais detalhada variantes de formulações para a elaboração destes filmes.

### 4.1 Resultados preliminares

#### 4.1.a Pré-reticulação com $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ ou $\text{Al}^{3+}$

Os filmes reticulados com íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  no 1º Estágio, apresentaram-se enrugados, quebradiços, pouco homogêneos e de difícil manuseio. Tentativas reduzindo a concentração destes cátions, não resultaram em filmes de aspecto aceitável, exceto quando a adição de 30 mL da solução reticulante era extremamente lenta, no limite da vazão da bomba peristáltica. Em virtude destes resultados e da prática já bem estabelecida no laboratório, todos os resultados apresentados usaram  $\text{Ca}^{2+}$  30 mL no 1º Estágio.

#### 4.1.b Influência do nível de pré-reticulação com $\text{Ca}^{2+}$

Diferentes concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  no 1º Estágio foram estudadas fixando-se a concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$  no 2º Estágio.

Uma vez decidida a necessidade e praticidade de se usar  $\text{Ca}^{2+}$  no 1º Estágio investigou-se uma possível influência da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  no 1º Estágio sobre as propriedades dos filmes

usando  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  ou  $Al^{3+}$  apenas no 2º Estágio. Foi avaliado o uso de 0,0%; 0,4%; 0,8%; e 1,2% de  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  nos 30 mL de solução reticuladora que, de acordo com a Tabela 3.1 corresponde ao valor de RPR (Razão de Pré-reticulação) de 0,0; 5,5; 10,9 e 16,4 mg  $Ca^{2+}$ /g alginato. Em todos os ensaios desta fase preliminar, esses pré-filmes foram obtidos vertendo 60 g da solução filmogênica em cada molde de acrílico.

Em termos operacionais, todos os filmes obtidos no 1º Estágio foram facilmente removidos do molde de acrílico, com exceção do filme de alginato sem  $CaCl_2$ . Os *Filmes Ba* se caracterizaram pela flexibilidade e homogeneidade, porém apresentaram aspecto esbranquiçado após a secagem do 2º Estágio. Os *Filmes Sr* aparentaram um atraente aspecto visual semelhante aos filmes padrão de  $CaCl_2$ . *Filmes Ca* apresentaram-se flexíveis, contínuos, homogêneos, transparentes. Os filmes reticulados nas duas concentrações de  $AlCl_3$  foram homogêneos, contínuos, transparentes, mas quebradiços.

A seguir serão descritas as características físico-químicas destes filmes, conforme o cátion utilizado no 2º Estágio.

**Filmes Ca:** Conforme já indicado no Item 3.3.b, a reticulação complementar foi feita pela imersão do pré-filme, por 2 minutos, em uma solução contendo 3% de  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  e 3% de glicerol.

Os valores obtidos de espessura, PVA, umidade, massa solubilizada e grau de intumescimento para *Filmes Ca* estão apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Efeito da Razão de Pré-reticulação (RPR) com  $Ca^{2+}$  no 1º Estágio nas propriedades físicas de *Filmes Ca* (2º Estágio: 2 min em solução de 3%  $CaCl_2 \cdot H_2O$  e 3% glicerol)

| RPR<br>(mg/g)           | Espessura<br>( $\mu m$ ) | PVA<br>(g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa) | UBU<br>(%)               | MS<br>(%)                 | GI*                      |
|-------------------------|--------------------------|---|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| <b>2 min de imersão</b> |                          |   |                          |                           |                          |
| 0,0                     | 49,0 ± 13,0 <sup>a</sup> | 5,09 ± 0,92 <sup>a</sup>                | 23,0 ± 0,66 <sup>a</sup> | 16,8 ± 12,23 <sup>a</sup> | 0,86 ± 0,06 <sup>b</sup> |
| 5,5                     | 40,0 ± 6,0 <sup>a</sup>  | 4,68 ± 0,21 <sup>a</sup>                | 22,3 ± 1,04 <sup>a</sup> | 24,5 ± 7,18 <sup>a</sup>  | 0,63 ± 0,04 <sup>a</sup> |
| 10,9                    | 43,0 ± 4,0 <sup>a</sup>  | 5,23 ± 0,37 <sup>a</sup>                | 22,6 ± 0,76 <sup>a</sup> | 26,6 ± 5,56 <sup>a</sup>  | 0,60 ± 0,01 <sup>a</sup> |
| 16,4                    | 40,0 ± 4,0 <sup>a</sup>  | 4,69 ± 0,07 <sup>a</sup>                | 22,5 ± 0,47 <sup>a</sup> | 22,8 ± 3,88 <sup>a</sup>  | 0,56 ± 0,03 <sup>a</sup> |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey, (\*) Valor de intumescimento após 2 minutos de contato com água destilada.

Os valores obtidos estão coerentes com pesquisas desenvolvidas por Zactiti, (2004) no LEPPbio e a análise estatística dos resultados indica a necessidade de uma pré- reticulação com cálcio, mas que o valor de RPR não influencia as propriedades.

**Filmes Ba:** Testes exploratórios indicaram que no 2º Estágio a reticulação com bário é rápida e intensa, e que a reação entra em equilíbrio em menos de um minuto.

A Tabela 4.2 apresenta valores de espessura, PVA, MS, umidade e grau de intumescimento de filmes reticulados por 1 min em contato com a solução contendo íons Ba<sup>2+</sup> no 2º Estágio.

**Tabela 4.2.** Efeito da Razão de Pré-reticulação (RPR) com Ca<sup>2+</sup> no 1º Estágio nas propriedades físicas de *Filmes Ba* (2º Estágio: 1 min em solução de 8,3% de BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e 3% glicerol).

| RPR<br>(mg/g)           | Espessura<br>(µm)        | PVA<br>(g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa) | UBU<br>(%)               | MS<br>(%)                | GI*                      |
|-------------------------|--------------------------|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>1 min de imersão</b> |                          |   |                          |                          |                          |
| 0,0                     | 46,0 ± 10,0 <sup>a</sup> | 6,1 ± 1,13 <sup>a</sup>                 | 15,8 ± 0,07 <sup>a</sup> | 21,3 ± 1,02 <sup>d</sup> | 0,38 ± 0,05 <sup>a</sup> |
| 5,5                     | 39,0 ± 3,0 <sup>a</sup>  | 4,8 ± 0,17 <sup>a</sup>                 | 15,8 ± 0,13 <sup>a</sup> | 18,9 ± 1,20 <sup>a</sup> | 0,34 ± 0,02 <sup>a</sup> |
| 10,9                    | 40,0 ± 4,0 <sup>a</sup>  | 4,9 ± 0,27 <sup>a</sup>                 | 15,9 ± 0,08 <sup>a</sup> | 18,8 ± 0,14 <sup>a</sup> | 0,34 ± 0,05 <sup>a</sup> |
| 16,4                    | 37,0 ± 10,0 <sup>a</sup> | 4,8 ± 0,75 <sup>a</sup>                 | 16,2 ± 0,24 <sup>b</sup> | 19,2 ± 0,77 <sup>a</sup> | 0,33 ± 0,01 <sup>a</sup> |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey, (\*) Valor de intumescimento após 1 minuto de contato com água destilada,

Observa-se que o nível de pré-reticulação mostrou pouca influência nas características desses *Filmes Ba*, exceto para a situação de 0% cálcio no 1º Estágio, que formou filmes mais solúveis e com valores de PVA mais alto. O grau de intumescimento (GI) é muito mais baixo do que o dos *Filmes Ca*. O equilíbrio de hidratação dos *Filmes Ba* foi atingido aproximadamente após de 30 segundos (Figura 4.1). A umidade e a massa solubilizada também apresentam valores inferiores aos dos *Filmes Ca*.

Em relação à espessura e à PVA, os valores dos *Filmes Ba* são semelhantes ao de *Filmes Ca* (Tabela 4.1). Os resultados de filmes reticulados com íons Ba<sup>2+</sup>, corroboram a hipótese de uma rápida reação com Ba<sup>2+</sup> na superfície do filme, formando uma estrutura externa compacta e quase impenetrável, sendo provável que o interior do filme permaneça com uma baixa reticulação (Al Musa *et al.*, 1999).

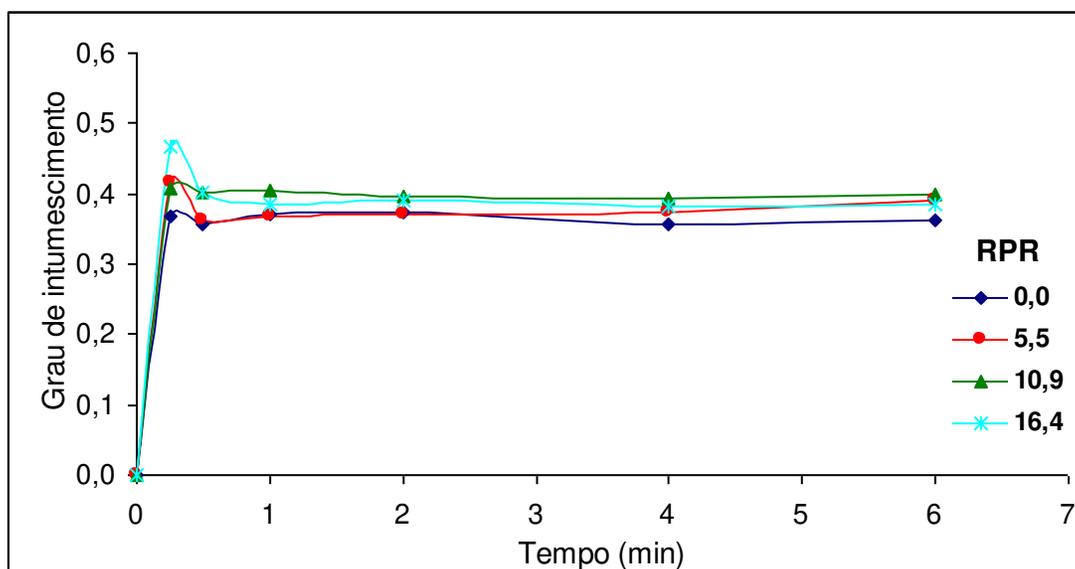


Figura 4.1. Variação do grau de intumescimento de *Filmes Ba* com o tempo

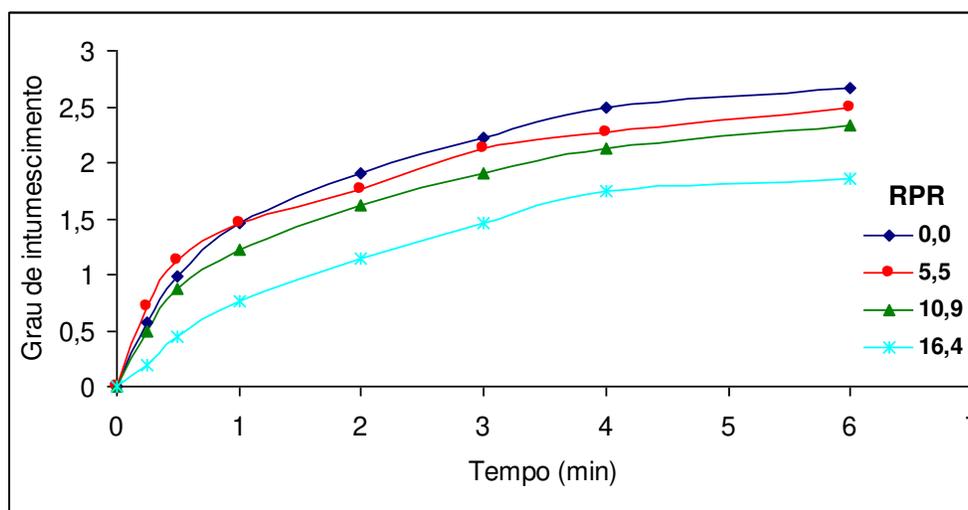
Tabela 4.3. Efeito da Razão de Pré-reticulação (RPR) com  $Ca^{2+}$  no 1º Estágio nas propriedades físicas de *Filmes Sr* (2º Estágio: 2, 5 e 10 min em solução de 9% de  $SrCl_2 \cdot 2H_2O$  e 3% glicerol)

| RPR (mg/g)               | Espessura ( $\mu m$ )      | PVA (g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa) | UBU (%)                  | MS (%)                   | GI*                      |
|--------------------------|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>2 min de imersão</b>  |                            |                                      |                          |                          |                          |
| 0,0                      | 34,5 ± 4,0 <sup>a</sup>    | 5,4 ± 0,56 <sup>a, b</sup>           | 18,5 ± 2,87 <sup>a</sup> | 32,7 ± 4,07 <sup>b</sup> | 2,67 ± 0,01 <sup>b</sup> |
| 5,5                      | 28,1 ± 1,4 <sup>a</sup>    | 4,8 ± 0,19 <sup>a</sup>              | 19,8 ± 0,65 <sup>a</sup> | 29,3 ± 3,90 <sup>b</sup> | 2,28 ± 0,67 <sup>b</sup> |
| 10,9                     | 31,8 ± 2,9 <sup>a</sup>    | 5,1 ± 0,26 <sup>a</sup>              | 20,3 ± 0,14 <sup>a</sup> | 19,2 ± 7,62 <sup>b</sup> | 2,34 ± 0,46 <sup>b</sup> |
| 16,4                     | 32,6 ± 7,1 <sup>a</sup>    | 5,1 ± 1,14 <sup>a</sup>              | 20,3 ± 0,28 <sup>a</sup> | 30,0 ± 9,00 <sup>b</sup> | 1,86 ± 0,22 <sup>b</sup> |
| <b>5 min de imersão</b>  |                            |                                      |                          |                          |                          |
| 0,0                      | 37,3 ± 5,5 <sup>b</sup>    | 6,2 ± 0,76 <sup>c</sup>              | 20,4 ± 0,17 <sup>a</sup> | 16,0 ± 0,35 <sup>b</sup> | 0,60 ± 0,02 <sup>a</sup> |
| 5,5                      | 34,9 ± 4,1 <sup>a, b</sup> | 5,8 ± 0,49 <sup>b, c</sup>           | 19,9 ± 0,19 <sup>a</sup> | 9,9 ± 1,71 <sup>a</sup>  | 0,63 ± 0,01 <sup>a</sup> |
| 10,9                     | 38,6 ± 3,4 <sup>b</sup>    | 5,7 ± 0,37 <sup>b</sup>              | 19,5 ± 0,24 <sup>a</sup> | 13,2 ± 0,55 <sup>a</sup> | 0,59 ± 0,02 <sup>a</sup> |
| 16,4                     | 38,3 ± 5,1 <sup>b</sup>    | 4,8 ± 0,34 <sup>a</sup>              | 19,6 ± 0,52 <sup>a</sup> | 10,5 ± 1,55 <sup>a</sup> | 0,56 ± 0,02 <sup>a</sup> |
| <b>10 min de imersão</b> |                            |                                      |                          |                          |                          |
| 0,0                      | 36,3 ± 3,9 <sup>a</sup>    | 5,9 ± 0,44 <sup>b, c</sup>           | 19,8 ± 0,20 <sup>a</sup> | 17,8 ± 0,41 <sup>b</sup> | 0,53 ± 0,04 <sup>a</sup> |
| 5,5                      | 30,1 ± 3,4 <sup>a</sup>    | 5,4 ± 0,33 <sup>b</sup>              | 20,2 ± 0,40 <sup>a</sup> | 10,1 ± 0,64 <sup>a</sup> | 0,62 ± 0,04 <sup>a</sup> |
| 10,9                     | 32,6 ± 4,9 <sup>a</sup>    | 5,6 ± 0,68 <sup>b</sup>              | 20,1 ± 0,23 <sup>a</sup> | 9,7 ± 0,44 <sup>a</sup>  | 0,58 ± 0,04 <sup>a</sup> |
| 16,4                     | 32,8 ± 4,2 <sup>a</sup>    | 5,3 ± 0,53 <sup>a, b</sup>           | 19,3 ± 0,57 <sup>a</sup> | 11,0 ± 1,69 <sup>a</sup> | 0,55 ± 0,05 <sup>a</sup> |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey. (\*) Valor de intumescimento após de 5 minutos de contato com água destilada.

**Filmes Sr:** A Tabela 4.3 apresenta valores de espessura, PVA, umidade, massa solubilizada e grau de intumescimento de filmes reticulados com  $Sr^{2+}$ . A reticulação no 2º Estágio foi realizada por imersão em solução contendo 9% de  $SrCl_2 \cdot 2H_2O$  por 3 períodos de tempo: 2 min, 5 min e 10 min. Pode-se constatar que os filmes que não receberam cálcio no 1º Estágio são muito mais solúveis que os demais. O tempo de imersão também influencia a solubilidade, mas, sobretudo o

grau de intumescimento. Com um tratamento de 2 min no 2º Estágio a estrutura continua muito frágil e o filme absorve mais de duas vezes seu peso em água. Um tempo de imersão de 5 min estabiliza o GI, que mesmo assim, é duas vezes mais alto do que os *Filmes Ba*, que tiveram apenas 1 minuto de imersão. A Figura 4.2 traça o histórico do intumescimento de *Filmes Sr* obtidos com 2 minutos de contato no 2º Estágio. O formato de curvas é diferente do da Figura 4.1, pois os filmes necessitam de mais de 5 min de imersão água para se saturar. Um levantamento experimental de curvas de intumescimento de *Filmes Sr* com 5 ou 10 min de reticulação no 2º Estágio (não apresentadas aqui) indicam que o equilíbrio ocorre com menos que 5 min em água. Um tempo de 5 minutos também foi necessário para baixar a solubilidade até cerca de 10%, que é quase a metade da solubilidade de *Filmes Ba* (ver Tabela 4.2). De um modo geral, a umidade não foi afetada pelo tempo de imersão e nem pelo nível de pré-reticulação. Assim como com *Filmes Ba*, os *Filmes Sr* que não receberam cálcio no 1º Estágio apresentaram um comportamento bem diferenciado têm um maior PVA e tendem a ser mais espessos. À medida que aumenta o tempo de contato no 2º Estágio esses valores tendem a ser mais uniformes. Uma comparação com os PVAs da Tabela 4.2, com filmes da mesma espessura, indica que os *Filmes Ba* tendem a apresentar PVA mais baixo que *Filmes Sr*. Esse estudo preliminar indicou que um tempo de imersão de 5 min será suficiente para a reticulação complementar.



**Figura 4.2.** Variação do grau de intumescimento de *Filmes Sr* obtidos com 2 minutos de imersão no 2º Estágio.

**Filmes Al:** Conforme esclarecido na Seção 3.3.b, os filmes reticulados com  $Al^{3+}$  foram obtidos com duas concentrações de  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ : 5,48% (chamados *Filmes 5Al*) e 8,21% (chamados *Filmes 8Al*). A Tabela 4.4 e a Tabela 4.5 apresentam os valores de espessura, PVA, MS, umidade e GI de filmes reticulados com íons  $Al^{3+}$  no 2º Estágio. O comportamento geral dos *Filmes Al* foi semelhante ao de *Filmes Sr*. A umidade oscilou em torno de 20%, e filmes fabricados sem cálcio no 1º Estágio tendem a mostrar um comportamento diferenciado. Os *Filmes Al*, entretanto, eram quebradiços e de baixa manuseabilidade, fatores que contribuíram para a maior dispersão de alguns dos resultados. Estes biofilmes apresentam-se menos espessos do que os *Filmes Ba* e *Filmes Sr* o que é um resultado inesperado, pois as três cargas positivas deste cátion poderiam formar uma estrutura não-planar e, portanto mais volumosa. Os *Filmes Al* também têm valores de PVA mais baixas que *Filmes Ba* e *Filmes Sr*, sobretudo os *Filmes 8Al*. Segundo Sobral (2000) filmes mais finos também apresentam PVAs mais baixas. Uma análise estatística que compara os valores da Tabela 4.4 e a Tabela 4.5 em relação à concentração de cálcio no 1º Estágio indica que ao contrario dos estudos anteriores com  $Ba^{2+}$  e  $Sr^{2+}$ , existe influência do conteúdo de  $Ca^{2+}$  sobre algumas propriedades. Essa avaliação também revela que o tempo de contato exerce influência na estruturação polimérica sendo que um contato de 10 minutos, no 2º Estágio parece ser necessário para estabilizar a estrutura do filme.

**Tabela 4.4.** Efeito da Razão de Pré-reticulação (RPR) com  $Ca^{2+}$  no 1º Estágio nas propriedades físicas de *Filmes 5Al* (2º Estágio: 2, 5 e 10 min de imersão em solução contendo 5,48%  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  e 3% glicerol).

| RPR (mg/g)               | Espessura ( $\mu m$ )   | PVA (g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa) | UBA (%)                     | MS (%)                      | GI* (gH <sub>2</sub> O/g filme) |
|--------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| <b>2 min de imersão</b>  |                         |                                      |                             |                             |                                 |
| 0,0                      | 33,0 ± 2,1 <sup>b</sup> | 5,4 ± 0,2 <sup>b</sup>               | 20,8 ± 0,4 <sup>b</sup>     | 20,6 ± 3,1 <sup>b</sup>     | 0,89 ± 0,58 <sup>b</sup>        |
| 5,5                      | 27,2 ± 5,3 <sup>a</sup> | 4,5 ± 0,3 <sup>a</sup>               | 19,7 ± 12,1 <sup>a, b</sup> | 13,8 ± 11,1 <sup>a, b</sup> | 0,75 ± 0,30 <sup>b</sup>        |
| 10,9                     | 28,5 ± 2,0 <sup>a</sup> | 4,2 ± 0,6 <sup>a</sup>               | 20,8 ± 0,3 <sup>b</sup>     |                             | 0,57 ± 0,13 <sup>b</sup>        |
| 16,4                     | 27,0 ± 4,1 <sup>a</sup> | 5,0 ± 0,3 <sup>a</sup>               | 20,4 ± 0,7 <sup>b</sup>     | 16,8 ± 2,8 <sup>a, b</sup>  | 0,62 ± 0,21 <sup>b</sup>        |
|                          |                         |                                      |                             | 20,4 ± 2,3 <sup>b</sup>     |                                 |
| <b>5 min de imersão</b>  |                         |                                      |                             |                             |                                 |
| 0,0                      | 35,4 ± 5,4 <sup>b</sup> | 5,9 ± 0,5 <sup>b</sup>               | 18,7 ± 0,3 <sup>a</sup>     | 15,3 ± 2,5 <sup>a, b</sup>  | 0,47 ± 0,14 <sup>a</sup>        |
| 5,5                      | 35,9 ± 3,1 <sup>b</sup> | 6,0 ± 0,2 <sup>b</sup>               | 20,2 ± 0,5 <sup>b</sup>     | 10,5 ± 1,4 <sup>a</sup>     | 0,81 ± 0,07 <sup>b</sup>        |
| 10,9                     | 34,0 ± 3,5 <sup>b</sup> | 3,7 ± 0,3 <sup>a</sup>               | 18,8 ± 0,6 <sup>a</sup>     | 14,1 ± 0,8 <sup>a, b</sup>  | 0,80 ± 0,26 <sup>b</sup>        |
| 16,4                     | 33,3 ± 2,7 <sup>b</sup> | 3,6 ± 0,1 <sup>a</sup>               | 19,6 ± 0,4 <sup>a, b</sup>  | 11,5 ± 3,7 <sup>a</sup>     | 0,78 ± 0,08 <sup>b</sup>        |
| <b>10 min de imersão</b> |                         |                                      |                             |                             |                                 |
| 0,0                      | 32,2 ± 2,2 <sup>b</sup> | 5,7 ± 0,4 <sup>b</sup>               | 19,3 ± 0,6 <sup>a, b</sup>  | 15,3 ± 8,7 <sup>a, b</sup>  | 0,73 ± 0,23 <sup>b</sup>        |
| 5,5                      | 32,7 ± 6,5 <sup>b</sup> | 5,4 ± 0,8 <sup>b</sup>               | 19,9 ± 0,3 <sup>a, b</sup>  | 14,8 ± 6,5 <sup>a, b</sup>  | 0,46 ± 0,08 <sup>a</sup>        |
| 10,9                     | 31,8 ± 2,5 <sup>b</sup> | 5,5 ± 0,6 <sup>b</sup>               | 19,9 ± 0,9 <sup>a, b</sup>  | 13,0 ± 1,4 <sup>a</sup>     | 0,46 ± 0,11 <sup>a</sup>        |
| 16,4                     | 38,5 ± 1,8 <sup>b</sup> | 5,0 ± 0,3 <sup>a</sup>               | 21,0 ± 0,4 <sup>b</sup>     | 11,2 ± 0,9 <sup>a</sup>     | 0,38 ± 0,43 <sup>a</sup>        |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.. (\*) Valor de intumescimento após de 10 minutos de contato.

**Tabela 4.5.** Efeito da Razão de Pré-reticulação (RPR) com  $\text{Ca}^{2+}$  no 1º Estágio nas propriedades físicas de *Filmes 8Al* (2º Estágio: 2, 5 e 10 min de imersão em solução contendo 8,21 %  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 3% glicerol)

| RPR (mg/g)               | Espessura ( $\mu\text{m}$ ) | PVA (g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa) | UBA (%)                 | MS (%)                  | GI* (gH <sub>2</sub> O/g filme) |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| <b>2 min de imersão</b>  |                             |                                      |                         |                         |                                 |
| 0,0                      | 29,6 ± 1,7 <sup>a</sup>     | 4,6 ± 0,3 <sup>b, c</sup>            | 20,0 ± 0,3 <sup>a</sup> | 33,7 ± 4,5 <sup>b</sup> | 1,3 ± 0,2 <sup>b</sup>          |
| 5,5                      | 29,0 ± 1,0 <sup>a</sup>     | 4,6 ± 0,2 <sup>b, c</sup>            | 20,9 ± 0,4 <sup>a</sup> | 25,7 ± 9,6 <sup>b</sup> | 1,6 ± 0,9 <sup>b</sup>          |
| 10,9                     | 24,0 ± 1,4 <sup>a</sup>     | 4,1 ± 0,2 <sup>b</sup>               | 20,3 ± 0,4 <sup>a</sup> | 25,8 ± 9,6 <sup>b</sup> | 1,6 ± 0,2 <sup>b</sup>          |
| 16,4                     | 28,6 ± 7,0 <sup>a</sup>     | 4,5 ± 0,5 <sup>b</sup>               | 20,9 ± 0,3 <sup>a</sup> | 12,4 ± 2,5 <sup>a</sup> | 3,0 ± 1,1 <sup>b</sup>          |
| <b>5 min de imersão</b>  |                             |                                      |                         |                         |                                 |
| 0,0                      | 28,4 ± 4,2 <sup>a</sup>     | 4,0 ± 0,7 <sup>a, b</sup>            | 20,9 ± 1,0 <sup>a</sup> | 11,5 ± 1,6 <sup>a</sup> | 0,6 ± 0,2 <sup>a</sup>          |
| 5,5                      | 32,3 ± 5,2 <sup>a</sup>     | 3,5 ± 0,5 <sup>a</sup>               | 18,8 ± 0,4 <sup>a</sup> | 11,2 ± 2,1 <sup>a</sup> | 0,7 ± 0,4 <sup>a</sup>          |
| 10,9                     | 30,1 ± 1,9 <sup>a</sup>     | 3,3 ± 0,3 <sup>a</sup>               | 18,5 ± 0,5 <sup>a</sup> | 12,8 ± 8,8 <sup>a</sup> | 0,8 ± 0,3 <sup>a, b</sup>       |
| 16,4                     | 27,7 ± 1,7 <sup>a</sup>     | 4,9 ± 0,3 <sup>c</sup>               | 22,3 ± 0,8 <sup>a</sup> | 11,0 ± 3,6 <sup>a</sup> | 0,8 ± 0,2 <sup>a, b</sup>       |
| <b>10 min de imersão</b> |                             |                                      |                         |                         |                                 |
| 0,0                      | 28,6 ± 1,8 <sup>a</sup>     | 4,6 ± 0,4 <sup>b, c</sup>            | 23,4 ± 1,0 <sup>a</sup> | 8,1 ± 1,8 <sup>a</sup>  | 0,6 ± 0,1 <sup>a</sup>          |
| 5,5                      | 29,6 ± 4,8 <sup>a</sup>     | 3,2 ± 0,6 <sup>a</sup>               | 18,9 ± 0,5 <sup>a</sup> | 13,1 ± 1,0 <sup>a</sup> | 0,5 ± 0,04 <sup>a</sup>         |
| 10,9                     | 32,4 ± 7,1 <sup>a</sup>     | 4,3 ± 0,9 <sup>b</sup>               | 19,8 ± 0,5 <sup>a</sup> | 10,7 ± 1,6 <sup>a</sup> | 1,2 ± 0,3 <sup>b</sup>          |
| 16,4                     | 28,6 ± 2,7 <sup>a</sup>     | 4,4 ± 0,5 <sup>b, c</sup>            | 22,2 ± 0,5 <sup>a</sup> | 9,9 ± 11,0 <sup>a</sup> | 1,0 ± 0,15 <sup>a, b</sup>      |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey. (\*) Valor de intumescimento após de 10 minutos de contato com água destilada.

