

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
BIOFILMES A BASE DE GELATINA**

**Autora: Rosemary Aparecida de Carvalho
Orientadora: Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli
Co-Orientador: Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral**

PARECER

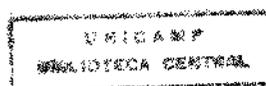
Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por ROSEMARY APARECIDA DE CARVALHO aprovada pela Comissão Julgadora em 12 de dezembro de 1997.

Campinas, 12 de dezembro de 1997.

Profa. Dra. FLORENCIA CECÍLIA
MENEGALLI
Presidente da Banca

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Campinas, dezembro de 1997.



01000000

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli
(Orientadora)



Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso
(Membro)



Profa. Dra. Maria Isabel Rodrigues
(Membro)

Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha
(Membro)

Campinas, de

de 1997.

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais Alberto e Herminia, pelo amor,
dedicação e apoio em todos os momentos.*

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Florencia Cecillia Menegalli, pela orientação, dedicação e paciência em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral pela dedicação, apoio, incentivo e acima de tudo pela confiança.

A Leiner Davis do Brasil, pela gentileza e disposição no fornecimento não só da matéria-prima utilizada, mas também de toda informação solicitada.

À Deus, pela presença constante.

Aos meus pais Alberto e Herminia, pelo amor, dedicação, confiança e apoio em todos os momentos, sem os quais nada disso seria possível. Ao meu irmão Adriano, à Jandira, à Marley, ao Luis e a Elvira pelo apoio e confiança em todos os momentos.

À uma grande amiga Kity. Por sua bondade, generosidade e alegria com as quais sempre pude contar. Sei que não se agradece amizade, mas mesmo assim vou dizer: muito obrigada!!!!!!.

Ao Helder pelo carinho, amizade, alegria que tornaram a vida por aqui muito melhor!!!!

À Lia pela amizade, companheirismo e paciência em todos os momentos.

Ao Jaime e ao Ranieri pela amizade e companheirismo com que sempre pude contar.

Aos amigos: Flávio, Henelyta, Paulo, Marcos, Mauro, Luciane, Dag e Lau pelos momentos de alegria compartilhados.

À Marli, Claudia e Creuza pela dedicação, alegria e disposição em todos os momentos. Ao Geraldo, Zé e Toninho pela disposição constante e alegria.

A todos da secretaria de Pós-Graduação pela colaboração constante, em especial a Margarete e ao Cosme pela dedicação, competência e bom humor diário.

À Harumi e todos os seus pelo carinho, dedicação e alegria constantes. Ao Jonas (xerox) e seu pessoal pela atenção, carinho e alegria diária.

À todos do Departamento de Engenharia de Alimentos, em especial a Dalila, o Jaime, Reinaldo e Seu Alcides pela colaboração e dedicação.

À Alessandra pela paciência e disposição em todos os momentos. Ao Chico do laboratório do DEPAN pela ajuda, atenção e disponibilidade.

À CNPq, FAPESP e CAPES/COFECUB (Projeto nº 205/97), pelo apoio financeiro durante todo o trabalho.

À Banca Examinadora pela disponibilidade, atenção e colaboração para a conclusão deste trabalho.

ÍNDICE GERAL

| | |
|------------------------------------------|-------------|
| ÍNDICE GERAL | vi |
| ÍNDICE DE TABELAS | viii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | x |
| NOMENCLATURA | xiii |
| RESUMO | xiv |
| SUMARY | xv |
| 1 - INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 2.1 - FORMULAÇÃO DOS FILMES | 3 |
| 2.1.2 - AGENTES PLASTIFICANTES | 9 |
| 2.1.3 - AGENTE AJUSTADOR DE PH PH | 11 |
| 2.1.4 - SOLVENTES | 12 |
| 2.2 - PROCESSOS DE PRODUÇÃO | 13 |
| 2.2.1 - FORMAÇÃO DO FILME | 14 |
| 2.3 - CARACTERÍSTICAS DO FILME | 18 |
| 2.3.1 - CARACTERÍSTICAS SENSORIAIS | 19 |
| 2.3.2 - CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS | 20 |
| 2.3.3 - SOLUBILIDADE EM ÁGUA | 21 |
| 2.3.4 - PROPRIEDADES DE BARREIRA | 22 |
| 2.4 - APLICAÇÕES | 26 |
| 3 - MATERIAIS E MÉTODOS | 29 |
| 3.1 - MATÉRIA-PRIMA | 29 |
| 3.2 - METODOLOGIA DE ELABORAÇÃO DO FILME | 30 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3 - CARACTERIZAÇÃO | 31 |
| 3.3.1 - ASPECTO VISUAL | 31 |
| 3.3.2 - ESPESSURAS | 32 |
| 3.3.3 - PROPRIEDADES MECÂNICAS | 32 |
| 3.3.4 - PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA | 33 |
| 3.3.5 - SOLUBILIDADE EM ÁGUA | 35 |
| 3.4 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL | 36 |
| 3.4.1 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA FORMULAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EMPREGANDO-SE A METODOLOGIA DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA | 36 |
| 3.4.2 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ESPESSURA E UMIDADE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS. | 40 |
| 3.4.3 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ESPESSURA E TEMPERATURA NA PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA. | 41 |
| | |
| 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |
| | |
| 4.1 - ENSAIOS PRELIMINARES | 42 |
| 4.1.1 - FORMULAÇÃO | 43 |
| 4.1.2 - HIDRATAÇÃO DA GELATINA | 43 |
| 4.1.3 - GRANULOMETRIA | 44 |
| 4.1.4 - SOLUBILIZAÇÃO | 44 |
| 4.1.5 - TIPO DE PLASTIFICANTE | 45 |
| 4.1.6 - SECAGEM | 45 |
| 4.2 - RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL | 46 |
| 4.2.1 - RESPOSTA FORÇA | 47 |
| 4.2.2 - RESPOSTA DEFORMAÇÃO | 52 |
| 4.2.2 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA | 57 |
| 4.3 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ESPESSURA E UMIDADE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS | 68 |
| 4.4 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ESPESSURA E TEMPERATURA NA PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA | 77 |
| | |
| 5 - CONCLUSÕES | 88 |
| | |
| 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 90 |
| | |
| APÊNDICES | 99 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 2.1: Composição de aminoácidos (resíduos por 100 resíduos) de proteínas animais..... | 9 |
| Tabela 2.2: Polaridade relativa de materiais poliméricos..... | 17 |
| Tabela 2.3: Permeabilidade ao vapor de água de diversos filmes..... | 25 |
| Tabela 2.4: Aplicações de filmes comestíveis..... | 28 |
| Tabela 3.1: Matriz de planejamento..... | 39 |
| Tabela 3.2: Valores reais e codificados utilizados no planejamento experimental. ... | 39 |
| Tabela 3.3: Umidade relativa de diversos sais na temperatura de 20°C..... | 41 |
| Tabela 4.1: Planejamento 23 ampliado em estrela: matriz de planejamento e respostas (força e deformação na ruptura)..... | 47 |
| Tabela 4.2: Efeitos principais e de interação, com respectivos erros padrão para a resposta força..... | 48 |
| Tabela 4.3: Coeficientes de regressão para o planejamento linear 2 ³ com pontos centrais em relação a força na ruptura..... | 49 |
| Tabela 4.4: Análise da variância para o ajuste dos modelos linear e quadrático para a resposta força na ruptura (N)..... | 50 |
| Tabela 4.5: Efeitos principais e de interação e seus respectivos erros padrão para, para a resposta deformação na ruptura (D)..... | 53 |
| Tabela 4.6: Coeficientes de regressão para o modelo quadrático em relação à deformação na ruptura..... | 54 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 4.7: Análise da variância para o ajuste dos modelos linear e quadrático para a resposta deformação na ruptura (D)..... | 55 |
| Tabela 4.8: Coeficientes de determinação (R^2) da equação polinomial de grau três e respectivas constantes (A_0 , A_1 , A_2 e A_3)..... | 72 |
| Tabela 4.9: Valores de força e deformação para filmes a base de proteína miofibrilar..... | 76 |
| Tabela 4.9: Valores de coeficiente angular obtidos por regressão linear (ganho de peso x tempo) e seus respectivos coeficientes de correlação, para o primeiro período de taxa constante (Pva_1)..... | 81 |
| Tabela 4.10: Coeficientes de correlação resultantes do ajuste linear para a permeabilidade ao vapor de água (Pva_1) do filme nas temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C..... | 82 |
| Tabela 4.11: Valores de coeficiente angular obtido por regressão linear (ganho de peso x tempo) e seus respectivos coeficientes de correlação, para o segundo período de taxa constante (Pva_2)..... | 84 |
| Tabela 4.12: Coeficientes de correlação resultantes do ajuste linear para a permeabilidade ao vapor de água (Pva_2) do filme nas temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C..... | 85 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.1: Esquema do dispositivo utilizada para cálculo da permeabilidade ao vapor de água. | 34 |
| Figura 4.1: Valores preditos pelo modelo linear versus valores experimentais para a força na ruptura..... | 51 |
| Figura 4.2: Valores preditos pelo modelo quadrático versus valores experimentais para a deformação na ruptura. | 56 |
| Figura 4.3: Superfície de resposta e respectiva curva de nível, do efeito da variação da concentração de gelatina (C_g) e de sorbitol (C_p) da solução filmogênica na força de ruptura (N) do filme (pH da solução filmogênica = 4,3). | 59 |
| Figura 4.4: Superfície de resposta e respectiva curva de nível, do efeito da variação da concentração de gelatina (C_g) e de sorbitol (C_p) da solução filmogênica na deformação de ruptura (mm) do filme (pH da solução filmogênica = 4,3). | 60 |
| Figura 4.5: Superfície de resposta e respectiva curva de nível, do efeito da variação da concentração de gelatina (C_g) e pH da solução filmogênica na força de ruptura (N) do filme (C_p da solução filmogênica = 30% (g/g de gelatina)). | 62 |
| Figura 4.6: Superfície de resposta e respectiva curva de nível, do efeito da variação da concentração de gelatina (C_g) e pH da solução filmogênica na deformação na ruptura (mm) do filme (C_p = 30% (g/g de gelatina)). | 63 |
| Figura 4.7: Superfície de resposta e respectiva curva de nível, do efeito da variação da concentração de sorbitol (C_p) e pH da solução filmogênica na força de ruptura (N) do filme (C_g da solução filmogênica = 12,5 g/100 ml de H ₂ O). | 66 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.8: Superfície de resposta e respectiva curva de nível, do efeito da variação da concentração de sorbitol (C_p) e pH da solução filmogênica na deformação na ruptura (mm) do filme (C_g da solução filmogênica = 12,5 g/100 ml de H_2O). | 67 |
| Figura 4.9: Variação da força na ruptura (N) do filme em função da variação da umidade relativa de acondicionamento para as espessuras de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm. | 70 |
| Figura 4.10: Variação da deformação na ruptura (mm) do filme em função da variação da umidade relativa de acondicionamento, para as espessuras de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm. | 71 |
| Figura 4.11: Variação da força na ruptura (N) do filme em função da variação da espessura (mm) para as umidades relativas de acondicionamento de 33,2, 65,5, 75,5, 85,5 e 97,3%. | 74 |
| Figura 4.12: Variação da deformação na ruptura (mm) do filme em função da variação da espessura (mm) para as umidades relativas de acondicionamento de 33,2; 65,5; 75,5; 85,5 e 97,3%. | 75 |
| Figura 4.13: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo na temperatura de 15 ^o C, para as espessuras de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm. | 78 |
| Figura 4.14: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo na temperatura de 25 ^o C, para as espessuras de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm. | 79 |
| Figura 4.15: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo na temperatura de 35 ^o C, para as espessuras de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm. | 80 |

Figura 4.16: Permeabilidade ao vapor de água (P_{va_1}) para filmes a base de gelatina nas temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C; com as respectivas espessuras de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm. 83

Figura 4.17: Permeabilidade ao vapor de água (P_{va_2}) para filmes a base de gelatina nas temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C; com as respectivas espessuras de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm. 86

NOMENCLATURA

- F - força na ruptura do filme (N)
D - deformação na ruptura (mm)
 C_g - concentração de gelatina (g/100 ml de H₂O)
 C_p - concentração de plastificante (% g/g de gelatina)
pH - pH da solução filmogênica
 x_i - valor codificado da variável no planejamento experimental
 X_i - valor real da variável 'i' no planejamento experimental
 $X_{máx}$ - valor real da variável no nível máximo
 $X_{mín}$ - valor real da variável no nível mínimo
f - conjunto fatorial
K - número de variáveis independentes
 R^2 - coeficiente de correlação do modelo
Pva - permeabilidade ao vapor de água (g.mm/m².dia.mmHg)
T - temperatura (°C)
W - ganho de peso do sistema (célula + filme) (g)
e - espessura (mm)
A - área exposta do filme (m²)
 p_1 - pressão de vapor do interior do dessecador (mmHg)
 p_2 - pressão de vapor no interior da célula (mmHg)
t - tempo (h)
SQ - soma quadrática
L - modelo linear
Q - modelo quadrático
MQ - média quadrática
MQ_r - média quadrática do resíduo
MQ_R - média quadrática da regressão
MQ_{ep} - média quadrática do erro puro
UR - umidade relativa (%)
C - coeficiente angular (ganho de peso do sistema versus tempo)
 $F_{3,7}$ - teste "F" (valor tabelado) para o modelo linear
 $F_{9,7}$ - teste "F" (valor tabelado) para o modelo quadrático
 F_{1a} - teste "F" (valor tabelado) para a falta de ajuste do modelo

RESUMO

Biofilmes são filmes comestíveis e/ou biodegradáveis produzidos basicamente a partir de biopolímeros capazes de formar uma matriz contínua. A aplicação de biofilmes como embalagem está diretamente relacionada com suas características e com as possíveis interações destes com o produto e o ambiente. Há evidências de que as proteínas são materiais promissores, em virtude da ampla gama de propriedades funcionais. A gelatina é um biomaterial interessante devido sua grande produção a baixo custo. Assim o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento e caracterização de filmes produzidos a partir de gelatina tipo B.

Várias formulações foram testadas, empregando-se gelatina do tipo B (250 bloom), sorbitol como plastificante, ácido acético e hidróxido de sódio como agentes de ajuste de pH e água como solvente segundo a técnica de gelificação térmica, sendo a solução filmogênica desidratada em estufa de ventilação forçada a 35°C.

Inicialmente, realizou-se um otimização das propriedades mecânicas em função da formulação dos filmes empregando-se a metodologia de superfície de resposta, 2³ + estrela experimentos. Após a seleção de uma formulação adequada, estudou-se o efeito da espessura e umidade relativa nas propriedades mecânicas, e da espessura e temperatura na permeabilidade ao vapor de água empregando-se técnicas específicas para biofilmes.

As superfícies de resposta indicaram que o pH da solução filmogênica e a concentração de plastificante tem maior efeito nas propriedades mecânicas. Observou-se ainda uma tendência de aumento de força na ruptura com o aumento da espessura, mais pronunciada em condições de baixa umidade relativa. Uma descontinuidade foi observada a 0,24 mm. Por outro lado observou-se que um aumento da espessura provoca um aumento da permeabilidade ao vapor de água, e que a temperaturas acima de 25°C, os filmes sofrem alterações estruturais.

SUMMARY

Biofilms are edible films and/or biodegradable produced from biopolymers which can be able to form a continuous matrix. The utility of biofilms as packaging materials is directly related with its characteristics and also with its possible interactions among the product and the environment. There are proofs that the proteins are promising materials by a list of potential functional properties. The gelatin is an interesting material due to its large production by low cost. So that, the objective of this work is the development and characterization of these films produced from gelatin.

Several formulations were tested using type B gelatin (250 bloom), sorbitol as plasticizer, acetic acid and sodium hydroxide as pH fitting agents and water as solvent applying the thermal gelatification techniques. The filmogenic solution was dehydrated in a plate warmer of forced ventilation at 35°C.

At the beginning it was carried out an mechanical properties optimization as being function of films formulations using the response-surface methodology (RSM). Then it was applied a 2³ complete experimental design and response surface analysis. After an appropriate selection, it was studied the effect of thickness and relative moisture in the mechanical properties and also the effect of thickness and temperature in the permeability of water vapor by using specific techniques for biofilms.

The response-surface analysis showed that pH of filmogenic solution and the plasticizer concentrations have the highest effects in the mechanical properties and also it was noted that there is a tendency of strength increase in the rupture together with thickness increase, this effect is more emphasized in the conditions of low relative moisture. A discontinuity was noted at 0,24 mm in the other hand, it was observed that a thickness increase causes an increase in the permeability of water vapor and at temperatures over 25°C the films suffer structural changes.

1 - INTRODUÇÃO

Os alimentos de uma forma geral são altamente perecíveis. Deste modo, inúmeros são os problemas relacionados à conservação dos mesmos, seja na forma *in natura* ou como produtos processados. Diversas são as técnicas de conservação de alimentos utilizadas, destacando-se: o uso de aditivos químicos, a salga e a defumação, a pasteurização, esterilização, refrigeração, congelamento, desidratação osmótica e a secagem. Geralmente, métodos combinados são utilizados, sendo indispensável uma proteção física do alimento, na forma de embalagens.

As embalagens mais utilizadas são as rígidas, como latas, recipientes de vidro ou plásticos que apresentam excelentes propriedades mecânicas e de barreira a gases e vapor de água, garantindo proteção da estrutura do produto bem como contra contaminação microbiológica. Entretanto estas embalagens nem sempre são facilmente recicláveis, seja por problemas de infra-estrutura relacionados à coleta seletiva do lixo, seja por problemas econômicos.

Visando a solução destes problemas, inúmeros estudos tem sido realizados no sentido de apresentar embalagens alternativas. Dentre estes estão os relacionados a filmes e coberturas comestíveis (GUILBERT & BIQUET, 1989; FENNEMA, 1986; KROGER & IGOE, 1971; MORGAN, 1971).

A utilização de filmes e coberturas comestíveis para proteção de alimentos já era empregada em tempos passados, de forma empírica (GONTARD, 1991). Por exemplo no século XII os chineses, encravam certos frutos com o intuito de evitar a perda de umidade. E ainda hoje esta técnica é utilizada em maçãs.

Os filmes e coberturas comestíveis são produzidos basicamente a partir de polissacarídeos, proteínas e lipídeos, capazes de produzir matrizes contínuas.

As vantagens dos filmes e coberturas comestíveis pode ser justificada, tomando-se como base as possibilidades funcionais dos mesmos (KESTER & FENNEMA, 1986): diminuição de perdas de umidade, transporte de gases (O_2 e CO_2), propriedades mecânicas, integração estrutural e aderência ao alimentos, ainda podem retardar a volatilização de componentes aromáticos e funcionar como suporte de aditivos.

Assim diante das inúmeras possibilidades e da questão ambiental, este estudo visa incrementar o conhecimento das técnicas de elaboração bem como de caracterização de filmes e coberturas comestíveis, em função da permeabilidade a vapor de água, espessura, propriedades mecânicas e solubilidade em água.

Em especial, a presente tese tem como objetivo o desenvolvimento de uma linha de pesquisa na produção de biofilmes a partir de proteínas de origem animal devido a grande abundância da mesma. A escolha da gelatina como matéria-prima foi feita com base na suas propriedades funcionais e principalmente devido à sua grande disponibilidade no mercado a preços razoáveis.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Formulação dos Filmes

Os materiais utilizados na formação de filmes comestíveis devem possuir boas características organolépticas, serem solúveis em água ou no óleo utilizado na preparação de alimentos (GUILBERT, 1986). Dentre estes constituintes (KESTER & FENNEMA, 1986), estão: o agente formador de filmes (macromoléculas), o solvente, o agente plastificante, o agente de ajuste de pH (ácido acético, bicarbonato de sódio, hidróxido de sódio), etc. Além destes constituintes, podem ser incorporados aos filmes outros aditivos, tais como: agentes anti-microbianos, vitaminas, anti-oxidantes e corantes (KROCHTA *et al.*, 1994).

A elaboração de filmes comestíveis implica na utilização de pelo menos um constituinte capaz de formar uma matriz contínua e de alta coesão (GUILBERT, 1986), sendo este uma macromolécula.

Dentre os principais grupos de materiais utilizados encontram-se as proteínas, os derivados da celulose, os alginatos, as pectinas, o amido e outros polissacarídeos (GUILBERT, 1986). Esses materiais também são utilizados de

forma combinada visando a melhoria das características dos filmes obtidos (DONHOWE & FENNEMA, 1992).

A escolha do material é importante pois as características funcionais das macromoléculas, bem como as interações destas com os outros componentes utilizados na formulação de filmes comestíveis, interferem diretamente nas propriedades de barreira, mecânicas e sensoriais dos mesmos.

As características finais dos filmes e/ou coberturas comestíveis estão intimamente ligadas com as características das macromoléculas utilizadas. Filmes baseados em macromoléculas com características hidrofílicas apresentam propriedades de barreira ao oxigênio e ao gás carbônico razoáveis, somente em condições de baixa umidade relativa, enquanto filmes baseados em lipídeos possuem boas propriedades de barreira ao vapor de água mas apresentam propriedades mecânicas indesejáveis (PARK *et al.*, 1994).

Filmes a base de proteínas e polissacarídeos podem ser utilizados quando as características de barreira ao vapor de água não são o principal objetivo. Estes filmes possuem boas propriedades de barreira ao oxigênio, dióxido de carbono e lipídeos, e boas propriedades mecânicas, possibilitando maior integridade aos produtos frágeis.

2.1.1 - Gelatina

Dentre todos os hidrocolóides utilizados atualmente, nenhum é tão popular e utilizado largamente na indústria alimentícia como a gelatina. Devido a este fator, atualmente a mesma é produzida em larga escala a preços relativamente baixos.

A gelatina é uma proteína de origem animal, solúvel em água (em temperaturas acima de 50°C), resultante da hidrólise ácida ou básica do colágeno proveniente de ossos, de peles bovinas e suínas e de tecidos conectivos. Esta proteína é uma mistura de polipeptídios que podem ser diferentes, dependendo da origem da matéria prima utilizada na sua produção.

Dentre as principais propriedades funcionais das proteínas, deve-se destacar as seguintes (SGARBIERI, 1996):

- Hidrofílicas - dependem das interações proteína-água: solubilidade, capacidade de hidratação e de retenção de água. A mesma é de fundamental importância na preparação da solução filmogênica, pois baixa solubilidade da proteína no solvente utilizado implica em soluções não uniformes e filmes não homogêneos. Além deste fator as propriedades finais do filme estão relacionados com as mesmas

- Interfásicas - relacionadas com a capacidade das moléculas de proteínas de se unirem e formarem uma película entre duas fases imiscíveis: sendo estas emulsificação e formação de espumas. Durante o processo de produção dos filmes a formação de espuma é indesejável, devido a sua posterior dificuldade de eliminação no processo de "coating".

- Intermoleculares - relacionadas com a capacidade da proteína de formar ligações cruzadas entre suas próprias moléculas ou com outros componentes: formação de fibras protéicas, geleificação e formação de massas visco-elásticas. Esta propriedade determina a capacidade ou não da proteína de formar estruturas filmogênicas.

- Reológicas - relacionadas com as características físicas e químicas das proteínas: viscosidade. De um modo geral, soluções filmogênicas altamente viscosas dificultam a etapa de "coating", sendo portanto indesejáveis.

- Organolépticas - relacionadas com características sensoriais: cor, textura, aroma e gosto. Uma vez que os filmes podem ser ingeridos juntamente com o alimento estas características devem ser avaliadas, de acordo com a aplicação do mesmo.