Uma comparação entre os valores da Tabela 4.4 e a Tabela 4.5 indica existir diferenças entre *Filmes 5Al* e *Filmes 8Al*, mas com tendências contraditórias. Os *Filmes 5Al* apresentam um grau de intumescimento menor, uma massa solubilizada maior e uma PVA mais alta, provavelmente devido a sua maior espessura. Em relação a sua trabalhabilidade, os dois *Filmes Al* apresentavam dificuldades no seu manuseio, sendo os *Filmes 8Al* mais difíceis de processar do que os *Filmes 5Al*. Os *Filmes Al* apresentam valores compatíveis de PVA e GI, mas como são poucos flexíveis, necessitarão de mais plastificante, o que afetará o valor desses atributos, assim como a massa solubilizada.

O resultado dos ensaios com  $\text{Al}^{3+}$  recomendam um tempo de contato de 10 minutos no 2º Estágio e nos ensaios definitivos decidiu-se manter uma concentração de 5%  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sobretudo pela facilidade de manuseio e pelo menor GI.

Os resultados preliminares indicaram que o uso do bário como agente reticulador de filmes de alginato é promissor, formando filmes com menor absorção de água, menor PVA e baixa solubilidade. O estrôncio produziu filmes com características semelhantes (porém inferiores) aos filmes reticulados com cálcio. O alumínio foi o cátion que produziu filmes com menor solubilização.

Os ensaios preliminares demonstraram que o cátion alumínio apesar de ser trivalente, também forma filmes com adequados atributos funcionais (PVA, MS, GI). A otimização de sua formulação,

entretanto, exigirá um estudo minucioso, procurando, sobretudo aprimorar a trabalhabilidade (facilidade de manuseio, flexibilidade) dos filmes. A fim de limitar a abrangência das análises, foi dada maior consideração aos *Filmes Ba* e *Filmes Sr*. Com base nos ensaios preliminares os *Filmes Al* continuaram a ser reticulados no 2º Estágio com uma concentração de 5%  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e caracterizados, visando, sobretudo, fornecer subsídios para futuras pesquisas.

Com base nos resultados obtidos na pesquisa exploratória decidiu-se explorar o efeito de diferentes espessuras na PVA e no GI dos filmes, mantendo uma quantidade fixa de 1% de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nos 30 mL da solução usada para pré-reticular a solução filmogênica. A concentração de agente reticulante ( $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ ) foi variada. Utilizou-se uma variação da espessura pelo uso de diferentes massas de solução filme-formadora vertidas nos moldes.

#### 4.1.c Influência da espessura do filme e da concentração do reticulante

Os resultados destes ensaios são apresentados na Tabela 4.6 e Tabela 4.7 e na Figura 4.3 e Figura 4.5, e serão analisados a seguir.

**Filmes Ba:** A Tabela 4.6 apresenta valores do grau de intumescimento de filmes reticulados por imersão (1min) em solução contendo 3; 5; e 8,3 % de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em função da espessura.

**Tabela 4.6.** Espessura e Grau de Intumescimento de *Filmes Ba* obtidos com diferentes massas de solução filmogênica

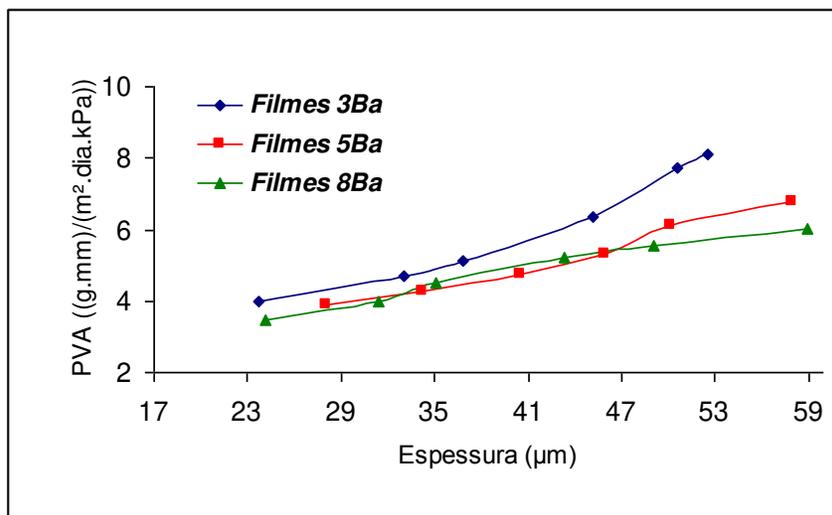
| Denominação       | Reticulante                               | % Concentração do reticulante (m/m) | Massa de solução Filmogênica (g) | Espessura ( $\mu\text{m}$ ) | Grau de intumescimento ( $\text{gH}_2\text{O/g}$ filme) |
|-------------------|---|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|---|
| <i>Filmes 3Ba</i> | $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3                                   | 40                               | $23,7 \pm 1,12$             | $0,38 \pm 0,19$ <sup>a, b, c</sup>                      |
|                   |   |                                     | 50                               | $33,0 \pm 2,37$             | $0,57 \pm 0,10$ <sup>a, b, c, d</sup>                   |
|                   |   |                                     | 60                               | $36,8 \pm 1,63$             | $0,62 \pm 0,10$ <sup>a, b, c, d</sup>                   |
|                   |   |                                     | 70                               | $45,2 \pm 4,31$             | $0,96 \pm 0,31$ <sup>c, d</sup>                         |
|                   |   |                                     | 80                               | $50,6 \pm 1,82$             | $1,65 \pm 0,10$ <sup>e</sup>                            |
|                   |   |                                     | 90                               | $52,5 \pm 5,32$             | $4,36 \pm 0,82$ <sup>f</sup>                            |
| <i>Filmes 5Ba</i> | $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 5                                   | 40                               | $28,1 \pm 3,45$             | $0,25 \pm 0,03$ <sup>a</sup>                            |
|                   |   |                                     | 50                               | $34,2 \pm 2,64$             | $0,39 \pm 0,06$ <sup>a, b, c</sup>                      |
|                   |   |                                     | 60                               | $40,5 \pm 4,21$             | $0,41 \pm 0,02$ <sup>a, b, c</sup>                      |
|                   |   |                                     | 70                               | $45,9 \pm 1,7$              | $0,48 \pm 0,04$ <sup>a, b, c</sup>                      |
|                   |   |                                     | 80                               | $50,1 \pm 1,06$             | $0,86 \pm 0,11$ <sup>b, c, d</sup>                      |
|                   |   |                                     | 90                               | $57,9 \pm 1,53$             | $1,08 \pm 0,19$ <sup>d, e</sup>                         |
| <i>Filmes 8Ba</i> | $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 8,3                                 | 40                               | $24,2 \pm 2,43$             | $0,252 \pm 0,051$ <sup>a</sup>                          |
|                   |   |                                     | 50                               | $31,4 \pm 3,27$             | $0,325 \pm 0,009$ <sup>a, b</sup>                       |
|                   |   |                                     | 60                               | $35,1 \pm 3,65$             | $0,332 \pm 0,011$ <sup>a, b</sup>                       |
|                   |   |                                     | 70                               | $43,3 \pm 1,03$             | $0,370 \pm 0,023$ <sup>a, b</sup>                       |
|                   |   |                                     | 80                               | $49,1 \pm 1,73$             | $0,400 \pm 0,026$ <sup>a, b, c</sup>                    |
|                   |   |                                     | 90                               | $58,9 \pm 1,02$             | $0,403 \pm 0,019$ <sup>a, b, c</sup>                    |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey

Foram adicionados 3% de glicerol na solução reticuladora do 2º Estágio. Observa-se uma correlação linear entre a massa de solução filmogênica e a espessura do filme obtido (ver Figura 4.4) e que a concentração de bário utilizada tem pouca influência sobre a espessura. A concentração de  $Ba^{2+}$  influencia o GI, que diminui com o aumento da mesma. A espessura dos filmes afeta muito o GI, aumentando seus valores, mas esse efeito é atenuado à medida que a concentração do  $Ba^{2+}$  aumenta. Importante observar, também, que o GI dos filmes reticulados com 8,3% de  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  tem maior reprodutibilidade, refletida em menor desvio padrão.

A variação do PVA com a espessura está apresentada na Figura 4.3. Observa-se uma correlação linear entre PVA e espessura, com valores mais altos de PVA e também uma variação maior com a espessura nos filmes reticulados com a menor concentração de  $Ba^{2+}$ .

Esses resultados confirmam a informação de Al-Musa (1999) de que o bário age como um potente reticulador de alginatos, e que a reticulação ocorre, sobretudo, nas camadas superficiais. A parte interior do filme permanece susceptível ao inchamento e não atua como barreira ao fluxo de moléculas de água. Em termos de PVA e GI, portanto, deve-se dar preferência a filmes mais finos.



**Figura 4.3.** Efeito da espessura de *Filmes Ba* na PVA

Um detalhe interessante dos ensaios exploratórios diz respeito ao fato de se obter valores de GI e PVA que se aproximam assintoticamente a um valor ótimo, à medida que a concentração de  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  se aproxima de 8,3% na solução reticuladora complementar. De acordo com a Seção 3.3.b, essa concentração corresponde à mesma concentração de cátions no processo otimizado que usa cálcio como reticulador. Essa semelhança de comportamento pode ser indício de saturação das cargas negativas das moléculas de alginato disponíveis nas camadas superficiais dos filmes. Alguns ensaios indicam, entretanto (resultados apresentados no decorrer da pesquisa) que mesmo 1%  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  é capaz de formar filmes com boas características funcionais.

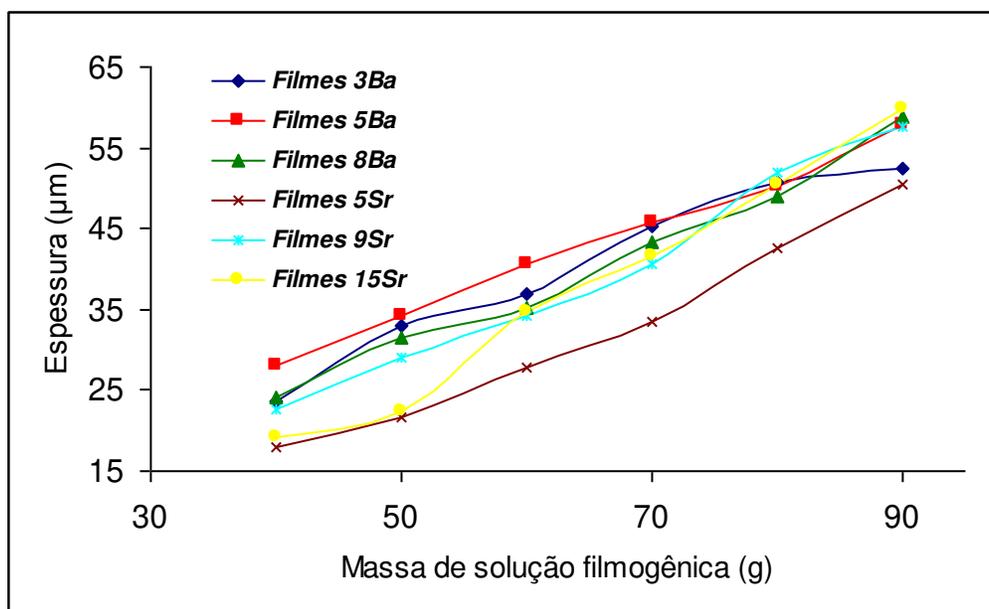
**Filmes Sr:** O mesmo estudo feito com *Filmes Ba* foi adaptado para filmes reticulados com estrôncio. Em uma tentativa de melhorar as propriedades dos *Filmes Sr*, utilizou-se uma concentração maior e outra menor daquela já avaliada na Seção 4.1.b. A Tabela 4.7 apresenta resultados de espessura e grau de intumescimento de filmes de alginato reticulados com íons  $\text{Sr}^{2+}$ . Conforme encontrado em *Filmes Ba*, há uma correlação linear entre massa de solução filme-formadora e espessura, mas os valores encontrados são inferiores aos dos *Filmes Ba*, sendo que os *Filmes Sr* exibiram as mais baixas espessuras, equivalentes às encontradas em *Filmes Al* (ver Figura 4.4). Observa-se que o grau de intumescimento diminuiu com o aumento da concentração de íons  $\text{Sr}^{2+}$  na solução reticuladora. O GI aumentou com a espessura do filme, mas de uma maneira menos acentuada do que constatado nos *Filmes Ba*.

Valores da PVA estão apresentados na Figura 4.5 e também tendem a variar linearmente a espessura dos filmes. A reticulação com 5% de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tem os valores mais baixos além de ter menor efeito da espessura e as curvas correspondentes a 9% e 15%  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  são mais afetadas pela variação da espessura do filme.

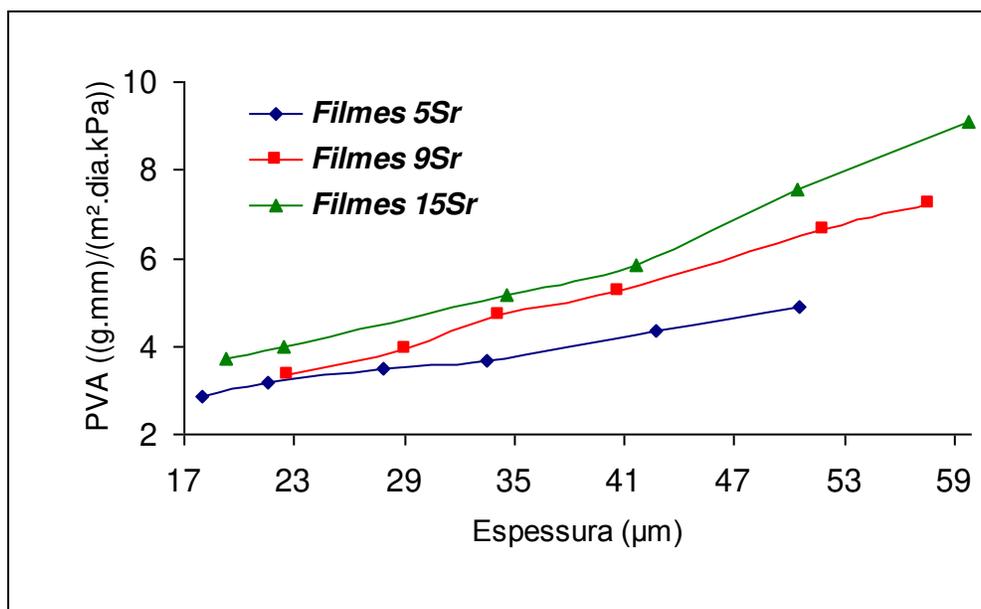
**Tabela 4.7.** Espessura e Grau de Intumescimento de *Filmes Sr* obtidos com diferentes massas de solução filmogênica formadora

| Denominação        | Reticulante                               | % Concentração do reticulante (m/m) | Massa de solução Filmogênica (g) | Espessura ( $\mu\text{m}$ ) | Grau de intumescimento (%)          |
|--------------------|---|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| <i>Filmes 5Sr</i>  | $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5                                   | 40                               | 18,0.±1,23                  | 0,60.±0,03 <sup>d, e, f, g</sup>    |
|                    |   |                                     | 50                               | 21,6.±3,28                  | 0,61.±0,03 <sup>e, f, g</sup>       |
|                    |   |                                     | 60                               | 27,9.±3,89                  | 0,66.±0,04 <sup>e, f, g</sup>       |
|                    |   |                                     | 70                               | 33,5.±1,67                  | 0,67.±0,02 <sup>f, g, h</sup>       |
|                    |   |                                     | 80                               | 42,7.±1,75                  | 0,71.±0,10 <sup>g, h</sup>          |
|                    |   |                                     | 90                               | 50,5.±1,45                  | 0,80.±0,21 <sup>h</sup>             |
| <i>Filmes 9Sr</i>  | $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 9                                   | 40                               | 22,7.±2,43                  | 0,38.±0,12 <sup>a</sup>             |
|                    |   |                                     | 50                               | 29,0.±1,54                  | 0,47.±0,12 <sup>a, b, c, d</sup>    |
|                    |   |                                     | 60                               | 34,2.±2,56                  | 0,53.±0,03 <sup>b, c, d, e</sup>    |
|                    |   |                                     | 70                               | 40,7.±1,43                  | 0,55.±0,04 <sup>b, c, d, e, f</sup> |
|                    |   |                                     | 80                               | 51,9.±1,68                  | 0,56.±0,04 <sup>c, d, e, f</sup>    |
|                    |   |                                     | 90                               | 57,6.±2,44                  | 0,57.±0,02 <sup>c, d, e, f</sup>    |
| <i>Filmes 15Sr</i> | $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 15                                  | 40                               | 19,3.±3,57                  | 0,36.±0,03 <sup>a</sup>             |
|                    |   |                                     | 50                               | 22,4.±1,76                  | 0,37.±0,02 <sup>a</sup>             |
|                    |   |                                     | 60                               | 34,6.±1,54                  | 0,40.±0,02 <sup>a</sup>             |
|                    |   |                                     | 70                               | 41,7.±1,47                  | 0,43.±0,05 <sup>a, b</sup>          |
|                    |   |                                     | 80                               | 50,4.±1,33                  | 0,45.±0,01 <sup>a, b, c</sup>       |
|                    |   |                                     | 90                               | 59,8.±2,59                  | 0,52.±0,07 <sup>b, c, d, e, f</sup> |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey



**Figura 4.4.** Efeito da massa de solução filmogênica na espessura dos filmes de alginato



**Figura 4.5.** Efeito da espessura de *Filmes Sr* na PVA de filmes de alginato

O uso dos resultados de espessura, PVA e GI em função da concentração de  $\text{Sr}^{2+}$  para uma qualificação do estrôncio como agente reticulante é contraditório. Os valores excepcionalmente baixos da espessura e da PVA podem indicar uma reticulação mais uniforme de toda a massa do filme, alcançada por uma difusão mais livre deste íon, que é menor do que os íons bário. Mas neste caso, o intumescimento seria mais baixo, fato que não foi encontrado. Por outro lado, se a avaliação

da saturação das cargas negativas for considerada, como no caso do bário, os valores de PVA e GI deveriam ser similares.

#### **4.1.d Definição das formulações básicas**

Os resultados desta prospecção conforme apresentado nas seções anteriores indicam o bário como excelente candidato alternativo para substituir o  $\text{Ca}^{2+}$  como agente reticulante. Nos ensaios definitivos será dada ênfase ao seu uso e, portanto além de avaliar concentrações de 3,0%; 5,0% e 8,3%, será incluído a concentração de 1% de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Os resultados ambíguos obtidos com o estrôncio recomendaram reavaliar o uso das três concentrações de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 5%; 9% e 15%.

O efeito do  $\text{Al}^{3+}$  será somente avaliado na concentração de 5% de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Com esses cátions, e mais o cálcio, será sempre dada consideração a um possível efeito da espessura vertendo-se 40 g, 60 g, 80 g e 100 g da solução filme-formadora em cada molde.

## 4.2 Definição de formulações e procedimentos

### 4.2.1 Análises subjetivas

Utilizando os parâmetros subjetivos estabelecidos por Carvalho (2002), foi realizada uma avaliação das características visuais e tácteis dos filmes, os resultados estão apresentados na Tabela 4.8. De uma maneira geral, observa-se que todos os *Filmes Ca* e os *Filmes Sr* alcançaram as mesmas qualificações.

**Tabela 4.8.** Parâmetros subjetivos de filmes de alginato reticulados com íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$

| Denominação        | Concentração de reticulante (%) | Concentração de glicerol (%) | Tempo de imersão (min) | Continuidade | Homogeneidade | Transparência | Flexibilidade | Manuseabilidade |
|--------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| <i>Filmes 3Ca</i>  | 3                               | 10                           | 3                      | ++++         | ++++          | ++++          | +++           | +++             |
| <i>Filmes 5Ca</i>  | 5                               | 3                            | 3                      | ++++         | ++++          | ++++          | +++           | +++             |
| <i>Filmes 1Ba</i>  | 1                               | 10                           | 1                      | ++++         | ++++          | +++           | ++++          | ++++            |
| <i>Filmes 3Ba</i>  | 3                               | 10                           | 1                      | ++++         | +++           | ++            | ++++          | ++++            |
| <i>Filmes 5Ba</i>  | 5                               | 10                           | 1                      | ++++         | +++           | +             | +++           | +++             |
| <i>Filmes 8Ba</i>  | 8, 3                            | 3                            | 1                      | ++++         | +             | +             | ++            | ++              |
| <i>Filmes 5Sr</i>  | 5                               | 10                           | 5                      | ++++         | ++++          | ++++          | +++           | +++             |
| <i>Filmes 9Sr</i>  | 9                               | 3                            | 5                      | ++++         | ++++          | ++++          | +++           | +++             |
| <i>Filmes 15Sr</i> | 15                              | 3                            | 5                      | ++++         | ++++          | ++++          | +++           | +++             |
| <i>Filmes 5Al</i>  | 5                               | 10                           | 10                     | +            | +++           | +++           | +             | +               |

++++ Excelente; +++ bom; ++ regular; + ruim.

Conforme indica a Tabela 4.8 os *Filmes Ca* (filmes padrão), *Filmes Sr* e *Filmes 1Ba* se mostraram transparentes e brilhantes. Os *Filmes 3Ba*, *Filmes 5Ba* e *Filmes 8Ba* apresentaram partículas aderidas a sua superfície provavelmente devido à cristalização do cloreto de bário durante a secagem final do filme úmido. Estas partículas diminuíram a transparência dos filmes, deixando os filmes mais opacos.

Os *Filmes 5Al* foram deficientes na continuidade, apresentando pequenas rupturas após a secagem, enquanto que os filmes reticulados com íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  não apresentaram nenhum tipo de fissuras. *Filmes Ca*, *Filmes Sr*, *Filmes 1Ba* e *Filmes 5Al* foram os filmes mais homogêneos, não apresentando nenhum tipo de partículas insolúveis, bolhas ou zonas de opacidade.

A manuseabilidade dos *Filmes 1Ba*, *Filmes 3Ba* foi excelente ou boa, seguidos dos *Filmes Ca*, *Filmes Sr*, *Filmes 5Ba* e *Filmes 8Ba*. Os *Filmes 5Al*, foram deficientes, pois eram difíceis de manusear devido ao caráter quebradiço dos mesmos.

Esta avaliação subjetiva comparativa confirma algumas informações da literatura. Zactiti (2004), ao desenvolver filmes de alginato utilizando diferentes concentrações de íons  $\text{Ca}^{2+}$  no 2º Estágio, relatou que os filmes desenvolvidos apresentaram ausência de zonas de opacidade, com boa flexibilidade e com boa manuseabilidade sem risco de ruptura. Al-Musa *et al.* (1999), elaboraram filmes de alginato reticulados por imersão em soluções de íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Fotografias desses filmes revelaram uma aparência opaca, pouco homogênea, ondulada e descontínua, provavelmente porque os pesquisadores utilizaram 30% do agente reticulante e nenhum tipo de plastificante no preparo dos filmes. Pavlath *et al.* (1999) desenvolveram filmes de alginato utilizando  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{AlCl}_3$  entre outros agentes reticulantes. Os filmes reticulados com íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  apresentaram-se opacos e quebradiços, revelando um comportamento semelhante ao dos *Filmes 5Al*, deste trabalho, que entretanto continham glicerol na solução reticuladora do 2º Estágio.

A característica quebradiça de *Filmes Al*, mesmo em contato com uma solução reticuladora contendo 10% de glicerol, desestimulou a continuação de pesquisas usando esse cátion trivalente. A complementação da pesquisa deu consideração apenas a  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e, sobretudo  $\text{Ba}^{2+}$  como agente reticulante, e apenas algumas medidas complementares (como opacidade e micrografias) foram feitas com *Filmes 5Al*

#### 4.2.2 Propriedades funcionais dos filmes de alginato

As Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam os resultados de espessura, permeabilidade, umidade, massa solubilizada, tensão de ruptura e alongamento de filmes reticulados no 2º Estágio com íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Ba}^{2+}$ , respectivamente.

Esses filmes foram obtidos vertendo-se diferentes massas (40 g, 60 g, 80 g e 100 g) da solução filmogênica em moldes (15 cm x 15 cm) de acrílico, no 1º Estágio (*Filmes Ca* e *Filmes Sr*). Nos *Filmes Ba* usou-se 40 g, 60 g, 80 g de solução.

Uma avaliação global dos valores nas três tabelas confirma tendências encontradas nos ensaios preliminares. A PVA aumenta com a espessura dos filmes, a umidade não é afetada pela espessura enquanto que a massa solubilizada tende a aumentar com a espessura. Com relação às propriedades mecânicas, pode-se observar que em todos os filmes, o alongamento aumenta de

forma bem definida com a espessura, mas a tensão de ruptura não segue nenhum padrão: ela diminui nos *Filmes Ba*, aumenta nos *Filmes Sr* e esta indefinida nos *Filmes Ca*.

A avaliação comparativa destes resultados será realizada considerando, inicialmente, o efeito de cada tipo de reticulante.

#### 4.2.2.1. *Filmes Ca*

As características obtidas nos *Filmes Ca* confirmaram os excelentes atributos já reconhecidos para filmes de alginato de cálcio em pesquisas anteriores (ZACTITI, 2004; ZACTITI e KIECKBUSCH, 2009). Os *Filmes Ca* apresentaram alto valor de resistência à tração e permeabilidade ao vapor de água moderada. No entanto, são filmes muito rígidos (baixo alongamento) e têm de tendência a se dissolver em contato com a água. Uma comparação com valores destes parâmetros obtidos com filmes desenvolvidos em outras pesquisas é prejudicada pelas diferenças de procedimentos no 2º Estágio e também pelo fato de ser necessário comparar filmes com espessuras iguais. Zactiti (2004), por exemplo, trabalhou com filmes de alginato de 89  $\mu\text{m}$  e realizou o 2º Estágio através de uma aspersão da solução reticuladora sobre as faces do filme, formando uma cobertura líquida que permanecia por horas em contato com a superfície. Uma comparação dos resultados de Zactiti (2004), extrapolando os valores de *Filmes 3Ca* da Tabela 4.9 para filmes mais espessos, confirma uma boa concordância nas propriedades, exceto para a MS, que em Zactiti (2004) é menor de 5%. Esse baixo valor encontrado por Zactiti (2004) é explicável pela lixiviação de solutos que ocorre durante o longo tempo de contato do filme com a solução, no 2º Estágio.

Turbiani (2007) trabalhou com filme de 60  $\mu\text{m}$  a 65  $\mu\text{m}$  de espessura e aplicou o mesmo procedimento na reticulação complementar do presente trabalho e obteve valores de MS, PVA e UBU semelhantes aos *Filmes 3Ca* de espessura correspondente, porém valores de TR e alongamento muito mais baixos. Santana (2010) trabalhando com filmes muito finos (de 10  $\mu\text{m}$  a 14  $\mu\text{m}$ ) obteve valores de PVA, MS, UBU, TR e AL condizentes com extrapolações dos valores encontrados para *Filmes 3Ca* para essa baixa espessura.

**Tabela 4.9.** Permeabilidade ao vapor de água (PVA), umidade (UBU), massa solubilizada (MS), tensão de ruptura (TR), alongamento (AL), de filmes reticulados com  $\text{Ca}^{2+}$  por imersão por 3 min em solução contendo 3%  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e 3% de glicerol (*Filmes 3Ca*) e 5%  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e 3% glicerol (*Filmes 5Ca*) em função da espessura.

| $\delta$<br>( $\mu\text{m}$ )        | PVA<br>(g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa) | UBU<br>(%)                     | MS<br>(%)                   | TR<br>(MPa)              | AL<br>(%)                |
|--------------------------------------|---|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>Filmes 3Ca (3 min de imersão)</b> |   |                                |                             |                          |                          |
| 24,7 ± 4,1 <sup>a</sup>              | 2,93 ± 0,33 <sup>a</sup>                | 16,9 ± 0,18 <sup>a</sup>       | 22,7 ± 1,59 <sup>a, b</sup> | 103,3 ± 4,6 <sup>d</sup> | 2,91 ± 0,55 <sup>a</sup> |
| 31,5 ± 2,9 <sup>a</sup>              | 3,42 ± 0,59 <sup>a, b</sup>             | 17,1 ± 0,56 <sup>a, b</sup>    | 22,9 ± 1,53 <sup>a, b</sup> | 123,2 ± 4,6 <sup>e</sup> | 4,04 ± 1,55 <sup>a</sup> |
| 46,5 ± 2,7 <sup>b, c</sup>           | 4,49 ± 0,26 <sup>b, c</sup>             | 18,0 ± 0,48 <sup>c, d</sup>    | 20,3 ± 1,25 <sup>a</sup>    | 103,9 ± 3,7 <sup>d</sup> | 5,89 ± 1,20 <sup>b</sup> |
| 62,1 ± 1,5 <sup>d</sup>              | 5,53 ± 0,36 <sup>c</sup>                | 17,7 ± 0,34 <sup>b, c</sup>    | 20,3 ± 0,41 <sup>a</sup>    | 107,1 ± 6,6 <sup>d</sup> | 8,75 ± 0,81 <sup>c</sup> |
| <b>Filmes 5Ca (3 min de imersão)</b> |   |                                |                             |                          |                          |
| 25,4 ± 5,4 <sup>a</sup>              | 3,07 ± 0,91 <sup>a, b</sup>             | 18,9 ± 0,57 <sup>d, e</sup>    | 28,9 ± 2,44 <sup>c</sup>    | 65,5 ± 5,6 <sup>a</sup>  | 3,63 ± 0,52 <sup>a</sup> |
| 40,0 ± 3,4 <sup>b</sup>              | 4,90 ± 0,81 <sup>c</sup>                | 19,3 ± 0,48 <sup>e, f</sup>    | 24,3 ± 0,61 <sup>b</sup>    | 92,4 ± 2,8 <sup>c</sup>  | 3,69 ± 0,43 <sup>a</sup> |
| 51,4 ± 1,6 <sup>c</sup>              | 5,61 ± 0,49 <sup>c</sup>                | 19,8 ± 0,18 <sup>f</sup>       | 23,3 ± 1,64 <sup>b</sup>    | 77,8 ± 4,0 <sup>b</sup>  | 4,00 ± 0,63 <sup>a</sup> |
| 73,1 ± 4,5 <sup>e</sup>              | 7,98 ± 1,27 <sup>d</sup>                | 18,6 ± 0,22 <sup>c, d, e</sup> | 25,5 ± 1,39 <sup>b</sup>    | 74,2 ± 4,9 <sup>b</sup>  | 7,91 ± 0,67 <sup>c</sup> |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.

**Tabela 4.10.** Permeabilidade ao vapor de água (PVA), umidade (UBU), massa solubilizada (MS), tensão de ruptura (TR), alongamento (AL), de filmes reticulados com  $\text{Sr}^{2+}$  por imersão por 5 min em solução contendo 5%  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e 3% de glicerol (*Filmes 5Sr*), 9%  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e 3% glicerol (*Filmes 9Sr*) e 15%  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e 3% glicerol (*Filmes 15Sr*) em função da espessura.

| $\delta$<br>( $\mu\text{m}$ )         | PVA<br>(g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa) | UBU<br>(%)                  | MS<br>(%)                   | TR<br>(MPa)               | AL<br>(%)                |
|---------------------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| <b>Filmes 5Sr (5 min de imersão)</b>  |   |                             |                             |                           |                          |
| 21,0 ± 1,47 <sup>a</sup>              | 3,21 ± 0,18 <sup>a</sup>                | 18,59 ± 0,27 <sup>a,b</sup> | 14,11 ± 0,40 <sup>a</sup>   | 113,76 ± 3,6 <sup>g</sup> | 5,70 ± 0,83 <sup>a</sup> |
| 31,7 ± 0,43 <sup>b</sup>              | 4,62 ± 0,23 <sup>b</sup>                | 19,23 ± 0,11 <sup>b,c</sup> | 15,73 ± 0,13 <sup>a,b</sup> | 140,85 ± 4,4 <sup>h</sup> | 6,85 ± 1,31 <sup>a</sup> |
| 42,7 ± 2,96 <sup>c</sup>              | 5,39 ± 0,148 <sup>c</sup>               | 19,36 ± 0,20 <sup>b,c</sup> | 14,54 ± 0,46 <sup>a</sup>   | 144,09 ± 3,9 <sup>h</sup> | 9,56 ± 2,06 <sup>b</sup> |
| 51,0 ± 1,72 <sup>d</sup>              | 6,56 ± 0,08 <sup>d</sup>                | 18,39 ± 0,36 <sup>a,b</sup> | 16,68 ± 0,31 <sup>b,c</sup> | -                         | -                        |
| <b>Filmes 9Sr (5 min de imersão)</b>  |   |                             |                             |                           |                          |
| 22,7 ± 2,09 <sup>a</sup>              | 4,18 ± 0,39 <sup>b</sup>                | 18,08 ± 0,80 <sup>a</sup>   | 17,39 ± 1,14 <sup>b,c</sup> | -                         | -                        |
| 34,2 ± 0,75 <sup>b</sup>              | 5,75 ± 0,04 <sup>c</sup>                | 18,27 ± 0,22 <sup>a,b</sup> | 17,11 ± 0,26 <sup>b,c</sup> | -                         | -                        |
| 52,0 ± 3,52 <sup>d</sup>              | 6,95 ± 0,57 <sup>d,e</sup>              | 18,11 ± 0,20 <sup>a</sup>   | 18,18 ± 1,61 <sup>c,d</sup> | -                         | -                        |
| 57,7 ± 2,88 <sup>e</sup>              | 8,17 ± 0,3 <sup>f</sup>                 | 17,97 ± 0,58 <sup>a</sup>   | 19,22 ± 0,69 <sup>d,e</sup> | -                         | -                        |
| <b>Filmes 15Sr (5 min de imersão)</b> |   |                             |                             |                           |                          |
| 19,3 ± 0,69 <sup>a</sup>              | 3,34 ± 0,14 <sup>a</sup>                | 20,98 ± 0,29 <sup>d</sup>   | 22,15 ± 1,03 <sup>f</sup>   | -                         | -                        |
| 34,6 ± 1,35 <sup>b</sup>              | 5,79 ± 0,25 <sup>c</sup>                | 20,25 ± 0,37 <sup>c,d</sup> | 19,97 ± 0,20 <sup>e</sup>   | -                         | -                        |
| 50,4 ± 3,30 <sup>d</sup>              | 7,25 ± 0,49 <sup>e</sup>                | 20,24 ± 1,13 <sup>c,d</sup> | 22,27 ± 1,33 <sup>f</sup>   | -                         | -                        |
| 59,9 ± 3,17 <sup>e</sup>              | 9,07 ± 0,14 <sup>g</sup>                | 19,34 ± 0,23 <sup>b,c</sup> | 22,66 ± 0,41 <sup>f</sup>   | -                         | -                        |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.

**Tabela 4.11.** Permeabilidade ao vapor de água (PVA), umidade (UBU), massa solubilizada (MS), tensão de ruptura (TR), alongamento (AL), de filmes reticulados com Ba<sup>2+</sup> por imersão por 1 min em solução contendo 1% BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e 3% de glicerol (*Filmes 1Ba*), 3% BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e 3% glicerol (*Filmes 3Ba*), 5% BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e 3% glicerol (*Filmes 5Ba*) e 8,3% BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e 3% glicerol (*Filmes 8Ba*) em função da espessura.

| $\delta$<br>( $\mu\text{m}$ )        | PVA<br>(g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa) | UBU<br>(%)                  | MS<br>(%)                 | TR<br>(MPa)                 | AL<br>(%)                 |
|--------------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| <b>Filmes 1Ba (1 min de imersão)</b> |   |                             |                           |                             |                           |
| 21,1 ± 1,15 <sup>a</sup>             | 3,72 ± 0,41 <sup>a,b</sup>              | 15,83 ± 0,24 <sup>e</sup>   | 17,53 ± 0,72 <sup>d</sup> | 78,35 ± 3,25 <sup>d</sup>   | 9,05 ± 0,93 <sup>c</sup>  |
| 35,5 ± 2,31 <sup>b</sup>             | 5,24 ± 0,52 <sup>d,e</sup>              | 17,51 ± 0,57 <sup>g</sup>   | 22,83 ± 1,27 <sup>f</sup> | 58,76 ± 4,67 <sup>b</sup>   | 15,10 ± 1,85 <sup>e</sup> |
| 47,5 ± 1,87 <sup>c</sup>             | 6,81 ± 0,32 <sup>f</sup>                | 16,90 ± 0,32 <sup>f</sup>   | 27,92 ± 0,18 <sup>g</sup> | 45,27 ± 4,38 <sup>a</sup>   | 21,41 ± 1,68 <sup>f</sup> |
| <b>Filmes 3Ba (1 min de imersão)</b> |   |                             |                           |                             |                           |
| 20,5 ± 3,07 <sup>a</sup>             | 3,60 ± 0,28 <sup>a,b</sup>              | 13,85 ± 0,25 <sup>a,b</sup> | 10,14 ± 0,67 <sup>a</sup> | 96,12 ± 1,67 <sup>f</sup>   | 6,05 ± 0,74 <sup>b</sup>  |
| 36,9 ± 2,72 <sup>b</sup>             | 5,10 ± 0,20 <sup>c,d,e</sup>            | 13,69 ± 0,55 <sup>a,b</sup> | 11,81 ± 0,58 <sup>b</sup> | 81,09 ± 3,59 <sup>d,e</sup> | 11,26 ± 1,38 <sup>d</sup> |
| 46,1 ± 5,79 <sup>c</sup>             | 5,94 ± 0,87 <sup>e</sup>                | 13,54 ± 0,12 <sup>a,b</sup> | 12,54 ± 0,40 <sup>b</sup> | 73,71 ± 2,89 <sup>c</sup>   | 14,11 ± 0,85 <sup>e</sup> |
| <b>Filmes 5Ba (1 min de imersão)</b> |   |                             |                           |                             |                           |
| 23,4 ± 1,90 <sup>a</sup>             | 3,46 ± 0,45 <sup>a,b</sup>              | 13,32 ± 0,14 <sup>a</sup>   | 15,14 ± 0,60 <sup>c</sup> | 109,07 ± 2,78 <sup>h</sup>  | 4,14 ± 0,81 <sup>a</sup>  |
| 36,4 ± 2,53 <sup>b</sup>             | 4,70 ± 0,16 <sup>c,d</sup>              | 13,59 ± 0,26 <sup>a,b</sup> | 14,63 ± 0,20 <sup>c</sup> | 100,81 ± 2,91 <sup>g</sup>  | 8,32 ± 0,80 <sup>c</sup>  |
| 49,2 ± 2,04 <sup>c</sup>             | 5,47 ± 0,14 <sup>d,e</sup>              | 14,83 ± 0,12 <sup>d</sup>   | 17,14 ± 0,19 <sup>d</sup> | 83,79 ± 3,90 <sup>e</sup>   | 11,14 ± 1,25 <sup>d</sup> |
| <b>Filmes 8Ba (1 min de imersão)</b> |   |                             |                           |                             |                           |
| 22,3 ± 1,16 <sup>a</sup>             | 3,22 ± 0,09 <sup>a</sup>                | 14,15 ± 0,34 <sup>b,c</sup> | 19,66 ± 0,92 <sup>e</sup> | -                           | -                         |
| 31,4 ± 1,94 <sup>b</sup>             | 4,29 ± 0,19 <sup>b,c</sup>              | 14,81 ± 0,13 <sup>d</sup>   | 19,43 ± 0,31 <sup>e</sup> | -                           | -                         |
| 36,7 ± 1,70 <sup>b</sup>             | 4,85 ± 0,12 <sup>c,d</sup>              | 14,74 ± 0,09 <sup>c,d</sup> | 19,49 ± 0,13 <sup>e</sup> | -                           | -                         |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.

A comparação entre os valores das propriedades de *Filmes 3Ca* e *5Ca* indica que o aumento de  $\text{Ca}^{2+}$  na solução do 2º Estágio diminuiu a funcionalidade dos filmes: a espessura, a PVA, a umidade e a massa solubilizada aumentaram enquanto que a resistência a tração e o alongamento diminuíram. Essa tendência é contraditória à encontrada por Zactiti (2004) e Turbiani (2007) que conseguiram melhorar as características dos filmes (exceto por um menor alongamento) quando aumentaram a concentração de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de 3% para 7% no 2º Estágio. Naquelas pesquisas, entretanto, pode ter havido uma lavagem do glicerol no 2º Estágio (no trabalho de Zactiti) ou perda por evaporação na secagem final, no estudo de Turbiani (2007). Nestes dois estudos também não foi dada a devida consideração à variação na espessura dos filmes.

O comportamento do glicerol durante a determinação das propriedades dos filmes ainda não está bem conhecido. Ele sem dúvida é o principal contribuinte da massa solubilizada, MS, pois é facilmente lixiviado pela água (SANTANA, 2010) e também é perdido, por ocasião da determinação da umidade em estufa, e acaba sendo incluído no valor de UBU. Em um estudo recente, Silva *et al.* (2010) recomendou-se realizar a secagem final em temperaturas inferiores a 35°C para não haver perda do glicerol do filme já reticulado.

As diferenças encontradas entre o valor das características físicas dos *Filmes 3Ca* e *Filmes 5Ca* indicam que a reticulação com  $\text{Ca}^{2+}$  foi menos intensa nos filmes imersos em 5% de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  do que em 3% da mesma solução. Como a reticulação se inicia pela superfície é possível que com 5% de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tenha-se criado uma camada reticulada encapsulante, que dificulta a difusão de cálcio para o interior. Isto explicaria os valores muito mais baixos de TR e mais altos de MS. Esse fenômeno tem sido observado na reticulação com cálcio, mas somente quando em contato com soluções muito mais concentradas. Seu efeito em uma variação de 3% a 5% de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  precisa ser reavaliado.

Rhim (2004) reticulou os filmes de alginato por imersão em uma solução de cloreto de cálcio (entre 1% e 5%) por 5 minutos de tempo. O autor relatou que o aumento da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  provocou um leve aumento dos valores de espessura, porém os valores de alongamento baixaram significativamente. Segundo o autor os filmes de alginato preparados por imersão em solução de 3% de  $\text{CaCl}_2$  mantiveram sua integridade, mesmo depois de cinco meses em água destilada. Um incremento da espessura e da PVA causado pela reticulação por imersão com cloreto de cálcio também foi encontrado por (RUSSO *et al.*, 2007; RUSSO *et al.*, 2010).

Remuñan-López e Bodmeier (1997) elaboraram filmes de alginato reticulados com  $\text{Ca}^{2+}$  com um tempo de imersão de 60 minutos. Os autores relataram que o incremento de 1% a 5% de concentração de cloreto de Cálcio, provocou uma diminuição significativa dos valores do PVA e os

valores da espessura incrementaram. No entanto a partir da faixa de 5% a 10% de adição de Cálcio os valores de PVA se mantiveram constantes, mas os valores da espessura foram incrementados. Porém, a partir da faixa de 15% a 20% de concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  os valores do PVA incrementaram significativamente e os valores de espessura diminuíram. Um aumento dos valores da tensão à ruptura também foi reportado por estes autores.

#### **4.2.2.2. Filmes Sr**

As características físicas dos *Filmes 5Sr* e algumas propriedades determinadas para os *Filmes 9Sr* e *Filmes 15Sr*, para diferentes espessuras, estão lançadas na Tabela 4.10.

O resultado confirma o desempenho superior dos *Filmes 5Sr* em relação aos outros dois, conforme previsto nos ensaios preliminares. A Tabela 4.10. indica também valores muito altos para TR e bons valores para o alongamento.

Uma comparação entre os valores das propriedades dos *Filmes 5Sr* com o *Filmes 9Sr* e *Filme 15Sr* sugere que não há nenhum ganho com o consumo de uma maior quantidade de cloreto de estrôncio. O uso de 5% de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  parece ter sido um feliz achado e pesquisas futuras deveriam partir desta formulação-base e tentar otimizar os atributos dos filmes avaliando pequenas variações de concentração em torno de 5%.

Uma comparação entre a Tabela 4.10 com a Tabela 4.9 indica que *Filmes 5Sr* apresentam características funcionais (MS, TR e AL) superiores aos *Filmes 3Ca* da mesma espessura, exceto quanto ao quesito PVA.

#### **4.2.2.3. Filmes Ba**

A Tabela 4.11 apresenta valores de propriedades físicas encontradas para 4 concentrações de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na solução de 2º Estágio. Ensaios posteriores de medida da opacidade e observações microscópicas indicaram que os filmes obtidos na reticulação com concentrações de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  superior a 3% apresentavam uma cobertura de pequenos cristais, situação que inviabilizaria sua utilização.

Uma análise dos valores da Tabela 4.11 indica que o aumento da concentração de cloreto de bário na solução de reticulação pouco influenciou na espessura. A PVA tem um comportamento linear em função da espessura conforme já visto na Figura 4.3. A umidade é estatisticamente igual para todos os filmes, exceto *Filme 1Ba*, que é mais úmido.

A excelente trabalhabilidade destes filmes, conforme encontrada nos ensaios preliminares, resulta de um valor intermediário para a tensão de ruptura e valores muito altos para o alongamento. Sob o aspecto de propriedades mecânicas, constata-se que um aumento do grau de reticulação, isto é, aumentando-se a concentração de bário, implica em um aumento do TR às custas de uma diminuição de AL. Essa tendência tem sido observada em filmes reticulados com cálcio (ZACTITI, 2004).

O alto valor do alongamento de *Filmes 1Ba* potencializa seu uso em embalagens biodegradáveis, pois este tem sido uma limitação em filmes de alginato reticulados com cálcio. Comparando-se todos os atributos quantificados na Tabela 4.11, observa-se que, infelizmente, os *Filmes 1Ba* não acompanham as tendências observadas para a umidade e a massa solubilizada em função da concentração do bário. Os *Filmes 1Ba* tem valores altos de UBU e de MS, medidas que podem estar sendo contaminadas pelo glicerol. O alto valor do alongamento dos *Filmes 1Ba* implica em um adequado conteúdo deste plastificante que evapora junto com a umidade ou é lixiviado no ensaio de solubilização, aumentando o valor de UBU e de MS.

Os valores da Tabela 4.11 sugerem ser possível melhorar as características do *Filme 1Ba* através de um compromisso entre reticulação e manutenção do glicerol, procurando compensar a concentração e tempos de contato.

Na Tabela 4.11 observa-se que o aumento da concentração do  $Ba^{2+}$  na solução reticuladora provocou um leve decréscimo dos valores da PVA. Segundo Jay e Saltzman (2009) a reticulação diminuiu a permeabilidade da superfície de pequenas esferas de alginato, e o incremento da concentração dos íons ( $Ba^{2+}$  ou  $Sr^{2+}$ ) na solução reticuladora torna a superfície da esfera mais rígida, formando uma boa barreira ao vapor de água, assim como uma diminuição dos valores da PVA.

Um comportamento semelhante a dos *Filmes Ba* (quando foi incrementado a concentração de 1% para 3% de  $BaCl_2 \cdot H_2O$ ) foi encontrado por Salmieri e Lacroix (2006) que elaboraram filmes a base de alginato, adicionando 2% de glicerol, 1% policaprolactona e 1% de aceite essencial de orégano à solução filme-formadora. Foi utilizada uma espessura aproximadamente de 127  $\mu m$ . Estes foram reticulados por imersão em soluções de 2% ou 20% de  $CaCl_2$ , e em seguida foram lavados em água destilada. Salmieri e Lacroix relataram que após o incremento da concentração  $Ca^{2+}$  na solução reticuladora acarretou uma diminuição significativa dos valores da massa solubilizada de 37,14% para 18,83%.

#### 4.2.2.4. Efeito do tempo de imersão nas propriedades de *Filmes 1Ba*

A fim de confirmar a influência de maiores tempos de contato para a reticulação de *Filmes 1Ba*, foram feitos ensaios com 4 níveis de espessura (40 g, 60 g, 80 g e 100 g de solução filme-formadora em cada molde) e tempos de contato de 1 min, 5 min e 15 min. A espessura, permeabilidade ao vapor de água, assim como a umidade e massa solubilizada são apresentadas na Tabela 4.12.

Como em todas as situações anteriores, os valores de PVA aumentaram com a espessura, e para cada nível de espessura eles são menores nos filmes produzidos com 1 min de contato. Observa-se ainda que a umidade não apresenta variações estatisticamente significativas. Os valores da massa solubilizada, por outro lado, diminuem consistentemente com o tempo de reticulação. Esta diminuição em MS não é o resultado de uma reticulação mais completa, mas pelo contrario, indica que os solúveis contidos no filme (glicerol, sobretudo) já foram lixiviados durante o maior tempo de contato com água no processamento do 2º Estágio.

O resultado mais contundente da Tabela 4.12. diz respeito ao considerável aumento na espessura, com o tempo de contato na reticulação complementar. Não existe informação sobre essa tendência em filmes de alginato reticulados com cálcio, mas é provável que esse fenômeno seja geral e ocorra com todos os agentes reticulantes. No processo em dois estágios, a reticulação complementar deve conciliar vários mecanismos simultâneos com tendências divergentes: a rápida reação química do reticulante com as cargas negativas do alginato nas camadas superficiais, a difusão do cátion ao interior do filme, o efeito solubilizante e desestruturante das moléculas de água e também a manutenção do plastificante na estrutura polimérica.

A rápida e intensa reação de íons Bário na estruturação da rede polimérica atenua os efeitos negativos da água, sobretudo em filmes finos e ele é potencialmente um forte candidato para substituir o cálcio como agente reticulante.

Cathell e Schauer elaboraram filmes coloridos de alginato. Os autores investigaram 4 técnicas de reticulação, sendo que as duas técnicas mais importantes foram a reticulação por imersão dos filmes em soluções com íons  $\text{Ca}^{2+}$ , e a reticulação por spray de aerossol de  $\text{CaCl}_2$  com exposição do filme de 10 segundos a 30 minutos. Os pesquisadores relataram que as duas técnicas deixaram os filmes de alginato estáveis em água, mas apresentaram aumento de espessuras após 30 min de sua exposição à solução de cloreto (CATHELL e SCHAUER, 2007).

**Tabela 4.12.** Permeabilidade ao vapor de água (PVA), umidade (UBU), massa solubilizada (MS), de filmes reticulados com Ba<sup>2+</sup> por imersão em uma solução contendo 1% BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e 3% de glicerol (*Filmes 1Ba*) em função do tempo de imersão.

| MSF (gramas) | Tempo de Imersão (min) | $\delta$ ( $\mu\text{m}$ )  | PVA (g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa) | UBU (%)                         | MS (%)                       |
|--------------|------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| 40           | 1                      | 21,1 ± 1,15 <sup>a</sup>    | 3,72 ± 0,41 <sup>a</sup>             | 15,83 ± 0,24 <sup>a</sup>       | 17,53 ± 0,72 <sup>d</sup>    |
|              | 5                      | 23,4 ± 4,32 <sup>a</sup>    | 4,05 ± 0,68 <sup>a, b</sup>          | 17,14 ± 0,44 <sup>b, c</sup>    | 15,23 ± 0,27 <sup>c</sup>    |
|              | 15                     | 30,3 ± 4,60 <sup>b</sup>    | 4,60 ± 0,45 <sup>b, c</sup>          | 18,94 ± 0,84 <sup>d</sup>       | 11,40 ± 1,33 <sup>a</sup>    |
| 60           | 1                      | 35,5 ± 2,31 <sup>b, c</sup> | 5,24 ± 0,52 <sup>c</sup>             | 17,51 ± 0,57 <sup>c</sup>       | 22,83 ± 1,27 <sup>g</sup>    |
|              | 5                      | 37,0 ± 1,33 <sup>c</sup>    | 6,08 ± 0,28 <sup>d</sup>             | 16,72 ± 0,69 <sup>a, b, c</sup> | 18,85 ± 0,44 <sup>d, e</sup> |
|              | 15                     | 40,3 ± 1,62 <sup>c</sup>    | 6,02 ± 0,25 <sup>d</sup>             | 17,46 ± 0,39 <sup>b, c</sup>    | 13,62 ± 0,35 <sup>b</sup>    |
| 80           | 1                      | 47,5 ± 1,87 <sup>d</sup>    | 6,81 ± 0,33 <sup>d</sup>             | 16,90 ± 0,32 <sup>b, c</sup>    | 27,92 ± 0,18 <sup>h</sup>    |
|              | 5                      | 50,5 ± 3,08 <sup>d</sup>    | 8,52 ± 0,21 <sup>e</sup>             | 16,80 ± 0,24 <sup>a, b, c</sup> | 20,82 ± 0,49 <sup>f</sup>    |
|              | 15                     | 58,7 ± 1,49 <sup>e</sup>    | 8,45 ± 0,19 <sup>e</sup>             | 15,79 ± 0,11 <sup>a</sup>       | 17,81 ± 0,32 <sup>d</sup>    |
| 100          | 1                      | 60,9 ± 2,78 <sup>e, f</sup> | 9,99 ± 0,20 <sup>f</sup>             | 16,51 ± 0,46 <sup>a, b, c</sup> | 34,69 ± 0,21 <sup>i</sup>    |
|              | 5                      | 65,6 ± 3,09 <sup>f</sup>    | 10,16 ± 0,61 <sup>f</sup>            | 16,68 ± 0,32 <sup>a, b, c</sup> | 20,22 ± 0,48 <sup>f</sup>    |
|              | 15                     | 72,0 ± 1,47 <sup>g</sup>    | 10,27 ± 0,15 <sup>f</sup>            | 16,39 ± 0,28 <sup>a, b</sup>    | 19,70 ± 0,22 <sup>e, f</sup> |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey. MSF: Massa de solução filmogênica.

#### 4.2.2.5 Influência do glicerol

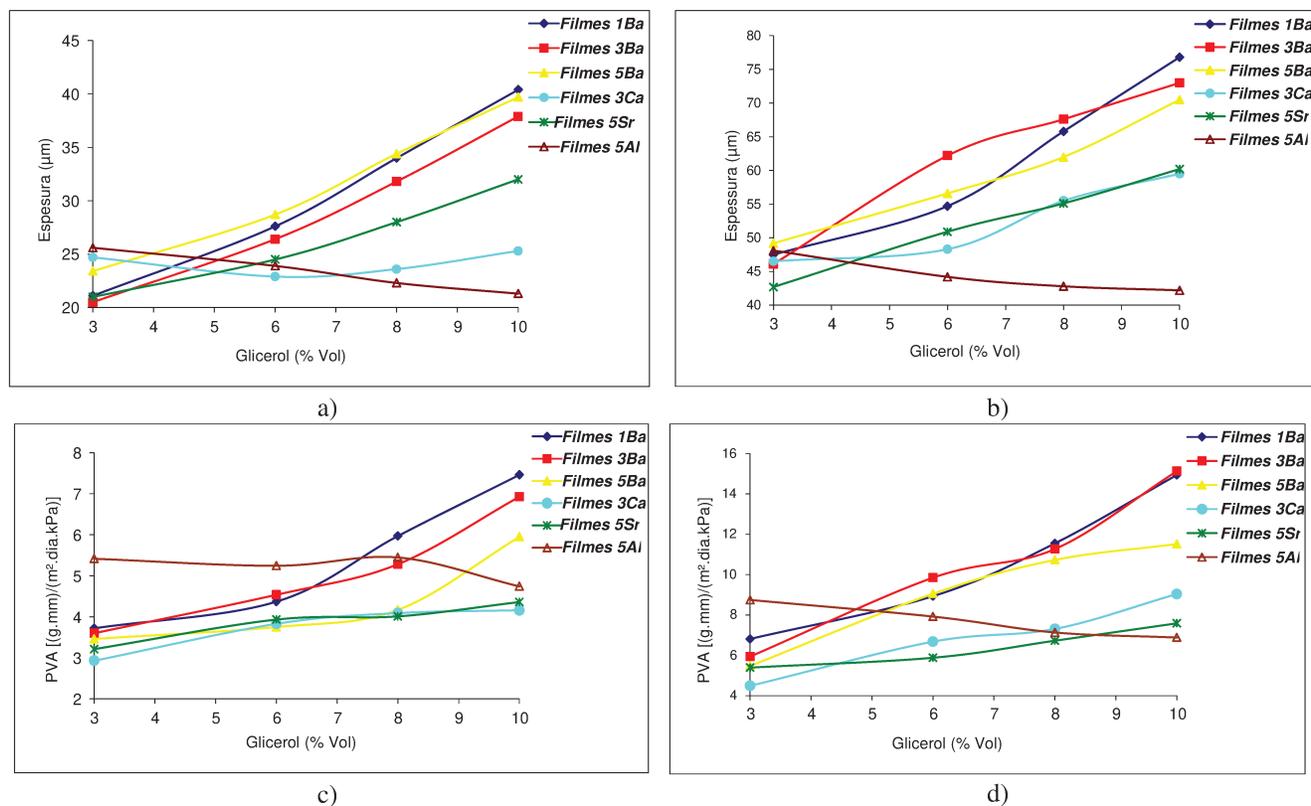
O glicerol foi usado como plastificante e sua concentração na solução reticulação até agora foi fixada, baseando-se em resultados de ensaios exploratórios. A fim de avaliar possíveis efeitos de variação da concentração de glicerol nessa solução sobre propriedades funcionais, formulações, e na reticulação final variou-se o conteúdo do plastificante, com valores de 3%, 6%, 8%, 10%.