A conversão do colágeno em gelatina é feita geralmente em cinco estágios básicos: lavagem, extração, purificação, concentração e secagem. Na prática, a gelatina é obtida em três ou quatro extrações separadas, a depender da matéria-prima utilizada, sendo a temperatura incrementada a cada estágio. Os valores tipicamente utilizados são: 55°C para a primeira extração, 60°C para a segunda, 70°C para a terceira e 80-90°C para a extração final. Deve-se ressaltar que este procedimento provoca na gelatina um decréscimo no "bloom" e um incremento na cor (JOHNSTON-BANKS, 1990). O pH de extração é selecionado de acordo com especificações de processo visando maximizar a taxa de extração (valores baixos de pH) ou maximização das propriedades físicas (pH neutro), ou usualmente valores de pH no qual o objetivo é se alcançar situações intermediárias às citadas anteriormente.

A gelatina se diferencia das outras proteínas, devido a ausência apreciável de ordem interna, deste modo em soluções aquosas em temperaturas suficientemente altas, as cadeias polipeptídicas apresentam configuração aleatória (VEIS, 1964). Uma vez que a gelatina é proveniente da degradação de estruturas longas e não sendo esta degradação completamente homogênea, tem-se como resultado uma variedade de espécies de cadeias peptídicas e a grande maioria da gelatina produzida não possui homogeneidade no que diz respeito a peso molecular, sendo esta característica comum em alguns polímeros sintéticos (VEIS, 1964). O peso molecular da gelatina depende do tipo de matéria-prima e das condições de processo utilizadas. De uma forma geral, o peso molecular da gelatina pode variar de 300 a 200.000 (KROCHTA *et al.*, 1994).

A gelatina é amplamente utilizada na indústria de alimentos e farmacêutica como:

- Espessante
- Estabilizante
- Formador de filme
- Protetor coloidal

- Emulsificante
- Agente espumante/aerador
- Clarificante de bebidas

A gelatina pode ser dissolvida através de dois métodos: direto ou indireto. No método indireto a gelatina é inicialmente adicionada em água fria, de forma que todas as partículas estejam igualmente umedecidas. A mesma fica em repouso até que as partículas de gelatina sofram inchamento e se tornem uma massa homogênea, sendo a dissolução completada sob aquecimento em temperaturas na faixa de 50 a 60^oC. No processo direto, adiciona-se água quente (60 a 80^oC) diretamente à gelatina sob forte agitação, sendo este um dos grandes inconvenientes desse método, uma vez que a mesma possui propriedades espumantes (JOHSTON-BANKS, 1990).

A avaliação comercial tem fundamental importância, pois define em que situações determinado tipo de gelatina pode ser usado com melhor eficiência. De um modo geral, a gelatina é avaliada comercialmente de acordo com seu ponto isoelétrico, bloom e viscosidade e granulometria.

2.1.1.1 - Ponto Isoelétrico

Ponto isoelétrico, é o pH no qual a carga global da proteína em solução é nula, isto é, não existem cargas positivas ou negativas em excesso. Portanto, nesse pH a proteína não migra para nenhum polo quando colocada em um campo elétrico (CHEFTEL *et al.*, 1989; SGARBIERI, 1996). O mesmo tem efeito importante nas propriedades da gelatina, em particular quando estas dependem da carga iônica como por exemplo: ponto de fusão, solubilidade, constantes dielétricas em solução aquosa e momento dipolar dentre outras (CHEFTEL *et al.*, 1989).

De acordo com o tipo de pré-tratamento utilizado para retirar impurezas e iniciar a hidrólise da matéria-prima, a gelatina é classificada em: gelatina do tipo A, quando o pré-tratamento é realizado com um ácido, possuindo esta um ponto isoelétrico entre 7 e 9; e tipo B no caso do pré-tratamento utilizado ser básico, sendo que neste caso o ponto isoelétrico se encontra situado entre os valores de 4.6 e 5.2 (GENNADIOS *et al.*, 1994).

2.1.1.2 - Granulometria

A gelatina é insolúvel em água fria e outros líquidos (exemplo: soluções açucaradas, etc.), entretanto possui uma característica particular, a capacidade de inchamento, através da qual a mesma pode absorver dez vezes seu peso em água. A taxa de "inchamento" depende do tamanho da partícula, ou mais precisamente, da área superficial por unidade de peso. As características de expansão (inchamento) são influenciadas pela temperatura e concentração de sais ou açúcares (JOHNSTON-BANKS, 1990). A distribuição de tamanho selecionada para um processo em particular pode ser determinante no que diz respeito a solubilização rápida e eficiente das partículas.

2.1.1.3 - Bloom e Viscosidade

As principais características reológicas, geralmente resultantes do processo de produção utilizado, são: o valor do "Bloom" (relacionado com a força de gel) e a viscosidade, sendo que essas propriedades estão relacionadas com a composição de aminoácidos, com o peso molecular médio e em particular com o grau de polimerização da cadeia (JOHNSTON-BANKS, 1990). Estes dados podem definir as propriedades da gelatina e em que situação esta pode ser empregada, e ainda estão intimamente ligados à composição de aminoácidos

residuais. Análises da composição de aminoácidos tem fundamental importância também no que diz respeito às propriedades de solubilidade, formação de gel, etc. Um exemplo da composição em termos de aminoácidos para os dois tipos de gelatina pode ser encontrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Composição de aminoácidos (resíduos por 100 resíduos) de proteínas animais..

| Aminoácido | Pena de Aves | Couro | Gelatina do | Gelatina do |
|-----------------|--------------|--------|-------------|-------------|
| | Queratina | Bovino | tipo A | tipo B |
| Lisina | 0,6 | 2,5 | 2,7 | 2,8 |
| Histidina | 0,2 | 0,5 | 0,4 | 0,4 |
| Arginina | 3,8 | 4,8 | 4,9 | 4,8 |
| Ácido Aspártico | 5,6 | 4,7 | 4,5 | 4,6 |
| Treonina | 4,1 | 1,7 | 1,8 | 1,8 |
| Serina | 14,1 | 3,9 | 3,5 | 3,3 |
| Ácido Glutâmico | 6,9 | 7,2 | 7,3 | 7,2 |
| Prolina | 9,8 | 12,9 | 13,2 | 12,4 |
| Glicina | 13,7 | 33,7 | 33,0 | 33,5 |
| Alanina | 8,7 | 10,7 | 11,2 | 11,7 |
| Cisteína | 7,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Valina | 7,8 | 2,0 | 2,6 | 2,2 |
| Metionina | 0,1 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Isoleucina | 3,2 | 1,1 | 1,0 | 1,1 |
| Leucina | 8,3 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| Tirosina | 1,4 | 0,5 | 0,3 | 0,1 |
| Fenilalanina | 3,1 | 1,3 | 1,4 | 1,4 |
| Triptofano | 0,7 | - | - | - |
| Hidróxiprolina | - | 9,4 | 9,1 | 9,3 |
| Hidroxilisina | - | 0,5 | 0,6 | 0,4 |

MCHUGH & KROCHTA, 1994

2.1.2 - Agentes Plastificantes

O plastificante é definido como uma substância, com alto ponto de fusão, que quando adicionado em outro material provoca certas mudanças nas propriedades físicas, químicas e mecânicas dos mesmos (BANKER, 1966).

Os plastificantes geralmente são usados visando-se a modificação das propriedades mecânicas dos filmes, com o incremento de flexibilidade e resistência mecânica, diminuição de possíveis discontinuidades e zonas quebradiças (KROCHTA *et al.*, 1994). Estes devem ser compatíveis, isto é, miscíveis no polímero e no solvente utilizado, de modo a evitar separação prematura no decorrer do processo de secagem do filme (GUILBERT, 1986).

Os plastificantes conduzem a um decréscimo na força intermolecular ao longo da cadeia polimérica o que produz um decréscimo na força de coesão, força de tensão e transição vítrea (GUILBERT, 1986). Alguns exemplos de plastificantes utilizados em filmes e coberturas comestíveis são:

- monossacarídeos, dissacarídeos (principalmente frutose).
- polióis (sorbitol, glicerol, derivados de glicerina, glicóis, etc.).
- lipídeos e derivados (ácidos graxos, monoglicerídeos e derivados de éster etc.).

O tipo de plastificante, além das propriedades mecânicas, influenciam fortemente as propriedades de permeabilidade dos filmes comestíveis (GUILBERT, 1986). Plastificantes solúveis em água, podem levar a filmes e coberturas solúveis em água, enquanto que plastificantes insolúveis podem levar a filmes e coberturas de baixa solubilidade.

De um modo geral, dois são os requisitos básicos aos plastificantes: compatibilidade e não volatilidade. A compatibilidade do plastificante é tanto maior quanto maior for a miscibilidade do mesmo com o polímero, indicando

assim forças intermoleculares similares entre os dois componentes. Em polímeros altamente cristalinos as forças intermoleculares são altas, tornando complexa a escolha do plastificante (pois este deve possuir alta força intermolecular, para tornar o sistema compatível). Entretanto, deve-se ressaltar que a adição de outros componentes na formulação dos filmes também deve ser considerada ao se buscar a compatibilidade do plastificante com o polímero. Dentre estes constituintes o solvente exerce papel fundamental. De um modo geral deve-se analisar o sistema polímero-plastificante-solvente, desta forma não basta o plastificante ser compatível com o polímero e o polímero ser eficientemente solvatado pelo solvente, mas o plastificante deve manter as propriedades de solubilidade do polímero o mais próxima possível no sistema de solvente utilizado (BANKER, 1966). Em sistemas simples, desde que o polímero e o plastificante possuam grupos funcionais em comum, solventes podem ser selecionados de modo a garantir que todos os componentes presentes na formulação sejam solúveis, prevenindo desta forma, prematura plastificação ou separação do polímero durante a aplicação e secagem do filme (GUILBERT, 1986).

A concentração do plastificante usada, geralmente varia dentro de uma faixa entre 10% a 100% com relação a base seca de macromoléculas, dependendo das características desejáveis do filme protetor.

2.1.3 - Agente Ajustador de pH

A solubilidade das proteínas está relacionada com a carga elétrica das macromoléculas constituintes das mesmas. Desta forma, em valores superiores ou inferiores, ao ponto isoelétrico as moléculas possuem cargas positivas ou negativas em excesso e as moléculas de água quando em contato com estas, interagem contribuindo assim com a sua solubilização (CHEFTEL *et al.*, 1989).

De um modo geral, o ponto isoelétrico, para diversas proteínas se encontra na faixa de pH entre 3,5 e 6,5 (SGARBIERI, 1996).

Deve se ressaltar que, além do pH, a solubilidade das proteínas em um determinado solvente, depende de outros fatores como força iônica, tipo de solvente e temperatura.

2.1.4 - Solventes

Os solventes mais utilizados são a água e o etanol. A natureza do solvente utilizado interfere na solubilidade das proteínas, uma vez que a força de atração entre as moléculas protéicas está relacionada com a constante dielétrica do solvente utilizado.

A força de atração entre as moléculas de proteínas é dada por (SGARBIERI, 1996):

$$F = \frac{Z_1^+ Z_2^-}{Dr^2} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

onde:

Z_1^+ e Z_2^- = carga antagônicas
1 2

D= constante dielétrica

r= distância entre as cargas Z_1^+ e Z_2^-
1 2

Desta forma solventes com altas constantes dielétricas favorecem a solubilidade de proteínas uma vez que diminuem a força de atração entre as

moléculas. A escolha do solvente a ser utilizado, além dos fatores acima citados devem atender a legislação quanto ao seu uso em alimentos.

2.2 - Processos de Produção

Diversas são as tecnologias de formulação e aplicação de filmes comestíveis. Certos aspectos básicos dos mecanismos, técnicas de formação e aplicação de filmes, coberturas e microencapsulação são descritas em diversos estudos que visam aplicações farmacêuticas (REINECCIUS, 1994). Deve-se ressaltar que “coberturas” são aplicadas e formadas diretamente sobre o produto, enquanto os filmes são pré-formados anteriormente à sua aplicação.

Dentre as diversas técnicas de produção de filmes comestíveis, os principais mecanismos de formação são os seguintes (KESTER & FENNEMA, 1986):

- **Precipitação Simples:** quando uma macromolécula é precipitada, ou sofre mudança de fase, por evaporação do solvente, por adição de um outro solvente cuja molécula é insolúvel, por adição de um eletrólito ou por modificação estrutural através da manipulação de pH.
- **Precipitação Complexa:** quando duas soluções (ou dispersões) de macromoléculas de cargas opostas são combinadas, provocando interação e a precipitação do complexo de polímeros
- **Gelificação Térmica ou Precipitação:** transição sol-gel resultante do aquecimento de certas proteínas, as quais sofrem desnaturação e precipitação, ou ainda causada por resfriamento de uma dispersão de hidrocolóides.

2.2.1 - Formação do Filme

Qualquer que seja o processo de produção, a transformação da solução formadora de filme em biofilmes ou coberturas é consequência de interações intermoleculares, que se traduzem em forças estruturais.

Existem dois tipos de forças importantes na obtenção de biofilmes (GONTARD, 1991): força de adesão (interação entre as moléculas constituintes do biopolímero e o suporte) e forças de coesão (interação entre as moléculas do biopolímero). A força de adesão está relacionada à resistência à separação do filme ou cobertura no ponto de contato. No que diz respeito à força de coesão, a mesma está relacionada com a capacidade de formação de superfícies contínuas fortemente ligadas, características de certos materiais com alto peso molecular, sendo esta força de fundamental importância no caso de filmes. Na obtenção de altos níveis de coesão, dois fenômenos são necessários: interações intermoleculares relativamente altas e coalescência da superfície contínua (filmes) com o suporte.

A coalescência, ou o desaparecimento do limite entre as camadas adjacentes de polímeros e a superfície é explicada pela teoria da difusão. De acordo com esta teoria, o movimento da macromolécula (difusão) ou segmento de macromoléculas nas camadas internas do filme pode ocorrer durante a gelatinização promovendo a formação de uma camada polimérica adjacente, ou a elevadas temperaturas, correspondendo assim ao estado semi-sólido. O resultado, se ocorre adequada atração de coesão entre as moléculas e suficiente difusão, será a restauração da estrutura polimérica para uma matriz uniforme não laminar por meio de uma zona de contato. O grau de coesão (interações entre as macromoléculas) afeta as propriedades dos filmes, tais como: flexibilidade, porosidade, permeabilidade, densidade entre outros. Geralmente, a força de coesão do filme relacionada à espessura do mesmo, aumentando com o aumento

da espessura (KESTER & FENNEMA, 1986). Dentre os fatores que afetam a força de coesão durante o processo de produção do filme, pode-se destacar: a formulação, a temperatura, as propriedades estruturais poliméricas, o efeito do solvente e o efeito do plastificante.

2.2.1.1 - Formulação

É um fator fundamental no que diz respeito à força de coesão, uma vez que esta é resultado das características químicas do biopolímero utilizado (estereoquímica e funcionabilidade); propriedades estruturais do polímero (ordem molecular, cristalinidade no interior do filme); efeito do solvente; presença de sólidos dispersos e plastificantes (BANKER, 1966).

2.2.1.2 - Temperatura

Ao se aumentar a temperatura de contato, a força de coesão de superfícies poliméricas contínuas aumenta no intervalo definido de temperatura de modo exponencial, não sendo esta relação observada para polímeros de baixo peso molecular. O incremento exponencial da taxa de difusão com a temperatura ocorre provavelmente devido ao aumento do movimento térmico das moléculas constituintes das cadeias poliméricas, ou de frações de moléculas, o que provavelmente está relacionado com o decréscimo da densidade do polímero, do gel ou filme polimérico. Existem limites de temperatura que podem ser utilizados, sendo que aquecimento prolongado pode causar secagem prematura, provocando falta de aderência, devido à proximidade do ponto de fusão ou da temperatura de transição vítrea (T_g), o que provoca o aparecimento de pequenas descontinuidades (fendas) na estrutura do filme resultante da evaporação do solvente (GUILBERT, 1986; BANKER, 1966).

2.2.1.3 - Propriedades Estruturais Poliméricas

A configuração das moléculas do polímero exercem grande influência na força de coesão dos filmes. Macromoléculas com estrutura regular, contanto que não se encontrem em estado altamente cristalino, possuem maior mobilidade que moléculas com estruturas estereoquímicas altamente irregulares. Moléculas ramificadas, nas quais as ramificações impedem a difusão, podem ter uma força de coesão maior do que estruturas não ramificadas. De um modo geral, moléculas de polímeros com alto peso molecular, apresentam alto grau de coesão sendo estes altamente influenciados por variações de temperatura. Em polímeros altamente polares a coesão por difusão é insignificante, sendo a mínima flexibilidade e ordenamento da macromolécula causadas pelas forças intermoleculares que mantém a cadeia polimérica em sua forma fixa. Proteínas e derivados de celulose são exemplos de alguns polímeros nos quais existe uma mínima difusão molecular (BANKER, 1966).

2.2.1.4 - Efeito do Solvente

Durante a dissolução da macromolécula, as forças coesivas entre as mesmas são neutralizadas pela união com as moléculas do solvente (solvatação). Desta forma, quanto maior a cristalinidade do polímero, maiores são as forças coesivas intermoleculares existentes e maior a dificuldade para se dissolver o polímero (BANKER, 1966).

Polímeros contendo um único grupo não ionizável ou contendo um alto grau de grupos ionizáveis podem ser considerados insolúveis em água, dependendo do pH do meio.

A funcionalidade do polímero está também relacionada com as propriedades da solução filmogênica. Solventes polares tendem a solubilizar

macromoléculas polares, incluindo macromoléculas polieletrólíticas. A propriedade de solubilidade de macromoléculas em solventes orgânicos é complexa e depende da química, carga elétrica, características estruturais, efeitos estéricos e interações entre soluto e solvente. Na Tabela 2.2 encontram-se alguns exemplos de materiais poliméricos e sua classificação quanto a polaridades.

Tabela 2.2: Polaridade relativa de materiais poliméricos.

| Polares | Polaridade Intermediária | Apolares |
|------------------------|---------------------------------|----------------------|
| polivinil álcoois | polivinil acetato | polietileno |
| polietileno glicóis | etil-celulose | poliestireno |
| carboxivinil polímeros | poliamidas | acrilatos |
| gelatina | acetato-celulose | polivinil clorídrico |

(BANKER, 1966)

Como regra, uma máxima solvatação da solução polimérica e da extensão das cadeias poliméricas, podem produzir filmes com superior força de coesão, e uma vez que a solvatação e a extensão da cadeia polimérica se refletem na viscosidade da solução, o controle da mesma é utilizado para: avaliar o adequamento da solvatação e a extensão da cadeia polimérica de acordo com a formulação, método de preparação e de aplicação. Além disso, a viscosidade da solução pode ser utilizada para comparar efetivamente o efeito de vários solventes em um polímero ou sistema polimérico (BANKER, 1966).

2.2.1.5 - Efeito do Plastificante

O plastificante e o polímero, geralmente mantém-se ligados devido à forças intermoleculares secundárias, formando um agregado molecular complexo.

Dois tipos de plastificação são reportados: a externa e a interna. Na plastificação externa, o plastificante é adicionado ao polímero, ocorrendo apenas interações de natureza físico-químicas, reduzindo a coesão, enquanto que na plastificação interna efeito similar é alcançado, alterando-se a estrutura interna do polímero por co-polimerização, por exemplo. Normalmente, em filmes e coberturas comestíveis o processo de plastificação utilizado é o externo.

2.3 - Características do Filme

Diversas são as características físicas envolvidas na produção de biofilmes, entre as quais destacam-se as seguintes:

- **Espessura:** dependem do processo de fabricação utilizado. É necessário que a mesma apresente maior homogeneidade possível, independente da finalidade e do método de preparação utilizado.
- **Textura:** pode ser avaliada por observação táctil ou visual. É avaliada também segundo continuidade, ou seja, o filme não deve apresentar rupturas da rede após o processo de secagem; deve apresentar ausência de partículas insolúveis e de poros abertos, opacidade ou zona de cores diferenciada. De uma forma geral, a textura está relacionada com a aparência do filme.
- **Estrutura e Microestrutura:** está intimamente ligada com o processo de formação utilizado na produção do filme, sendo esta a principal determinante das propriedades dos mesmos.

Além das características acima citadas os biofilmes são avaliados de um modo geral quanto às características sensoriais, mecânicas, solubilidade em água e permeabilidade a gases.

2.3.1 - Características Sensoriais

Uma vez que os filmes e/ou coberturas comestíveis estarão em contato com os alimentos, é desejável em princípio, que estes apresentem características sensoriais neutras, de modo a não alterar as características organolépticas dos alimentos, não devendo, portanto, apresentar sabor característico (GONTARD, 1991).

Filmes baseados em hidrocolóides apresentam geralmente características organolépticas mais neutras do que os formados a partir de lipídeos ou derivados, os quais apresentam maior opacidade e sabor residual (GONTARD & GUILBERT, 1996).

No caso de coberturas, as características sensoriais dependem da aplicação. Em certos casos pode ser interessante agregar à formulação das mesmas: sabores, aromas e coloração particulares.

As características sensoriais, as propriedades de barreira e mecânicas dos filmes e/ou coberturas comestíveis, são resultantes da combinação dos componentes utilizados na sua formulação. Dependendo dos componentes utilizados, pode-se obter filmes e/ou coberturas comestíveis com boas propriedades mecânicas e de barreira, mas com características sensoriais desfavoráveis. Um exemplo é a possível utilização de agentes umectantes com o interesse de se reduzir o gradiente de atividade de água, entretanto isso pode

provocar drásticas modificações nas características organolépticas e físico-químicas do produto (GUILBERT, 1986).

2.3.2 - Características Mecânicas

Dentre as principais propriedades mecânicas dos filmes comestíveis tem particular importância as que estão relacionadas a resistência à força de cisalhamento, expressa pela força e deformação na ruptura do filme em diversas condições ambientais, umidade relativa e temperatura de acondicionamento dos mesmos.

As propriedades mecânicas dos filmes comestíveis dependem da natureza do material filmogênico utilizado, e notoriamente de sua estrutura de coesão, a qual está relacionada com a aptidão do polímero em formar fortes e/ou numerosas ligações a nível molecular entre duas cadeias poliméricas, dificultando assim sua separação quando submetida a forças mecânicas (GONTARD, 1991). Esta amplitude depende da extensão da cadeia polimérica, da sua geometria, da dispersão da força molecular, da natureza e posição de grupamentos laterais (GONTARD, 1991). Em suma, a nível macroscópico, as propriedades mecânicas dos filmes comestíveis, dependem da formulação (macromolécula, solvente, plastificante, ajustador de pH), do processo de obtenção e modo de aplicação (pulverização no caso de coberturas, suspensão fundida, etc.).

As características mecânicas também são fortemente influenciadas pela transição vítrea de materiais amorfos (SOBRAL, 1992). Como os filmes comestíveis são formados a partir de macromoléculas, esses podem apresentar transição vítrea acima de 0°C. A transição vítrea é uma transição de fase de segunda ordem, que ocorre em materiais amorfos, caracterizada por uma

temperatura de transição vítrea (PEREZ, 1994). Acima da temperatura de transição vítrea (T_g), o material se encontra no domínio gomoso ("like-liquid rubbery"), abaixo da T_g , o mesmo está no estado vítreo. Neste estado, os movimentos moleculares estão restritos a movimentos rotacionais e movimentos de extremidades de fraca amplitude. Com o aumento da temperatura, ao se ultrapassar T_g , as cadeias de macromoléculas aumentam sua mobilidade, apresentando também movimentos translacionais. Neste ponto, as propriedades físicas e mecânicas sofrem uma forte mudança de comportamento.

Métodos clássicos para a avaliação da resistência mecânica de filmes sintéticos podem ser utilizados em biofilmes, entretanto deve se ressaltar que os filmes comestíveis são muito sensíveis às condições ambientais (GUILBERT, 1986). Em baixas umidades relativas, os biofilmes tornam-se quebradiços, enquanto que em umidades relativas elevadas os mesmos são mais flexíveis, porém mais frágeis.

2.3.3 - Solubilidade em Água

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

Cápsulas ou embalagens comestíveis tem sido utilizadas para acondicionamento de porções de ingredientes ou aditivos destinados a serem dispersos em uma mistura alimentar, como por exemplo: agentes emulsificantes para preparação de patês ou ainda utilizados em produtos desidratados (porções

individuais de sopas ou temperos), sendo nestes casos desejável alta solubilidade, ou seja, dissolução instantânea no meio utilizado (DANIELS, 1973; ANONYME, 1977). Desta forma conclui-se que a solubilidade não é uma propriedade limitante na utilização de filmes comestíveis.

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

2.3.4 - Propriedades de Barreira

A conservação e proteção de alimentos pode ser alcançada através do uso de embalagens que visam limitar as transferências, ou trocas, entre os alimentos e o meio ambiente (MARTIN-POLO *et al.*, 1992). A escolha de uma embalagem adequada depende dessas propriedades de barreira, dentre as quais estão: a permeabilidade a gases, vapor de água e a solutos.

A permeabilidade é definida como uma propriedade do par filme/permeado (gás, vapor de água, oxigênio, gás carbônico), em condições bem definidas de temperatura, umidade relativa, espessura e diferença de pressão parcial. Permeabilidade, entretanto, não deve ser confundida com transporte através de poros, uma vez que a mesma consiste num processo de solução e difusão onde o vapor se dissolve em um lado do filme e se difunde até o outro lado do mesmo (MCHUGH & KROCHTA, 1994). Em um meio contínuo homogêneo e isotrópico, ou seja, desprezando-se os defeitos, os microporos ou fraturas existentes na membrana, a permeabilidade (Pva) é produto da difusividade (D), que representa a mobilidade das moléculas do permeado

através do polímero e, do coeficiente de solubilidade (S) representado pela concentração do permeante no interior do filme em equilíbrio com uma pressão externa, ou seja: $P_{va} = D.S$ (GONTARD, 1991). Na prática, a permeabilidade (P_{va}) é determinada a partir de um fluxo em regime estacionário pela equação:

$$P_{va} = \frac{We}{At(p_1 - p_2)} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

onde:

W= aumento de peso do sistema [g]

e= espessura do filme [m]

A= área exposta do filme [m^2]

($p_1 - p_2$) = diferença de pressão nos entre os dois lados do filme [mmHg]

P_{va} = permeabilidade ao vapor de água [(g.mm)/(m^2 .dia.mmHg)]

t= tempo [dia]

Essa característica física é importante para controle da migração de vapor de água entre o produto e o meio ambiente. Quando a atividade de água do alimento é maior do que a umidade relativa do ambiente na qual este se encontra, ocorre migração de água do alimento para o ambiente, provocando alterações das características físicas (textura, aparência, etc.) e organolépticas. Em caso contrário, ocorre troca de umidade do meio ambiente para o interior do alimento podendo criar condições favoráveis para o desenvolvimento de microorganismos ou ainda provocar a perda de textura e da aparência característica (LABUZA & CONTRERAS-MEDELLIN, 1981; LABUZA, 1980).

É bem conhecido que o conteúdo de umidade e a atividade de água influenciam fortemente a qualidade e a estabilidade de produtos alimentícios (LABUZA, 1980). Alterações (ganho ou perda), ou ainda redistribuição, do conteúdo de umidade em produtos alimentícios podem limitar a sua vida de prateleira acelerando reações físicas, químicas e enzimáticas as quais podem

provocar variações desfavoráveis nas características dos alimentos, tais como: cor aroma, textura, propriedades organolépticas e valor nutritivo (KAMPER & FENNEMA, 1985; GREENER & FENNEMA, 1989a,b; KESTER & FENNEMA, 1989a,b). O controle da variação de umidade, como explicado pode ser alcançado através da utilização de embalagens sintéticas (KESTER & FENNEMA, 1989a) ou filmes e/ou coberturas comestíveis ou biodegradáveis, cuja permeabilidade ao vapor de água seja conhecida.

Numerosas combinações de unidades, para a permeabilidade, são encontradas na literatura, o que deve ser considerado na comparação de resultados obtidos.

Na Tabela 2.3 encontram-se listados, para diversos filmes, valores de permeabilidade ao vapor de água para condições definidas de pressão e temperatura.

Tabela 2.3: Permeabilidade ao vapor de água de diversos filmes.

| Filme | T (°C) | ΔP (mmHg) | x (mm) | Pva (g.mm/m ² . mmHg.dia) |
|-------------------------------------------------------|-----------|----------------------|-----------|--------------------------------------------|
| Folha de alumínio | 37,7 | 44,3-0,0 | 0,025 | 0,00006 |
| Glúten e monoglicerídeo | 30,0 | 32,2-0,0 | 0,11 | 0,024 |
| Cera de abelha | 25,0 | 20,0-0,0 | 0,12 | 0,0025 |
| Glúten e cera de abelha | 30,0 | 32,2-0,0 | 0,09 | 0,0048 |
| Pectina | 25,0 | 19,2-7,3 | 0,036 | 8,2 |
| Amido, acetato de celulose | 37,7 | 49,2-15,7 | 1,19 | 29,3 |
| Cera de parafina | 25,0 | 20,0-0,0 | 0,66 | 0,0002 |
| Gliadina e glicerol | 30,0 | 32,2-0,0 | 0,05 | 1,36 |
| Polietileno (baixa densidade) | 37,7 | 44,3-0,0 | 0,025 | 0,010 |
| Acetato de celulose | 37,7 | 44,3-0,0 | 0,0250 | 0,113 |
| Caseína/gelatina e ác. láctico | 30,0 | 28,9-18,5 | 0,25 | 7,1 |
| Chocolate | 20,0 | 14,1-0,0 | 0,61 | 0,14 |
| Glutenina e glicerol | 30,0 | 32,2-0,0 | 0,05 | 0,75 |
| Glúten e glicerol | 30,0 | 32,2-0,0 | 0,05 | 1,05 |
| Zeína e ácido oleico | 37,8 | 44,7-0,0 | 0,04 | 0,30 |
| C ₁₈ -C ₁₆ MC/PEG/cera (abelha) | 25,0 | 20,2-0,0 | 0,056 | 0,0075 |
| C ₁₈ -C ₁₈ HPMC/PEG | 25,0 | 20,2-0,0 | 0,04 | 0,005 |

Fonte: GONTARD & GUILBERT, 1996

"x" é a espessura do filme, 'T' é a temperatura, ' ΔP ' é o gradiente de pressão
HPMC é hidroxipropilmetil celulose, C₁₆ é ácido estereático e C₁₈ é ácido palmítico

2.4 - Aplicações

Por se tratar de um assunto muito recente não se conhece aplicações industriais de biofilmes. Potencialmente, diversas são as aplicações e formulações de filmes e coberturas comestíveis em alimentos.

Filmes e coberturas comestíveis podem ser empregados visando evitar perda ou absorção de umidade, transferência de umidade entre dois componentes com coeficientes de atividade de água diferentes em um sistema heterogêneo, a formação de camadas de gelo em alimentos congelados, exposição ao oxigênio ou difusão de dióxido de carbono (KROCHTA *et al.*, 1994). Estes possuem ainda um grande potencial no controle da perda do sabor e aroma.

Outra possível aplicação de filmes e coberturas comestíveis no processamento de alimentos é a redução do encolhimento nos alimentos posteriormente ao cozimento, bem como aparência do produto final (KROCHTA *et al.*, 1994).

Filmes a base de colágeno em embalagens de produtos cárneos tem sido estudados e utilizados industrialmente, visando a substituição de coberturas naturais como tripas de animais, uma vez que estas não atendem à necessidade industrial, além das diversas restrições no processo de fabricação. Estudos com filmes de gelatina/etileno glicol mostram que o emprego destes em carnes de frango defumada aumenta a retenção de umidade quando comparadas com outros sem esta proteção (KROCHTA *et al.*, 1994).

Envoltórios na forma de folhas a base de gelatina, gordura e materiais farináceos são aplicados em carnes visando dar a aparência, textura e gosto característico de alimentos fritos (KROCHTA *et al.*, 1994).

Filmes de soja tem sido empregados como uma forma de cobertura de carnes e vegetais (BRANDENBURG *et al.*, 1993). Os filmes de gelatina foram elaborados com o intuito de utilização em carnes congeladas (KLOSE *et al.*, 1952), em alimentos desidratados e no encapsulamento de aromas (ANANDARAMAN & REINECCIUS, 1980).

Filmes hidrófilos, como os baseados em goma arábica apresentam extensa utilização em produtos alimentício como por exemplo: estabilizantes em produtos congelados, fixador de aromas (SHARMA, 1981).

Outra utilização de coberturas esta relacionada a produtos empanados, no sentido de diminuir a absorção de óleo durante a fritura (DANIELS, 1973). Em peixes e carnes, durante o processo de congelamento por imersão em salmouras, a entrada de solutos pode ser controlada pela utilização de coberturas com baixa permeabilidade aos respectivos solutos (GUILBERT & BIQUET, 1989).

Além dos exemplos acima, diversos estudos tem sido realizados visando explorar o potencial de aplicação de filmes e coberturas comestíveis, estando alguns destes estudos apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Aplicações de filmes comestíveis..

| Referência | Filme | Aplicação |
|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| KLOSE <i>et al.</i> (1952) | gelatina | carne de peru |
| COSLER (1958a,b) | Zeína | amêndoas, nozes |
| MOORJANI <i>et al.</i> (1978) | gelatina/etileno glicol | frango defumado |
| BAKER & SCOTT-KLINE (1978) | albúmen de ovo | carne de frango |
| ANDRES (1984) | Zeína de milho | produtos farmacêuticos |
| KESTER & FENNEMA (1986) | polissacarídeos | frutas e vegetais |
| KESTER & FENNEMA (1989a) | lipídeo/celulose | comidas congeladas |
| KROCHTA <i>et al.</i> (1994) | caseína | maçãs |
| RICO-PEÑA & TORRES (1990) | metil celulose/ácido palmitico | cones de sorvete |
| NELSON & FENNEMA (1991) | metil celulose | confeitos |

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Matéria-prima

Os filmes foram produzidos a partir de gelatina do tipo B (peles e ossos de bovinos) fornecida pela indústria LEINER DAVIS GELATIN (Brasil), pertencendo toda quantia utilizada ao mesmo lote de produção. Este cuidado foi tomado buscando eliminar possíveis erros provenientes da utilização de matéria prima com características diferentes. A gelatina em pó utilizada em todos os experimentos foi estocada em frascos de plástico com dupla tampa, em ambiente seco e fresco, de modo a manter suas características físicas e químicas constantes durante o decorrer dos experimentos.

Segundo laudo dos fornecedores (APÊNDICE A), a gelatina utilizada possui as seguintes características:

- Bloom (6,6%): 252 g
- Viscosidade (6,6%): 40,2 mps
- Umidade: 10,5%
- SO₂: ≤ 40 ppm
- Resíduos por ignição: ≤ 2%
- Granulometria: 30 mesh

Os demais constituintes utilizados na elaboração dos filmes foram:

- Sorbitol (MERCK)
- Ácido acético glacial (MERCK)
- Hidróxido de sódio (MERCK)
- Água destilada

3.2 - Metodologia de Elaboração do Filme

Além da gelatina e da água, como macromolécula e solvente respectivamente, a elaboração dos biofilmes exigiu a utilização de um plastificante e de agentes de controle do pH. Decidiu-se, inicialmente testar-se o sorbitol e o glicerol como agentes plastificantes. Como agentes de ajuste de pH foram utilizados o ácido acético glacial e o hidróxido de sódio.

Em todos ensaios realizados foi seguido o mesmo procedimento de produção. Inicialmente, a gelatina foi hidratada mantendo-se a relação 1:3 (g de gelatina/g de água destilada) em um becker de 500 ml. A dispersão da gelatina no solvente foi realizada de forma lenta visando a não formação de aglomerados de partículas (difícil solubilização).

Estando a gelatina totalmente hidratada, a mesma foi mantida em repouso por um período de 20 minutos. Após este período, a gelatina foi solubilizada à temperatura de 55^oC utilizando-se banho termostático. A solubilização foi realizada sob agitação magnética suave (de modo a evitar a formação de bolhas), por um período de aproximadamente 30 minutos.

Finalizada a etapa de solubilização, o plastificante previamente dissolvido em água destilada foi adicionado à solução sob agitação magnética suave. O pH da solução filmogênica foi então registrado. Quando necessário,

correções de pH foram realizadas nesta etapa agregando-se o agente ajustador de pH à solução filmogênica sob agitação magnética.

A solução filmogênica, foi então retornada ao banho termostático por um período de 5 minutos, após os quais a mesma foi dispersa em placas de acrílico de dimensões 9,5 cm X 19,0 cm (esta etapa deve ser realizada o mais rápido possível visando a distribuição uniforme da solução filmogênica sobre o suporte).

O controle da espessura foi realizado através da relação entre massa ou volume de solução filmogênica/área da placa. A solução filme-formadora foi desidratada a 35^oC em estufas de convecção forçada, até que peso constante (aproximadamente 24 horas).

Após esse processo, os filmes foram retirados do suporte e acondicionados adequadamente em ambiente de umidade relativa controlada, de acordo com os testes a serem realizados. Os filmes que se encontravam fora dos padrões fixados (item 3.3.1) foram desprezados.

3.3 - Caracterização

3.3.1 - Aspecto Visual

As análises "visuais" e "táteis" foram realizadas de forma subjetiva visando a eliminação de filmes com falhas estruturais. Dentre estas análises preliminares foram observadas as seguintes características:

- Homogeneidade: presença de partículas insolúveis visíveis a olho nu, coloração uniforme (ausência de zonas opacas ou com coloração distinta), ausência de rupturas e/ou fraturas que interrompam a continuidade estrutural do filme.
- Flexibilidade: facilidade de separação do suporte (placa de acrílico), de manuseio e elasticidade quando submetido ao tato, não podendo portanto, apresentar rupturas ou zonas quebradiças.

Foram desprezados filmes que apresentavam partículas insolúveis de gelatina, dificuldade de desprendimento do suporte (excessivamente pegajosos), bolhas superficiais, pouco flexíveis (geralmente ocorria fraturas durante o desprendimento do suporte), coloração não uniforme e espessura não homogênea.

3.3.2 - Espessuras

A espessura do filme foi determinada utilizando-se um micrômetro (resolução 0,01 mm, TESA). A espessura final foi fixada como sendo a média aritmética de cerca de vinte medidas aleatórias sobre a área (9,5 X 19,0 cm) do filme (GENNADIOS *et al.*, 1993).

3.3.3 - Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas estudadas foram a força e a deformação na ruptura, utilizando-se um texturômetro TA.XT2 (TA). Os filmes, em forma de discos de 4,0 cm de diâmetro, foram fixados em uma célula (Figura 3.1) por um anel perfurado de 3,4 cm de diâmetro utilizando-se juntas de teflon e

silicone. A célula foi então acondicionada em ambiente a 75,5% e temperatura de 20°C (solução saturada de cloreto de sódio) por um período de 48 horas.

Todos os testes foram realizados em duplicata, à temperatura de 20°C utilizando-se uma sonda cilíndrica de 3,0 mm de diâmetro e uma taxa de deformação constante de 1,0 mm/s até a ruptura (GONTARD, 1991). Curvas de força e deformação foram registradas, sendo que a força (N) na ruptura corresponde ao ponto de máximo da curva e a deformação (mm) à distância no ponto de máxima força

3.3.4 - Permeabilidade ao Vapor de Água

A permeabilidade ao vapor de água (Pva) dos filmes foi determinada gravimetricamente, de acordo com o método ASTM (1983) modificado por GONTARD (1991). O filme, em forma de disco de 5,0 cm de diâmetro, foi fixado à célula (5,0 cm de diâmetro e 8,5 cm de altura) utilizando-se um anel perfurado de 3,4 cm através de juntas de teflon e silicone de modo a garantir que a migração de umidade ocorra exclusivamente através do filme. O interior da célula foi parcialmente preenchido com sílica gel (4,0 cm de altura da célula aproximadamente) de modo que permaneça a uma umidade relativa e pressão de vapor constante na temperatura de trabalho. O sistema foi então introduzido em dessecador com 100% de umidade relativa utilizando-se água pura. O vapor de água transferido através do filme foi absorvido pela sílica gel. O peso do sistema (célula + filme) foi medido em períodos de 24 a 48 horas, a depender da variação de peso do mesmo. O esquema da metodologia utilizada é apresentado na Figura 3.1.

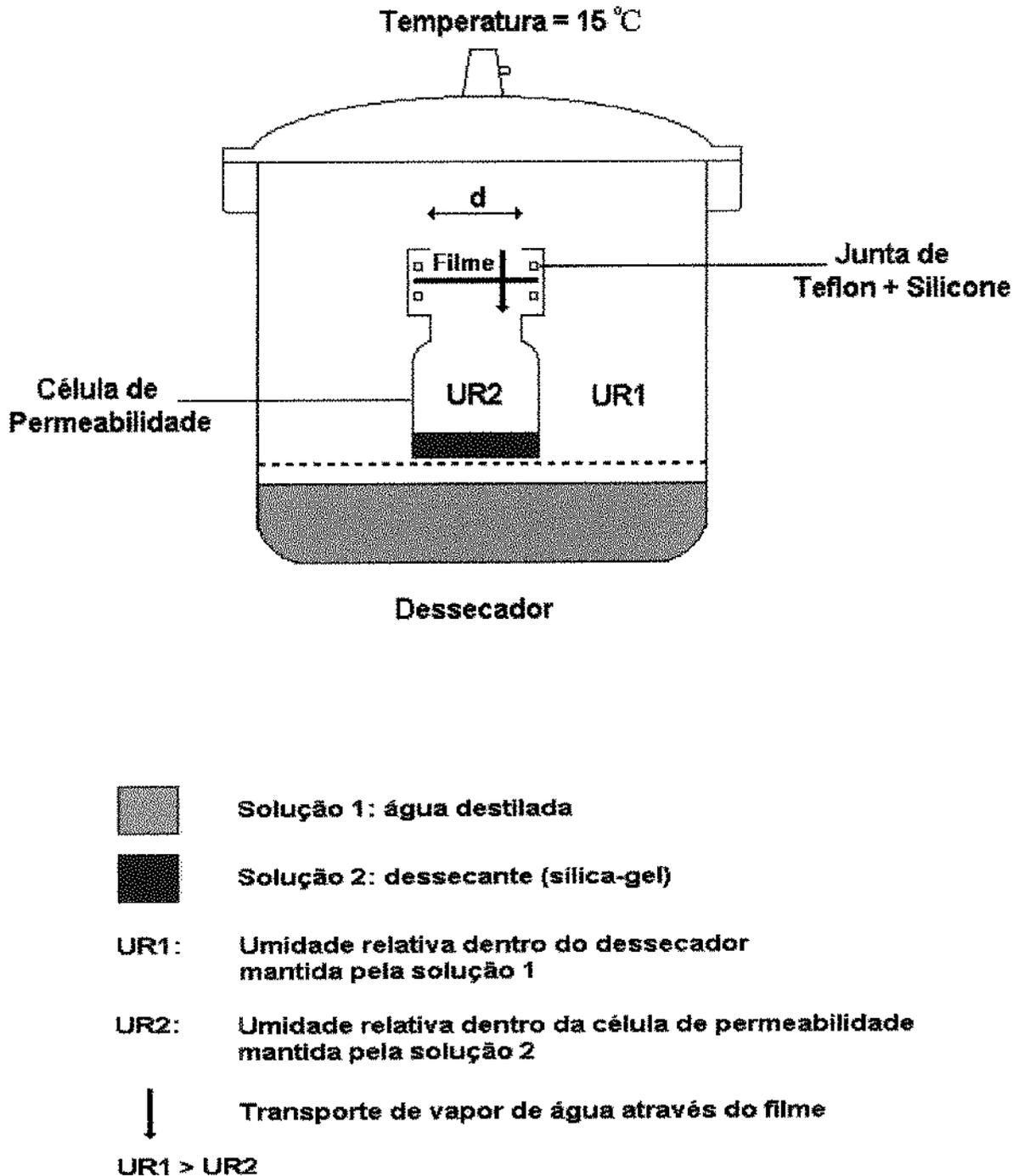


Figura 3.1: Esquema do dispositivo utilizado para cálculo da permeabilidade ao vapor de água.

A permeabilidade ao vapor de água (Pva) foi calculada quando o sistema atingiu regime constante, utilizando-se a Equação 3.1 (LABUZA & CONTRERAS-MEDELIN, 1981):

$$Pva = \frac{Ce}{A (p_1 - p_2)} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde:

C = W/t = coeficiente angular de W x t

W = aumento de peso do sistema [g]

e = espessura do filme [mm]

A = área exposta do filme [m²]

(p₂ - p₁) = diferença de pressão entre os dois lados do filme [mmHg]

Pva = permeabilidade ao vapor de água [(g.mm)/(m².dia.mmHg)]

t = tempo (dia)

3.3.5 - Solubilidade em Água

A solubilidade em água dos filmes foi determinada segundo o método proposto por GONTARD (1991), de acordo com o descrito a seguir: duas amostras na forma de disco com 2,0 cm de diâmetro foram cortadas. O peso inicial foi determinado conhecendo-se a umidade da amostra. As amostras foram imersas em 50 ml de água destilada com traços de um agente antimicrobiano (0,02% W/V) para prevenir o crescimento de microorganismos. O sistema foi agitado lenta e periodicamente por um período de 24 horas a 25^oC. Após este período as amostras foram secadas durante 24 horas a 100^oC para se determinar a massa seca final da amostra (m_r). A solubilidade é expressa em termos de massa dissolvida, de acordo com a Equação 3.2.

$$\%MS = \frac{|m_i - m_f|}{m_i} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde:

%MS = porcentagem de material solubilizado

m_i = massa inicial da amostra

m_f = massa final da amostra

3.4 - Planejamento Experimental

3.4.1 - Estudo da Influência da Formulação nas Propriedades Mecânicas Empregando-se a Metodologia de Superfícies de Resposta

Neste trabalho utilizou-se as técnicas de otimização baseadas no planejamento fatorial ($2^3 +$ estrela), cujo objetivo é atingir uma região de ótimo (máximo ou mínimo quanto às propriedades mecânicas). A modelagem foi realizada ajustando-se os resultados experimentais a modelos lineares ou quadráticos (BARROS NETO *et al.*, 1995).

O planejamento fatorial de dois níveis (BOX *et al.*, 1978) foi empregado, constituindo este na seleção de dois níveis para cada variável de entrada (fatores) e na execução de experimentos para todas as possíveis combinações destes. Se n fatores (variáveis de entrada, controladas pelo pesquisador) estão envolvidas no estudo, o planejamento consistirá na realização de 2^n experimentos diferentes, sendo este o número mínimo para se obter um

planejamento fatorial completo e podendo ainda ser acrescentado ao mesmo repetições visando o cálculo do erro experimental.

Para o planejamento fatorial completo foram determinados dois níveis (+1 e -1) para cada variável de entrada, sendo estes sinais fixados de forma arbitrária e a decodificação da mesma realizada de acordo com a Equação (3.4).

$$x_i = \frac{[X_i - (X_{\min} + X_{\max})/2]}{[(X_{\max} - X_{\min})/2]} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde:

x_i = valor codificado da variável

X_i = valor real da variável no nível i

X_{\max} = valor real da variável no nível máximo

X_{\min} = valor real da variável no nível mínimo

A partir dos testes preliminares a serem citados no item 4.1 e de dados obtidos da literatura foram estabelecidos três fatores que exercem influência nas características finais dos filmes: concentração de gelatina (C_g), concentração de plastificante (C_p) e pH, sendo a espessura do filme mantida constante no valor de 0,15 mm. Deve-se ressaltar entretanto que outros fatores envolvidos no processo também são de fundamental importância, porém por questão de tempo disponível serão considerados como relevantes apenas os fatores citados acima.