As pesquisas foram feitas com duas espessuras de pré-filmes, obtidas vertendo 40 g ou 80 g da solução filmogênica nos moldes.

As Figuras 4.6, 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam os resultados do efeito da concentração do glicerol na solução do 2º Estágio sobre a espessura, permeabilidade, umidade, massa solubilizada, tensão de ruptura e alongamento de filmes reticulados no 2º Estágio com íons Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> ou Al<sup>3+</sup> respectivamente. Os valores e respectivos desvios são apresentados no Apêndice B.

##### 4.2.2.5.a. Espessura e PVA

As Figuras 4.6 (a) e (b) apresentam o efeito do aumento da concentração do glicerol na espessura de filmes de alginato. Observa-se uma tendência bem definida de aumento de espessura com a porcentagem de glicerol para os filmes de bário, estrôncio e cálcio, consequência de um aumento de volume livre, devido ao aumento da concentração do plastificante.



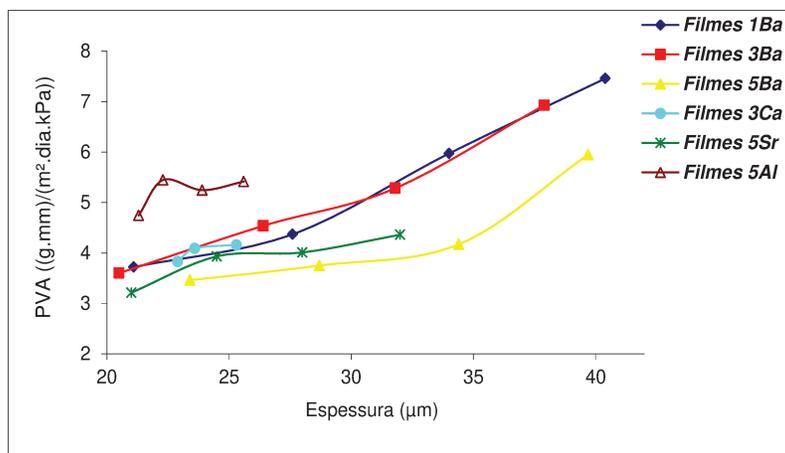
**Figura 4.6.** Efeito da concentração do glicerol na solução do 2º Estágio sobre PVA e a espessura de filmes de alginato (a) Espessura de filmes obtidos com 40 g de MSF, (b) Espessura de filmes obtidos com 80 g de MSF (c) PVA de filmes de alginato obtidos com 40 g MSF. (d) PVA de filmes de alginato obtidos com 80 g MSF

O comportamento de *Filmes 5Al*, entretanto, é diferenciado dos filmes divalentes quando se incrementa a concentração de glicerol na solução reticuladora, e sua espessura diminui com o aumento de glicerol. Isto é devido ao pequeno tamanho do cátion alumínio ( $0,67\text{\AA}$ ), que facilita a sua difusão através do corpo do filme (AL-MUSA *et al.*, 1999; NAKAMURA *et al.*, 1995) e consequentemente causa uma reticulação completa por todo o filme tornando-o uma estrutura bem compacta que não permitem a difusão das moléculas de glicerol no interior do filme. Isto foi confirmado, pois após a secagem, a superfície dos *Filmes 5Al*, obtidos com altas concentrações de glicerol, apresentavam uma sensação “oleosa” ao tato, provocada pela presença residual de glicerol. O mecanismo envolvido é mais complexo pelo fato do alumínio poder reticular em três dimensões com as cadeias de alginato. A reticulação ocorre em dois planos diferentes do filme, ao mesmo tempo. Segundo Nokhodchi e Tailor (2004) que desenvolveram membranas de alginato reticuladas com íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , a carga positiva extra  $\text{Al}^{3+}$  é capaz de ligar-se a uma molécula a mais de alginato. Por isso uma pequena concentração de cloreto de alumínio é capaz de reticular

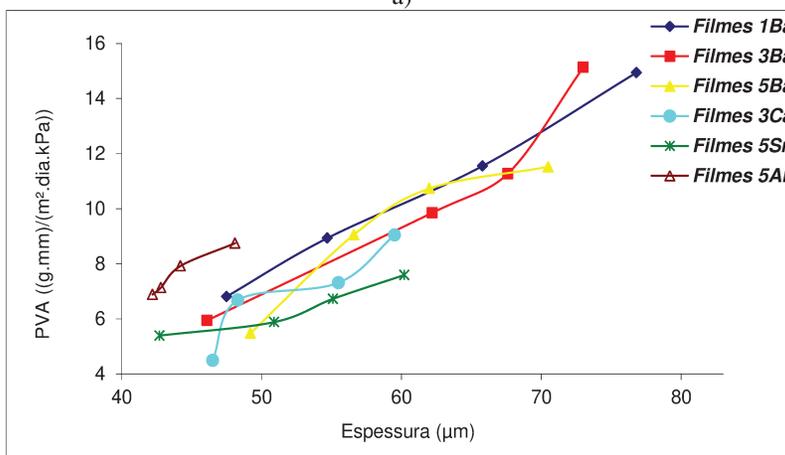
eficazmente toda a matriz polimérica, em comparação com os filmes reticulados com íons divalentes.

A variação de permeabilidade ao vapor de água está apresentada nas Figuras 4.6 (c) e (d), e seu comportamento é quase uma imagem repetida da variação de espessura. Com exceção dos *Filmes 5Al*, todos apresentam um aumento de PVA com o aumento da concentração de glicerol. Mali *et al.* (2005), Müller *et al.* (2008), Laohakunjit e Noomhorm (2004) também encontraram maiores valores de permeabilidade ao vapor de água com o aumento de glicerol em filmes de amido de mandioca e filmes de amido de arroz.

A correspondência entre PVA e espessura esta lançada na Figura 4.7(a) (40g de MSF) e Figura 4.7 (b) (80g de MSF). O resultado é surpreendente, pois mesmo os *Filmes 5Al* que apresentam uma inversão de tendências, seguem uma relação quase linear entre PVA e  $\delta$ .



a)

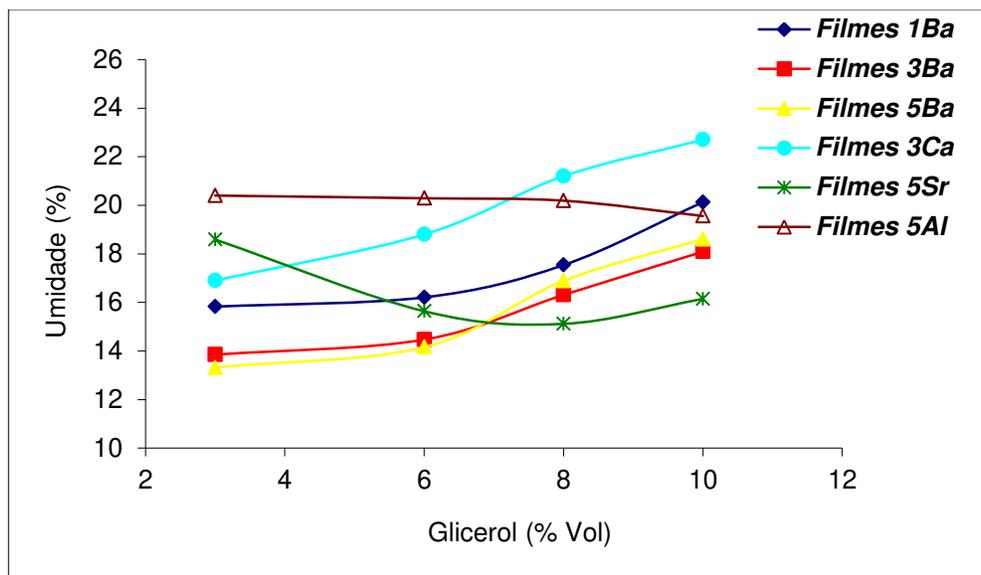


b)

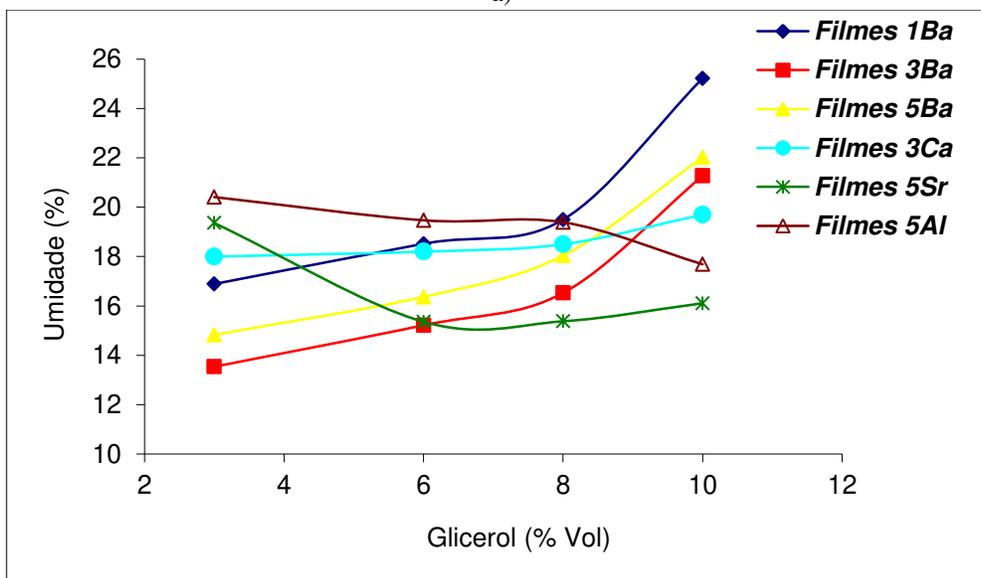
**Figura 4.7.** Efeito da espessura na PVA de filmes reticulados com íons polivalentes. (a) Filmes obtidos com 40 g de MSF (b) Filmes obtidos com 80 g de MSF

#### 4.2.2.5.b. Solubilidade e umidade

Na Figura 4.8 estão apresentadas curvas do efeito do glicerol na umidade de filmes e a Figura 4.9 apresenta a variação da massa solubilizada em filmes de alginato que foram reticulados com diferentes íons polivalentes.

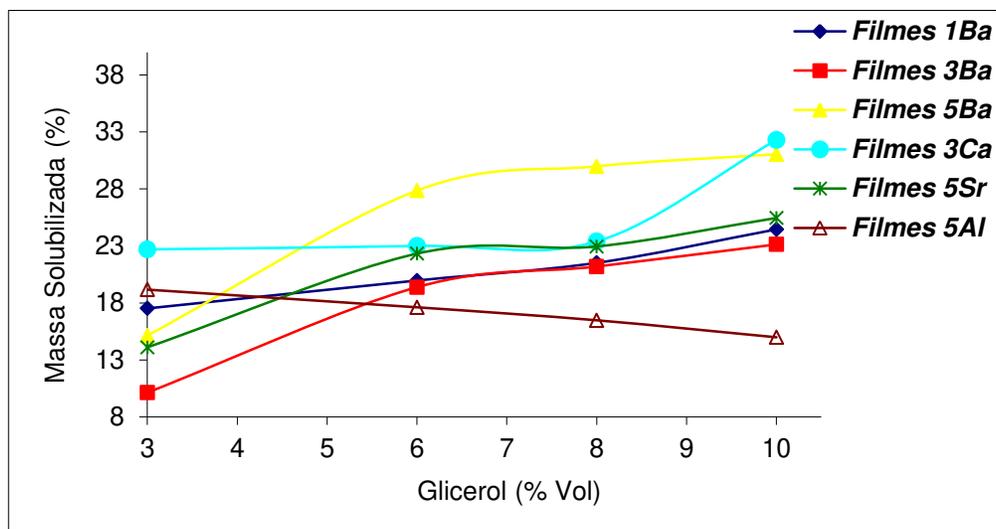


a)

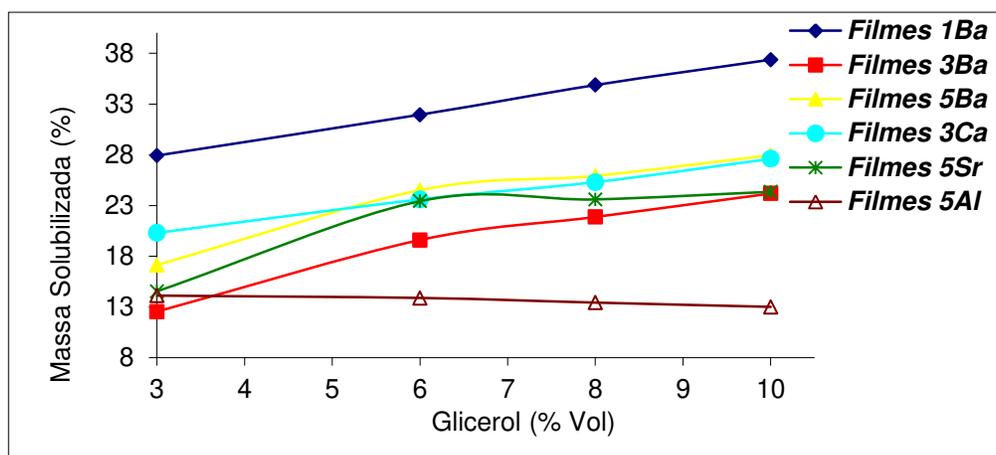


b)

**Figura 4.8.** Efeito da concentração de glicerol na reticulação do 2º Estágio sobre a umidade de filmes (a) Filmes obtidos com 40 g MSF. (b) Filmes obtidos com 80 g MSF



a)



b)

**Figura 4.9.** Efeito da concentração de glicerol na reticulação do 2º Estágio sobre a massa solubilizada de filmes (a) Filmes obtidos com 40 g MSF; (b) Filmes obtidos com 80 g MSF

Observa-se um efeito limitado do glicerol sobre a umidade, que aumenta apenas quando a concentração do plastificante é maior de 5%. Esse valor pode ser um artefato, pois é possível que na determinação do conteúdo de umidade na estufa, parte do glicerol tinha evaporado e foi contabilizado como água.

O comportamento dos *Filmes 5Al* foi novamente diferenciado. A umidade permaneceu constante até 8% de glicerol. Os filmes obtidos pela imersão na solução reticuladora com 10% de glicerol, teve uma pequena redução no conteúdo de umidade, confirmando que a estruturação desses filmes é avessa à incorporação deste plastificante.

A massa solubilizada aumenta consideravelmente com o aumento da porcentagem de glicerol, sobretudo nos filmes mais finos, conforme na Figura 4.9. Como a massa solubilizada é composta sobre todo por glicerol, as curvas da Figura 4.9 confirmam uma maior incorporação do glicerol com o aumento de sua concentração na solução reticulada, exceto novamente para os *Filmes 5Al*.

Um comportamento semelhante da Figura 4.9 foi reportado por Zactiti 2004 que avaliou o incremento da concentração de glicerol na solubilidade dos filmes (0,7% a 5% de glicerol na solução reticuladora do 2º Estágio). Estes filmes foram reticulados com 2% de íons  $\text{Ca}^{2+}$ . A autora relatou que o aumento da porcentagem de glicerol provocou um aumento significativo dos valores de massa solubilizada.

A capacidade do glicerol de promover a solubilização também foi encontrada por Galdeano *et al.* (2009), que desenvolveram filmes a base de amido de aveia com adição do plastificante na solução filmogênica. Os autores relataram que o glicerol tem uma alta capacidade de interação com as moléculas de água, tornando os filmes mais solúveis.

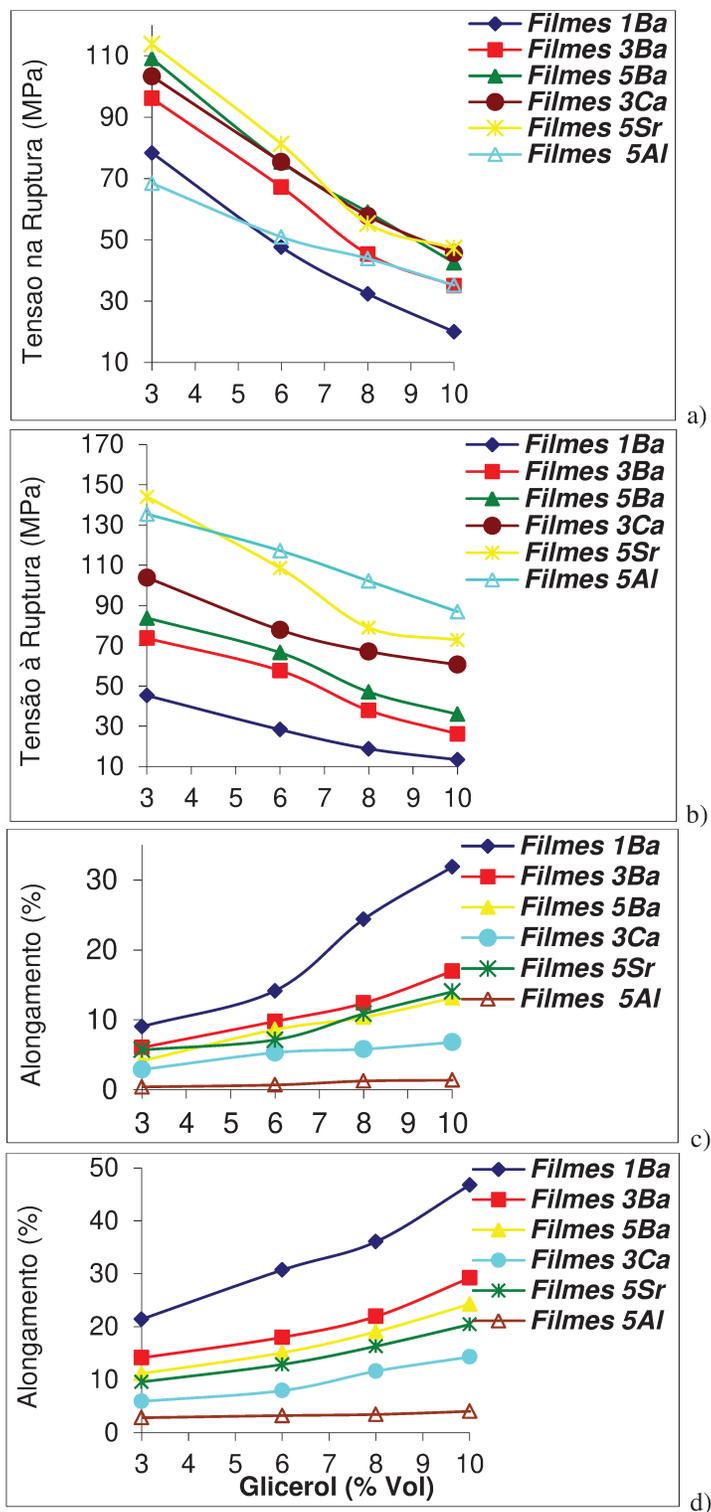
#### 4.2.2.5.c. Propriedades mecânicas

Na Figura 4.10 são apresentadas as curvas do efeito do incremento do glicerol na solução do 2º Estágio nas propriedades mecânicas de filmes reticulados com os íons polivalentes. Os filmes foram elaborados com 40 e 80 de massa solução filmogênica.

Os comportamentos da tensão de ruptura e alongamento seguem o padrão clássico esperado para a influência de plastificante: a TR diminuiu com a concentração do glicerol enquanto que o alongamento aumentou. Isto ocorre com todos os filmes reticulados, embora com menor intensidade para os *Filmes 5Al*. O alongamento destes filmes reticulados com alumínio é extremadamente baixo e aumenta muito pouco com o aumento de glicerol na solução reticuladora, pois conforme já mencionado em 4.2.2.4.b, a densa estruturação do *Filme 5Al* impede a penetração do glicerol.

A variação da TR com a porcentagem de glicerol na solução reticuladora tende a ser linear e com exceção dos *Filmes 5Al* mais finos, apresentam a mesma inclinação. Esse comportamento sugere que o equilíbrio da distribuição do glicerol entre o filme e a solução foi alcançado em todas as situações e permite uma modelagem simples para seleção de formulações de filmes.

Os filmes de alginato têm alta resistência mecânica e a preocupação principal é com o baixo alongamento. As curvas nas Figuras 4.10 (c) e (d) confirmam que o bário forma filmes com alto AL e que eles são muito afetados pelo aumento da concentração de glicerol na reticulação final.



**Figura 4.10.** Efeito da concentração do glicerol na solução do 2º Estágio sobre a tensão de ruptura e alongamento de filmes (a) TR de filmes obtidos com 40 g de MSF, (b) TR de filmes obtidos com 80 g de MSF (c) AL de filmes de alginato obtidos com 40 g MSF. (d) AL de filmes de alginato obtidos com 80 g MSF

Um comportamento semelhante ao apresentado na Figura 4.10 foi reportado também por Mali *et al.* (2005), Sobral *et al.* (2005), Moore *et al.* (2006), Avella *et al.* (2007), Pongjanyakul e Puttipipatkachorn (2007), Bergo *et al.*, 2009. Estes autores relataram que um aumento na concentração de glicerol na solução filmogênica, provocou o decréscimo significativo dos valores da tensão de ruptura e um aumento dos valores de alongamento dos biofilmes.

#### 4.2.3. Formulações Recomendadas

Este estudo revelou que os íons estrôncio, bário e alumínio formam filmes com características funcionais que se complementam. Nenhum desses filmes mostram um comportamento ideal em todos os atributos desejáveis a um material de embalagens ou de revestimento ou de liberação controlada de solutos.

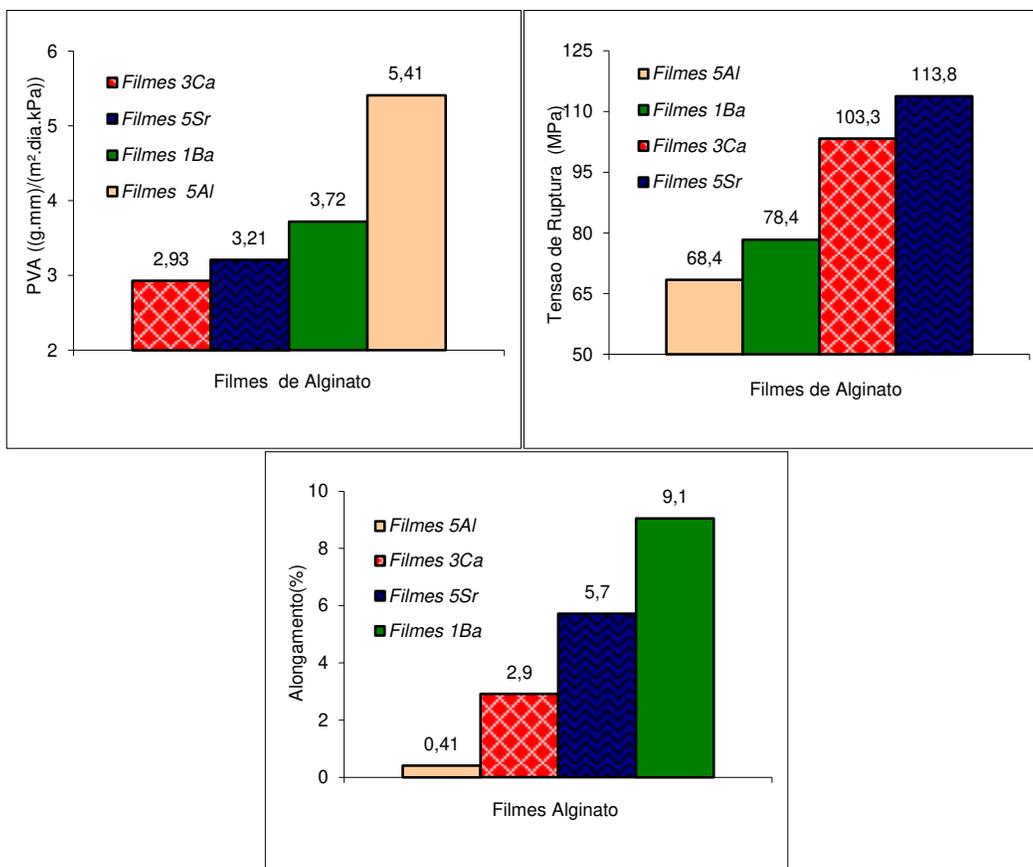
**Tabela 4.13.** Formulações recomendadas para o 2º Estágio

| Filme | Concentração de Reticulante (%)          | Concentração de Glicerol (%) | Tempo de imersão (min) |
|-------|--|------------------------------|------------------------|
| 1Ba   | 1 % BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | 3                            | 1                      |
| 3Ca   | 3 % CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | 3                            | 3                      |
| 5Sr   | 5 % SrCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 3                            | 5                      |
| 5Al   | 5 % AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O | 3                            | 10                     |

A Tabela 4.13 apresenta a formulação básica de 2º Estágio que geraram os filmes mais adequados para cada um dos cátions.

As propriedades de maior impacto no uso desses filmes em embalagens são a permeabilidade ao vapor de água, tensão de ruptura e alongamento e a Figura 4.11 compara valores desses atributos conforme à formulação básica apresentada na Tabela 4.13, para filmes obtidos com 40g de solução filme-formadora e com o mínimo de glicerol no 2º Estágio.

As propriedades destes filmes podem ser adequadas com maiores concentrações de glicerol conforme as Figuras 4.6 (c), 4.10 (a) e 4.10 (c).



**Figura 4.11.** Efeito da reticulação com íons polivalentes na PVA, TR e AL de filmes de alginato

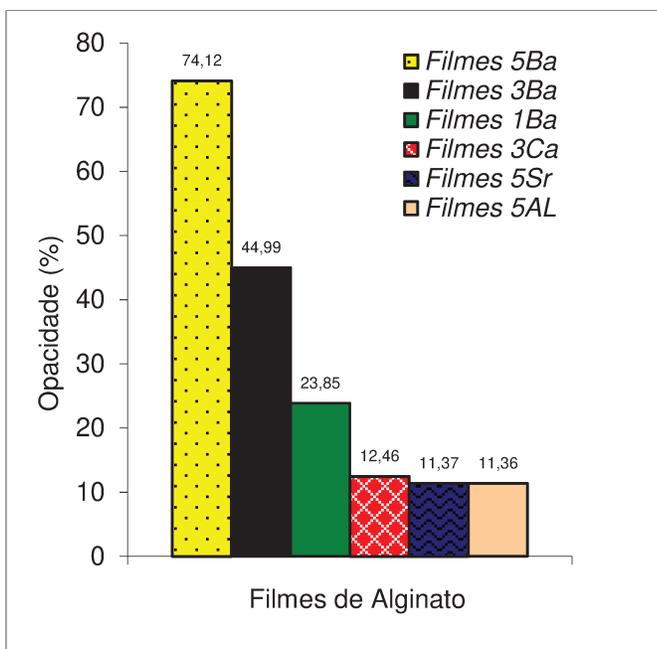
## 4.3 Determinações complementares

### 4.3.1 Opacidade e Cor

Conforme a seção 4.2.1 das avaliações subjetivas (Tabela 4.8), os *Filmes Ba* eram visualmente menos transparentes que os demais. A fim de confirmar essa impressão subjetiva por meio de técnicas quantitativas, foi feita uma determinação da opacidade dos filmes obtidos com diversos cátions e o uso de 3% de glicerol na solução reticuladora do 2º Estágio. Posteriormente procedeu-se a uma avaliação completa dos parâmetros de cor, com filmes reticulados em contato com soluções contendo os cátions e 10% de glicerol.