A resposta, ou seja, as variáveis dependentes, foram fixadas como sendo as propriedades mecânicas força (N) e deformação (mm) na ruptura do filme (GONTARD, 1991). Dados de força e deformação na ruptura foram determinados de acordo com o item 3.3.3.

Foram realizados inicialmente 2^3 ensaios sendo acrescentados três ensaios em condições intermediárias aos níveis mínimo e máximo no ponto central (nível zero) para o cálculo do erro experimental.

Uma vez que não se dispunha de dados experimentais referentes a este tipo de filme, optou-se por uma ampliação do planejamento inicial com mais $2n$ ensaios, ou seja, seis experimentos em configuração estrela para possibilitar o estudo do ajuste do modelo quadrático ou linear. Neste planejamento, geometricamente os pontos se encontram a uma distância de 1,68 do ponto central (variáveis codificadas), sendo este valor obtido pela Equação (3.5) (BOX & WILSON, 1951).

$$\alpha = (f)^{1/4} = (2^n)^{1/4} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

onde:

f = conjunto fatorial

n = número de variáveis independentes

A matriz de planejamento, de acordo com o descrito acima, é composta de dezessete ensaios (formulações) sendo: oito correspondentes ao planejamento fatorial completo, seis do planejamento estrela e três repetições do ponto central. Os ensaios foram realizados, em duplicata, de forma aleatória visando minimizar erros decorrentes do processo. A Tabela 3.1 mostra a matriz de planejamento utilizada, e os valores reais e codificados da matriz planejamento encontram-se apresentados na Tabela 3.2

Tabela 3.1: Matriz de planejamento..

| Experimento | Cg | Cp | pH |
|-------------|-------|-------|-------|
| 1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | 1 | -1 | -1 |
| 3 | -1 | 1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 |
| 5 | -1 | -1 | 1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 |
| 7 | -1 | 1 | 1 |
| 8 | 1 | 1 | 1 |
| 9 | -1,68 | 0 | 0 |
| 10 | 1,68 | 0 | 0 |
| 11 | 0 | -1,68 | 0 |
| 12 | 0 | 1,68 | 0 |
| 13 | 0 | 0 | -1,68 |
| 14 | 0 | 0 | 1,68 |
| 15(C) | 0 | 0 | 0 |
| 16(C) | 0 | 0 | 0 |
| 17(C) | 0 | 0 | 0 |

C= ponto central do planejamento 2^3 + estrela

$\alpha = 1,68$ (KHURI & CORNELL, 1987)

Tabela 3.2: Valores reais e codificados utilizados no planejamento experimental.

| Variáveis | Valores Codificados | | | | |
|-----------|---------------------|------|------|------|------|
| | -1,68 | -1 | 0 | 1 | 1,68 |
| Cg | 8,3 | 10,0 | 12,5 | 15,0 | 16,7 |
| Cp | 4,8 | 15,0 | 30,0 | 45,0 | 55,2 |
| pH | 2,1 | 3,0 | 4,3 | 5,6 | 6,5 |

Cg = (g gelatina/100 ml H₂O)

Cp = (%) = (g/g de gelatina)

Os resultados foram analisados empregando-se os programas computacionais STATISTICA (versão 5.0) e os programas de planejamento e otimização fornecidos por BARROS NETO *et al.* (1995). A viabilidade ou o ajuste dos modelos foram avaliados segundo os coeficientes de regressão R^2 e sua

significância estatística foi verificada utilizando-se o “teste F”. As superfícies de resposta foram construídas variando-se dois fatores (variáveis de entrada) e mantendo-se um fixo, utilizando-se o programa computacional STATISTICA.

3.4.2 - Estudo da Influência da Espessura e Umidade nas Propriedades Mecânicas.

Esses estudos foram realizados a partir dos resultados obtidos da análise das superfícies de resposta, utilizando-se a formulação que apresentou melhores propriedades mecânicas. A formulação escolhida corresponde ao experimento nº 8.

Foram produzidos filmes, em duplicata, com espessuras médias de: 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm, sendo esses acondicionados por um período de 48 horas na temperatura de 20^oC, utilizando-se soluções saturadas dos sais indicados na Tabela 3.3.

Todos os testes foram realizados a 20^oC. Medidas de força (N) e deformação na ruptura (mm) foram realizadas utilizando-se um texturômetro segundo a metodologia citada no item 3.3.3.

Tabela 3.3: Umidade relativa de diversos sais na temperatura de 20^oC..

| Sal | Umidade Relativa(%) |
|-------------------|---------------------|
| MgCl ₂ | 33,2 |
| NaNO ₂ | 65,5 |
| NaCl | 75,5 |
| KCl | 85,5 |
| CuSO ₄ | 97,3 |

NOREÑA *et al*, 1996; GONTARD, 1991

3.4.3 - Estudo da Influência da Espessura e Temperatura na Permeabilidade ao Vapor de Água.

Partindo-se da formulação otimizada (ensaio n^o 8), foram produzidos filmes em duplicata, com espessura de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm e foram determinadas as respectivas permeabilidades ao vapor de água, de acordo com a metodologia citada no item 3.3.4, nas temperaturas de 15^oC, 25^oC e 35^oC.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Ensaio Preliminares

A partir de dados disponíveis em literatura, diversos testes foram realizados buscando-se o seguinte:

- Padronizar a formulação e controlar o processo de produção dos filmes.
- Dominar as técnicas de produção dos filmes e verificar os possíveis problemas envolvidos no processo.
- Testar as formulações e sua viabilidade quanto a capacidade formadora de filme.
- Determinar as melhores condições de secagem (tempo e temperatura).
- Controlar a espessura final do filme de forma que seja a mais homogênea possível.

No decorrer dos testes, diversos foram os fatores que se mostraram importantes no processo de produção de filmes a base de gelatina estando dentre os principais: a formulação, a hidratação da gelatina, a granulometria, a solubilização, o tipo de plastificante e a secagem.

4.1.1 - Formulação

Pesquisas bibliográficas indicaram que diversos fatores da solução filmogênica exercem forte influência nas características finais do filme. Por questão de tempo optou-se por estudar a influência de três destes, a saber: a concentração de proteína, a concentração de plastificante e o pH da solução filmogênica. No que se refere às faixas de concentração de gelatina e plastificante, da literatura, foram obtidas as seguintes faixas: 10 a 20% de gelatina e 10 a 60% de plastificante.

Fixando-se a concentração de gelatina, a concentração de plastificante e pH e suas respectivas faixas de estudo, foram realizados diversos testes visando obter-se uma melhor combinação e padronização da formulação, pois a maioria das referências bibliográficas encontradas sobre filmes a base de gelatina, são patentes internacionais.

4.1.2 - Hidratação da Gelatina

Dentre todas as combinações referentes a formulações testadas, verificou-se que os principais problemas encontravam-se na etapa de hidratação e solubilização da gelatina. Pesquisas indicaram que as melhores condições de hidratação se davam quando a quantidade de solvente utilizado era basicamente três vezes maior que a quantidade de gelatina. Visando-se respeitar esta condição, após diversas tentativas, observou-se que quando mantido fixo o volume do solvente (no caso a água) e variando-se a concentração de gelatina e plastificante nas faixas fixadas anteriormente com relação a estes volumes, condições satisfatórias de hidratação eram alcançadas. Outra observação importante nesta etapa refere-se ao tempo de hidratação, ou seja, o tempo de repouso da solução anteriormente à sua solubilização. Variando-se este, entre 5

a 60 minutos verificou-se que uma solubilização mais eficiente é alcançada após um período de 30 minutos, pois após este as partículas de gelatina aumentam de tamanho indicando inchamento das mesmas (ou seja, hidratação eficiente).

4.1.3 - Granulometria

Outro fator estudado na padronização do processo de produção do filme foi a influência da granulometria da gelatina no processo de hidratação e posterior solubilização. A granulometria inicial da gelatina utilizada foi de 30 mesh. Através de moagem (moinho de bolas), a mesma foi reduzida para 100 mesh, 150 mesh e 200 mesh. Os resultados indicaram dificuldade de hidratação e formação de uma pasta (forma de cola), com maior dificuldade de solubilização e ainda um fenômeno de formação de espuma superior ao encontrado quando se trabalhava com a gelatina de granulometria de 30 mesh. Assim sendo todos os filmes foram produzidos a partir de gelatina com granulometria de 30 mesh.

4.1.4 - Solubilização

A solubilização da gelatina foi realizada em temperatura de 55°C, buscando a desnaturação da proteína e subsequente formação do filme. A mesma foi realizada sob leve agitação (de forma a evitar a formação de espuma) magnética em períodos intercalados durante 30 minutos, acima dos quais (devido a evaporação do solvente) a solução filmogênica torna-se excessivamente viscosa, dificultando assim a etapa de dispersão da mesma sobre o suporte.

4.1.5 - Tipo de Plastificante

Foram testados dois tipos de plastificante: o glicerol e o sorbitol. Quanto ao plastificante, verificou-se que uma melhor transparência do filme é obtida quando o mesmo é solubilizado anteriormente à sua adição e adicionado após a solubilização completa da gelatina, de modo a obter-se uma solução filmogênica mais homogênea. Quando se adiciona o plastificante (glicerol ou sorbitol) anteriormente à solubilização da gelatina, o filme não apresenta transparência satisfatória e ocorre formação de aglomerados.

A escolha do sorbitol como plastificante foi feita baseada nas características finais do filme de acordo com o citado no item 3.3.1. De uma forma geral, a utilização de glicerol produziu filmes mais aderentes e de difícil desprendimento do suporte (pegajosos), características estas não observadas nos filmes produzidos utilizando-se sorbitol. Deste modo, o sorbitol foi fixado como agente plastificante, embora haja necessidade de se efetuar testes mais aprofundados.

4.1.6 - Secagem

Fixadas as condições de processo, a solução filmogênica foi dispersa sobre um suporte e submetida à secagem em estufa de convecção forçada em períodos variando de 24 horas a 48 horas, nas temperaturas de 30°C, 35°C e 40°C. Os resultados indicaram que filmes com melhores características mecânicas foram obtidos utilizando-se a temperatura de 35°C por um período de 24 horas. Em temperaturas de secagem acima de 35°C, os filmes fundem-se e abaixo os mesmos tornam-se excessivamente pegajosos.

4.2 - Resultados do Planejamento Experimental

Os resultados (respostas) de força (F) e deformação (D) na ruptura, correspondentes à média de dois ensaios, obtidos no planejamento 2^3 ampliado em configuração estrela encontram-se listados na Tabela 4.1. Alguns gráficos da evolução da força com a deformação, obtidos no texturômetro encontram-se no APÊNDICE B.

As técnicas de planejamento experimental foram utilizadas devido a escassez de dados referentes a filmes a base de gelatina, que se mostram disponíveis apenas na forma de patentes internacionais. O planejamento foi escolhido visando garantir a possibilidade de ajuste, tanto do modelo linear quanto quadrático, pois uma vez fixado os limites inferiores e superiores para as variáveis de processo, e existindo a necessidade de expansão do modelo as restrições quanto à concentração de gelatina, de sorbitol e pH são respeitadas.

Partindo-se dos dados mostrados na tabela 4.1, foi realizado um estudo estatístico dos resultados obtidos, através da ampliação do planejamento fatorial completo, cujo objetivo foi a determinação das possíveis relações funcionais existentes entre as variáveis de processo (C_g , C_p e pH) e as respostas (F e D). Desta forma pode-se otimizar uma formulação, para a qual o filme apresente melhores propriedades mecânicas, ou seja, resistência à ruptura e deformação na ruptura aceitáveis.

Tabela 4.1: Planejamento 2^3 ampliado em estrela: matriz de planejamento e respostas (força e deformação na ruptura)..

| Ensaio | C _g | C _p | pH | F | D |
|--------|----------------|----------------|-------|-------|-------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | 6,90 | 9,74 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | 6,97 | 7,73 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 5,34 | 19,06 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | 6,13 | 21,95 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | 10,15 | 14,20 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 10,69 | 12,77 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 20,37 | 5,98 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 17,40 | 13,41 |
| 9 | -1,68 | 0 | 0 | 6,39 | 10,48 |
| 10 | 1,68 | 0 | 0 | 9,06 | 10,76 |
| 11 | 0 | -1,68 | 0 | 23,79 | 5,22 |
| 12 | 0 | 1,68 | 0 | 6,61 | 18,56 |
| 13 | 0 | 0 | -1,68 | 3,48 | 18,45 |
| 14 | 0 | 0 | 1,68 | 8,11 | 12,36 |
| 15(C) | 0 | 0 | 0 | 11,81 | 8,40 |
| 16(C) | 0 | 0 | 0 | 12,36 | 9,45 |
| 17(C) | 0 | 0 | 0 | 15,47 | 12,13 |

"C" - representa o ponto central no planejamento experimental.

F = força na ruptura (N), D = deformação na ruptura (mm)

4.2.1 - Resposta Força

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.1, para cada ensaio foram estimados os efeitos das variáveis na resposta força na ruptura. Na Tabela 4.2 são apresentados os valores dos efeitos principais e de interação na força na ruptura, os quais correspondem a média dos efeitos na resposta devido a mudança da variável do nível -1 para o +1 referentes às variáveis: concentração de gelatina (C_g), concentração de plastificante (C_p) e pH da solução filmogênica.

Tabela 4.2: Efeitos principais e de interação, com respectivos erros padrão para a resposta força..

| FATOR | EFEITO | Erro Padrão |
|--------------------------|--------|-------------|
| Média | 11,24* | 0,85* |
| (1) C_g | -0,39 | 1,99 |
| (2) C_p | 3,63 | 1,99 |
| (3) pH | 8,32* | 1,99* |
| 1L por 2L | -0,70 | 1,99 |
| 1L por 3L | -0,82 | 1,99 |
| 2L por 3L | 4,83 | 1,99 |
| 1*2*3 | -1,06 | 1,99 |

L - linear, ** - % significância

Analisando-se a Tabela 4.2 pode-se verificar que, por exemplo um aumento do pH de 3,0 para 5,6 provoca um aumento médio de 8,32 N na força, enquanto que um aumento da concentração de plastificante de 15 a 45% (g/g de gelatina) provoca um aumento médio de 3,63 N na força. Em contrapartida um aumento da concentração de gelatina de 10 para 15 g/100 ml de solvente praticamente não provoca efeito na força. Com relação ao efeito de interação, verifica-se que o efeito da concentração de plastificante e pH apresentam maior significância.

Assim, dentro da faixa estudada, pode-se verificar concentração de plastificante e o pH da solução filmogênica exercem efeito significativo sobre a resposta força, enquanto que a concentração de gelatina praticamente não exerce efeito.

Estudados os efeitos principais e de interação, utilizando-se os programas computacionais MODREG (BARROS NETO *et al.*, 1995) e o STATISTICA (versão 5.0) foram realizadas análises do coeficiente de regressão e dos ajustes dos modelos lineares e quadráticos aos resultados experimentais. Através dessas análises, concluiu-se que para a resposta força os dados experimentais se ajustam satisfatoriamente ao modelo linear. Os respectivos coeficientes de regressão do modelo para o planejamento 2^3 encontram-se listados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Coeficientes de regressão para o planejamento linear 2^3 com pontos centrais em relação a força na ruptura..

| FATOR | COEFICIENTES | Erro Padrão |
|-----------|--------------|-------------|
| Média | 11,24* | 0,85* |
| (1) C_g | -0,19 | 0,99 |
| (2) C_p | 1,82 | 0,99 |
| (3) pH | 4,16* | 0,99* |
| 1L por 2L | -0,35 | 0,99 |
| 1L por 3L | -0,41 | 0,99 |
| 2L por 3L | 2,42 | 0,99 |
| 1*2*3 | -0,53 | 0,99 |

L - linear, "*" - % significância

De acordo com os dados listados na Tabela 4.3, o modelo pode ser expresso pela Equação 4.1:

$$F = -0.19C_g + 1.82C_p + 4.16pH - 0.35C_gC_p - 0.41C_gpH + 2.42C_ppH + 11.24 \quad (\text{Eq. 4.1})$$

O modelo descrito pela Equação 4.1 foi definido em função da análise estatística dos resultados utilizando-se análise de variância. Os resultados das análises de variância para o ajuste linear e quadrático considerando-se a resposta F (N) estão listados nas Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Análise da variância para o ajuste dos modelos linear e quadrático para a resposta força na ruptura (N)..

| Fonte de Variação | Soma Quadrática (SQ) | | Média Quadrática (MQ) | | Graus de Liberdade | | Teste F | | R ² (%) | |
|-------------------|----------------------|--------|-----------------------|-------|--------------------|----|---------|------|--------------------|------|
| | L | Q | L | Q | L | Q | L | Q | L | Q |
| | Regressão | 165,07 | 309,67 | 55,02 | 34,41 | 3 | 9 | 5,11 | 1,19 | 90,0 |
| Resíduo | 75,28 | 201,91 | 10,75 | 28,84 | 7 | 7 | - | - | - | - |
| Falta de Ajuste | 67,48 | 194,11 | 13,50 | 38,82 | 5 | 5 | 3,46 | 9,95 | - | - |
| Erro Puro | 7,80 | 7,80 | 3,90 | 3,90 | 2 | 2 | - | - | - | - |
| Total | 240,35 | 511,58 | - | - | 10 | 16 | - | - | - | - |

L - Modelo Linear

Q - Modelo Quadrático

% de Variância Explicada (Modelo Linear) = 96,75

% de Variância Explicada (Modelo Quadrático) = 98,47

F_{3,7} (Modelo Linear) = 8,45

F_{9,7} (Modelo Quadrático) = 6,72

F_{5,2} (Falta de Ajuste) = 19,30

Analisando-se os resultados obtidos na Tabela 4.4, verifica-se que o coeficiente de correlação do modelo (R²) possui valor de 0,900 (com variância máxima explicada de 96,75%) para o modelo linear e 0,605 (com variância máxima explicada de 98,47%) para o modelo quadrático. Assim sendo, de acordo

com o coeficiente de correlação, os resultados experimentais se adequam satisfatoriamente ao modelo linear.

A comparação dos valores preditos pelo modelo linear com os valores experimentais encontrados pode ser verificada na Figura 4.1.

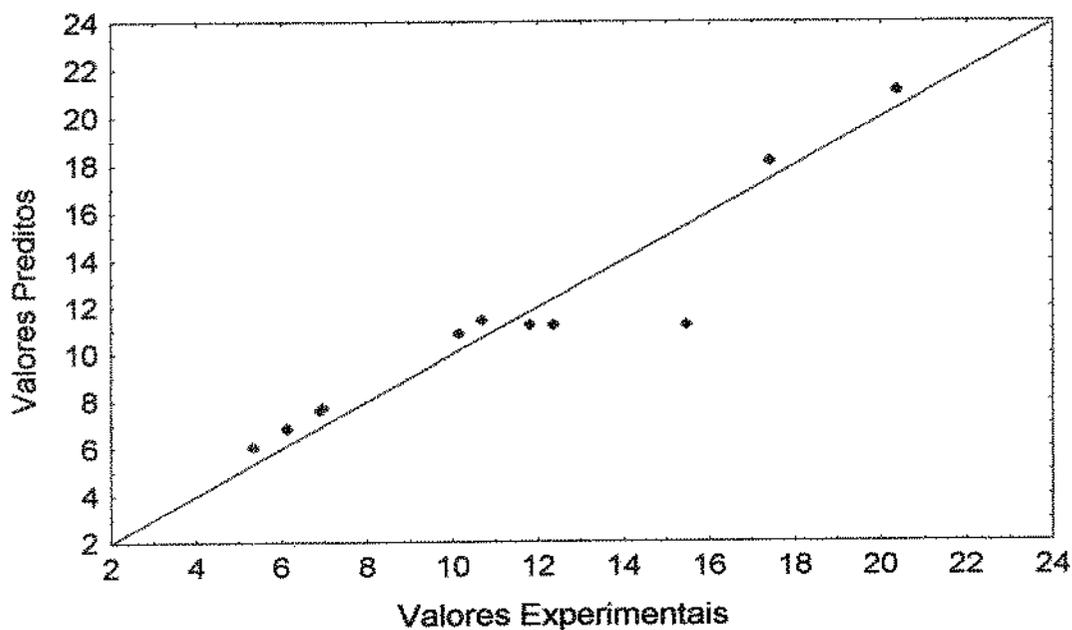


Figura 4.1: Valores preditos pelo modelo linear versus valores experimentais para a força na ruptura.

Buscando a confirmação dos resultados do coeficiente de correlação, apresentados na Tabela 4.4 a significância estatística dos modelos foi verificada utilizando-se o “teste F”. A partir dos dados contidos na Tabela 4.4, podemos verificar que MQ_R/MQ_r (F) possuem valores de 5,11 e 1,19 para o modelo linear e quadrático, respectivamente. Comparando-se estes valores com os respectivos valores tabelados de $F_{3,7} = 8,45$ e $F_{9,7} = 6,72$, conclui-se que ambas as regressões não apresentam significância estatística no nível de 99,0% de confiança, pois os valores de “F” calculados pelo programa computacional são menores que os tabelados.

O "teste F" também foi utilizado para verificar a confiabilidade do ajuste do modelo. Comparando-se então os valores de "F" (resultantes da falta de ajuste do modelo) de 3,46 e 9,95, calculados através do programa computacional (Tabela 4.4), para os modelos linear e quadrático respectivamente, com o valor tabelado de $F_{5,2} = 19,30$, verifica-se que dentre os modelos testados o modelo linear apresenta melhor resultado e melhor ajuste aos dados experimentais, pois o valor de "F" referente à falta de ajuste calculado pelo programa é menor do que o tabelado, confirmando que dentre os modelos testados o modelo linear se ajusta melhor aos dados com 95,0% de confiança.

Da análise estatística, conclui-se que nenhum dos modelos testados pode ser aplicado com justificativa estatística. Entretanto, entre os dois modelos o linear apresenta melhor índice de correlação e o melhor valor de "F" calculado com relação ao tabelado. Baseando-se neste fato e visando-se comparar os resultados obtidos de avaliações subjetivas com as superfícies de resposta geradas através do modelo linear, verifica-se uma relação direta das superfícies com os resultados experimentais. Assim sendo, optou-se por adotar este modelo para representar a influência da concentração de gelatina, da concentração de plastificante e pH na força de ruptura do filme.

4.2.2 - Resposta Deformação

A partir dos resultados apresentados na Tabela 01, utilizando-se o programa computacional STATISTICA (versão 5.0) foram calculados os efeitos da concentração de gelatina (C_g), concentração de plastificante (C_p) e pH da solução filmogênica na deformação na ruptura. Na Tabela 4.5 são apresentados os valores dos efeitos principais e de interação na resposta deformação.

Tabela 4.5: Efeitos principais e de interação e seus respectivos erros padrão para, para a resposta deformação na ruptura (D)..

| FATOR | EFEITO | Erro Padrão |
|--------------------|--------|-------------|
| Média | 9,97* | 1,09* |
| (1) C _g | 1,09 | 1,02 |
| (2) C _p | 5,64* | 1,02* |
| (3) pH | -3,26* | 1,02* |
| 1L por 2L | 3,46* | 2,60* |
| 1L por 3L | 1,30 | 0,97 |
| 2L por 3L | -7,76 | -5,82 |

L = linear, Q = quadrático, "*" - % de significância

Analisando-se a Tabela 4.5, observa-se que um aumento da variável concentração de gelatina de -1 para +1 (10 para 15 g/100 ml de solvente) não provoca praticamente efeito na deformação na ruptura. Com relação à variação da concentração de plastificante de 15 para 45% (g/g de gelatina), observa-se que esta provoca um aumento médio de 5,64 mm na deformação na ruptura, enquanto que um aumento do pH de 3,0 para 5,6 provoca uma redução média de 3,26 mm na deformação na ruptura. Portanto, verifica-se que a variação da concentração de plastificante e pH provocam maior efeito, ou seja, variação na deformação quanto comparado com o efeito provocado pela variação da concentração de gelatina. Com relação aos efeitos de interação observa-se que a interação do pH com a concentração de plastificante provoca um maior efeito quando comparado com o provocado pela interação de pH-C_g e C_g-C_p.

Uma vez estimados os efeitos principais e de interação, através dos programas computacionais MODREG (BARROS NETO *et al.*, 1995) e o STATISTICA (versão 5.0) foram realizadas análises do coeficiente de regressão

e dos ajustes dos modelos lineares e quadráticos dos resultados experimentais para a deformação apresentados na Tabela 4.1. Através destas análise, verificou-se que para a resposta deformação os dados experimentais se ajustam satisfatoriamente ao modelo quadrático.

Tabela 4.6: Coeficientes de regressão para o modelo quadrático em relação à deformação na ruptura..

| FATOR | COEFICIENTES | Erro Padrão |
|------------------------|--------------|-------------|
| Média | 9,97* | 1,09* |
| (1) C _g (L) | 0,54 | 0,51 |
| C _g (Q) | 0,29 | 0,56 |
| (2) C _p (L) | 2,82* | 0,51* |
| C _p (Q) | 0,74 | 0,56 |
| (3) pH (L) | -1,63* | 0,51* |
| pH (Q) | 1,98* | 0,56* |
| 1L por 2L | 1,73* | 0,67* |
| 1L por 3L | 0,65 | 0,67 |
| 2L por 3L | -3,88* | -5,82* |

L = linear, Q = quadrático, "*" - % de significância

A partir dos dados contidos na Tabela 4.6, temos que a equação representativa do modelo pode ser expressa de acordo com a Equação 4.2:

$$D = 0.29C_g^2 + 0.74C_p^2 + 1.98pH^2 + 0.54C_g + 2.82C_p - 1.63pH + \quad (Eq. 4.2)$$

$$+ 1.73C_gC_p + +0.65C_gpH - 3.88C_ppH + 9.97$$

Deve-se ressaltar, que todos os efeitos foram considerados na determinação do modelo visando a possibilidade de uma comparação da

significância da influência de cada um dos fatores através da superfície de resposta.

O modelo acima descrito (Equação 4.2) é resultado da análise da variância estatística dos resultado apresentados na Tabela 4.1 para a resposta deformação. Os resultados das análises de variância para o ajuste linear e quadrático considerando-se a resposta F (N) estão listados nas Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Análise da variância para o ajuste dos modelos linear e quadrático para a resposta deformação na ruptura (D)..

| Fonte de Variação | Soma Quadrática (SQ) | | Média Quadrática (MQ) | | Graus de Liberdade | | Teste F | | R ² (%) | |
|-------------------|----------------------|--------|-----------------------|-------|--------------------|----|---------|------|--------------------|------|
| | L | Q | L | Q | L | Q | L | Q | L | Q |
| | Regressão | 56,35 | 342,83 | 18,78 | 38,09 | 3 | 9 | 0,74 | 10,71 | 24,0 |
| Resíduo | 178,40 | 24,89 | 25,49 | 3,55 | 7 | 7 | - | - | - | - |
| Falta de Ajuste | 171,00 | 17,48 | 34,20 | 3,49 | 5 | 5 | 9,23 | 0,94 | - | - |
| Erro Puro | 7,41 | 7,41 | 3,70 | 3,70 | 2 | 2 | - | - | - | - |
| Total | 234,75 | 367,71 | - | - | 10 | 16 | - | - | - | - |

L = modelo linear

Q = modelo quadrático

% de Variância Explicada (Modelo Linear) = 96,84

% de Variância Explicada (Modelo Quadrático) = 97,99

F_{3,7} (Modelo Linear) = 8,45

F_{9,7} (Modelo Quadrático) = 6,72

F_{5,2} (Falta de Ajuste) = 19,30

Verifica-se a partir da Tabela 4.7, que o valor do coeficiente de correlação do modelo linear encontrado é 0,240 e do modelo quadrático 0,932

com variância máxima explicada de 96,84% e 97,99%, para os modelos linear e quadrático, respectivamente. Desta forma, com relação ao coeficiente de determinação, o modelo quadrático parece razoavelmente satisfatório.

A comparação dos valores preditos pelo modelo quadrático com os experimentais para a resposta deformação pode ser verificada na Figura 4.2.

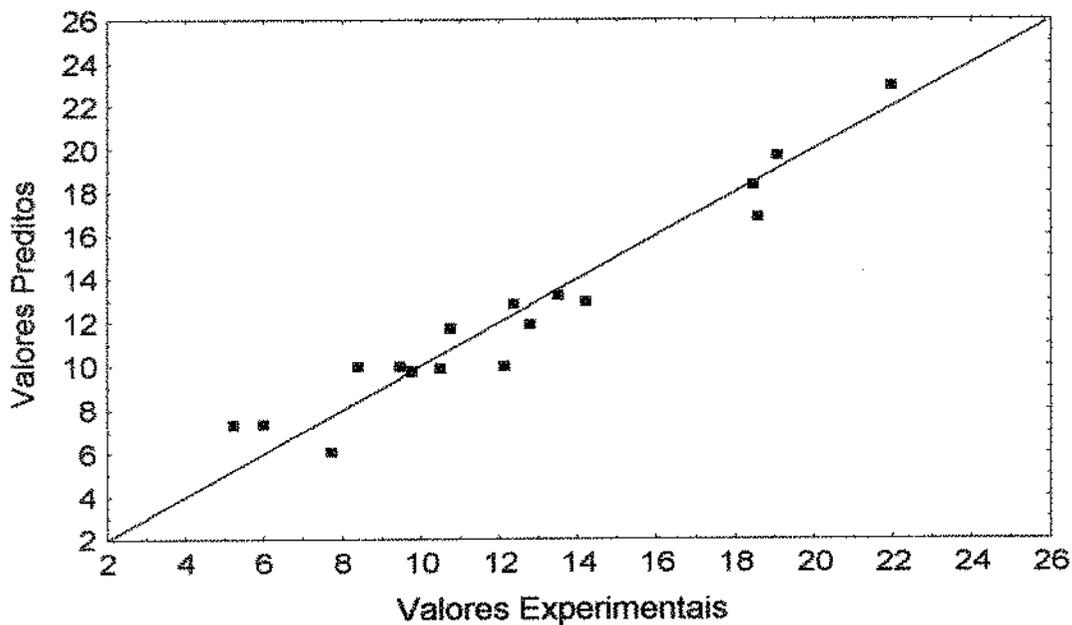


Figura 4.2: Valores preditos pelo modelo quadrático versus valores experimentais para a deformação na ruptura.

Em relação à significância estatística do modelo, temos que os valores de "F" calculados pelo programa computacional para os modelos linear e quadrático são 0,74 e 10,71 (Tabela 4.7), respectivamente. Comparando-se esses resultados com os valores tabelados de $F_{3,7} = 8,45$ e $F_{9,7} = 6,72$, conclui-se que o modelo quadrático apresenta significância estatística, pois o valor calculado de "F" é maior que o valor de "F" tabelado no nível de 99,0% de confiança.

Considerando-se a falta de ajuste do modelo, temos que o modelo quadrático apresenta $F_{ta} = 0,94$ (Tabela 4.5), que é menor que o valor (tabelado) de $(F_{5,2})_{ta} = 19,30$, indicando que não existe falta de ajuste no modelo quadrático a nível de tolerância de 95,0%. Conclui-se então que o modelo que melhor explica a variação da deformação com a variação de C_g , C_p , e pH é o modelo quadrático.

4.2.2 - Superfícies de Resposta

Para fins de representação gráfica, todos os efeitos foram considerados no estudo das superfícies de resposta para a força na ruptura.

A análise de superfície de resposta permite a visualização, através de gráficos tridimensionais, de efeitos combinados de todas as variáveis envolvidas, na resposta de interesse.

O efeito da concentração de gelatina (C_g) e do plastificante (C_p) sobre a força e deformação na ruptura é observado nas Figuras 4.3 e 4.4 respectivamente. Observa-se, na Figura 4.3, que a concentração de plastificante (sorbitol) tem um efeito mais marcante sobre a força necessária para a ruptura do filme do que a concentração de gelatina. A variação da força com a concentração de gelatina praticamente não existe na faixa de concentração estudada, como era de se esperar devido ao resultados obtidos nos cálculos dos efeitos (Tabela 4.2). Com relação ao efeito da variação da concentração de plastificante na força de ruptura, pode-se verificar que um aumento da concentração de sorbitol de 15 a 45% (g/g de gelatina), provoca um ligeiro aumento da força na ruptura, entre 9,0 a 14,0 N. Essa análise, confirma os resultados obtidos no cálculo dos efeitos, assim pode-se concluir que a concentração de gelatina não exerce praticamente

nenhum efeito na força de ruptura na faixa estudada. Esses resultados podem ser de muita utilidade no sentido otimizar, ou seja, minimizar a concentração de proteína utilizada no processo de produção de filmes podendo levar a redução de gastos.

Observa-se, por outro lado, que a concentração de gelatina possui um efeito mais pronunciado sobre a deformação na ruptura, como se pode observar na Figura 4.4. No limite superior da concentração da concentração de plastificante, a deformação aumenta de aproximadamente 14,0 para 30,0 mm, enquanto que no limite inferior, essa variação é de aproximadamente 14,0 para 5,0 mm. Assim, em relação ao plastificante, este parece não exercer influência pronunciada a baixas concentrações de gelatina, entretanto em soluções com alta concentração de gelatina o efeito é mais pronunciado no sentido de aumentar a elasticidade do filme.

Apesar de diversos estudos utilizarem a metodologia de superfície de resposta para análise das características mecânicas de biofilmes, deve-se ressaltar que não existem estudos analisando estas com relação à concentração de proteína e de plastificante.

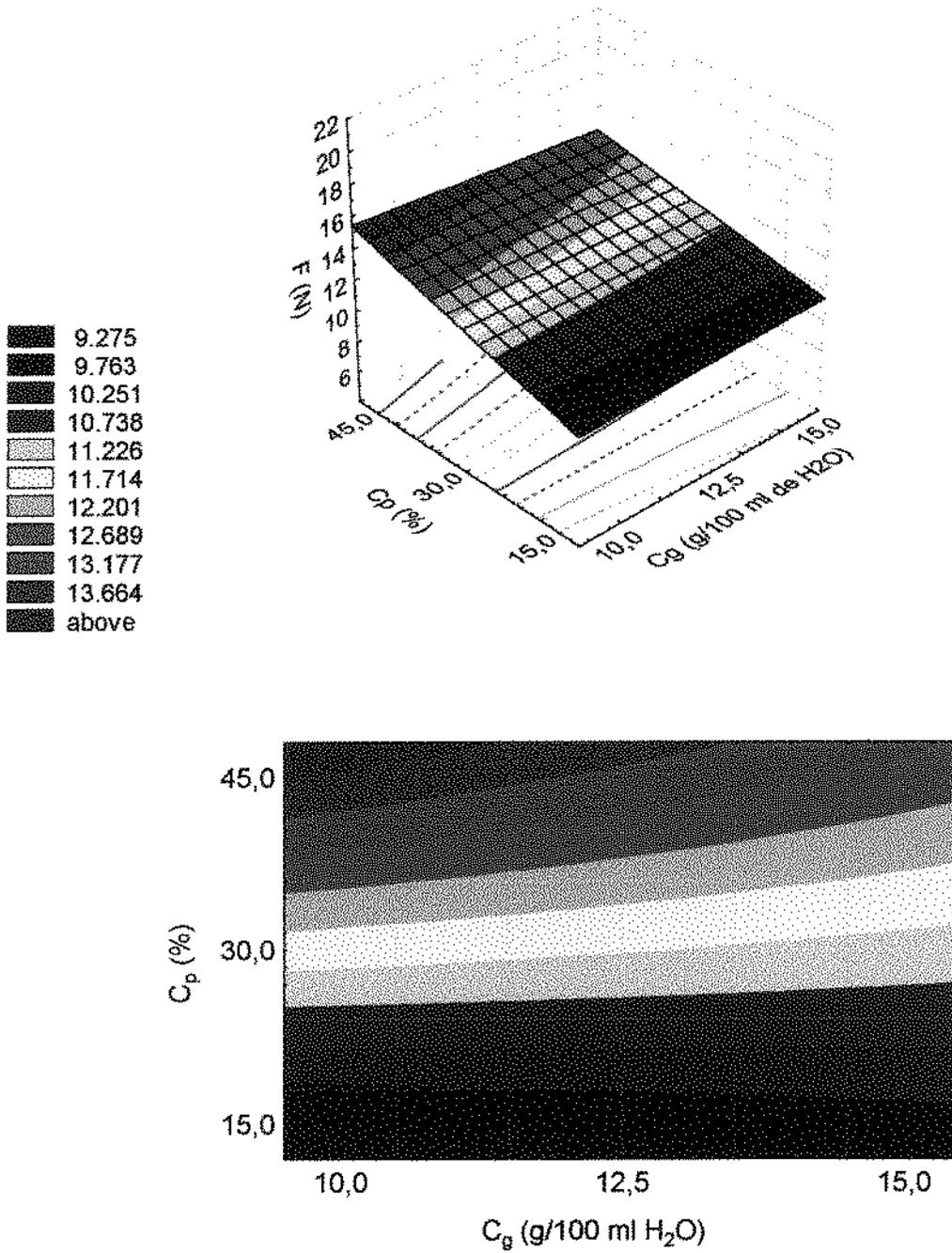


Figura 4.3: Superfície de resposta e respectiva curva de nível, do efeito da variação da concentração de gelatina (C_g) e de sorbitol (C_p) da solução filmogênica na força de ruptura (N) do filme (pH da solução filmogênica = 4,3).

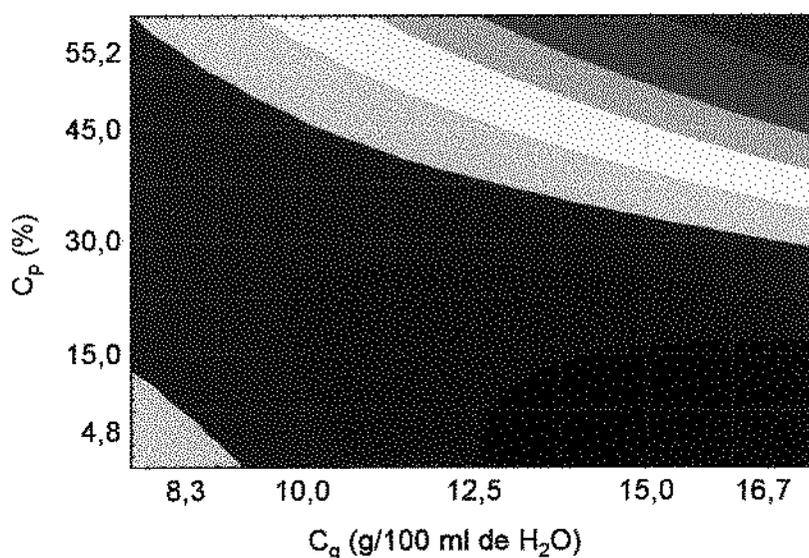
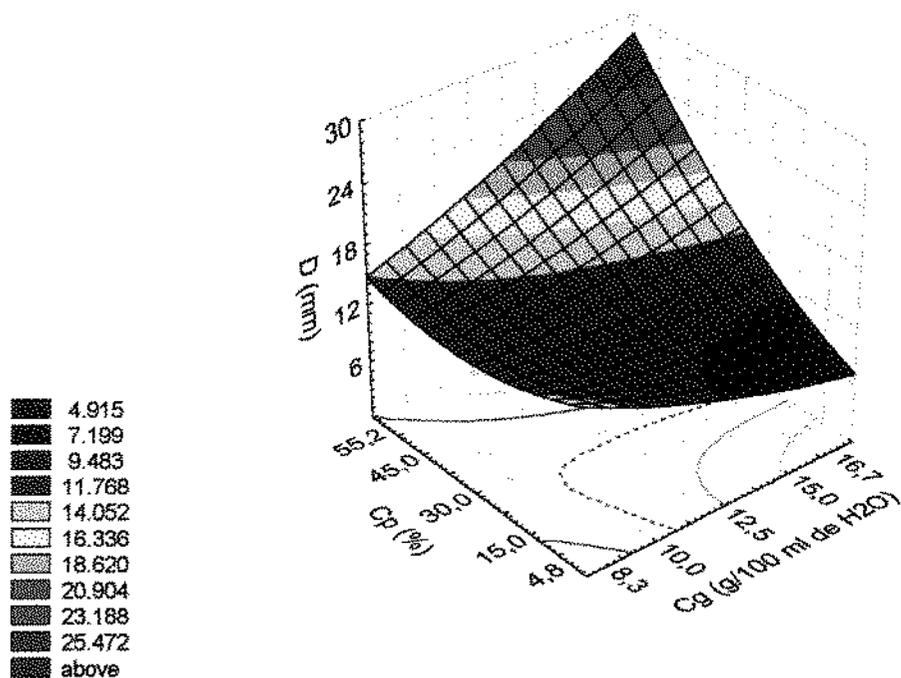


Figura 4.4: Superfície de resposta e respectiva curva de nível, do efeito da variação da concentração de gelatina (C_g) e de sorbitol (C_p) da solução filmogênica na deformação de ruptura (mm) do filme (pH da solução filmogênica = 4,3).

Nas Figuras 4.5 e 4.6 pode-se observar o efeito da concentração de gelatina e pH da solução filmogênica nas propriedades mecânicas dos filmes. Observa-se que o efeito do pH é mais pronunciado tanto na resposta força quanto na deformação na ruptura do filme quando comparado com o efeito da variação da concentração de gelatina, existindo ainda com relação à deformação uma região de mínimo, estando esta muito provavelmente relacionada com a proximidade do pH da solução filmogênica com o ponto isoelétrico da gelatina. A força na ruptura aumenta de aproximadamente 7,0 N para 20,0 N com o aumento do pH, sendo que a deformação aumenta de 10,0 para aproximadamente 22,0 mm (passando por uma região de mínimo) com a diminuição do pH, desta forma temos que um aumento do pH leva a um aumento da força na ruptura inversamente ao observado com relação à deformação. Observa-se, por outro lado que o efeito da concentração de gelatina não é pronunciado tanto na resposta força, quanto para deformação na ruptura, o que pode ser verificado conforme resultados estatísticos, nas Tabelas 4.2 e 4.5.

Resultados similares foram obtidos por GONTARD (1991) para filmes protéicos a base de glúten no que se refere à influência do pH e da concentração de proteína nas propriedades mecânicas, onde: uma diminuição do pH provoca uma diminuição da força na ruptura provavelmente devido a perdas estruturais, enquanto que a deformação aumenta com a diminuição do pH. Com relação ao efeito da variação da concentração de gelatina observa-se que um aumento da concentração de gelatina provoca um ligeiro aumento da força na ruptura, enquanto que na deformação na ruptura um aumento na concentração de gelatina provoca uma diminuição da mesma, passando por um ponto de mínimo, provavelmente devido ao fato de que uma alta concentração de proteína provoca uma maior proximidade das cadeias protéicas aumentando a estabilidade da estrutura.

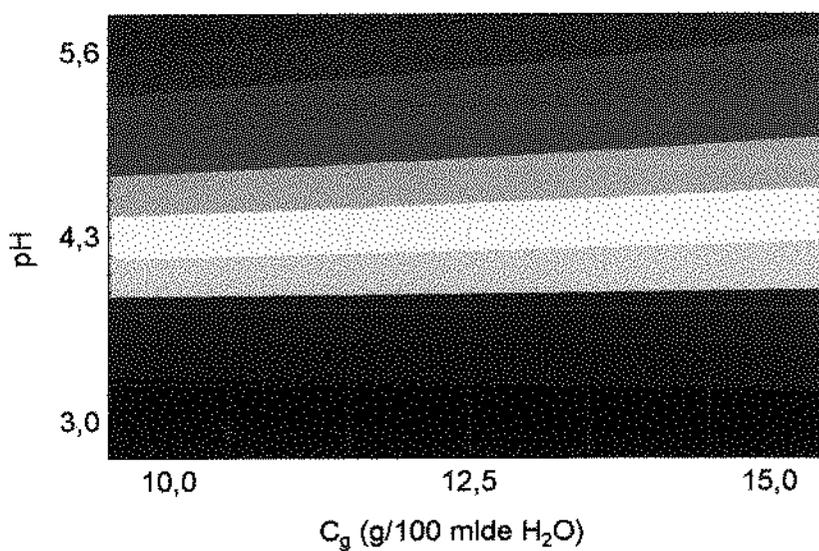
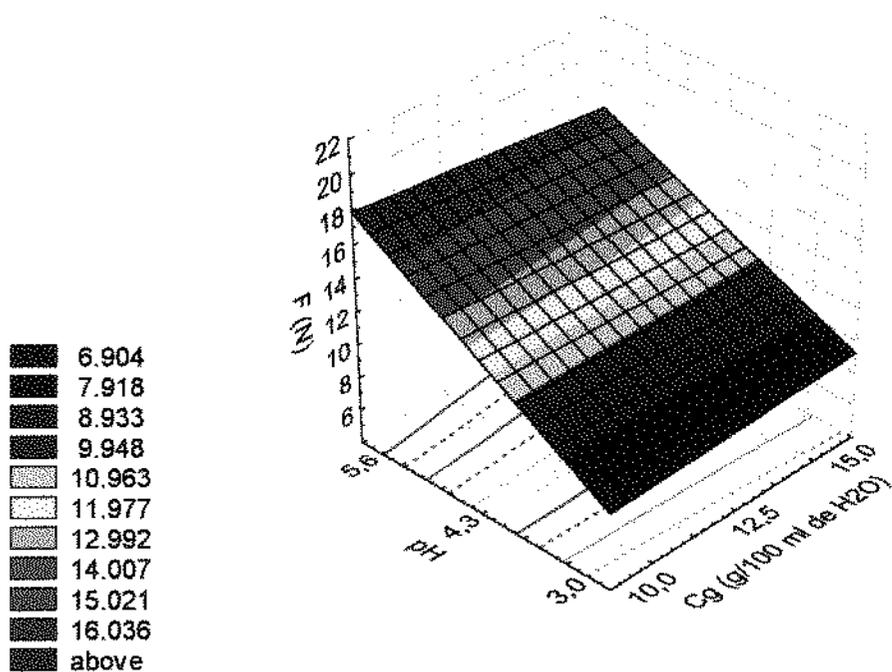


Figura 4.5: Superfície de resposta e respectiva curva de nível, do efeito da variação da concentração de gelatina (C_g) e pH da solução filmogênica na força de ruptura (N) do filme (C_p da solução filmogênica = 30% (g/g de gelatina)).