#### 4.3.1.a. Opacidade de filmes (3% glicerol)

A Figura 4.12 apresenta a opacidade de filmes confeccionados com o uso de 3% de glicerol no banho do 2º Estágio. Esses filmes foram obtidos usando 40 g de solução filmogênica em cada molde. Os valores obtidos confirmam as observações visuais.



**Figura 4.12.** Efeito do tipo de reticulante na opacidade do filme (3% glicerol)

As transmitâncias dos *Filmes Ca*, *Filmes Sr* e *Filmes Al* é muito boa e praticamente a mesma para as três amostras.

A opacidade dos *Filmes Ba* é consideravelmente maior, com incrementos marcantes a medida que a concentração de bário na solução reticuladora aumenta. Essa perda de transparência resulta da cristalização de cloreto de bário nas camadas superficiais destes filmes, fato também confirmado por micrografias (ver Seção 4.3.2).

#### 4.3.1.b. Parâmetros de cor e opacidade (10% glicerol)

Um estudo mais completo, utilizando amostras de diferentes espessuras, isto é, filmes obtidos vertendo diferentes massas de solução filmogênica (MSF) nos moldes, foi feito com filmes reticulados com os cátions em solução contendo também 10% de glicerol. A opacidade, parâmetros de cor e diferença total de cor em relação ao padrão,  $\Delta E$ , estão apresentados na Tabela 4.14. Como filme padrão de referência, foi usado o pré-filme, obtidos no 1º Estágio, FPE, cujos parâmetros de cor e opacidade também estão listados na Tabela 4.14.

Uma comparação entre as opacidades dos filmes obtidos com 10% de glicerol e os da Figura 4.12 (3% de plastificante) indica que um aumento de glicerol na solução do 2º Estágio não influi na opacidade.

**Tabela 4.14.** Efeito do tipo de reticulante na opacidade do filme (10% glicerol)

| Filmes | MSF (g) | Opacidade %                   | L*                            | a*                          | b*                           | ΔE                           |
|--------|---------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| FPE    | 40      | 11,31 ± 0,19 <sup>b,c</sup>   | 95,25 ± 0,12 <sup>c,d</sup>   | -0,44 ± 0,01 <sup>a,b</sup> | 2,10 ± 0,07 <sup>a,b</sup>   | -                            |
|        | 60      | 12,00 ± 0,18 <sup>b,c,d</sup> | 95,01 ± 0,07 <sup>c</sup>     | -0,45 ± 0,01 <sup>a,b</sup> | 2,67 ± 0,04 <sup>c,d</sup>   | -                            |
|        | 80      | 13,26 ± 0,43 <sup>c,d</sup>   | 92,83 ± 1,20 <sup>b</sup>     | -0,35 ± 0,08 <sup>a,b</sup> | 3,99 ± 0,37 <sup>i</sup>     | -                            |
|        | 100     | 17,74 ± 0,30 <sup>e</sup>     | 91,33 ± 0,05 <sup>a</sup>     | -0,23 ± 0,01 <sup>a,b</sup> | 5,28 ± 0,11 <sup>j</sup>     | -                            |
| 1Ba    | 40      | 22,57 ± 2,31 <sup>i</sup>     | 95,68 ± 0,41 <sup>d,e,i</sup> | -0,18 ± 0,06 <sup>a,b</sup> | 2,38 ± 0,20 <sup>b,c</sup>   | 0,72 ± 0,07 <sup>a,b</sup>   |
|        | 60      | 31,01 ± 2,65 <sup>g</sup>     | 96,08 ± 0,22 <sup>f</sup>     | -0,11 ± 0,06 <sup>a,b</sup> | 3,21 ± 0,13 <sup>e,f,g</sup> | 1,28 ± 0,17 <sup>c</sup>     |
|        | 80      | 31,61 ± 2,07 <sup>g</sup>     | 96,07 ± 0,38 <sup>f</sup>     | -0,19 ± 0,03 <sup>a,b</sup> | 3,57 ± 0,12 <sup>g,h</sup>   | 3,22 ± 0,38 <sup>f,g</sup>   |
| 5Ba    | 40      | 74,30 ± 1,17 <sup>h</sup>     | 99,25 ± 0,08 <sup>g</sup>     | -0,01 ± 0,02 <sup>a</sup>   | 3,90 ± 0,13 <sup>h,i</sup>   | 4,41 ± 0,09 <sup>h</sup>     |
|        | 60      | 72,61 ± 3,90 <sup>h</sup>     | 95,44 ± 0,27 <sup>c,d,e</sup> | -0,12 ± 0,91 <sup>a,b</sup> | 5,30 ± 0,55 <sup>j</sup>     | 2,84 ± 0,55 <sup>d,e,f</sup> |
|        | 80      | 87,07 ± 0,65 <sup>i</sup>     | 95,95 ± 0,25 <sup>e,f</sup>   | 0,58 ± 0,02 <sup>c</sup>    | 6,94 ± 0,11 <sup>k</sup>     | 4,36 ± 0,17 <sup>h</sup>     |
| 3Ca    | 40      | 12,62 ± 0,60 <sup>b,c,d</sup> | 95,74 ± 0,09 <sup>d,e,i</sup> | -0,44 ± 0,01 <sup>a,b</sup> | 1,91 ± 0,26 <sup>a</sup>     | 0,54 ± 0,13 <sup>a,b</sup>   |
|        | 60      | 5,97 ± 0,18 <sup>a</sup>      | 92,35 ± 0,06 <sup>b</sup>     | -0,03 ± 0,03 <sup>a</sup>   | 3,28 ± 0,12 <sup>e,f,g</sup> | 2,76 ± 0,07 <sup>d,e,f</sup> |
|        | 80      | 13,09 ± 0,72 <sup>c,d</sup>   | 95,25 ± 0,05 <sup>c,d</sup>   | -0,54 ± 0,01 <sup>b</sup>   | 3,10 ± 0,09 <sup>e,f</sup>   | 2,54 ± 0,07 <sup>d,e</sup>   |
| 5Sr    | 40      | 11,12 ± 0,47 <sup>b,c</sup>   | 95,25 ± 0,09 <sup>c,d</sup>   | -0,42 ± 0,02 <sup>a,b</sup> | 1,85 ± 0,09 <sup>a</sup>     | 0,23 ± 0,06 <sup>a</sup>     |
|        | 60      | 9,59 ± 0,32 <sup>b</sup>      | 92,34 ± 0,12 <sup>b</sup>     | -0,03 ± 0,17 <sup>a</sup>   | 3,52 ± 0,18 <sup>g</sup>     | 2,83 ± 0,08 <sup>d,e,f</sup> |
|        | 80      | 12,90 ± 0,28 <sup>c,d</sup>   | 95,01 ± 0,10 <sup>c</sup>     | -0,48 ± 0,01 <sup>b</sup>   | 2,94 ± 0,08 <sup>d,e</sup>   | 2,38 ± 0,11 <sup>d</sup>     |
| 5Al    | 40      | 14,45 ± 2,11 <sup>d</sup>     | 92,37 ± 0,21 <sup>b</sup>     | -0,15 ± 0,04 <sup>a,b</sup> | 2,99 ± 0,34 <sup>d,e</sup>   | 3,08 ± 0,14 <sup>e,f,g</sup> |
|        | 60      | 11,90 ± 0,80 <sup>b,c,d</sup> | 92,65 ± 0,09 <sup>b</sup>     | -0,28 ± 0,03 <sup>a,b</sup> | 3,06 ± 0,09 <sup>e,f</sup>   | 2,39 ± 0,08 <sup>d</sup>     |
|        | 80      | 12,73 ± 0,65 <sup>c,d</sup>   | 92,84 ± 0,06 <sup>b</sup>     | -0,34 ± 0,03 <sup>a,b</sup> | 3,41 ± 0,05 <sup>f,g</sup>   | 0,60 ± 0,05 <sup>a,b</sup>   |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey. MSF: Massa da solução filmogênica. FPE: Filmes do 1º Estágio

Um comportamento semelhante foi reportado por Vanin *et al.* (2005) que elaboraram filmes de gelatina não reticulados, em que adicionados de 10 g a 35 g de glicerol/100 g de gelatina. Os autores relataram que o aumento de concentração de glicerol não provocou diferença significativa nos valores de opacidade.

Os valores da Tabela 4.14 indicam também que a opacidade tende a aumentar com o aumento da espessura, um comportamento esperado. Essa tendência, entretanto, não está bem definida, e no caso de *Filmes Al*, tende a diminuir.

Um comportamento semelhante com os *Filmes FPE*, *3Ca*, *5Sr* e *Filmes Ba* foi encontrado por Sobral (2000) que elaborou filmes de tilápila-do-nylo, utilizando de 20 µm a 100 µm de espessura. O autor concluiu que a opacidade aumenta linearmente com a espessura dos filmes.

A luminosidade, L\*, é alta para todos os filmes. A luminosidade dos *Filmes Ba* é mais alta do que o do padrão correspondente, FPE, devido ao esbranquiçamento adicional promovido pelos cristais de BaCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. A luminosidade do filme padrão, FPE, decresce ordenadamente com o aumento da espessura. Essa variação de L\* com a espessura não está bem estabelecida para os outros filmes, mantendo-se constante nos *Filmes 5Al*.

Os três parâmetros de cor, L\*, a\* e b\* são estatisticamente iguais para os Filmes 3Ca e Filmes 5Sr confirmando mais uma vez, que os atributos de os filmes reticulados com estrôncio e com cálcio são equivalentes.

O baixo valor absoluto de  $a^*$  indica que nenhum filme tende ao vermelho ou ao verde. O valor positivo de  $b^*$  indica que esses filmes tendem a apresentar uma cor amarelada. De acordo com a teoria, os valores de  $b^*$  aumentam com a espessura. Um comportamento semelhante foi encontrado por Zactiti (2004) que relatou que filmes de alginatos mais espessos tenderam a ter maiores valores do parâmetro  $b^*$  (+).

A diferença de cor total,  $\Delta E$ , mostrou ser um parâmetro não determinante. Em alguns filmes foi muito controlado pelo  $\Delta L^*$  e em outros, pelo  $\Delta b^*$ . Os baixos valores  $\Delta E$  de alguns filmes indicaram que a reticulação final destes filmes não alterou suas propriedades de cor como um todo. O  $\Delta E$  de filmes mais espessos se mantiveram em limites aceitáveis (próximos aos valores de *Filmes 3Ca*), com exceção dos *Filmes 5Ba*. Como a luminosidade dos *Filmes 5Al* não variou com a espessura, nestes filmes, o valor de  $\Delta E$  diminuiu com a espessura.

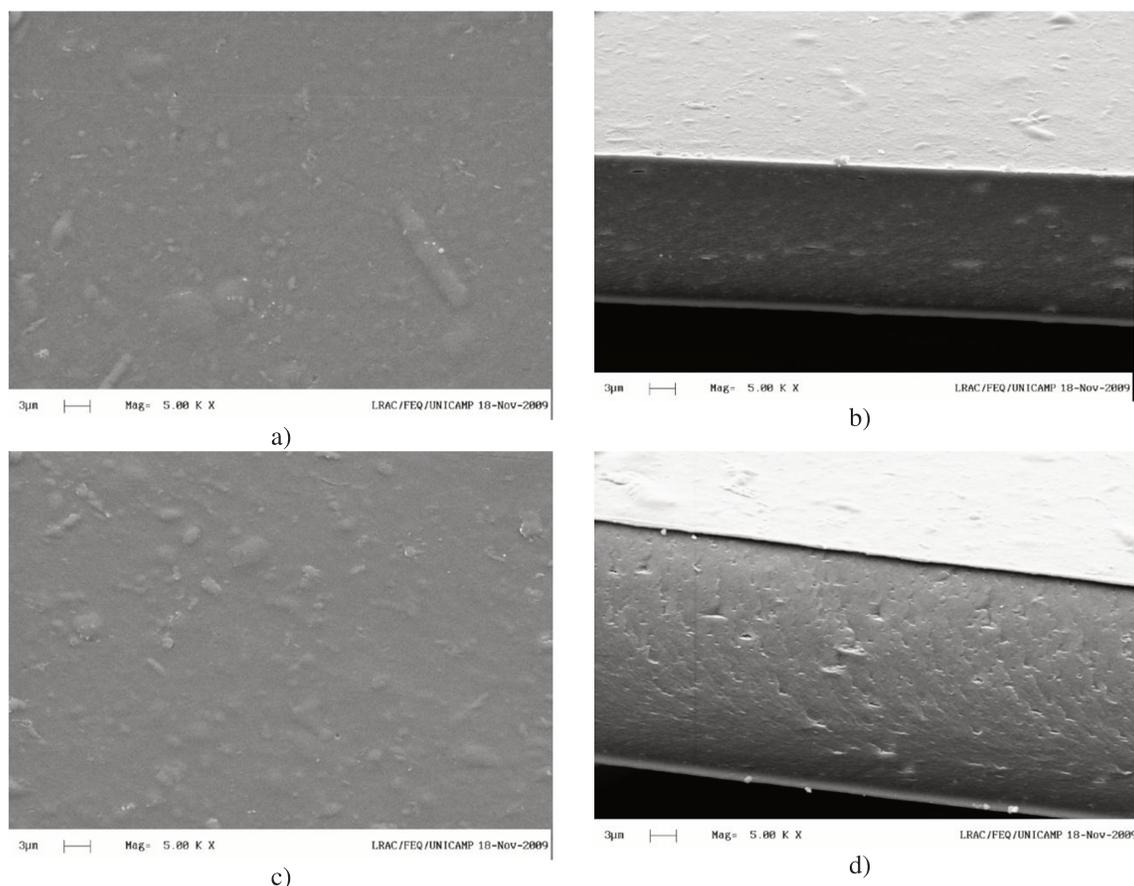
A Tabela 4.14 confirma que em filmes de alginato reticulados com íons polivalentes, o parâmetro a ser utilizado em tomada de decisões é a opacidade. Segundo esse parâmetro, filmes reticulados com cálcio, estrôncio e alumínio são equivalentes. Nas situações em que o bário é o agente reticulante será preciso avaliar o comportamento de filmes reticulados com menos do que 1% de  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  na solução do 2º Estágio.

### 4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Observações por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nas superfícies e nas seções fraturadas de filmes de alginato reticulados com íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$   $\text{Al}^{3+}$ , contendo 3% ou 10% glicerol na solução reticuladora. Todos os filmes analisados correspondem aos produzidos vertendo 40 g de solução filmogênica nos moldes no 1º Estágio.

- **Filmes 3Ca**

As micrografias de superfície dos *Filmes 3Ca* estão apresentadas nas Figuras 4.13 (a) e (c), e as microscopias da seção transversal nas Figuras 4.13 (b) e (d).



**Figura 4.13.** Micrografias de filmes de alginato reticulados com íons  $\text{Ca}^{2+}$ ; (3% glicerol): (a) superfície dos *Filmes 3Ca*; (b) Seção transversal *Filmes 3Ca*; (10% glicerol): (c) Superfície dos *Filmes 3Ca*; (d) Seção transversal *Filmes 3Ca*

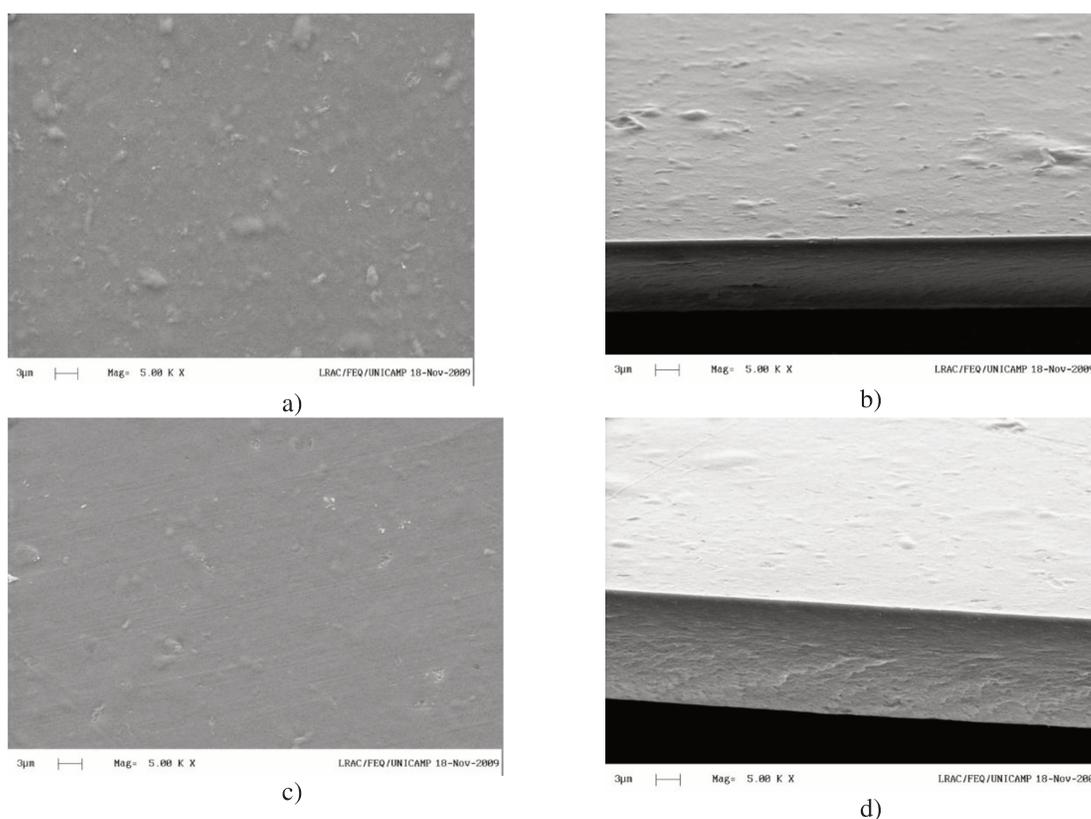
As micrografias da superfície de *Filmes 3Ca* adicionadas com 3% de glicerol mostraram-se perfeitamente homogêneas, porém apresentaram pequenas irregularidades, possivelmente formadas durante a secagem no contato do filme com a placa no 2º Estágio. A seção transversal

dos *Filmes 3Ca* mostram um aspecto compacto. Um comportamento semelhante foi encontrado por Carulo (2005).

Com a adição de 10% de glicerol na solução reticuladora do 2º Estágio não se observou uma melhora significativa na aparência da superfície dos *Filmes 3Ca*. Uma estrutura ligeiramente estriada pode ser observada na seção transversal. Isto pode explicar os baixos valores de alongamento mostrados por *Filmes 3Ca* em comparação com *Filmes 1Ba*.

- ***Filmes 5Sr***

As micrografias da superfície dos *Filmes Sr<sup>2+</sup>* estão apresentadas nas Figuras 4.14 (b) e (d) e a seção transversal desses filmes nas Figuras 4.14 (a) e (c).



**Figura 4.14.** Micrografias de filmes de alginato reticulados com íons  $Sr^{2+}$ ; (3% glicerol): (a) Superfície dos *Filmes 5Sr* (b) Seção transversal *Filmes 5Sr*; (10% glicerol): (c) Superfície dos *Filmes 5Sr*; (d) Seção transversal *Filmes 5Sr*

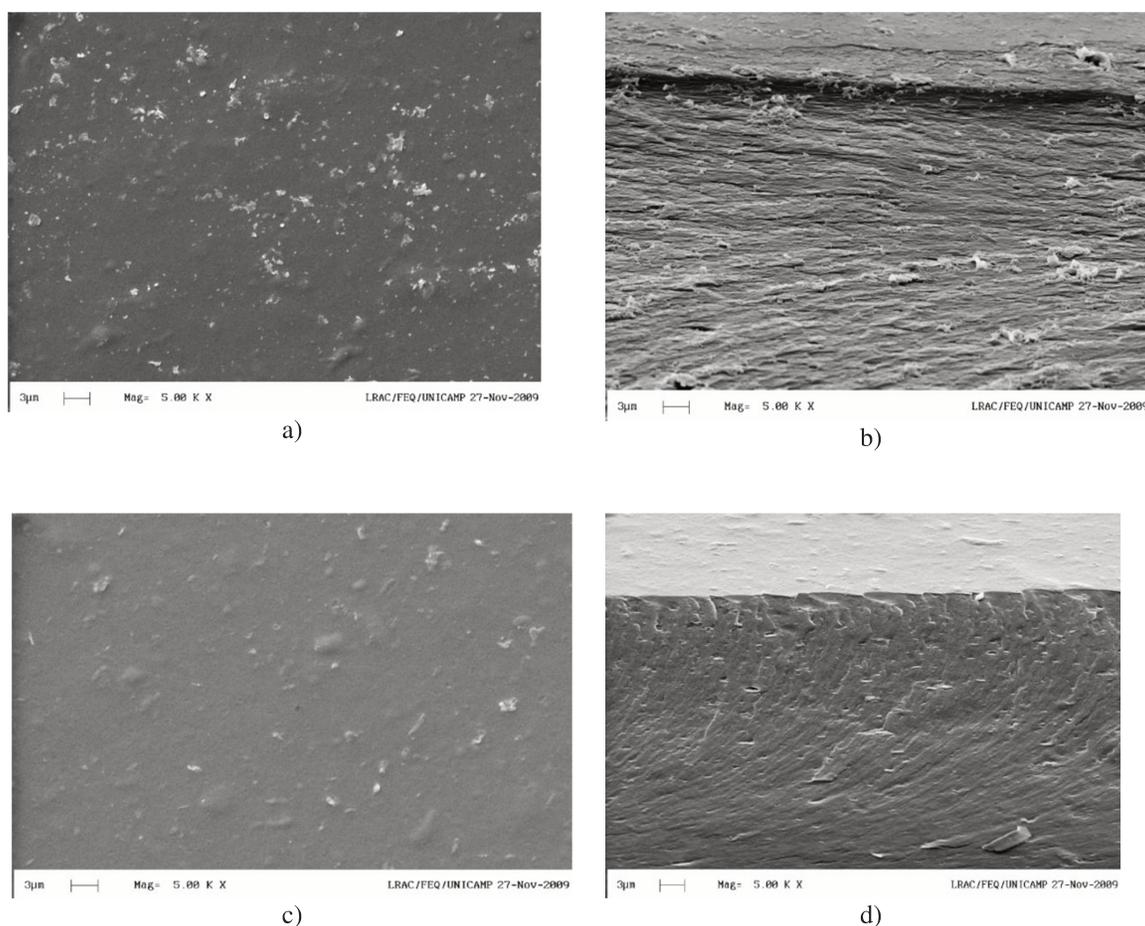
Os *Filmes 5Sr* mostraram uma superfície contínua, homogênea e uma seção transversal, compacta indicando portanto uma boa difusão dos íons  $Sr^{2+}$  para o interior do filme, garantindo boa reticulação de resíduos gulurônicos de alginato, formando uma estrutura compacta densa e sem

poros (Figura 4.14 (a) e (b)). As mesmas irregularidades apresentadas pelos *Filmes 3Ca* também podem ser encontradas na superfície.

Os *Filmes 5Sr* adicionados de 10% de glicerol apresentam uma superfície mais regular e lisa do que os *Filmes 5Sr* com 3% de glicerol, tornando-os mais atraentes até do que os filmes de  $\text{Ca}^{2+}$ .

- **Filmes 5Al**

As micrografias de superfície dos *Filmes 5Al* estão apresentadas nas Figuras 4.15 (a), (c) e as de fraturas nas Figuras 4.15 (b) e (d).



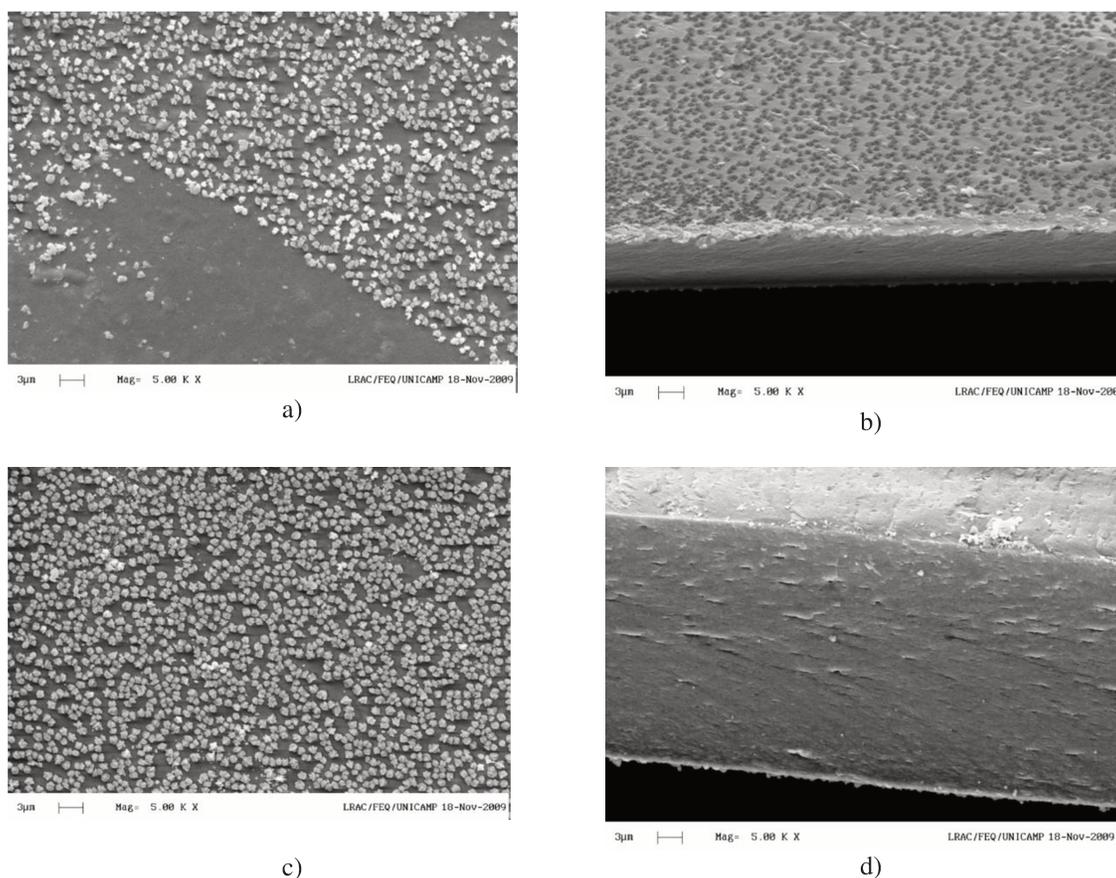
**Figura 4.15.** Micrografias de filmes de alginato reticulados com íons  $\text{Al}^{3+}$ ; (3% glicerol): (a) Superfície dos *Filmes 5Al*; (b) Seção transversal *Filmes 5Al*; (10% glicerol);(c) Superfície dos *Filmes 5Al*; (d) Seção transversal *Filmes 5Al*

Os *Filmes 5Al* formam no seu interior uma estrutura menos flexível (< AL) e com um aspecto muito estriado. Aparentemente essa estrutura rígida não permite a interação do glicerol com as

cadeias de alginato. Essa estrutura pode explicar porque são quebradiços. Outro aspecto interessante destas micrografias é a presença de resíduos de cloreto de alumínio na superfície do filme, que não eram perceptíveis ao olho nu. Pode se observar também que a adição de 10% de glicerol na solução reticuladora no 2º Estágio suavizou, na seção transversal dos *Filmes 5AL* houve uma leve diminuição do aspecto estriado (Figura 4.15 (d)).

- **Filmes 5Ba**

As micrografias de superfície dos *Filmes 5Ba* analisados estão apresentadas nas Figuras 4.16 (a) e (c), e as de fraturas nas Figuras 4.16 (b) e (d).



**Figura 4.16.** Micrografias de filmes de alginato reticulados com íons  $Ba^{2+}$ ; (3% glicerol): (a) Superfície dos *Filmes 5Ba*; (b) Seção transversal *Filmes 5Ba*; (10% glicerol): (c) Superfície dos *Filmes 5Ba*; (d) Seção transversal dos *Filmes 5Ba*

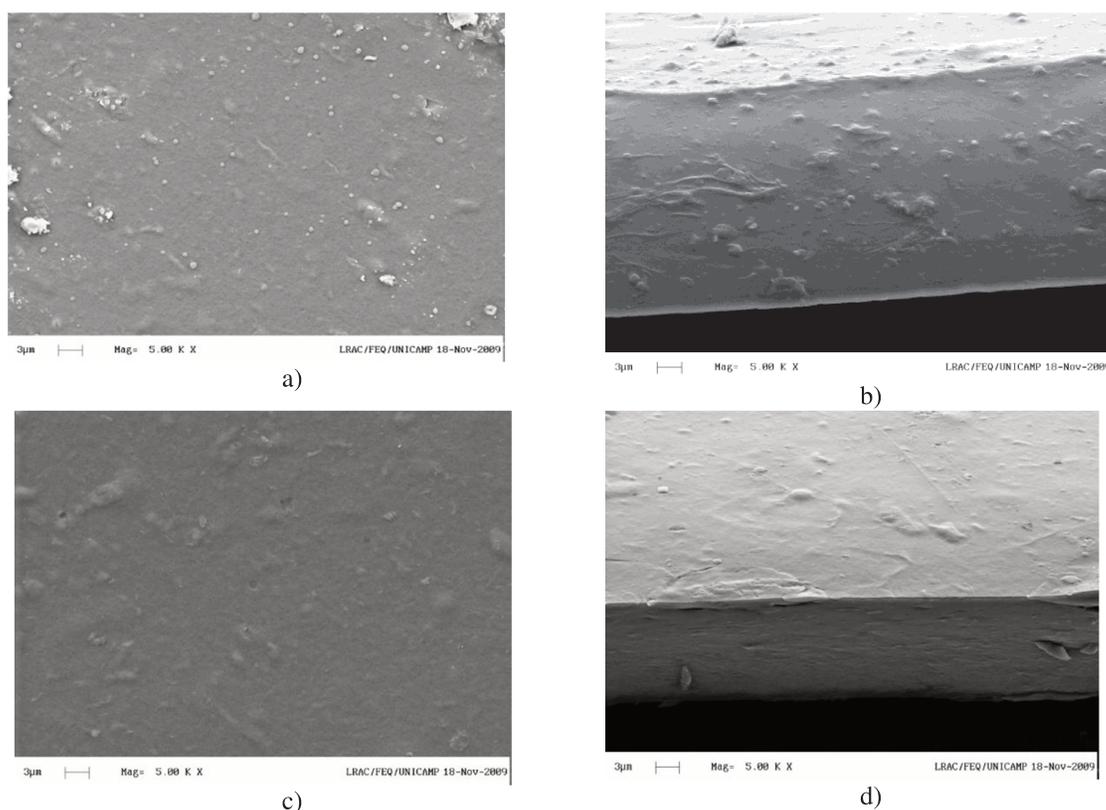
As microscopias da superfície dos *Filmes 5Ba* (tanto as de 3% de glicerol como as de 10% de glicerol) apresentaram características completamente distintas dos demais filmes. Observa-se uma cobertura de pequenos cristais de cloreto de bário, fator também responsável pela maior opacidade

destes filmes. As Figuras 4.16 (b) e (d), das fraturas, indica que esses cristais se encontraram ancorados na camada superficial dos filmes, mas nenhum se formou no interior do filme. Esses cristais se formam no 2º Estágio, após a secagem do filme úmido. A solubilidade de cloreto de bário é a metade do cloreto de cálcio e do cloreto de estrôncio, e à medida que a solução aderente ao filme se concentra devido a secagem, ocorre a precipitação do cloreto de bário.

A seção transversal de *Filmes 5Ba* tem uma aparência ligeiramente estriada (Figura 4.16 (d)) semelhante a observada no *Filmes Ca*.

- **Filmes 1Ba**

As micrografias de superfície dos *Filmes 1Ba* analisados estão apresentadas nas Figuras 4.17 (a) e (c). As de fraturas nas Figuras 4.17 (b) e (d).



**Figura 4.17.** Micrografias de filmes de alginato reticulados com íons  $Ba^{2+}$ ; (3% glicerol): (a) Superfície dos *Filmes 1Ba*; (b) Seção transversal *Filmes 1Ba*; (10% glicerol); (c) Superfície dos *Filmes 1Ba*; (d) Seção transversal *Filmes 1Ba*

Na Figura 4.17 (a) se observa que apesar da presença de resíduos particulados (cristais de cloreto de bário), a superfície se mostra totalmente contínua e sem poros e a parte interior do filme

se mostra bem compacta (Figura 4.17 (b)) em comparação com filmes obtidos com os demais íons utilizados na reticulação.

A adição de 10% de glicerol na solução reticuladora do 2º Estágio melhorou a estrutura morfológica dos *Filmes 1Ba* já que houve uma limpeza dos cristais existentes na superfície dos filmes (Figura 4.17 (c)) e a seção transversal dos *Filmes 1Ba* mostrou-se ainda mais homogênea e compacta (Figura 4.17 (d))

As micrografias mostradas nas Figuras 4.17 (c) e (d), confirmam o excelente aspecto visual dos *Filmes 1Ba* com 10% de glicerol.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 Conclusões

- a) Filmes de alginato reticulados com cloreto de bário apresentaram boas propriedades funcionais (TR, AL, PVA, MS, manuseabilidade, continuidade, maleabilidade e flexibilidade), apropriadas para o uso em embalagens. O bário afirma-se como excelente candidato alternativo para substituir o  $\text{Ca}^{2+}$  como agente reticulante, devido a sua rápida e intensa reação que provoca a estruturação da rede polimérica, nas camadas superficiais e assim atenua os efeitos negativos da água, sobretudo em filmes finos.
- b) *Filmes Sr* apresentam características funcionais superiores (AL, TR, MS) aos *Filmes Ca* da mesma espessura, exceto quanto à permeabilidade ao vapor de água.
- c) Filmes reticulados com alumínio tiveram adequados atributos funcionais (permeabilidade ao vapor de água, massa solubilizada, espessura, homogeneidade, transparência), porém apresentaram-se quebradiços mesmo adicionando maior quantidade de glicerol na solução reticuladora no 2º Estágio.
- d) O nível de pré-reticulação mostrou pouca influência nas características funcionais dos filmes de alginato reticulados no 2º Estágio com  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ .
- e) O tempo de contato filmes na solução reticuladora mostrou ser um parâmetro importante para estabilizar as propriedades funcionais (PVA, MS, GI) dos filmes de alginato em especial a massa solubilizada. Os *Filmes Al* e *Filmes Sr* necessitam de 10 min, e 5 min de imersão respectivamente, enquanto a reação de reticulação com  $\text{Ba}^{2+}$  é muito rápida, não havendo alteração significativa nas características dos filmes após 1 min de imersão na solução reticuladora (com exceção da massa solubilizada).
- f) O equilíbrio de hidratação dos filmes (grau de intumescimento) ocorre em aproximadamente 30 segundos para os *Filmes Ba*, 5 min para *Filmes Sr* e 10 min para *Filmes Al*.

- g) Um aumento na espessura dos filmes reticulados com íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  influenciou significativamente os valores de permeabilidade ao vapor de água, grau de intumescimento, alongamento, massa solubilizada, tensão de ruptura, porém os valores da umidade dos filmes não foram influenciados.
- h) O aumento da concentração dos cátions na solução reticuladora complementar afetou negativamente as propriedades de massa solubilizada, umidade, tensão de ruptura, alongamento de *Filmes Ca* e *Filmes Sr*, enquanto melhorou os valores de tensão de ruptura dos *Filmes Ba*.
- i) O incremento da concentração de glicerol na solução reticuladora do 2º Estágio, provocou o aumento nos valores de permeabilidade ao vapor de água, massa solubilizada, alongamento, espessura, com exceção dos *Filmes Al*, porém diminui os valores de tensão de ruptura dos filmes. Esta influência do plastificante foi mais pronunciada no caso dos *Filmes Ba*.
- j) As transmitâncias dos *Filmes Ca*, *Filmes Sr* e *Filmes Al* é muito boa. A opacidade dos *Filmes Ba* é consideravelmente maior em comparação com os outros filmes elaborados, com incrementos marcantes à medida que a concentração de bário na solução reticuladora aumenta.
- k) Filmes de alginato reticulados no 2º Estágio com íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  apresentaram uma superfície homogênea, sem poros e contínua (exceção dos *Filmes 5Ba* e *Filmes 5Al*), e as imagens da seção transversal mostram que os *Filmes Ba* apresentaram uma estrutura mais compacta em comparação com os *Filmes Ca* e *Filmes Sr*. Os *Filmes Al* apresentaram no seu interior uma estrutura densa, mas com um aspecto estriado.

## 5.2 Sugestões para Trabalhos futuros

Esse estudo indicou que o uso de estrôncio produziu filmes com características físico-químicas semelhantes e em alguns casos, superiores aos de filmes de alginato de cálcio.

Como a reticulação com cálcio já é muito estudada e seu uso é universal, simples e de baixo custo, não se vê perspectivas vantajosas para estudos da substituição do cálcio pelo estrôncio na elaboração de filmes de alginato.

Filmes reticulados com alumínio apresentaram um comportamento completamente diferenciado. Seu pequeno diâmetro e sua carga trivalente formaram filmes compactos que poderão encontrar aplicações nas quais a flexibilidade não é essencial. A metodologia de elaboração destes

filmes precisa ser revalidada com atenção especial à busca de plastificantes e estruturação no 1º Estágio.

Trabalhos futuros com filmes reticulados com bário deverão fazer uso de sua rápida reação de reticulação, com o uso de filmes mais finos, a relação concentração de  $Ba^{2+}$  por tempo de imersão no 2º Estágio poderá ser otimizada para aplicações como encapsulamento de agentes ativos e controle de sua liberação.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMANATIDOU, A.; SLUMP, R. A.; GORRIS, L. G. M.; SMID, E. J.; High oxygen and high carbon dioxide modified atmospheres for shelf life extension of minimally processed carrots. **J. Food Sci.** v.65, pp.61-66, 2000.

ALLEN, L., NELSON, A I., STEINBERG, M.P., MCGILL, J.N.; Edible corn-carbohydrate food coatings. I. Development and physical testing of a starch-alginate coating. **Food Technology**, v.17, p.1437, 1963.

AL-MUSA, S.; FARA, D.A.; BADWAN, A.A.; Evaluation of parameters involved in preparation and release of drug loaded in cross-linked matrices of alginate. **Journal of Controlled Release**, v.57, pp.223-232, 1999.

ARVANITOYANNIS, I.S.; NAKAYAMA, A; AIBA, S.; Chitosan and gelatin based edible films: State diagrams, mechanical and permeation properties, **Carbohydrate Polym.**, v.37, pp.371-382, 1998.

ASPINALL, G. O.; **The Polysaccharides**. London: Academic Press, pp.503, 1983.

ASTM. **Standard test methods of water vapor transmission of materials**. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, E 96-95, 1995a.

ASTM. **Tensile properties of thin plastic sheeting**. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, D 882, 1995b.

AVELLA, M.; Di PACE, D.; IMMIRZI, B.; IMPALLOMENI, G.; MALINCONICO, M.; SANTAGATA, G.; Addition of glycerol plasticizer to seaweeds derived alginates: Influence of microstructure on chemical-physical properties; **Carbohydrates Polym**, v.69, n.3, pp.503-511, 2007.

AYALA, G.; MALINCONICO, M.; LAURIENZO, P.; Review marine derived polysaccharides for biomedical applications: Chemical modification approaches, **Molecules**, v.13, pp.2069-2106, 2008.

BAIJA, S. K.; SHARMA, S. Investigation of swelling/degradation behavior of alginate beads crosslinked with  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  ions. **Reactive and Functional Polymers**, v.59, n.2, pp.129-140, 2004.

BALDWIN, E.; NISPERO-CARRIEDO, M.; BAKER, R.; Edible coatings for lightly processed fruits and vegetables. **Hort. Sci.** 30(1), 35-38, 1995.

- BECKER, T., KIPKE, D., BRANDON, T.; Calcium alginate gel: a biocompatible and mechanically stable polymer for endovascular embolization. **J Biomed Mater Res**, v.54(1), pp.76-86, 2001.
- BERTUZZI M.A., ARMADA M., GOTTIFREDI J.C. Physicochemical characterization of starch based films, **Journal of Food Engineering**, v. 82, n. 1, pp. 17–25, 2007
- BERGO, P.; SOBRAL, P.; PRISON, J.; Physical properties of cassava starch films containing glycerol, **Journal Gene Conserve**, v.32, n.8, pp.727-734, 2009.
- BIERHALZ, A. K., **Confecção e caracterização de biofilmes ativos à base de pectina btm e de pectina btm/alginato reticulados com cálcio**, 2010. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2010.
- BRIASSOULIS, D. J.; Mechanical performance and design criteria of biodegradable low-tunnel films. **J Polym Environ**, v.14, pp.289-307, 2006.
- BRIASSOULIS, D.; An overview on the mechanical behavior of biodegradable agricultural films. **J. Polym. Environm.**, v.12(2), pp.65-81, 2004.
- BRYCE, T.A.; MCKINNON, A.A.; MORRIS, E.R.; REES, D.A.; THOM, D.; Chain conformations in the sol-gel transitions for polysaccharide systems, and their characterization by spectroscopic methods. **Faraday Discussions Chemical Society**, v.57, pp.221-229, 1974.
- CALAFIORE, R., BASTA, G., LUCA, G., LEMMI, A., PIA MONTANUCCI, M., CALABRESE, G.; Microencapsulated pancreatic islet allografts into non immune suppressed patients with Type 1 diabetes. **Diabetes Care**, v.29(1), pp.137-138, 2006.
- CATHELL, M.; SCHAUER, C.; Structurally colored thin films of Ca<sup>2+</sup>-cross-linked alginate, **Biomacromolecules**, v.8, pp.33-41, 2007.
- CHAPMAN, V. J.; CHAPMAN, D.J.; **Seaweeds and their uses**, Chapman and Hall, New York, 1980.
- CARULO, M. F. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos contendo sorbato de potássio, feitos de alginato de cálcio e ácidos graxos**. 2005.120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2005.
- CARVALHO, R. A. **Elaboração e caracterização de filmes à base de gelatina modificada enzimática e quimicamente**. 2002. 227f. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

- CARVALHO, R.; GROSSO, C.R.; Efeito do tratamento térmico e enzimático nas propriedades de filmes de gelatina, **Ciência. Tecnologia de Alimentos.**, Campinas, v. 26, n. 3, pp. 495-501, 2006.
- CHERIAN, G.; GENNADIOS, A.; WELLER, C.; CHINACHOTI, P. Thermomechanical behavior of wheat gluten films: Effect of sucrose, glycerin and sorbitol. **Cereal Chemistry**, v.72, pp.1-6, 1995.
- CHING A.L., LIEW C.V., HENG P.W.S., CHAN L.W. Impact of cross-linker on alginate matrix integrity and drug release, **International Journal of Pharmaceutics**, v. 355, n. 1-2, pp. 259–268, 2008.
- CHOONARA Y. E., PILLAY V., SINGH N., KHAN R. A., NDESENDO V. M. K. Chemometric, physicochemical and rheological analysis of the sol–gel dynamics and degree of crosslinking of glycosidic polymers, **Biomedical Materials**, v. 3, n. 2, pp. 1-15, 2008.
- CLARK AH., ROSS-MURPHY S.B. Structural and mechanical properties of biopolymer gels, **Advances in Polymer Science**. v. 83, 57-192, 1987.
- CONCA, K. R., Protein-based films and coatings for military packaging applications, In: **Protein-based Films and Coatings** (A. Gennadios, ed.), Ch.23, Boca Raton, Florida, CRC Press, 2002
- CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness. **Journal of Food Science**, Chicago, v.61, n.3, pp.580-584, 1996.
- CUTTER C. N.; SUMNER S.S., Application of Edible Coatings on Muscle Foods, In: **Protein-based Films and Coatings** (A. Gennadios, ed.), Ch. 18, Boca Raton, Florida, CRC Press, 2002.
- DAVIS, T.A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A.; A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, **Water Research**, Montreal, v.37, n.18, pp. 4311-30, 2003.
- DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J.A.; VOILLEY A. Edible films and coatings: tomorrow' s packagings: A review. **Critical Reviews in Food Science**, v.38, n.4, pp.299-313, 1998.
- DETTMAR, P.; STRUGALA, V.; RICHARDSON C., The key role alginates play in health, **Food Hydrocolloids**, v.25, pp.263-266. 2011.
- DRAGET, K. I.; SMIDSRØD, O., SKJÅK-BRÆK, G., **Alginates from Algae**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Biopolymers Online, 2005.
- DRAGET, I; MOE, S.; SKJÅK-BRÆK G.; SMIDSRØD, O., Alginates. In: A.M. Stephen, G.O. Phillips and P.A. Williams, Editors, **Food polysaccharides and their applications** (2nd ed.), CRC Press, Boca Raton, pp.289-334, 2006.

- ERTESVÅG, H.; VALLA, S. Biosynthesis and applications of alginates. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, pp.85-91, 1998.
- FAIRLEY P., MONAHAN F.J., GERMAN J.B , KROCHTA J. M. Mechanical properties and water vapor permeability of edible films from whey protein isolate and sodium dodecyl sulfate, **Journal Agric. Food Chem.**, v.44, pp.438-443, 1996.
- FARRIS, S.; SCHAICH, K.; LIUC, L.; PIERGIOVANNIA, L.; YAM, K.; Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v.20, pp.316-332, 2009.
- FLOROS, J. D., DOCK, L. L., HAN, J. H. Food Cosmetics and Drug Packaging, v.20, pp.10-16, 1997.
- GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of plasticized starch based films. **Starch/Stärke**, La Plata, v.52, n.4, p.118-124, 2000.
- GACESA, P. Alginates. **Carbohydrate Polymers**, v. 8, p. 161-182, 1988.
- GALDEANO, M.C.; MALI, S.; GROSSMANN, M.; YAMASHITA, F.; GARCIA, M.; Effects of plasticizers on the properties of oat starch films, **Materials Science and Engineering: C**, v.29, n.2, pp.532–538, 2009.
- GENNADIOS, A.; HANNA, M., KURTHB, L., Application of edible coatings on meats, poultry and seafoods: a review. **Lenensm. Wiss. Technol.**, v.30, pp.337-350, 1997.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.-L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of and edible wheat gluten film. **J. Food Sci.**, v58(1), pp.206-21, 1993.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim do SBCTA**, v.1.30, n.1, pp. 3-15, 1996
- GOMBOTZ W. R., WEE S. F. Protein release from alginate matrices, *Advanced Drug Delivery Reviews*, v.31, n. 3, pp. 267–285, 1998.
- GREGOR J. E.; FENTON E.; BROKENSHIRE G.; VAN DEN BRINK, P. O'SULLIVAN, B. Interactions of calcium and aluminium ions with alginate. **Water Research**, v.30, n.6, pp.1319-1324, 1996.
- GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L.G.M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v.29, pp.10-17, 1996.
- GUILBERT, S., CUQ, B. and GONTARD, N. Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials. *Food Add Contam*, v. 14(6-7), pp. 741-75 1, 1997.

- HAN, J.; Gennadios, G., Edible films and coating: a review. In: **Innovations in Food Packaging** (Han J. H, ed), p. 239-262, Monitoba, Canada, Elsevier Academic Press, 2005.
- GUO L., LIANG Q., DU X. Effects of molecular characteristics of tea polysaccharide in green tea on glass transitions of potato amylose, amylopectin and their mixtures, **Food Hydrocolloids**, v.25 , n.3, pp. 486-494, 2011.
- HAUG, A.; Larsen, B.; Smidsrod, O., Correlation between chemical structure and physical properties of alginate. **Acta Chemical. Scand.**, v.21, p.691, 1967.
- Hershko, V. Nussinovitch, A. Relationships between hydrocolloid coating and mushroom structure. **Jornal Agricultural and Food Chemistry**, v.46, pp.2988-2997, 1998.
- HOQUE, Md.; Benjakul, S.; Prodpran, T. Effects of partial hydrolysis and plasticizer content on the properties of film from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin gelatin. **Food Hydrocolloids**, v.25, pp. 82-90, 2011.
- HENRIQUE C. M., CEREDA M. P., SARMENTO S. B. S., Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, pp.231-240, 2008.
- ISP. Alginates in foods. Disponível em: [www.ispcorp.com](http://www.ispcorp.com). Acesso em 05 de setembro de 2007
- IRISSIN-MANGATA, J.; BAUDUIN, G.; BOUTEVIN, B.; GONTARD, N. New plasticizers for wheat gluten films. **European Polimer Jornal**, v.37, pp.1533-1541, 2001.
- JAY S M., SALTZMAN W. M. Controlled delivery of VEGF via modulation of alginate microparticle ionic crosslinking. **Journal of Controlled Release** 134, 26–34, 2009.
- JONES, O.; MCCLEMENTS, D. Functional biopolymer particles: design, fabrication, and applications, **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. v.9, pp.374- 397, 2010
- KARAGUNDUZ A., UNAL D. New method for evaluation of heavy metal binding to alginate beads using pH and conductivity data, **Adsorption**, v. 12, n. 3, pp. 175-184, 2006.
- KAWAGUTI, H.; SATO, H., Produção de isomaltulose, um substituto da sacarose, utilizando glicosiltransferase microbiana, **Quim. Nova**, v.31, n.1, pp.134-143, 2008.
- KESTER, J.J.; FENNEMA, O.R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, v.40, n.12, p.47-59, 1986.
- KOELSCH, C. Edible water vapor barriers: Properties and promise, **Trends Food Sci. Technol.**, v.5, pp.76-81, 1994.

- KROCHTA, J.M., Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities, In: **Protein-based Films and Coatings** (A. Gennadios, ed.), Ch. 1, Boca Raton, Florida, CRC Press, 2002.
- KROCHTA, J.M.; de MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v.51, n.2, p.60-74, 1997.
- LACROIX, M.; LE TIEN, C., Edible films and coating from non-starch polysaccharides. In: Innovations in **Food Packaging** (Han J. H, ed), pp.338-361, Elsevier Academic Press, 2005.
- LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of plasticizer on mechanical and barrier properties of rice starch film. **Starch/Stärke, Weinheim**, v. 56, p. 348-356, 2002.
- LEE H. Y., CHAN L. W., HENG P. W. S. Influence of partially cross-linked alginate used in the production of alginate microspheres by emulsification. **Journal of Microencapsulation**, v.22(3), pp.275–280, 2005.
- LIMA, A. M.; ANDREANI, L.; SOLDI, V. Influência da adição de plastificante e do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. **Quim. Nova**, v.30, pp.832-837, 2007.
- LIU P., YU L., WANG X., LI D., CHEN L., LI X. Glass transition temperature of starches with different amylose/amylopectin ratios, **Journal of Cereal Science**, v. 51, n. 3, pp. 388-391, 2010.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Editora E-papers, Rio de Janeiro, pp.247-343, 2001.
- MAEDA, Y.; PAUL, D.R.; Effect of antiplasticization on gas sorption and transport. III. Free volume interpretation' in **J. Polym. Sci.; Polym. Phys.**, ed. 25, pp.1005-1016, 1987.
- MALI, S.; SAKANAKA L.S.; YAMASHITA F.; GROSSMANN M.V.E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers** v.60, pp.283–289, 2005.
- MALISKA A. M. Microscopia eletrônica de varredura, Apostila, Laboratório de materiais – LABMAT, Universidade federal de Santa Catarina-UFSC, Disponível em: [http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV\\_index.htm](http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm), Acesso em 17 de setembro de 2010.
- McHUGH D.J., **A guide to the seaweed industry**, Food And Agriculture Organization Of The United Nations, Fisheries Technical Paper 441, Rome, 2003

- MARCOS B., AYMERICH T. , MONFORT J. M., GARRIGA M. Physical Performance of Biodegradable Films Intended for Antimicrobial Food Packaging, **Journal of Food Science**, v.75, n.8, pp. E502-e507, 2010.
- MENDIETA –TABOADA O., CARVALHO R. A., SOBRAL P. J. A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis, **Química Nova**, v.31, n.2, pp.384-393, 2008.
- MICRONAL, Transição vítrea: uma importante propriedade para caracterização de materiais. Disponível em: <http://www.micronal.com.br/artigostecnicos/transicaovitrea.htm>. Acesso em 22 de Novembro de 2009
- MILLER, K. S.; CHIANG, M. T.; KROCHTA, J. M. Heat curing of whey protein films. **J. Food Sci.** 62(6), pp.1189-1193, 1997.
- MOE, S. T.; DRAGET, K. I.; SKJAK-BRÆK, G.; & SMIDSRØD, O., Alginates. In A. M. Stephen (Ed.), **Food polysaccharides and their applications**, pp.245-286, New York: Marcel Dekker, 1995.
- MOURA, M.; RUBIRA, A.; MUNIZ, E. Hidrogéis semi-IPN baseados em rede de alginato-Ca<sup>2+</sup> com PNIPAAm entrelaçado: propriedades hidrofílicas, morfológicas e mecânicas, **Polímeros**, vol.18, n.2, pp.132-137, 2008.
- MOORE G. R. P., MARTELLI S. M., GANDOLFO C., SOBRAL P. J. A., LAURINDO J. B., Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films, **Food Hydrocolloids**, v. 20, n.7, pp. 975–982, 2006.
- MULLER C. M. O., YAMASHITA F., LAURINDO J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers** , v.72, pp.82–87, 2008.
- NAKAMURA, K.; KINOSHITA, T.; HATAKEYAMA, T.; HATAKEYAMA, H., TMA measurement of swelling behavior of polysaccharide hydrogels, **Thermochim. Acta.**, v.352-353, pp.171-176, 2000.
- NAKAMURA, K.; NISHIMURA, Y.; HATAKEYAMA, T.; HATAKEYAMA, H. Thermal properties of water insoluble alginate films containing di- and trivalent cations. **Thermochim. Acta.**, v.267, pp.343-353, 1995.
- NISPEROS-CARRIEDO, M.O. Edible Coatings and Films Based on Polysaccharides In **Edible Coatings and Films to Improve Food Quality**, Eds. J.M. Krochta, E.A. Baldwin and M.O. Nisperos-Carriedo, Lancaster, PA: Technomic Publishing Company, pp.305-335, 1994.

- NOKHODCHI, A.; TAILOR, A. In situ cross-linking of sodium alginate with calcium and aluminum ions to sustain the release of theophylline from polymeric matrices. **Farmaco**, v.59, n.12, pp.999-1004, 2004.
- ONSØYEN E., Commercial applications of alginates. **Carbohydrates in Europe**, v.14, pp.26-31, 1996.
- ONSØYEN E., Alginate. Production, Composition, Physicochemical Properties, Physiological Effects, Safety, and Food Applications. In **Handbook of Dietary Fiber** (Dreher M. L e Cho S. S., eds), Ch 33, CRC Press, 2001.
- OLIVAS, G. I.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Alginate-calcium filmes: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity. **Food Science and Technology**, 2008.
- OLIVEIRA L.M., ALVES R. M. V., SARANTÓPOULOS C.I.G.L., PADULA M., GARCIA E. E. C., COLTRO L. Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis. Campinas: **Centro de tecnologia de embalagem - CETEA** 219 p. 1996.
- Oliveira V. F., Soldi V. Preparação, caracterização e propriedades de filmes poliméricos com potencial aplicação no recobrimento de sementes, **Quimica Nova**, v. 32, n. 7, pp. 1845-1849, 2009
- PAVLATH, A. E.; GOSSETT C.; CAMIRAND W; ROBERTSON G. H. Ionomeric films of alginic acid. **Journal of Food Science**, v.64, n.1, pp.61-63, 1999.
- PÉREZ-GAGO M.B., NADAUD P , KROCHTA J.M. Water Vapor Permeability, Solubility, and Tensile Properties of Heat-denatured versus Native Whey Protein Films, **Food engineering and physical properties**, v. 64, n. 6, pp. 1034-1037, 1999.
- PILLAY, V., FASSIHI, R. In vitro release modulation from crosslinked pellets for sitespecific drug delivery to the gastrointestinal tract. II. Physicochemical characterization of calcium-alginate, calcium-pectinate and calcium-alginate-pectinate pellets. **J Control Release**, v.59 (2), pp.243-256, 1999.
- PONGJANYAKUL, T.; PUTTIPIPATKHACHORN, S.; Alginate-magnesium aluminum silicate films: Effect of plasticizers on film properties, drug permeation and drug release from coated tablets; **International Journal of Pharmaceutics**, v.333, pp.34-44, 2007.
- RAVISHANKAR, G.A.; SARADA, R.; SANDESH KAMATH, B.; NAMITHA, K.K., Food Applications of Algae , In: **Food biotecnology** (Kalidas Shetty , Gopinadhan Paliyath , Anthony Pometto and Robert E. Levin, eds), Ch 19, CRC Press, 2005.