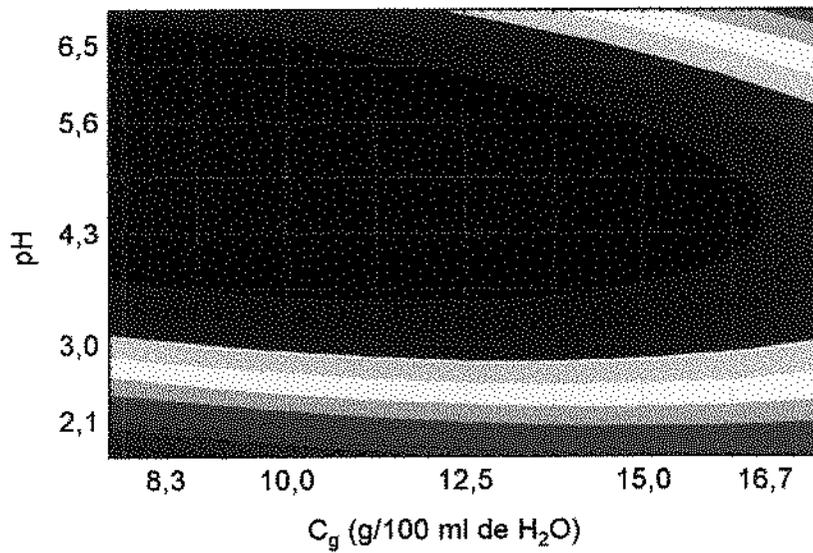
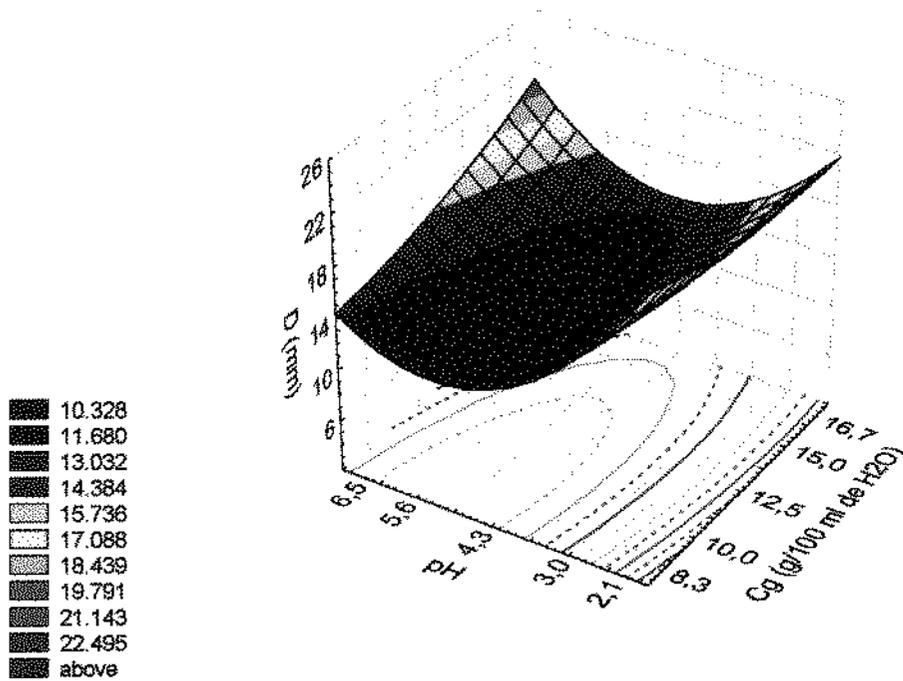


Figura 4.6: Superfície de resposta e respectiva curva de nível, do efeito da variação da concentração de gelatina (C_g) e pH da solução filmogênica na deformação na ruptura (mm) do filme ($C_p = 30\%$ (g/g de gelatina)).

Pode-se observar nas figuras 4.7 e 4.8, o efeito do pH e da concentração de plastificante nas propriedades mecânicas dos filmes. Observa-se que tanto para a força quanto para a deformação na ruptura os efeitos são muito pronunciados, podendo ainda observar-se uma inversão de comportamento relacionada com a variação de pH. Com relação a força observa-se que a mesma diminui de aproximadamente 8,0 para 6,0 N e que a deformação aumenta consideravelmente de 6,0 para 45,0 mm aproximadamente, com o aumento da concentração de plastificante na faixa de baixo pH. Inversamente, observa-se que na região de pH elevado a força aumenta de 14,0 para aproximadamente 21,0 N, enquanto a deformação diminui de aproximadamente 30,0 para 6,0 mm. Observa-se, por outro lado, que a força é diretamente dependente do pH, com efeito mais pronunciado no domínio de alta concentração de plastificante, onde se observa que a força aumenta de 6,0 para 25,0 N aproximadamente. A deformação, por sua vez, apresenta inversão de comportamento. Observa-se, sobretudo, para a deformação na ruptura o maior efeito da variação de pH, de acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.5, onde verifica-se que os efeitos correspondentes são maiores.

Deve-se ressaltar ainda, que os biofilmes apresentam alta sensibilidade às condições ambientais, ou seja: temperatura e umidade relativa de acondicionamento limitando assim as possíveis comparações. Dados referentes ao efeito da variação da concentração de plastificante e pH na força e deformação na ruptura, utilizando-se a metodologia de superfície de resposta não encontram-se disponíveis na literatura.

Conclui-se que as propriedades mecânicas dos filmes são particularmente influenciadas pela formulação dos mesmos, sendo a interação dos constituintes específicos para cada sistema o que torna difícil uma comparação em termos de superfícies de resposta, com resultados obtidos com biofilmes produzidos a partir de outra proteína. O trabalho em questão, mostrou

que as propriedades mecânicas de filmes a base de gelatina são fortemente influenciadas pela concentração de plastificante e pH da solução filmogênica.

Observa-se na literatura, que um aumento da concentração de plastificante provoca uma diminuição na força de ruptura e um aumento da deformação (MCHUGH & KROCHTA, 1994; PARRIS *et al.*, 1995; FAIRLEY *et al.*, 1996; GONTARD *et al.*, 1993). Este comportamento provavelmente pode ser explicado devido ao fato de que os plastificantes reduzem as pontes de hidrogênio e aumentam o espaçamento intramolecular, provocando assim uma redução da força de coesão e um aumento na deformação (MCHUGH *et al.*, 1994; GONTARD *et al.*, 1993).

Nesse caso particular, vale a pena observar que o domínio de pH estudado foi muito amplo (2.1 a 6.5), estando o ponto isoelétrico da gelatina nesse intervalo. Assim, abaixo do ponto isoelétrico, as moléculas de gelatina possivelmente encontram-se em um arranjo tal que permite uma interação crescente entre o sorbitol e os grupos funcionais dos aminoácidos. Desta forma, a contínua adição de sorbitol será acompanhada por interações de ordem cooperativa, causando o aumento da flexibilidade (aumento da deformação) e diminuição da resistência (diminuição da força).

Com relação ao efeito provocado pela variação da concentração de gelatina, quando comparado com o efeito da concentração de plastificante e pH verifica-se que este tem menor importância. Entretanto, observa-se que altas concentrações de gelatina levam a filmes com boa resistência à ruptura (força) e baixa deformação. Isto possivelmente pode ser provocado pela grande proximidade das cadeias protéicas, aumentando assim a probabilidade de estabilização das ligações (GONTARD, 1991). Resultados similares, quanto a resistência a ruptura são encontrados para géis de gelatina com a variação da concentração da mesma (MUÑOZ *et al.*, 1986a,b).

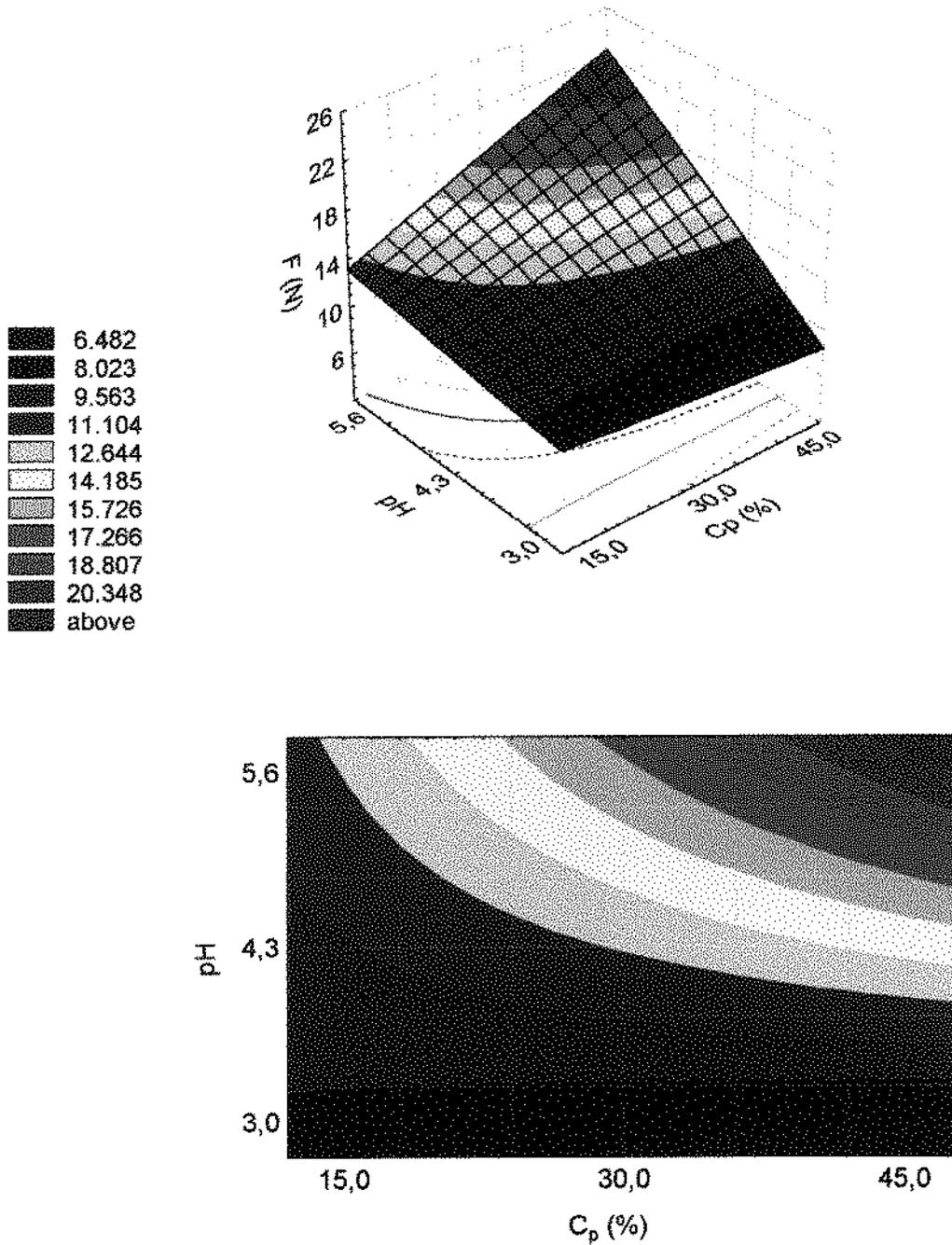


Figura 4.7: Superfície de resposta e respectiva curva de nível, do efeito da variação da concentração de sorbitol (C_p) e pH da solução filmogênica na força de ruptura (N) do filme (C_g da solução filmogênica = 12,5 g/100 ml de H_2O).

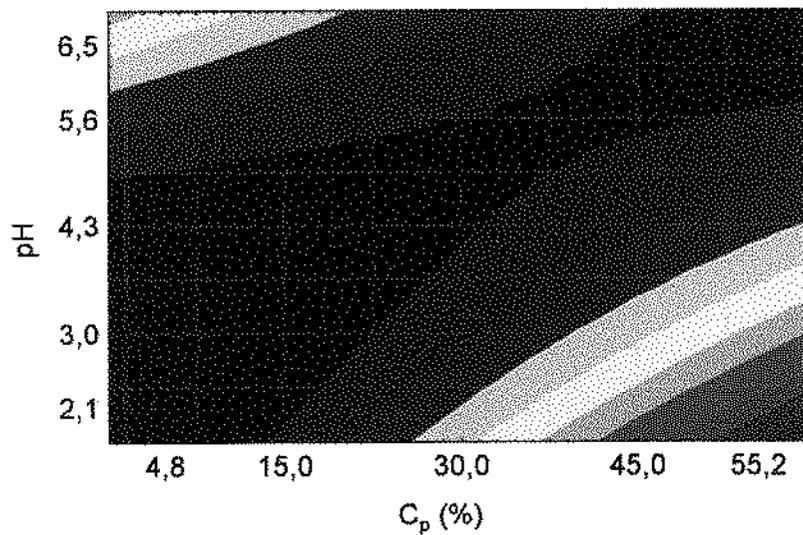
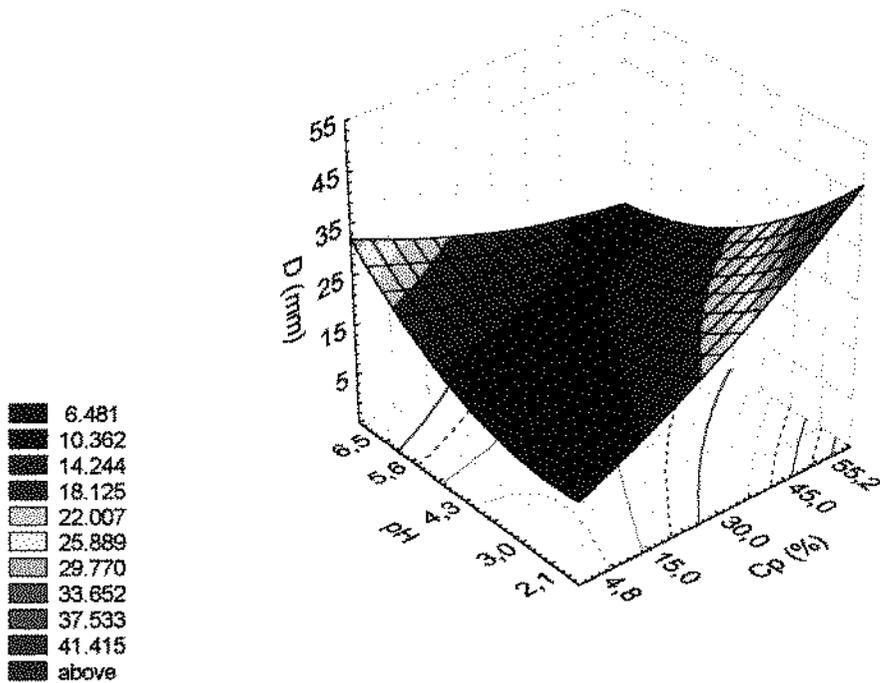


Figura 4.8: Superfície de resposta e respectiva curva de nível, do efeito da variação da concentração de sorbitol (C_p) e pH da solução filmogênica na deformação na ruptura (mm) do filme (C_g da solução filmogênica = 12,5 g/100 ml de H_2O).

Da análise dos resultados obtidos, verifica-se que filmes com maior resistência à ruptura são produzidos em condições de pH natural da solução filmogênica independentemente da concentração de gelatina, enquanto filmes com alta capacidade de deformação, ou seja mais elásticos, são obtidos em altas concentrações de sorbitol e baixos valores de pH. Diante deste resultados, verifica-se que não é possível fixar-se uma formulação com propriedades mecânicas maximizadas. Mas como existe um mínimo de deformação próximo à região central do delineamento experimental, pode-se escolher uma condição fora desta região.

Simultaneamente a análise das propriedades mecânicas, outro aspecto relevante no que se refere a biofilmes, é a manuseabilidade dos mesmos, sendo esta considerada na escolha de uma formulação ótima. Desta forma a formulação que apresenta melhores condições de manuseabilidade (fora do mínimo existente) e atende aos objetivos iniciais desta etapa do trabalho (boas características de resistência à ruptura e capacidade de deformação aceitáveis) é a seguinte: 15,0 g/100 ml de H₂O, 45,0% (g/g de gelatina) de sorbitol e pH da solução filmogênica de 5,6 (natural da solução filmogênica). Essa formulação foi então utilizada nos estudos cujos resultados serão apresentados a seguir.

4.3 - Estudo da Influência da Espessura e Umidade nas Propriedades Mecânicas

Para a formulação ótima foram determinadas (em duplicata) a força (F) e a deformação (D) na ruptura dos filmes, em condições de umidade relativa na faixa de 30 a 98% e espessura na faixa de 0,13 a 0,32 mm. Os resultados, referentes à média de dois ensaios, são apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10,

onde se verifica a influência considerável das condições ambientais e da espessura dos filmes nas propriedades mecânicas.

De um modo geral, um aumento da umidade relativa de acondicionamento provoca uma sensível diminuição da força na ruptura dos filmes, enquanto que a capacidade de deformação dos mesmos aumenta com o aumento da umidade relativa. Nota-se, entretanto que as duas propriedades comportam-se diferentemente. Enquanto a força na ruptura diminui monotonicamente com o aumento da umidade relativa, a deformação na ruptura aumenta como uma signóide, apresentando uma importante inflexão entre um domínio de baixa deformação, para umidade relativa abaixo de 60% (4,0 a 7,0 mm) e outro de alta deformação, para umidade relativa superior a 80% (15,0 a 18,0 mm).

A influência da umidade relativa sobre os filmes, é devida na realidade ao efeito que essa tem sobre a umidade do produto. Tanto a gelatina quanto o sorbitol são higroscópicos. Assim, o aumento da umidade relativa provoca o aumento de umidade. O incremento da hidratação pode provocar um excepcional inchamento da matriz, levando assim a um aumento na mobilidade das cadeias poliméricas (DONHOWE & FENNEMA, 1992), tornando assim mais fracas as forças de ligação entre as mesmas, o que conseqüentemente provoca um aumento na capacidade de deformação e uma diminuição da força na ruptura dos filmes.

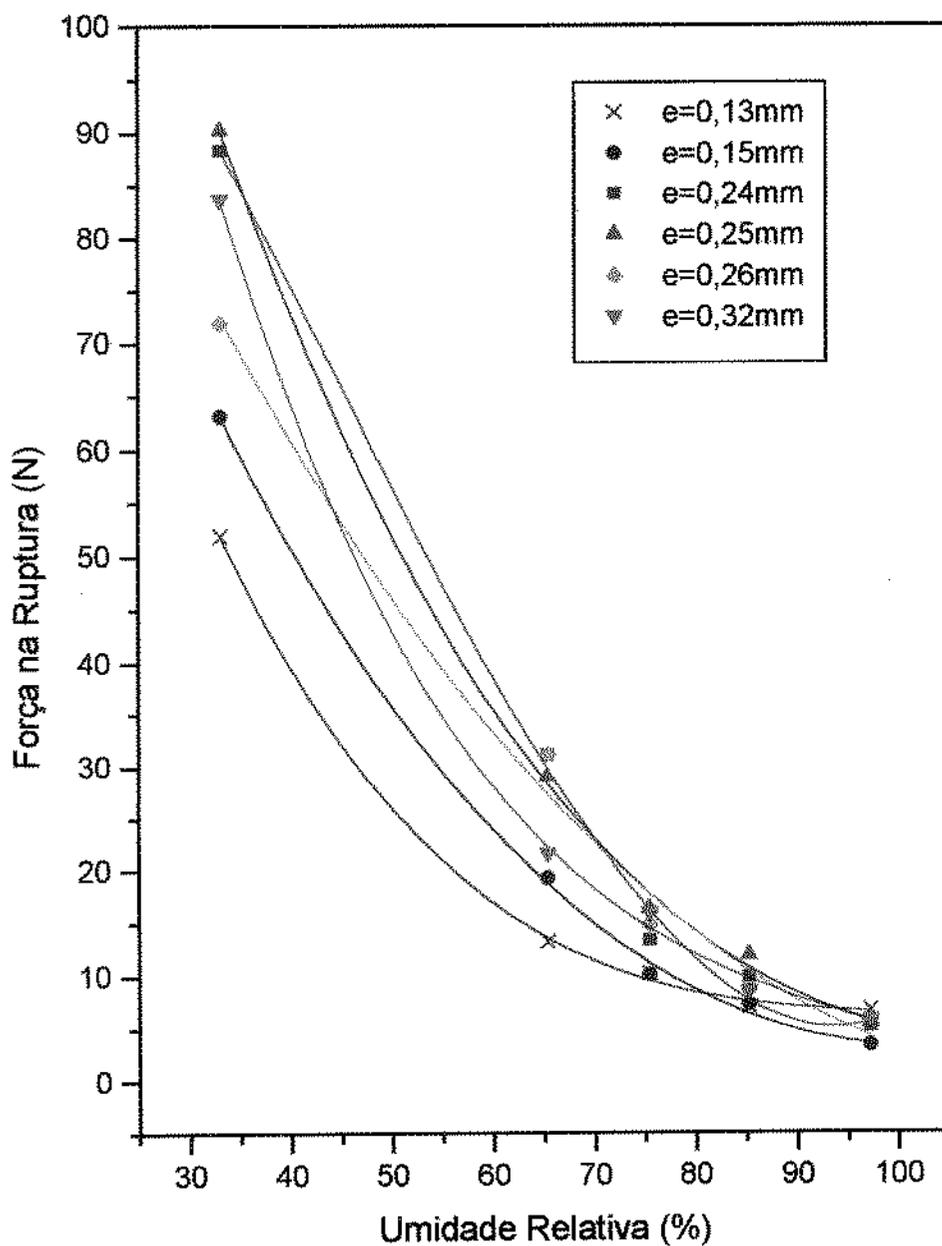


Figura 4.9: Variação da força na ruptura (N) do filme em função da variação da umidade relativa de acondicionamento para as espessuras de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm.

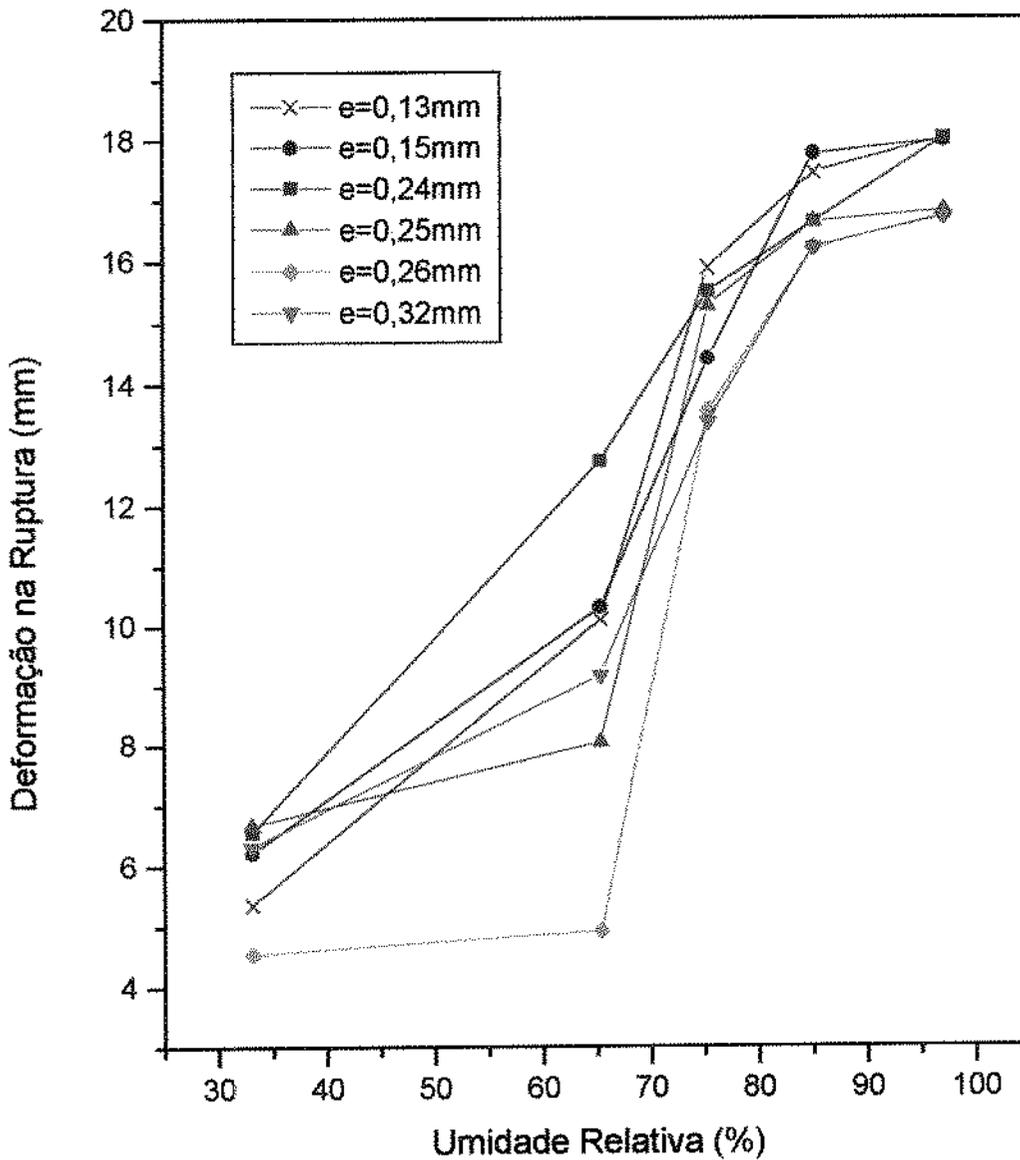


Figura 4.10: Variação da deformação na ruptura (mm) do filme em função da variação da umidade relativa de acondicionamento, para as espessuras de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm.