- REMUÑÁN-LÓPEZ, C.; BODMEIER, R.; Mechanical, water uptake and permeability properties of crosslinked chitosan glutamate and alginate films; **J. Controlled Release**, v.44, pp.215-225, 1997.
- RINAUDO, M., Review Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials, **Polymer International**, v.57, pp.397-430, 2008.
- RHIM J.-W., GENNADIOS A., WELLER C. L., Cezeirat C., Hanna M. A. Soy protein isolate–dialdehyde starch films, *Industrial Crops and Products*, v. 8, n. 3, pp. 195–203, 1998.
- RHIM, J. W. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.37, pp.323-330, 2004.
- RHIM, JW; NG, PKW; Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications; **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.47, pp.1-24, 2007.
- RUSSO, R; MALINCONICO, M; SANTAGATA G; Effect of cross-linking with calcium ions on the physical properties of alginate films; **Biomacromolecules**, v.8, n.10, 2007
- RUSSO, R; MALINCONICO, M; SANTAGATA G; Effect of polyglycerol and the crosslinking on the physical properties of a blend alginate-hydroxyethylcellulose; **Carbohydrate Polymers**, v.82, n.4, pp.1061-1067, 2010.
- SALAS-VALERO, L. M.; KIECKBUSCH, T.G. Confecção e caracterização de filmes de alginato de cálcio reticulados com íons bário, estrôncio ou alumínio. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química, XX COBEQ**, Recife, Pernambuco, 2008a.
- SALAS-VALERO, L. M.; KIECKBUSCH, T.G. Confecção e caracterização de filmes a base de alginato de sódio reticulados com ions estrôncio (Sr<sup>++</sup>). **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos e XV Seminário Latino Americano e do Caribe de Ciência e Tecnologia de Alimentos, XXI CBCTA**, Belo Horizonte-Minas Gerais, 2008b
- SALMIERI S., LACROIX M. Physicochemical Properties of Alginate/Polycaprolactone-Based Films Containing Essential Oils, **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 54, pp. 10205-10214, 2006.
- SANTANA, A. A., **Influência de características Físicas e químicas de plastificantes na Confecção e no Comportamento Estrutural e Higroscópico de filmes de alginato de cálcio**, 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2010.
- SHETTY, C.S., BHASKAR, N., BHANDARY, M.H. and RAGHUNATH, B.S. "Effect of Film-Forming Gums in the Preservation of Salted and Dried Indian Mackerel (*Rastrelliger kanagurta* Cuvier)", **Journal of the Science of Food and Agriculture.**, v. 70,n. 4, pp. 453–460, 1996

- SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina Ciências Agrárias**, Londrina, v.28, n.1, pp.79- 88, 2007.
- SILVA, M.A., BIERHALZ A.C.K., KIECKBUSCH T.G. Effect of the gel membrane drying conditions on physical properties of alginate films. **Proceedings of the International Drying Symposium**, 17th IDS, v. C, pp.2206-2213, Magdeburg, Alemanha, 2010.
- Srinivasa P.C., Ramesh M.N., Tharanathan R.N. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films, **Food Hydrocolloids**, v.21, n.7, pp.1113–1122, 2007.
- SKJAK-BRAEK, G.; ESPEVIK, T., Application of alginate gels in biotechnology and biomedicine. **Carbohydrates in Europe**, v.14, pp.19-25, 1996.
- SMIDSRØD, O.; DRAGET, K. I. Chemistry and physical properties of alginates. **Carbohydrates in Europe**, v.14, pp.6-13, 1996.
- SMIDSRØD, O. Molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state. **Faraday Discussions Chemical Society**, v.57, pp.263-274, 1974.
- SMIDSRØD, O.; HAUG, A., Properties of poly (1,4-hexuronates) in the gel state. II. Comparison of gels of different chemical composition. **Acta Chem. Scand.** v.26, pp.79-88, 1972.
- SMIDSRØD, O.; GLOVER, M.; WHITTINGTON, S., The relative extension of alginates having different chemical composition, **Carbohydr. Res.**, v.27, pp.107-118. 1973.
- SMIDSRØD, O.; SKJAK-BRAEK, G. Alginate as immobilization matrix for cells. **Trends Biotech.**, v.8, pp.71-78, 1990.
- SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. **Ciência e Engenharia**, v.8, n. 1, pp.60-67, 1999.
- SOBRAL, P.J.A. Influencia da espessura sobre certas propriedades de biofilmes a base de proteínas miofibrilares. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, n.6, pp.1251-1259, 2000.
- SOBRAL, P. J. A.; HABITANTE, A. M. Q. B. Phase transitions of pigskin gelatin. **Food Hydrocolloids**, v.15, n.4-6, pp.377-382, 2001.
- SOBRAL, P. J. A.; Santos, J.; García, F., Effect of protein and plasticizer concentrations in film forming solutions on physical properties of edible films based on muscle proteins of a Thai Tilapia, **Journal of Food Engineering**, v.70, pp.93-100, 2005.

- STOKKE, B. T.; SMIDSRØD, O.; BRUHEIM, P.; SKJAKBRAEK, G. Distribution of uronate residues in alginate chains in relation to alginate gelling properties. **Macromolecules**, v.24, n.16, 1991.
- SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on oxygen permeability of B-lactoglobulin films. **Jornal Agric. Food Chem.**, v.48, pp.6298-6302, 2000.
- SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on mechanical properties of beta-lactoglobulin (P-Lg) films. **J Food Eng.**, v.50(3), pp.149-155, 2001.
- SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizers in edible films and coatings. In: **Innovations in Food Packaging** (Han J. H, ed), pp. 403-433, Monitoba, Canada, Elsevier Academic Press, 2005.
- SU, G.; CAI, H.; ZHOU, C.; WANG, Z.; Formation of edible soybean and soybean-complex protein films by a cross-linking treatment with a new streptomyces transglutaminase, **Food Technol. Biotechnol.**, v.45(4), pp.381-388, 2007.
- TAPIA, M.; ROJAS-GRAU, M.; CARMONA, A.; RODRIGUEZ, F.; SOLIVA-FORTUNY, R.; MARTIN-BELLOSO, O.; Use of alginate- and gellan-based coatings for improving barrier, texture and nutritional properties of fresh-cut papaya, **Food Hydrocolloids**, v.22, pp. 1493-1503, 2008.
- THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, v.14, pp.71-78, 2003.
- TURBIANI, F. R. B. **Desenvolvimento e caracterização de filmes ativos de alginatos de sódio reticulados com benzoato de cálcio**. 2007. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- USOV, A., Alginic acids and alginates: analytical methods used for their estimation and characterisation of composition and primary structure, Russian. **Chemical. Reviews.**, v.68, 1999.
- VAN DER GOOT AJ.; MANSKI, JM. Creation of novel microstructures through processing: structure formation in (semi-)solid food materials. In: McClements DJ, editor. **Understanding and controlling the microstructure of complex foods**. Boca Raton, Fla.: CRC Press, pp.389-410, 2007.
- VANIN, F. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; CARVALHO, R. A.; HABITANTE, A. M. Q. B. Effect of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin based films. **Food Hydrocolloids**, v.19, n.5, pp.889-907, 2005.
- VANDAMME, E. J.; BRUGGEMAN, G.; DE BAETS, S.; VANHOOREN, P. T. Useful polymers of microbial origin. **Agro-Food Industry Hi-Tech**, v.7, pp.21-25, 1996.
- VELTEN, F; LAUE, C; SCHREZENMEIR, J., The effect of alginate and hyaluronate on the viability and function of immunoisolated neonatal rat islets. **Biomaterials**, v.20, n.22, pp.2161-2167, 1999.

- WANG L., SHELTON R.M., COOPERA P.R., LAWSON M., TRIFFITT J.T., BARRALET J.E. Evaluation of sodium alginate for bone marrow cell tissue engineering. **Biomaterials**, v.24, pp.3475–3481, 2003.
- WANG Q, PADUA GW. Properties of zein films coated with drying oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53,n. 9, pp.3444–8, 2005.
- WIDERØE, H.; DANIELSEN, S.; Evaluation of the use of Sr<sup>2+</sup> in alginate immobilization of cells. **Naturwissenschaften**, v.88, pp.224-228, 2001.
- XU, J.B.; BARTLEY, J.P.; JOHNSON, R.A. Preparation and characterization of alginate-carrageenan hydrogel films crosslinked using a water soluble carbodiimide (WSC). **Journal of Membrane Science**, v.218, p.131-146, 2003.
- YALPANI M. Polysaccharides: synthesis, modifications and structure/property relations. Elsevier. Amsterdam, 1988.
- Ýrr, A. M.; DONATI, I.; STRAND, B.L.; BRAED, G. S. Effect of Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> on alginate microbeads. **Biomacromolecules**, v.7, pp.1471-1480, 2006.
- ZACTITI, E. M.; **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de alginato de cálcio sem e com sorbato de potássio**, 2004.154f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.
- ZACTITI, E. M.; KIECKBUSCH, T. G.; Processo de produção de filmes plásticos ativos biodegradáveis de alginato de cálcio de baixa solubilidade. **Pedido de Privilégio de Patente**. INPI, Prot. 01850064015 - 12/2005.
- ZACTITI, E. M.; KIECKBUSCH, T. G.; Release of potassium sorbate from active films of sodium crosslinked with calcium chloride. **Packaging Technology and Science**, v. 22, p. 349-358, 2009
- ZEKORN T., HORCHER A., SIEBERS U., SCHNETTLER R., KLÖCK G., HERING B., ZIMMERMANN U., BRETZEL R. G. FEDERLIN K.; Barium-cross-linked alginate beads: a simple, one-step method for successful immunisolated transplantation of islets of Langerhans. **Acta Diabetologica**, v.29, n.2, pp.99-106, 1992.
- ZHANG, L., DONG, R., SHANJUN G.; Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/ thiourea aqueous solution. **J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.**, v40, pp.1521-1529, 2002.
- ZHANG, H.; MITTAL, G.; Biodegradable protein-based films from plant resources: A Review, **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v.29, n2, pp203-220, 2010.

# APÊNDICE A

## A) Temperaturas de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é o parâmetro mais importante na determinação das propriedades mecânicas de polímeros amorfos e que controla a cinética de transformações em materiais amorfos (GUO *et al.*, 2011).

A determinação da  $T_g$  seguiu o mesmo protocolo adotado em outras pesquisas desenvolvidas no LEPPbio ( ZACTITI, 2004; SANTANA, 2010; BIERHALZ, 2010).

Os resultados, entretanto apontam valores de  $T_g$  muito baixos (inferiores a  $-20^\circ\text{C}$ ), quando a experiência indica que eles deveriam se situar acima de  $15^\circ\text{C}$ .

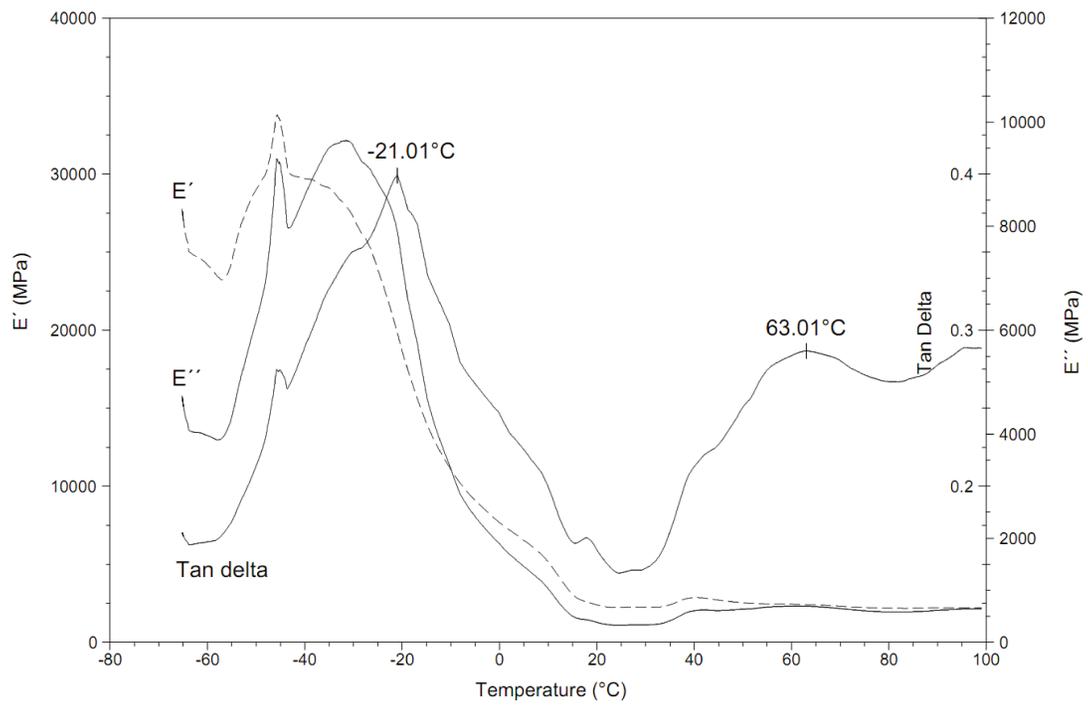
Não se conseguiu determinar as causas deste defasamento, para uma possível reavaliação futura. As curvas de  $E'$  e  $E''$  em função da temperatura, assim como a curva calculada de  $\tan\delta$  *versus* temperatura estão lançadas nas Figuras de A.1 a A.6 para filmes reticulados com cálcio e com bário, com 3% ou com 10% de glicerol no 2º Estágio. A Tabela A.1 apresenta os valores de temperatura para os picos principais de  $\tan\delta$ , e pode-se observar que todas as temperaturas estão muito próximas. Um outro detalhe que desperta atenção são as curvas  $E'$  e  $E''$  correspondentes aos filmes com 10% de glicerol, que seuem o formato padrão para filmes.

As Figuras de A.1 a A.6 apresentam curvas de análise termomecânica de filmes reticulados com íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  e com dois níveis de glicerol (3% ou 10%), obtidos com 40 g de solução filmogênica.

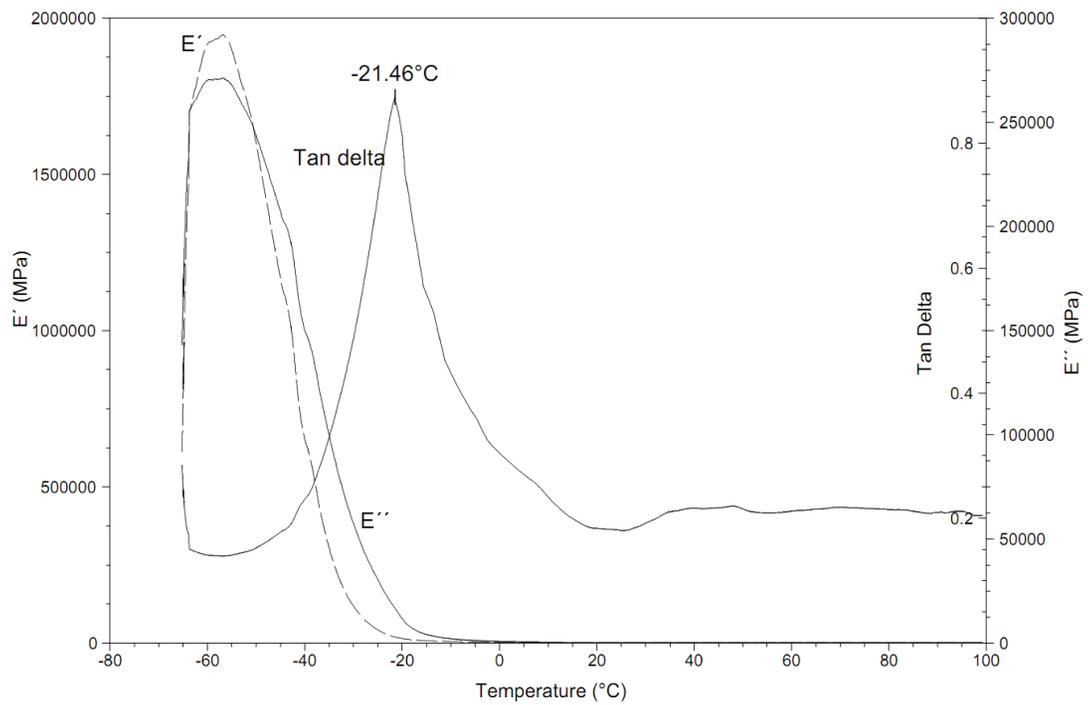
**Tabela A.1.** Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) predominante para filmes de alginato reticulados com íons  $\text{Ca}^{2+}$  (Padrão) e  $\text{Ba}^{2+}$

| Denominação               | % Reticulante (m/m)                   | % Glicerol (v/v) | $T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ) |
|---------------------------|---------------------------------------|------------------|----------------------------|
| Filmes 3Ca (3% glicerol)  | 3CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | 3                | -21,01                     |
| Filmes 3Ca (10% glicerol) | 3CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | 10               | -21,46                     |
| Filmes 1Ba (3% glicerol)  | 1BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | 3                | -21,98                     |
| Filmes 1Ba (10% glicerol) | 1BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | 10               | -27,18                     |
| Filmes 5Ba (3% glicerol)  | 5BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | 3                | -21,13                     |
| Filmes 5Ba (10% glicerol) | 5BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | 10               | -25,70                     |

• **Filmes 3Ca**

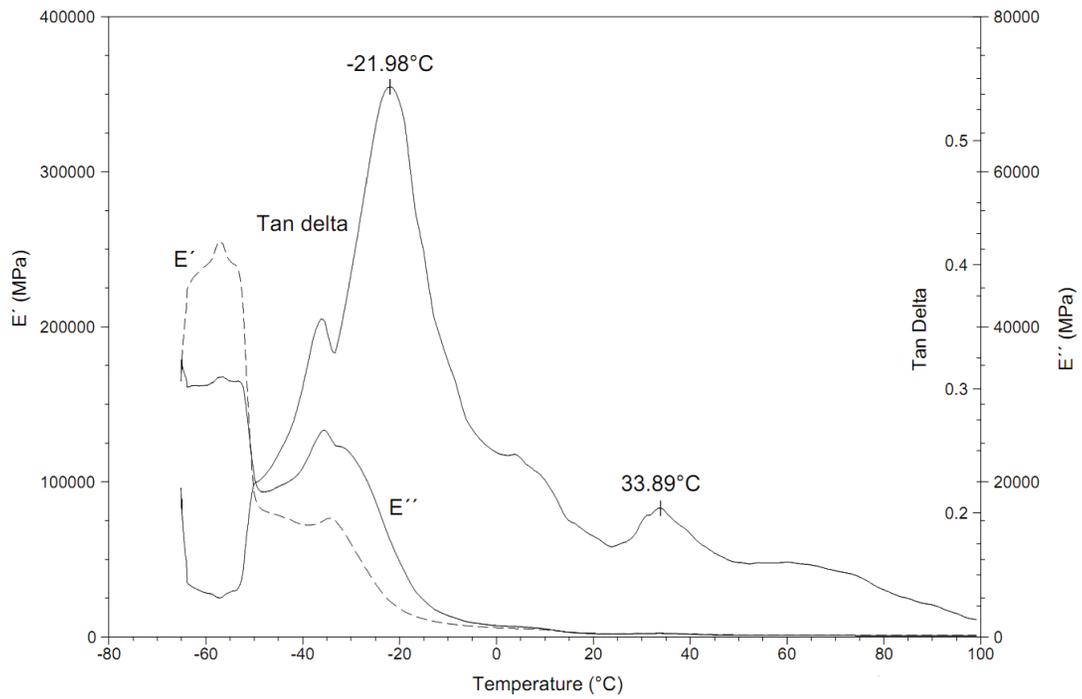


**Figura A.1.** Análise termomecânica de *Filmes 3Ca* (3% glicerol)

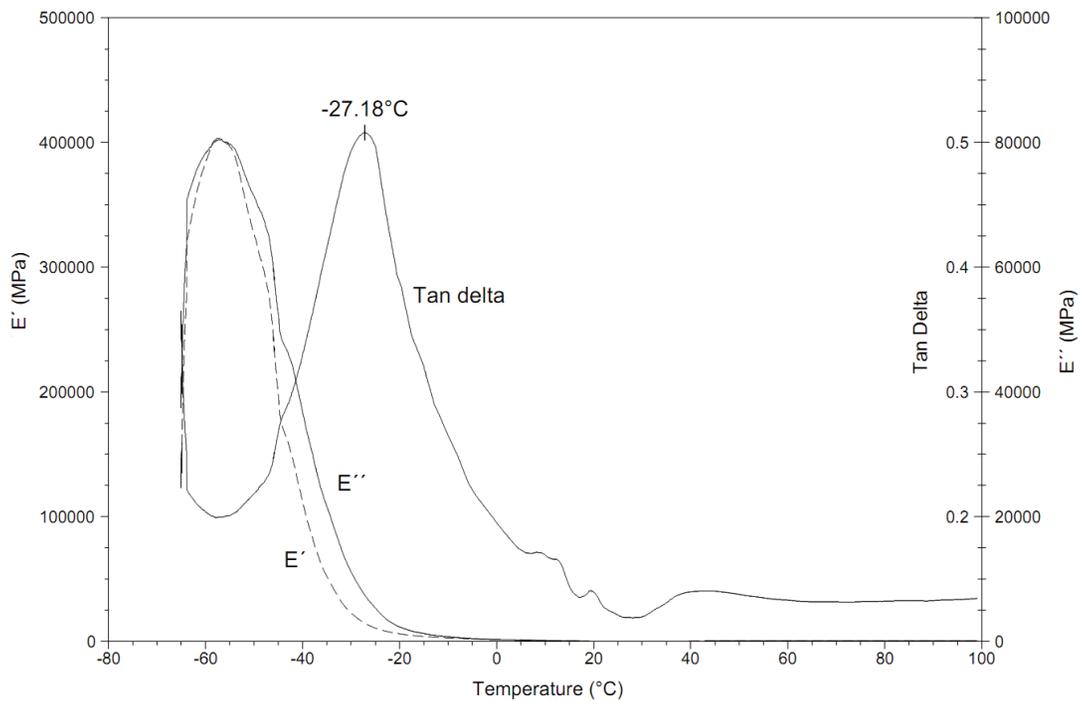


**Figura A.2.** Análise termomecânica de *Filmes 3Ca* (10% glicerol)

• **Filmes 1Ba**

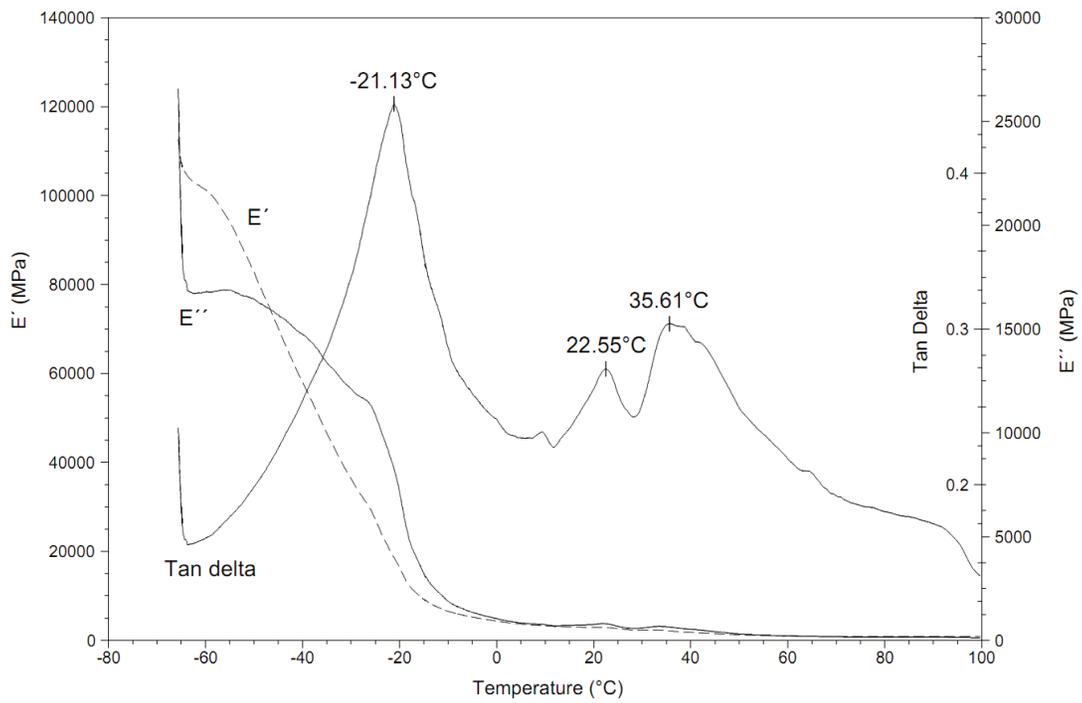


**Figura A.3.** Análise termomecânica de *Filmes 1Ba* (3% glicerol)

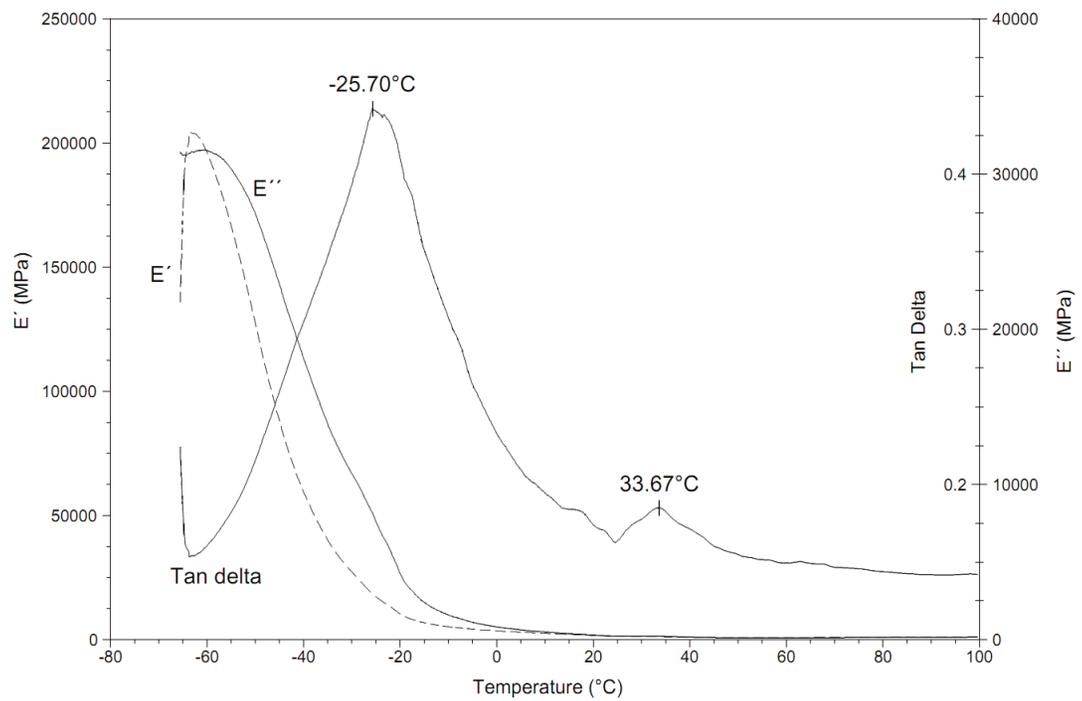


**Figura A.4.** Análise termomecânica de *Filmes 1Ba* (10% glicerol)

• **Filmes 5Ba**



**Figura A.5.** Análise termomecânica de *Filmes 5Ba* (3% glicerol)



**Figura A.6.** Análise termomecânica de *Filmes 5Ba* (10% glicerol)

## APÊNDICE B

### B) Influência do glicerol nas propriedades físico-químicas de filmes de alginato

**Tabela B.1.** Efeito da concentração do glicerol na solução do 2º Estágio sobre a PVA, espessura, MS, UBU, TR e AL de a *Filmes 3Ca*

| MS F (g) | % Glicerol (v/v) | Espessura (µm)              | PVA (g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa) | Massa Solubilizada MS (%)   | Umidade UBU (%)             | Tensão na ruptura TR (MPa)   | Alongamento AL (%)             |
|----------|------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 40       | 3                | 24,7 ± 4,09 <sup>a</sup>    | 2,93 ± 0,33 <sup>a</sup>             | 22,7 ± 1,59 <sup>b</sup>    | 16,9 ± 0,18 <sup>a</sup>    | 103,3 ± 4,64 <sup>f</sup>    | 2,91 ± 0,55 <sup>a</sup>       |
|          | 6                | 22,9 ± 2,07 <sup>a</sup>    | 3,83 ± 0,37 <sup>a, b, c</sup>       | 23,0 ± 0,65 <sup>b</sup>    | 18,8 ± 0,34 <sup>c, d</sup> | 75,38 ± 5,10 <sup>d</sup>    | 5,31 ± 0,93 <sup>b, c</sup>    |
|          | 8                | 23,6 ± 1,47 <sup>a</sup>    | 4,09 ± 0,25 <sup>b, c</sup>          | 23,4 ± 1,03 <sup>b, c</sup> | 21,2 ± 0,38 <sup>g</sup>    | 57,79 ± 4,70 <sup>b</sup>    | 5,81 ± 0,78 <sup>b, c, d</sup> |
|          | 10               | 25,3 ± 3,76 <sup>a</sup>    | 4,16 ± 0,18 <sup>b, c</sup>          | 32,3 ± 2,03 <sup>e</sup>    | 22,7 ± 0,28 <sup>g</sup>    | 45,62 ± 3,91 <sup>a</sup>    | 6,79 ± 1,23 <sup>c, d</sup>    |
| 60       | 3                | 31,5 ± 2,88 <sup>b</sup>    | 3,43 ± 0,59 <sup>a, b</sup>          | 22,9 ± 1,54 <sup>b</sup>    | 17,1 ± 0,56 <sup>a</sup>    | 123,19 ± 4,55 <sup>g</sup>   | 4,04 ± 1,55 <sup>a, b</sup>    |
|          | 6                | 41,2 ± 8,6 <sup>c, d</sup>  | 5,68 ± 0,32 <sup>d</sup>             | 23,5 ± 0,55 <sup>b, c</sup> | 17,3 ± 0,18 <sup>a, b</sup> | 81,19 ± 4,68 <sup>e</sup>    | 6,16 ± 1,16 <sup>b, c, d</sup> |
|          | 8                | 39,5 ± 2,09 <sup>c</sup>    | 5,85 ± 0,33 <sup>d, e</sup>          | 24,1 ± 0,55 <sup>b, c</sup> | 19,5 ± 0,53 <sup>d, e</sup> | 63,39 ± 5,19 <sup>b, c</sup> | 9,22 ± 1,86 <sup>e</sup>       |
|          | 10               | 41,2 ± 4,82 <sup>c, d</sup> | 6,63 ± 0,55 <sup>e, f</sup>          | 28,4 ± 0,40 <sup>d</sup>    | 20,4 ± 0,43 <sup>f</sup>    | 49,79 ± 4,32 <sup>a</sup>    | 12,96 ± 2,60 <sup>f, g</sup>   |
| 80       | 3                | 46,5 ± 2,74 <sup>d, e</sup> | 4,49 ± 0,26 <sup>c</sup>             | 20,3 ± 1,25 <sup>a</sup>    | 18,0 ± 0,48 <sup>b, c</sup> | 103,85 ± 3,72 <sup>f</sup>   | 5,89 ± 1,20 <sup>b, c, d</sup> |
|          | 6                | 48,3 ± 1,14 <sup>e</sup>    | 6,68 ± 0,27 <sup>e, f</sup>          | 23,6 ± 0,43 <sup>b, c</sup> | 18,2 ± 0,44 <sup>b, c</sup> | 77,86 ± 4,33 <sup>d, e</sup> | 7,92 ± 2,63 <sup>d, e</sup>    |
|          | 8                | 55,5 ± 2,92 <sup>f</sup>    | 7,31 ± 0,42 <sup>f</sup>             | 25,3 ± 0,33 <sup>c</sup>    | 18,5 ± 0,29 <sup>c</sup>    | 67,15 ± 4,36 <sup>c</sup>    | 11,63 ± 1,49 <sup>e</sup>      |
|          | 10               | 59,5 ± 5,43 <sup>f</sup>    | 9,04 ± 0,90 <sup>g</sup>             | 27,6 ± 0,50 <sup>d</sup>    | 19,7 ± 0,30 <sup>e, f</sup> | 60,57 ± 3,06 <sup>b</sup>    | 14,30 ± 1,68 <sup>g</sup>      |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey. MSF: Massa da solução filmogênica.

**Tabela B.2.** Efeito da concentração do glicerol na solução do 2º Estágio sobre a PVA, espessura, MS, UBU, TR e AL de a *Filmes 5Sr*

| MSF (g) | %Glicerol (v/v) | Espessura (µm)           | PVA (g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa) | Massa Solubilizada MS (%)    | Umidade UBU (%)              | Tensão na ruptura TR (MPa) | Alongamento AL (%)           |
|---------|-----------------|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 40      | 3               | 21,0 ± 1,47 <sup>a</sup> | 3,21 ± 0,18 <sup>a</sup>             | 14,12 ± 0,40 <sup>a</sup>    | 18,60 ± 0,27 <sup>d</sup>    | 113,76 ± 3,62 <sup>g</sup> | 5,71 ± 0,84 <sup>a</sup>     |
|         | 6               | 24,5 ± 1,13 <sup>b</sup> | 3,93 ± 0,15 <sup>b</sup>             | 22,34 ± 0,74 <sup>c</sup>    | 15,64 ± 0,22 <sup>a, b</sup> | 81,17 ± 5,10 <sup>e</sup>  | 7,15 ± 1,19 <sup>a</sup>     |
|         | 8               | 28,0 ± 0,34 <sup>c</sup> | 4,01 ± 0,30 <sup>b</sup>             | 22,97 ± 0,17 <sup>c, d</sup> | 15,13 ± 0,22 <sup>a</sup>    | 55,31 ± 3,6 <sup>b</sup>   | 10,86 ± 2,75 <sup>b, c</sup> |
|         | 10              | 32,0 ± 0,50 <sup>d</sup> | 4,36 ± 0,10 <sup>b, c</sup>          | 25,46 ± 1,00 <sup>e</sup>    | 16,15 ± 0,22 <sup>b, c</sup> | 47,34 ± 4,25 <sup>a</sup>  | 14,03 ± 1,42 <sup>d, e</sup> |
| 60      | 3               | 31,7 ± 0,43 <sup>d</sup> | 4,63 ± 0,23 <sup>c, d</sup>          | 15,73 ± 0,13 <sup>b</sup>    | 19,23 ± 0,12 <sup>e</sup>    | 140,85 ± 4,42 <sup>h</sup> | 6,85 ± 1,32 <sup>a</sup>     |
|         | 6               | 37,0 ± 0,33 <sup>e</sup> | 5,03 ± 0,27 <sup>d, e</sup>          | 22,51 ± 0,43 <sup>c</sup>    | 15,22 ± 0,56 <sup>a</sup>    | 107,93 ± 4,09 <sup>f</sup> | 9,99 ± 1,83 <sup>b</sup>     |
|         | 8               | 40,9 ± 1,12 <sup>f</sup> | 5,24 ± 0,21 <sup>e</sup>             | 23,74 ± 1,34 <sup>c, d</sup> | 15,32 ± 0,23 <sup>a</sup>    | 82,265 ± 3,70 <sup>e</sup> | 14,00 ± 1,62 <sup>d, e</sup> |
|         | 10              | 45,2 ± 0,00 <sup>g</sup> | 5,86 ± 0,40 <sup>f</sup>             | 24,09 ± 0,71 <sup>d</sup>    | 16,45 ± 0,50 <sup>c</sup>    | 65,067 ± 5,53 <sup>c</sup> | 17,83 ± 2,93 <sup>f</sup>    |
| 80      | 3               | 42,7 ± 2,96 <sup>f</sup> | 5,40 ± 0,15 <sup>e, f</sup>          | 14,54 ± 0,46 <sup>a, b</sup> | 19,36 ± 0,20 <sup>e</sup>    | 144,09 ± 3,86 <sup>h</sup> | 9,56 ± 2,06 <sup>b</sup>     |
|         | 6               | 50,9 ± 0,66 <sup>h</sup> | 5,88 ± 0,24 <sup>f</sup>             | 23,44 ± 0,53 <sup>c, d</sup> | 15,36 ± 0,13 <sup>a</sup>    | 108,59 ± 3,20 <sup>f</sup> | 12,87 ± 2,61 <sup>c, d</sup> |
|         | 8               | 55,1 ± 0,54 <sup>i</sup> | 6,73 ± 0,20 <sup>g</sup>             | 23,60 ± 0,16 <sup>c, d</sup> | 15,38 ± 0,30 <sup>a</sup>    | 78,94 ± 3,51 <sup>e</sup>  | 16,32 ± 2,05 <sup>e, f</sup> |
|         | 10              | 60,2 ± 0,87 <sup>j</sup> | 7,59 ± 0,25 <sup>h</sup>             | 24,35 ± 0,22 <sup>d, e</sup> | 16,11 ± 0,11 <sup>b, c</sup> | 72,88 ± 3,30 <sup>d</sup>  | 20,41 ± 2,24 <sup>g</sup>    |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey. MSF: Massa da solução filmogênica.

**Tabela B.3.** Efeito da concentração do glicerol na solução do 2º Estágio sobre a PVA, espessura, MS, UBU, TR e AL de a *Filmes 5A1*

| MSF (g) | %Glicerol (v/v) | Espessura (µm)             | PVA (g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa) | Massa Solubilizada MS (%)     | Umidade UBU (%)             | Tensão na ruptura TR (MPa)  | Alongamento AL (%)           |
|---------|-----------------|----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 40      | 3               | 25,6 ± 1,04 <sup>a</sup>   | 5,42 ± 0,52 <sup>a,b</sup>           | 19,18 ± 1,00 <sup>i</sup>     | 20,40 ± 0,26 <sup>d</sup>   | 68,44 ± 5,97 <sup>d</sup>   | 0,41 ± 0,19 <sup>a</sup>     |
|         | 6               | 23,9 ± 1,39 <sup>a</sup>   | 5,25 ± 0,20 <sup>a</sup>             | 17,63 ± 0,91 <sup>e</sup>     | 20,29 ± 0,27 <sup>d</sup>   | 50,93 ± 3,99 <sup>b,c</sup> | 0,70 ± 0,48 <sup>a</sup>     |
|         | 8               | 22,3 ± 2,19 <sup>a</sup>   | 5,45 ± 0,20 <sup>a,b</sup>           | 16,49 ± 0,70 <sup>d,e</sup>   | 20,20 ± 0,14 <sup>d</sup>   | 43,89 ± 6,54 <sup>b</sup>   | 1,26 ± 0,69 <sup>a,b</sup>   |
|         | 10              | 21,3 ± 1,32 <sup>a</sup>   | 4,74 ± 0,31 <sup>a</sup>             | 15,00 ± 0,55 <sup>b,c,d</sup> | 19,57 ± 0,26 <sup>c</sup>   | 35,24 ± 5,16 <sup>a</sup>   | 1,38 ± 0,47 <sup>a,b,c</sup> |
| 60      | 3               | 33,8 ± 0,97 <sup>b</sup>   | 6,88 ± 0,17 <sup>d,e</sup>           | 15,66 ± 0,68 <sup>c,d</sup>   | 19,24 ± 0,47 <sup>c</sup>   | 82,53 ± 5,61 <sup>e</sup>   | 1,91 ± 0,93 <sup>b,c,d</sup> |
|         | 6               | 33,2 ± 1,87 <sup>b</sup>   | 6,61 ± 0,18 <sup>c,d,e</sup>         | 14,13 ± 0,95 <sup>a,b,c</sup> | 19,18 ± 0,31 <sup>c</sup>   | 67,26 ± 4,17 <sup>d</sup>   | 2,38 ± 0,82 <sup>c,d,e</sup> |
|         | 8               | 32,4 ± 3,38 <sup>b</sup>   | 6,23 ± 0,68 <sup>c,d</sup>           | 13,68 ± 0,76 <sup>a,b</sup>   | 18,54 ± 0,38 <sup>b</sup>   | 55,21 ± 5,18 <sup>c</sup>   | 2,56 ± 0,83 <sup>d,e</sup>   |
|         | 10              | 31,8 ± 2,16 <sup>b</sup>   | 6,09 ± 0,37 <sup>b,c</sup>           | 13,34 ± 0,50 <sup>a,b</sup>   | 18,19 ± 0,40 <sup>a,b</sup> | 44,33 ± 3,96 <sup>b</sup>   | 3,05 ± 1,14 <sup>e,f</sup>   |
| 80      | 3               | 48,1 ± 3,90 <sup>d</sup>   | 8,75 ± 0,30 <sup>g</sup>             | 14,12 ± 0,43 <sup>a,b,c</sup> | 20,42 ± 0,37 <sup>d</sup>   | 135,45 ± 4,79 <sup>h</sup>  | 2,80 ± 0,80 <sup>d,e</sup>   |
|         | 6               | 44,2 ± 2,49 <sup>c,d</sup> | 7,92 ± 0,29 <sup>f</sup>             | 13,90 ± 0,30 <sup>a,b</sup>   | 19,47 ± 0,32 <sup>c</sup>   | 117,23 ± 8,79 <sup>g</sup>  | 3,21 ± 1,02 <sup>e,f</sup>   |
|         | 8               | 42,8 ± 2,48 <sup>c</sup>   | 7,13 ± 0,10 <sup>e</sup>             | 13,43 ± 0,98 <sup>a,b</sup>   | 19,39 ± 0,21 <sup>c</sup>   | 102,14 ± 9,56 <sup>f</sup>  | 3,42 ± 0,75 <sup>e,f</sup>   |
|         | 10              | 42,2 ± 1,22 <sup>c</sup>   | 6,88 ± 0,13 <sup>d,e</sup>           | 13,01 ± 0,46 <sup>a</sup>     | 17,69 ± 0,18 <sup>a</sup>   | 86,94 ± 5,50 <sup>e</sup>   | 4,01 ± 0,87 <sup>f</sup>     |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey. MSF: Massa da solução filmogênica.

**Tabela B.4.** Efeito da concentração do glicerol na solução do 2º Estágio sobre a PVA, espessura, MS, UBU, TR e AL de a *Filmes 1Ba*

| MSF (g) | %Glicerol (v/v) | Espessura (µm)             | PVA (g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa) | Massa Solubilizada MS (%)   | Umidade UBU (%)             | Tensão na ruptura TR (MPa)  | Alongamento AL (%)          |
|---------|-----------------|----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 40      | 3               | 21,1 ± 1,15 <sup>a</sup>   | 3,72 ± 0,41 <sup>a</sup>             | 17,53 ± 0,72 <sup>a</sup>   | 15,83 ± 0,24 <sup>a</sup>   | 78,35 ± 3,25 <sup>h</sup>   | 9,05 ± 0,93 <sup>a</sup>    |
|         | 6               | 27,6 ± 2,52 <sup>b</sup>   | 4,37 ± 0,41 <sup>a,b</sup>           | 19,98 ± 0,29 <sup>b</sup>   | 16,21 ± 0,27 <sup>a</sup>   | 47,61 ± 5,35 <sup>f</sup>   | 14,16 ± 0,97 <sup>b</sup>   |
|         | 8               | 34,0 ± 1,25 <sup>c</sup>   | 5,97 ± 0,12 <sup>c,d</sup>           | 21,53 ± 1,39 <sup>c</sup>   | 17,54 ± 0,42 <sup>b,c</sup> | 32,41 ± 4,82 <sup>e</sup>   | 24,38 ± 2,04 <sup>d</sup>   |
|         | 10              | 40,4 ± 2,19 <sup>d,e</sup> | 7,46 ± 0,77 <sup>e</sup>             | 24,46 ± 1,17 <sup>e</sup>   | 20,14 ± 0,79 <sup>e</sup>   | 20,03 ± 1,63 <sup>c</sup>   | 31,88 ± 1,16 <sup>f</sup>   |
| 60      | 3               | 35,5 ± 2,31 <sup>c,d</sup> | 5,24 ± 0,52 <sup>b,c</sup>           | 22,83 ± 1,27 <sup>c,d</sup> | 17,51 ± 0,57 <sup>b,c</sup> | 58,76 ± 4,67 <sup>g</sup>   | 15,10 ± 1,85 <sup>b</sup>   |
|         | 6               | 42,1 ± 4,65 <sup>e</sup>   | 6,80 ± 0,45 <sup>d,e</sup>           | 24,11 ± 0,09 <sup>d,e</sup> | 17,90 ± 0,68 <sup>b,c</sup> | 34,06 ± 2,67 <sup>e</sup>   | 24,46 ± 0,98 <sup>d</sup>   |
|         | 8               | 51,1 ± 2,36 <sup>f,g</sup> | 8,85 ± 0,33 <sup>f</sup>             | 30,52 ± 0,27 <sup>g</sup>   | 19,96 ± 0,35 <sup>e</sup>   | 22,01 ± 1,87 <sup>c</sup>   | 29,40 ± 1,88 <sup>e</sup>   |
|         | 10              | 57,9 ± 1,31 <sup>h</sup>   | 12,06 ± 0,76 <sup>g</sup>            | 34,49 ± 0,63 <sup>h</sup>   | 24,35 ± 1,18 <sup>f</sup>   | 15,74 ± 1,32 <sup>a,b</sup> | 42,46 ± 1,65 <sup>h</sup>   |
| 80      | 3               | 47,5 ± 1,87 <sup>i</sup>   | 6,82 ± 0,33 <sup>d,e</sup>           | 27,92 ± 0,18 <sup>i</sup>   | 16,90 ± 0,32 <sup>a,b</sup> | 45,27 ± 4,38 <sup>i</sup>   | 21,41 ± 1,68 <sup>c</sup>   |
|         | 6               | 54,7 ± 5,14 <sup>g,h</sup> | 8,93 ± 0,20 <sup>f</sup>             | 31,95 ± 0,24 <sup>g</sup>   | 18,52 ± 0,31 <sup>c,d</sup> | 28,32 ± 2,51 <sup>d</sup>   | 30,71 ± 1,92 <sup>e,f</sup> |
|         | 8               | 65,8 ± 2,28 <sup>i</sup>   | 11,56 ± 0,83 <sup>g</sup>            | 34,88 ± 0,50 <sup>h</sup>   | 19,56 ± 0,26 <sup>d,e</sup> | 18,80 ± 0,74 <sup>b,c</sup> | 36,05 ± 1,81 <sup>g</sup>   |
|         | 10              | 76,8 ± 0,98 <sup>j</sup>   | 14,94 ± 0,25 <sup>h</sup>            | 37,37 ± 0,80 <sup>i</sup>   | 25,22 ± 0,39 <sup>f</sup>   | 13,36 ± 0,95 <sup>a</sup>   | 46,77 ± 2,06 <sup>i</sup>   |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey. MSF: Massa da solução filmogênica.

**Tabela B.5.** Efeito da concentração do glicerol na solução do 2º Estágio sobre a PVA, espessura, MS, UBU, TR e AL de a *Filmes 3Ba*

| MSF (g) | %Glicerol (v/v) | Espessura (µm)              | PVA (g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa) | Massa Solubilizada MS (%)       | Umidade UBU (%)              | Tensão na ruptura TR (MPa)   | Alongamento AL (%)           |
|---------|-----------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 40      | 3               | 20,5 ± 3,07 <sup>a</sup>    | 3,60 ± 0,28 <sup>a</sup>             | 10,13 ± 0,67 <sup>a</sup>       | 13,85 ± 0,25 <sup>a, b</sup> | 96,12 ± 1,67 <sup>k</sup>    | 6,05 ± 0,74 <sup>a</sup>     |
|         | 6               | 26,4 ± 3,54 <sup>b</sup>    | 4,54 ± 0,46 <sup>a, b</sup>          | 19,39 ± 0,47 <sup>c, d</sup>    | 14,47 ± 0,50 <sup>b, c</sup> | 67,17 ± 4,51 <sup>h</sup>    | 9,78 ± 0,96 <sup>b</sup>     |
|         | 8               | 31,8 ± 3,13 <sup>b, c</sup> | 5,28 ± 0,50 <sup>b, c</sup>          | 21,21 ± 1,31 <sup>d, e</sup>    | 16,31 ± 0,30 <sup>d</sup>    | 45,36 ± 3,80 <sup>e</sup>    | 12,39 ± 1,05 <sup>c</sup>    |
|         | 10              | 37,9 ± 0,59 <sup>d</sup>    | 6,93 ± 0,17 <sup>d, e</sup>          | 23,14 ± 0,54 <sup>f, g</sup>    | 18,10 ± 0,64 <sup>e</sup>    | 35,07 ± 1,98 <sup>c</sup>    | 16,96 ± 0,86 <sup>e</sup>    |
| 60      | 3               | 36,9 ± 2,72 <sup>c, d</sup> | 5,11 ± 0,21 <sup>b, c</sup>          | 11,81 ± 0,58 <sup>a, b</sup>    | 13,69 ± 0,55 <sup>a, b</sup> | 81,09 ± 3,59 <sup>j</sup>    | 11,26 ± 1,39 <sup>b, c</sup> |
|         | 6               | 44,4 ± 1,32 <sup>e</sup>    | 7,16 ± 0,11 <sup>e</sup>             | 17,83 ± 0,64 <sup>c</sup>       | 14,79 ± 0,21 <sup>c</sup>    | 62,67 ± 3,44 <sup>g</sup>    | 15,03 ± 1,07 <sup>d</sup>    |
|         | 8               | 50,3 ± 1,79 <sup>e, f</sup> | 8,61 ± 0,22 <sup>f</sup>             | 22,51 ± 1,71 <sup>e, f, g</sup> | 16,36 ± 0,64 <sup>d</sup>    | 40,85 ± 2,37 <sup>d</sup>    | 19,30 ± 1,50 <sup>f</sup>    |
|         | 10              | 55,1 ± 2,05 <sup>f</sup>    | 11,39 ± 1,22 <sup>h</sup>            | 23,61 ± 0,32 <sup>f, g</sup>    | 19,76 ± 0,22 <sup>f</sup>    | 30,70 ± 1,49 <sup>b</sup>    | 23,92 ± 1,83 <sup>h</sup>    |
| 80      | 3               | 46,1 ± 5,79 <sup>e</sup>    | 5,94 ± 0,88 <sup>c, d</sup>          | 12,55 ± 0,40 <sup>b</sup>       | 13,54 ± 0,12 <sup>a</sup>    | 73,71 ± 2,89 <sup>f</sup>    | 14,11 ± 0,85 <sup>d</sup>    |
|         | 6               | 62,2 ± 1,38 <sup>g</sup>    | 9,85 ± 0,63 <sup>g</sup>             | 19,60 ± 1,21 <sup>c, d</sup>    | 15,22 ± 0,60 <sup>c</sup>    | 57,65 ± 4,72 <sup>f</sup>    | 17,99 ± 1,26 <sup>e, f</sup> |
|         | 8               | 67,6 ± 2,96 <sup>g, h</sup> | 11,28 ± 0,64 <sup>h</sup>            | 21,87 ± 0,75 <sup>e, f</sup>    | 16,53 ± 0,28 <sup>d</sup>    | 37,89 ± 2,07 <sup>c, d</sup> | 21,94 ± 1,91 <sup>g</sup>    |
|         | 10              | 73,0 ± 2,43 <sup>h</sup>    | 15,13 ± 0,54 <sup>i</sup>            | 24,18 ± 0,59 <sup>g</sup>       | 21,28 ± 0,12 <sup>g</sup>    | 26,24 ± 1,25 <sup>a</sup>    | 29,20 ± 1,88 <sup>i</sup>    |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa (p<0,05) de acordo com o Teste de Tukey. MSF: Massa da solução filmogênica.

**Tabela B.6.** Efeito da concentração do glicerol na solução do 2º Estágio sobre a PVA, espessura, MS, UBU, TR e AL de a *Filmes 5Ba*

| MSF (g) | %Glicerol (v/v) | Espessura (µm)              | PVA (g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa) | Massa Solubilizada MS (%)    | Umidade UBU (%)              | Tensão na ruptura TR (MPa)   | Alongamento AL (%)           |
|---------|-----------------|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 40      | 3               | 23,4 ± 1,90 <sup>a</sup>    | 3,46 ± 0,45 <sup>a</sup>             | 15,14 ± 0,60 <sup>a</sup>    | 13,32 ± 0,14 <sup>a</sup>    | 109,07 ± 2,78 <sup>k</sup>   | 4,14 ± 0,81 <sup>a</sup>     |
|         | 6               | 28,7 ± 0,78 <sup>b</sup>    | 3,75 ± 0,11 <sup>a</sup>             | 27,86 ± 0,48 <sup>e</sup>    | 14,16 ± 0,41 <sup>b</sup>    | 75,31 ± 3,52 <sup>h</sup>    | 8,61 ± 1,17 <sup>b</sup>     |
|         | 8               | 34,4 ± 1,99 <sup>c</sup>    | 4,18 ± 0,15 <sup>a, b</sup>          | 29,99 ± 1,57 <sup>f</sup>    | 16,89 ± 0,08 <sup>d</sup>    | 59,05 ± 1,95 <sup>e</sup>    | 10,35 ± 1,90 <sup>c</sup>    |
|         | 10              | 39,7 ± 2,39 <sup>d, e</sup> | 5,96 ± 1,09 <sup>c, d</sup>          | 31,06 ± 0,58 <sup>f</sup>    | 18,62 ± 0,20 <sup>e</sup>    | 42,57 ± 1,52 <sup>b</sup>    | 13,12 ± 1,36 <sup>d</sup>    |
| 60      | 3               | 36,4 ± 2,53 <sup>c, d</sup> | 4,71 ± 0,17 <sup>a, b, c</sup>       | 14,64 ± 0,20 <sup>a</sup>    | 13,59 ± 0,27 <sup>a, b</sup> | 100,81 ± 2,91 <sup>j</sup>   | 8,32 ± 0,80 <sup>b</sup>     |
|         | 6               | 43,2 ± 2,16 <sup>e</sup>    | 5,71 ± 0,33 <sup>c, d</sup>          | 26,04 ± 0,50 <sup>d</sup>    | 15,03 ± 0,33 <sup>c</sup>    | 70,32 ± 5,4 <sup>g</sup>     | 13,44 ± 1,28 <sup>d, e</sup> |
|         | 8               | 48,6 ± 1,08 <sup>f</sup>    | 6,68 ± 0,74 <sup>d</sup>             | 27,19 ± 1,05 <sup>d, e</sup> | 16,78 ± 0,46 <sup>d</sup>    | 51,97 ± 2,4 <sup>d</sup>     | 16,67 ± 1,75 <sup>f</sup>    |
|         | 10              | 53,4 ± 1,20 <sup>f, g</sup> | 9,21 ± 0,68 <sup>e</sup>             | 29,88 ± 0,33 <sup>f</sup>    | 20,72 ± 0,66 <sup>f</sup>    | 39,14 ± 2,56 <sup>a, b</sup> | 19,82 ± 1,69 <sup>g</sup>    |
| 80      | 3               | 49,2 ± 2,04 <sup>f</sup>    | 5,48 ± 0,14 <sup>b, c, d</sup>       | 17,14 ± 0,19 <sup>b</sup>    | 14,83 ± 0,13 <sup>c</sup>    | 83,79 ± 3,90 <sup>i</sup>    | 11,14 ± 1,25 <sup>c</sup>    |
|         | 6               | 56,6 ± 2,91 <sup>g</sup>    | 9,06 ± 0,62 <sup>e</sup>             | 24,52 ± 0,50 <sup>c</sup>    | 16,38 ± 0,42 <sup>d</sup>    | 66,59 ± 2,80 <sup>f</sup>    | 15,08 ± 0,77 <sup>e, f</sup> |
|         | 8               | 62,0 ± 4,06 <sup>h</sup>    | 10,73 ± 0,65 <sup>f</sup>            | 25,93 ± 0,64 <sup>d</sup>    | 18,05 ± 0,19 <sup>e</sup>    | 47,04 ± 1,52 <sup>c</sup>    | 19,05 ± 1,67 <sup>g</sup>    |
|         | 10              | 70,5 ± 3,76 <sup>i</sup>    | 11,51 ± 0,77 <sup>f</sup>            | 27,97 ± 0,48 <sup>e</sup>    | 22,03 ± 0,28 <sup>g</sup>    | 35,93 ± 1,66 <sup>a</sup>    | 24,26 ± 1,71 <sup>h</sup>    |

Médias com a mesma letra em cada coluna indica que não há diferença significativa (p<0,05) de acordo com o Teste de Tukey. MSF: Massa da solução filmogênica.