A influência da umidade relativa de acondicionamento na força de ruptura (Figura 4.9), pode ser perfeitamente ajustada pelo modelo polinomial de grau três, segundo a Equação abaixo:

$$F \text{ (mm)} = A_0 + A_1 \text{ (UR)} + A_2 \text{ (UR)}^2 + A_3 \text{ (UR)}^3 \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Os coeficientes de correlação do modelo indicam um ajuste adequado do modelo aos dados experimentais e encontram-se listados na Tabela 4.8, juntamente com os valores das constantes A_0 , A_1 , A_2 e A_3 .

Tabela 4.8: Coeficientes de determinação (R^2) da equação polinomial de grau três e respectivas constantes (A_0 , A_1 , A_2 e A_3).

| Espessura (mm) | A_0 | A_1 | A_2 | A_3 | R^2 (%) |
|-------------------|--------|-------|-------|-----------|--------------|
| 0,13 | 156,90 | -4,50 | 0,05 | 1,5510-4 | 0,99 |
| 0,15 | 146,42 | -3,16 | 0,02 | 3,4410-5 | 0,99 |
| 0,24 | 130,42 | -0,44 | -0,03 | 2,5510-4 | 0,99 |
| 0,25 | 211,61 | -4,71 | 0,03 | -7,8710-5 | 0,99 |
| 0,26 | 141,58 | -2,43 | -0,09 | 4,8510-4 | 0,99 |
| 0,32 | 243,59 | -6,81 | 0,07 | 2,3710-4 | 0,99 |

Não foi possível modelar a influência da umidade relativa na deformação na ruptura.

Para melhor se observar o efeito da espessura dos filmes sobre as propriedades mecânicas é conveniente rerepresentar os resultados em função da umidade relativa constante. Nas Figura 4.11 e 4.12, estão representados os resultados obtidos em função da variação da espessura dos filmes na faixa de

0,13 a 0,32 mm, para diversas condições de umidade relativa (na faixa de 30 a 98%).

Observa-se na Figura 4.11, que de um modo geral, existe uma ligeira tendência de aumento da força de ruptura com aumento da espessura do filme. De forma contrária, observa-se que a deformação tende a diminuir ainda mais ligeiramente, com a diminuição da espessura, como pode-se verificar na Figura 4.12. Para umidades relativas maiores verifica-se um aumento da elasticidade com a espessura. Nota-se, entretanto, que em ambos os casos existe uma descontinuidade em torno da espessura de 0,25 mm. No caso da força, esse fenômeno é melhor visualizado em condições de baixa umidade relativa (33%), tendendo para uma atenuação com o aumento da umidade relativa. No caso da deformação este fenômeno bem mais visível até em umidades relativas moderadas ($\leq 75\%$), em umidades relativas elevadas esse fenômeno torna-se menos pronunciado.

No que se refere à força na ruptura, resultados similares foram encontrados para filmes a base de hidroxipropil-celulose, onde um aumento da espessura de 0,025 mm para 0,125 mm provoca um aumento na força, porém para filmes a base de metilcelulose este efeito é menos intenso. Com relação à capacidade de deformação verifica-se que esta aumenta levemente com o aumento da espessura (PARK *et al.*, 1993).

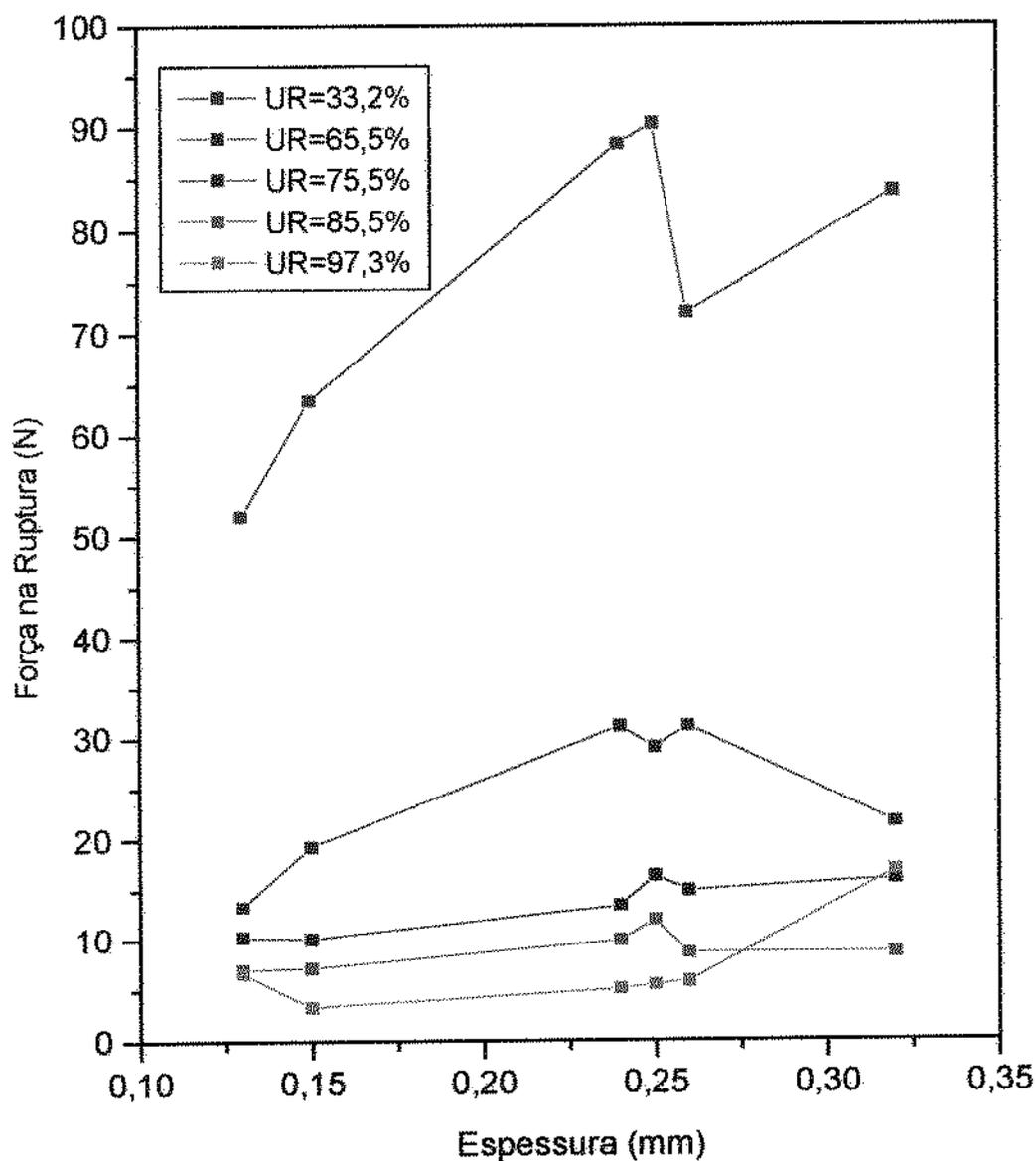


Figura 4.11: Variação da força na ruptura (N) do filme em função da variação da espessura (mm) para as umidades relativas de acondicionamento de 33,2, 65,5, 75,5, 85,5 e 97,3%.

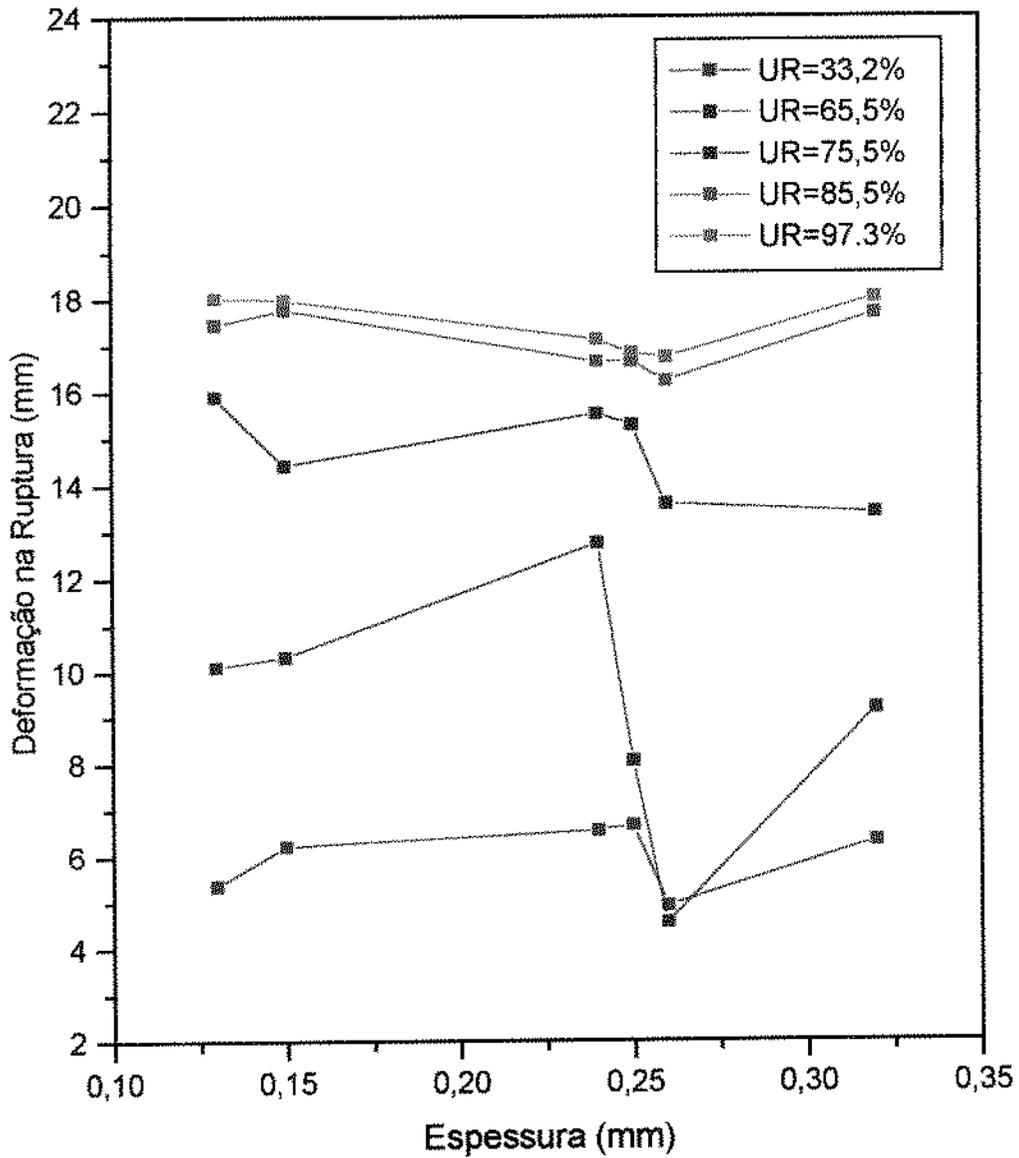


Figura 4.12: Variação da deformação na ruptura (mm) do filme em função da variação da espessura (mm) para as umidades relativas de acondicionamento de 33,2; 65,5; 75,5; 85,5 e 97,3%.

O aumento da força com a espessura pode ser explicado, baseando-se no fato de que um aumento na espessura do filme provoca um aumento na área a ser perfurada, levando assim a um aumento na resistência dos filmes.

De um modo geral, ao analisarmos os valores de força e deformação na ruptura para diversas espessuras e condições de umidade relativa pode-se concluir que filmes a base de gelatina apresentam boas características mecânicas quando comparados com outros filmes protéicos. Um exemplo disto pode ser verificado na Tabela 4.9, para filmes a base de proteína miofibrilar (CUQ *et al.*, 1996).

Tabela 4.9: Valores de força e deformação para filmes a base de proteína miofibrilar.

| Espessura (mm) | Condições Experimentais | F (N) | D (mm) |
|---------------------------|------------------------------------|------------------|-------------------|
| 0,17 | 20°C, 59,1% | 5,5 | 0,67 |
| 0,39 | 20°C, 59,1% | 3,5 | 0,62 |
| 0,54 | 20°C, 59,1% | 2,0 | 0,58 |

Deve-se ressaltar ainda, que comparações devem ser feitas de maneira cuidadosa, pois os resultados referentes a força e deformação na ruptura estão intimamente relacionados às condições experimentais, equipamento e metodologia utilizada, pois a não consideração deste fatores pode levar a conclusões errôneas.

4.4 - Estudo da Influência da Espessura e Temperatura na Permeabilidade ao Vapor de Água

Os resultados das determinações de peso do sistema (célula + filme) a 15^oC , 25^oC e 35^oC, referentes à média de dois ensaios, para as espessuras de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm estão apresentados nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15. A taxa de ganho de peso (g/h), que pode ser calculada a partir desses dados é na realidade a permeância do filme, isto é, o ganho de peso do sistema equivale a massa do vapor de água permeado através do filme.

Observa-se, nas três figuras, a existência de dois períodos de taxas constantes, cuja mudança ocorre em aproximadamente 144 horas na temperatura de 15^oC, 240 horas na temperatura de 25^oC e 168 horas na temperatura de 35^oC a mesma ocorre após o período de 168 horas. Deve-se ressaltar que esse comportamento não é apresentado na literatura. Uma melhor visualização do comportamento acima citado pode ser encontrado no APÊNDICE C, onde o gráfico de ganho de peso para as várias temperaturas estão representados individualmente para cada espessura.

Esse comportamento deve ser consequência de algum fenômeno de rearranjo estrutural dependente do tempo, ou seja, um relaxamento molecular. De fato, o tempo de determinação foi muito longo, comparado ao tempo de vida de prateleira de alguns produtos.

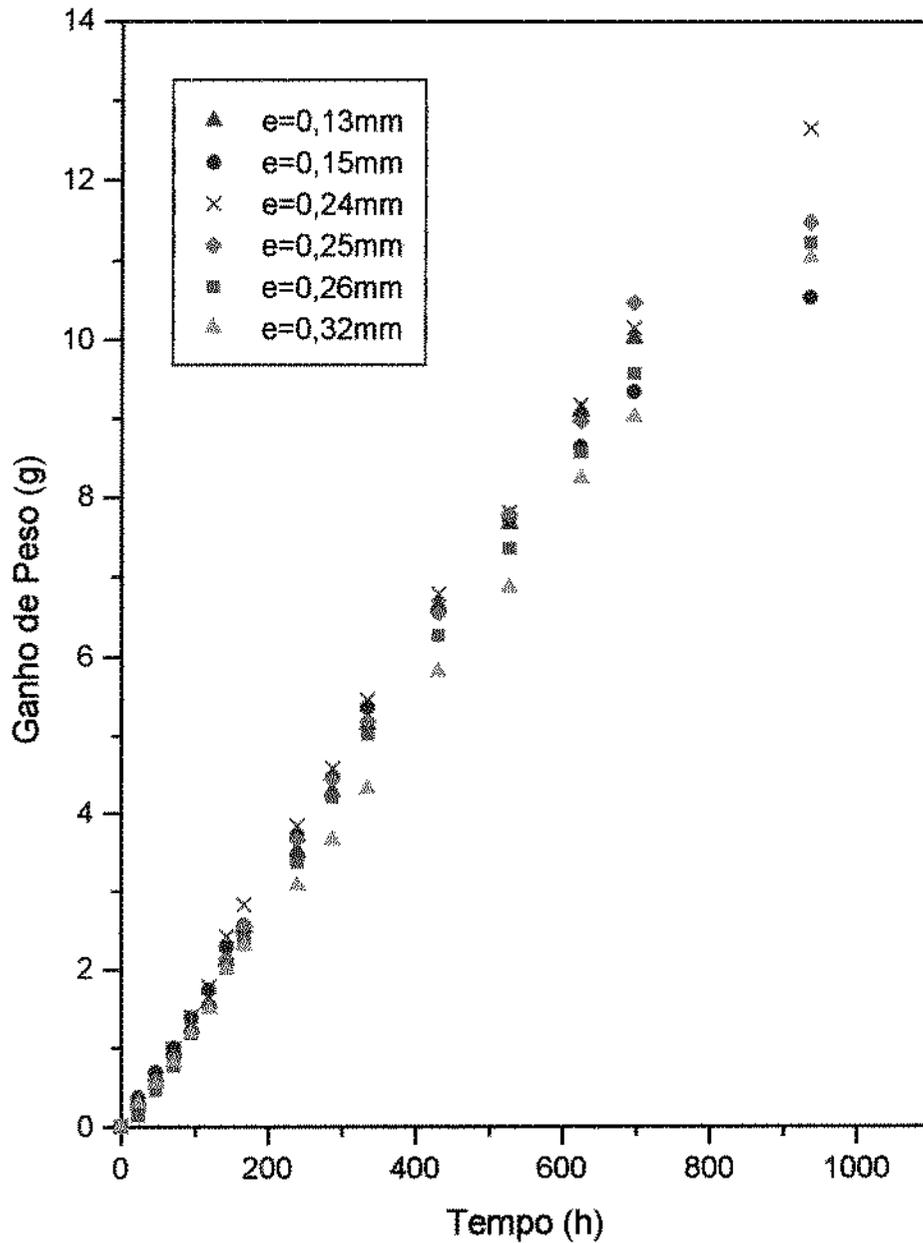


Figura 4.13: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo na temperatura de 15°C , para as espessuras de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm.

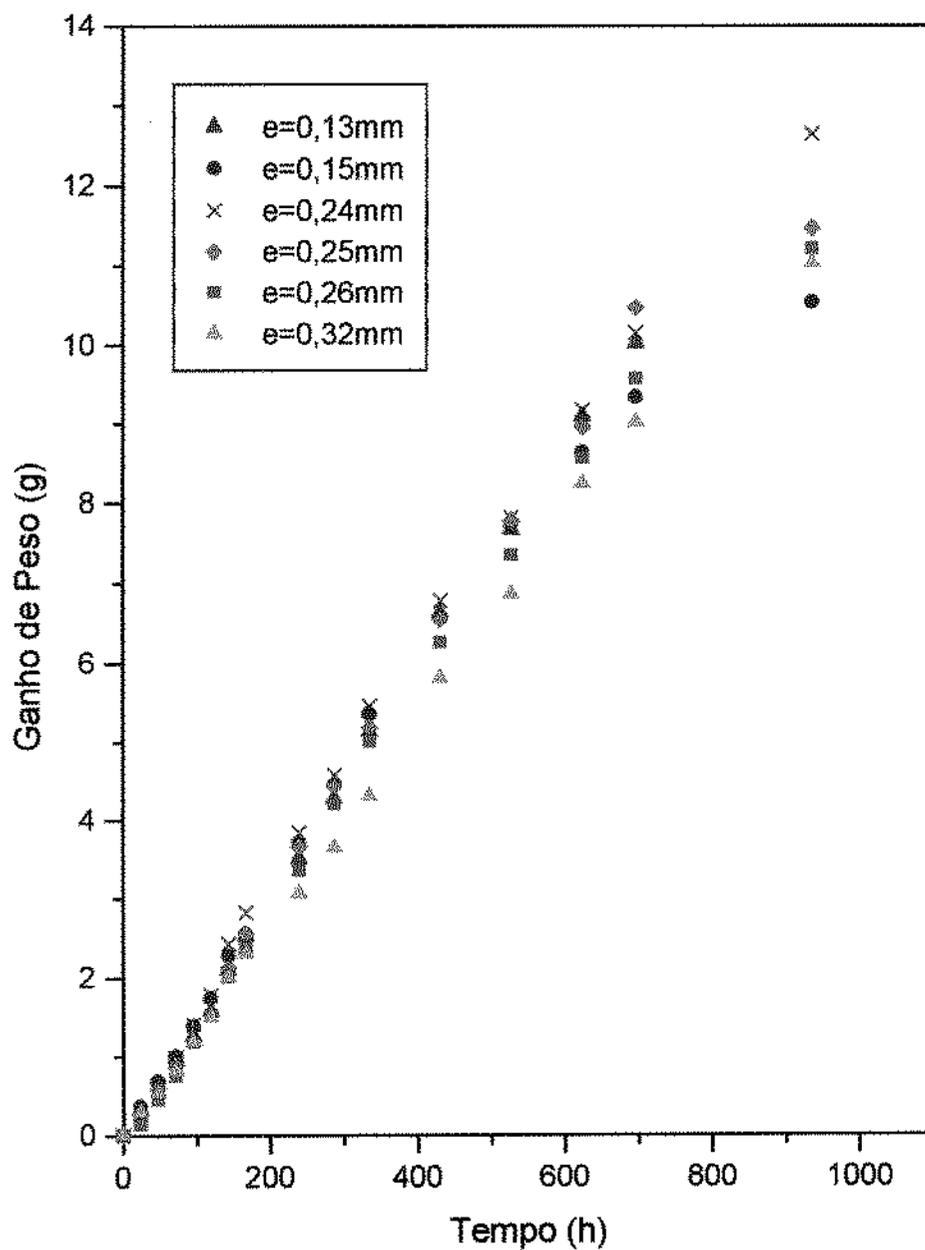


Figura 4.14: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo na temperatura de 25°C, para as espessuras de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm.

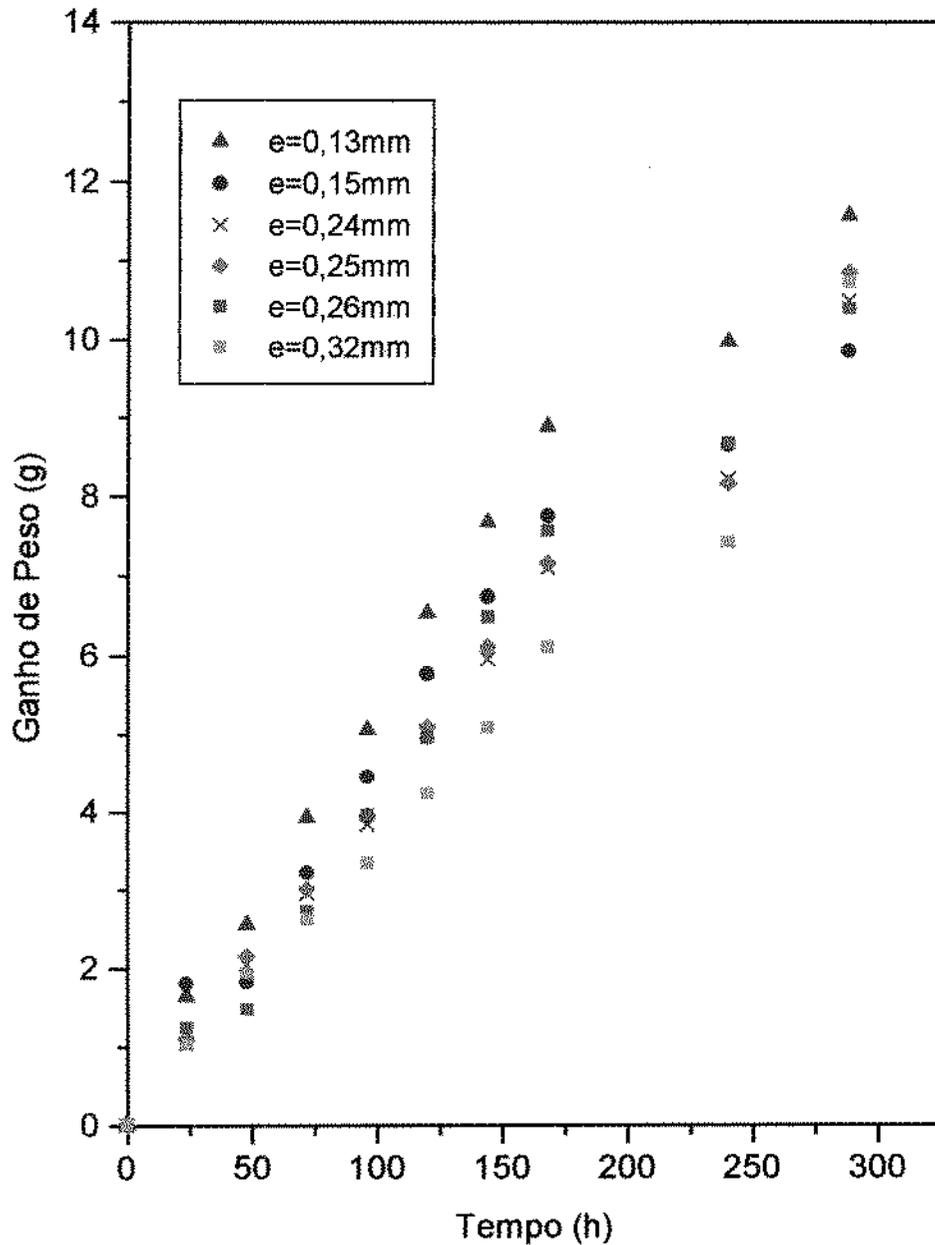


Figura 4.15: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo na temperatura de 35°C, para as espessuras de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm.

Desta forma, estimaram-se as permeabilidades ao vapor de água nos dois períodos utilizando-se a Equação 3.1, onde os valores de "C" (taxa de permeação) correspondem aos coeficientes angulares obtidos através de regressão linear (ganho de peso x tempo) utilizando-se os dados apresentados nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15. Os valores de "C", e os respectivos coeficientes de correlação referentes à permeabilidade do primeiro período encontram-se listados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Valores de coeficiente angular obtidos por regressão linear (ganho de peso x tempo) e seus respectivos coeficientes de correlação, para o primeiro período de taxa constante (Pva_1).

| Espessura (mm) | Temperatura (°C) | | | | | |
|-------------------|------------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|
| | 15 | | 25 | | 35 | |
| | C (g/h) | R ² (%) | C (g/h) | R ² (%) | C (g/h) | R ² (%) |
| 0,13 | 0,013 | 99,97 | 0,023 | 98,59 | 0,052 | 99,91 |
| 0,15 | 0,014 | 99,94 | 0,032 | 98,95 | 0,046 | 99,34 |
| 0,24 | 0,015 | 99,76 | 0,022 | 99,76 | 0,042 | 99,95 |
| 0,25 | 0,013 | 99,93 | 0,031 | 99,66 | 0,042 | 99,96 |
| 0,26 | 0,013 | 99,06 | 0,024 | 99,84 | 0,045 | 99,33 |
| 0,32 | 0,012 | 99,80 | 0,024 | 99,43 | 0,032 | 99,32 |

Obs.: T =15^oC - período de 0 a 144 horas.

T =25^oC - período de 0 a 240 horas.

T =35^oC - período de 0 a 168 horas.

As permeabilidades ao vapor de água referentes ao primeiro período foram então calculadas, utilizando-se os valores de "C" que correspondem a w/t nas respectivas temperaturas de 15^oC, 25^oC e 35^oC. Os resultados obtidos encontram-se relacionados na Figura 4.16, onde se observa que a permeabilidade para filmes à base de gelatina aumenta linearmente com a

espessura dos mesmos. Resultados similares foram encontrados por PARK & CHINNAM (1995), BANKER (1966) e MCHUGH *et al.* (1993). Os pontos experimentais podem ser representados por uma reta ($Pva_1 = A_1 + B_1e$), como se pode observar na Figura 4.16. Os valores dos parâmetros da equação, bem como os respectivos coeficientes de correlação do ajuste linear dos dados encontram-se listados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Coeficientes de correlação resultantes do ajuste linear para a permeabilidade ao vapor de água (Pva_1) do filme nas temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C.

| Temperatura (°C) | A ₁ | B ₁ | R ² (%) |
|---------------------|----------------|----------------|-----------------------|
| 15 | 0,64 | 24,73 | 96,92 |
| 25 | 0,76 | 24,84 | 88,15 |
| 35 | 2,41 | 15,26 | 85,72 |

Observando-se a Tabela 4.10, pode-se verificar que a permeabilidade ao vapor de água na temperatura de 15°C é a que melhor se adequa ao modelo linear. Possivelmente os baixos valores de coeficiente de correlação apresentados nas outras temperaturas se devem ao fato de que altas espessuras quando expostas à altos gradientes de umidade podem sofrer perdas estruturais.

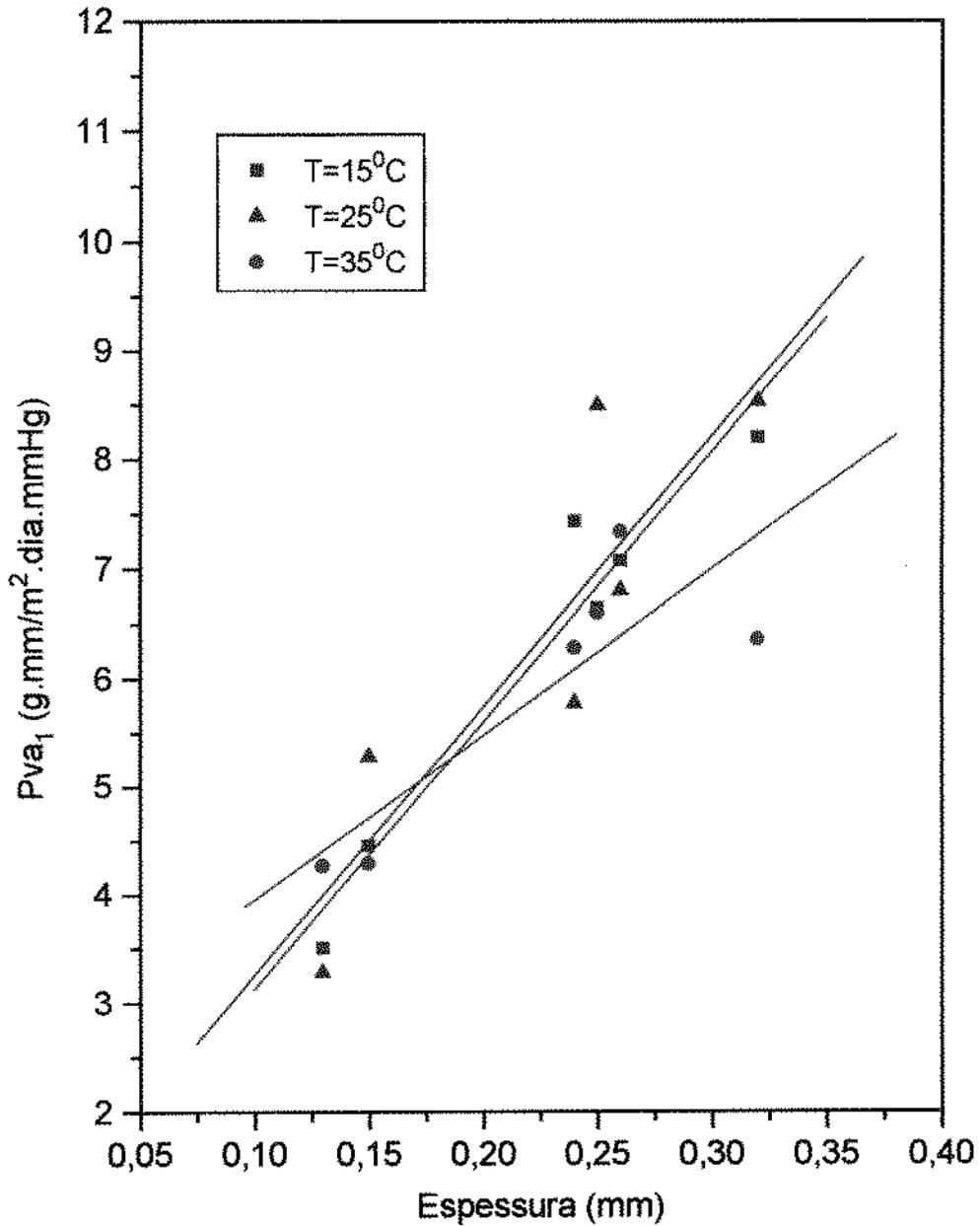


Figura 4.16: Permeabilidade ao vapor de água (Pva_1) para filmes a base de gelatina nas temperaturas de 15⁰C, 25⁰C e 35⁰C; com as respectivas espessuras de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm.

A permeabilidade é fortemente influenciada pela temperatura, apenas a partir de 25°C. Possivelmente os resultados obtidos estão relacionados com mudanças estruturais (complexas). Um forte indício da ocorrência de mudanças estruturais dos filmes nas temperaturas e espessuras fixadas para estudo, pode ser notado ao analisar-se a mudança de permeabilidade, ou seja, a permeabilidade no segundo período (P_{va_2}). O cálculo da permeabilidade (P_{va_2}), foi realizado conforme descrito anteriormente, estando os valores do coeficiente "C" e seus respectivos coeficientes de correlação listados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Valores de coeficiente angular obtido por regressão linear (ganho de peso x tempo) e seus respectivos coeficientes de correlação, para o segundo período de taxa constante (P_{va_2}).

| Espessura (mm) | Temperatura (°C) | | | | | |
|-------------------|------------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|
| | 15 | | 25 | | 35 | |
| | C (g/h) | R ² (%) | C (g/h) | R ² (%) | C (g/h) | R ² (%) |
| 0,13 | 0,016 | 99,93 | 0,021 | 99,59 | 0,033 | 100,0 |
| 0,15 | 0,015 | 99,83 | 0,020 | 97,60 | 0,025 | 100,0 |
| 0,24 | 0,015 | 99,93 | 0,028 | 99,19 | 0,047 | 100,0 |
| 0,25 | 0,015 | 99,96 | 0,028 | 99,10 | 0,056 | 100,0 |
| 0,26 | 0,015 | 99,89 | 0,037 | 98,03 | 0,035 | 100,0 |
| 0,32 | 0,013 | 99,62 | 0,024 | 95,84 | 0,057 | 100,0 |

Obs.: T =15°C - período de 144 a 947 horas

T =25°C - período de 168 a 432 horas

T =35°C - período de 168 a 288 horas

Partindo-se dos resultados acima, foram calculados as respectivas permeabilidades ao vapor de água nas temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C. Os mesmos encontram-se listados na Figura 4.17. Os resultados indicam que a permeabilidade referente ao segundo período, também aumenta linearmente com

a espessura. Os parâmetros e coeficientes de correlação, referentes ao ajuste linear dos dados obtidos encontram-se listados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Coeficientes de correlação resultantes do ajuste linear para a permeabilidade ao vapor de água (P_{va_2}) do filme nas temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C.

| Temperatura (°C) | A ₂ | B ₂ | R ² (%) |
|---------------------|----------------|----------------|--------------------|
| 15 | 1,21 | 25,45 | 97,72 |
| 25 | -1,59 | 37,17 | 87,77 |
| 35 | -3,99 | 8,58 | 93,73 |

Observa-se na Figura 4.17, que a variação da permeabilidade ao vapor de água com a espessura é dependente da temperatura. Verifica-se ainda que para espessuras inferiores a 0,25 mm a permeabilidade diminui com o aumento da temperatura de forma que a permeabilidade à 15°C > 25°C > 35°C. Entretanto pode-se verificar que para espessuras superiores à 0,25 mm este comportamento não é verificado, observa-se que acima dessa espessura os valores se confundem podendo este comportamento estar relacionado à mudanças estruturais.

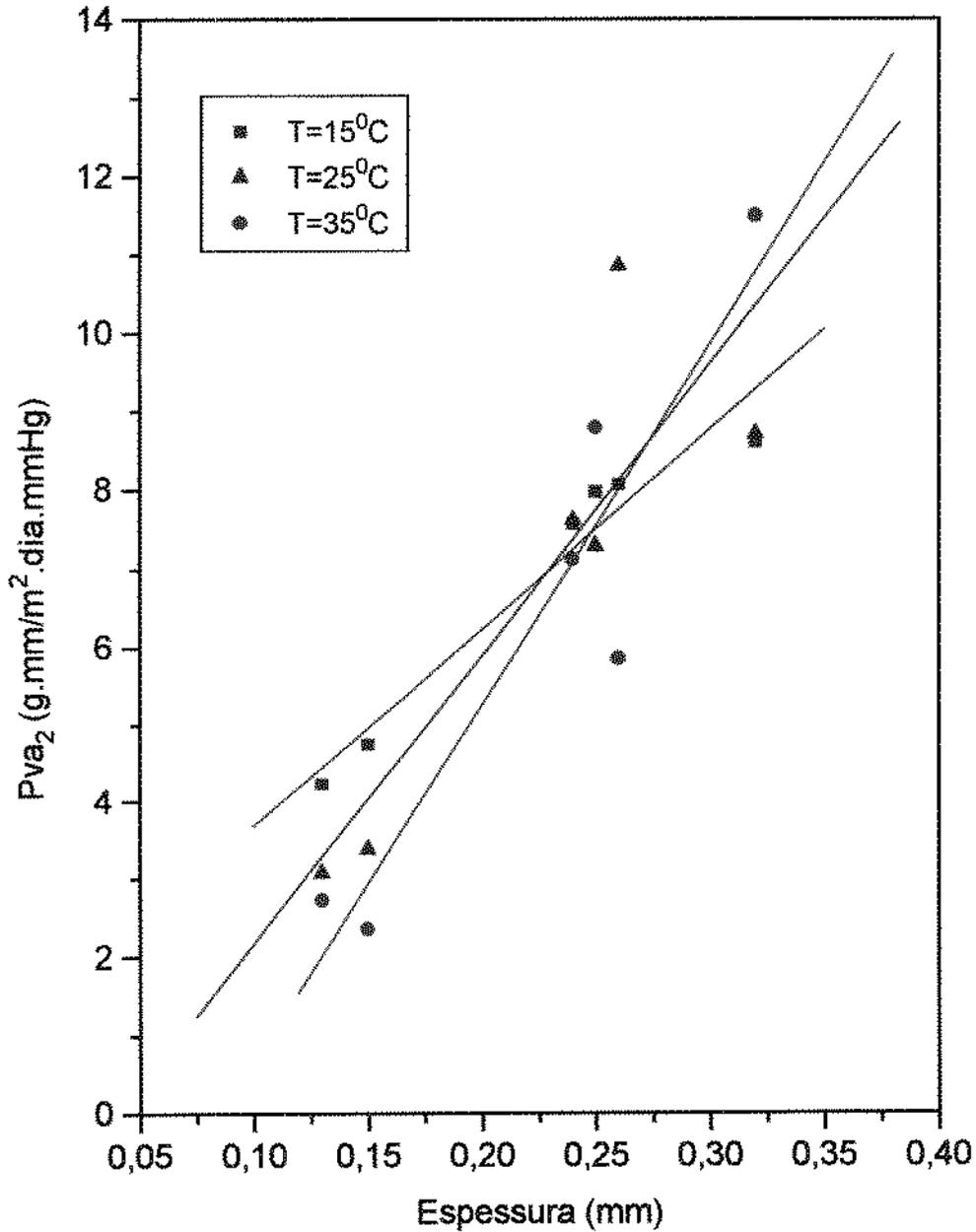


Figura 4.17: Permeabilidade ao vapor de água (Pva_2) para filmes a base de gelatina nas temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C; com as respectivas espessuras de 0,13 mm, 0,15 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm e 0,32 mm.

Os resultados obtidos com relação a variação de espessura (embora não existam dados disponíveis na literatura referentes a existência de dois períodos de permeabilidade) são similares aos reportados por PARK & CHINNAM (1995), onde um aumento de espessura de 0,1 a 0,5 mm provoca um aumento da permeabilidade de aproximadamente 0,1 a 0,2 ($\text{ng.m/m}^2.\text{s.Pa}$) para filmes a base de zeína e de aproximadamente 0,4 a 0,7 ($\text{ng.m/m}^2.\text{s.Pa}$) para filmes a base de proteína de trigo.

Resultados similares também são apresentados por MCHUGH *et al.* (1993), para filmes hidrofílicos a base de caseinato de sódio, onde um aumento da espessura de 0,01 para 0,12 mm provoca um aumento da permeabilidade ao vapor de água de aproximadamente 0,25 para 1,15 (g.mm/kPa.h.m^2).

A permeabilidade ao vapor de água para filmes com 0,25 mm de espessura, quando comparados com filmes a base de caseína e gelatina tratada com ácido láctico ($7,1 \text{ g.mm/m}^2.\text{dia.mmHg}$, 30°C , $28,9\text{-}18,5 \text{ mmHg}$) apresenta valores da mesma ordem de grandeza para filmes a base de gelatina em diversas temperatura (15°C , 25°C e 35°C), onde a permeabilidade determinada encontra-se aproximadamente entre $6,0$ a $9,0 \text{ g.mm/m}^2.\text{dia.mmHg}$.

Quando comparado com outros materiais (Tabela 2.3), os filmes a base de gelatina apresentam alta permeabilidade ao vapor de água. Deve-se ressaltar ainda que comparações devem ser feitas de forma cuidadosa, uma vez que conclusões erradas podem ser adotadas quando não consideradas as condições experimentais (gradiente de pressão, temperatura, espessura, etc.).

5 - CONCLUSÕES

1) A gelatina apresenta propriedade filme-formadora, produzindo filmes transparentes e de fácil manuseabilidade.

2) As propriedades mecânicas (força e deformação na ruptura) dos filmes são mais fortemente influenciadas pelo pH da solução filmogênica e concentração de plastificante (sorbitol) na mesma. No que se refere à força na ruptura, a mesma apresenta valores maximizados em condições de pH natural da solução filmogênica. Quanto à resposta deformação observou-se que a mesma é maximizada em condições mínimas de pH e concentrações máximas de sorbitol.

3) As propriedades mecânicas (força e deformação na ruptura), uma vez fixada a formulação otimizada, é fortemente influenciada pela espessura do filme e pelas condições de acondicionamento do mesmo. Verificou-se que um aumento da umidade relativa provoca uma diminuição da força de ruptura, sendo um efeito contrário observado para a deformação. Com relação à espessura, observou-se que, de um modo geral, um aumento da espessura provoca um aumento da força de ruptura, entretanto para espessuras superiores a 0,25 mm este comportamento não é verificado.

4) Biofilmes a base de gelatina apresentam elevada permeabilidade ao vapor de água, resultado este esperado devido ao caráter hidrofílico da gelatina. Os resultados indicaram também que a espessura e a temperatura exercem grande influência na permeabilidade ao vapor de água. Observa-se ainda, que a temperaturas acima de 25°C possíveis perdas estruturais ocorrem, para espessuras acima de 0,25 mm devido à falta de correlação existente.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANANDARANAN, S. & REINECCIUS G. Microencapsulation of flavor. **FIPP**, May: 22-25, 1980.

ANDRES, C. Natural edible coating has excellent moisture and grease Barrier Properties. **Food Process**, 45(12): 48.

ANONYME. Edible and water soluble films. **Food Engineering International**, August: 49-50, 1977.

ASTM. Standart test methods of water vapor transmission of materials. **American Society for Testing and Materials**, 15.09, E96-80, 1983.

BAKER, R.C. & SCOTT-KLINE, D. Development of a high protein coating batter using egg albumen. **Poultry Science**, 67: 557-564, 1988.

BANKER, G.S. Film coating theory and practice. **Journal of Pharmaceutical Science**, 55(1): 81-89, 1966.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S. & BRUNS, R.E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995.

BOX, G.E.P. & WILSON, K.B. On the Experimental attainment of optimum condition. **Journal Royal Stat.**, (13): 1-45, 1951.

BOX, G.E.P.; HUNTER, S.W. & HUNTER, J.S. **Statistics for Experimenters**. Wiley-Interscience, 1978.

BRANDENBURG, A.H.; WELLER, C.L. & TESTIN, R.F. Edible films coatings from soy protein. **Journal of Food Science**, 58, (5);1086-1089, 1993.

BSI., 1968. Optical methods for measuring brightness, whiteness, reflectance and opacity for paper. **B.S. 4432 British Standards Institution**, London.

CHEFTEL, J.C.; CUQ, J.L. & LORIENT, D. **Proteínas Alimentarias**. Ed. Acribia, 1989.

COSLER, H.B. A new edible, nutritive, protective glaze for confections and nuts. **Manufacture and Confectionery**, 39(5): 121-23, 1958a.

COSLER, H.B. Prevention of staleness and rancidity in nut meats and peanuts. **Candy Industry and Confectionery Journal**, 3: 17-18, 22, 35; 1958b.

CUQ, B.; AYMARD, C.; CUQ, J.L. & GUILBERT, S. Edible packaging films on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties. **Journal of Food Science**, 66(6): 1369-1374, 1996.

DANIELS, R. **Edible Coatings and Soluble Packaging**. Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, 1973.

DONHOWE, I.G. & FENNEMA, O. The effect of relative humidity on water vapor permeance of lipid-hydrocolloid bilayer films. **JOACS**, 69(1): 1081-1087, 1992.

FAIRLEY, P.; MONAHAN, F.J.; GERMAN, J.B. & KROCHTA, J. Mechanical properties and water permeability of edible films from whey protein isolate and sodium dodecyl sulfate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 44(2): 438-443, 1996.

GENNADIOS, A.; MCHUGH, T.H.; WELLER, C.L. & KROCHTA, J.M. Edible coating and films based on proteins, in **Edible Coatings and to Improve Food Quality**; Krochta J. M., Baldwin E. A. & Nisperos-Carriedo M. O., Technomic Publishing Company, Ch 9, pp 201-277, 1994.

GENNADIOS, A.; WELLER, C.L. & TESTIN, R.F. Modification of physical and barrier properties of edible wheat gluten-based films. **Cereal Chemistry**, 70(4): 426-429, 1993.

- GONTARD, N. Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten, **Tese de Dr.**, Université de Montpellier, França, 1991.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S. & CUQ, J.L.. Edible wheat gluten films: I. Influence of the main process variables on films properties of an edible using response surface methodology. **Journal of Food Science**, 57(1): 190-200, 1992.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S. & CUQ, J.L. Water and glycerol as plasticizers affect water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, 58(1): 206-211, 1993.
- GONTARD, N. & GUILBERT, S. Bio-Packing: Tecnology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim da SBCTA**, 30(1): 3-15, 1996.
- GREENER, I.J. & FENNEMA, O. Barrier properties and surface characteristics of edible bilayer films. **Journal of Food Science**, 54(6): 1393-1399, 1989a.
- GREENER, I.J. & FENNEMA, O. Evaluation of edible, bilayer films for use as moisture barrier for food. **Journal of Food Science**, 54(6): 1400-1406, 1989b.

- GUILBERT, S. & BIQUET, B. Les films et enrobages comestibles, in **"L'Emballage des denrées Alimentaires de Grande consommation"**, Eds., G. Bureau and J.L. Multon, Tech. et Doc., Lavoisier, Apria, Paris, Ch 22, pp 320, 1989.
- GUILBERT, S. Technology and application of edible protective films, in **"Food Packaging and Preservation"**, Edr., M. Mathlouthi, Elsevier Applied Science Publishers, New York, Ch 19, pp371-394, 1986.
- JOHNSTON-BANKS, F.A. Gelatine, in **Food Gels**, Peter Harris, Elsevier Applied Science, Ch 7, pp 233-289, 1990.
- KAMPER, S.L. & FENNEMA, O. Use an edible film to maintain water vapor gradients in food. **Journal of Food Science**, 53: 382, 1985.
- KAMPER, S.L. & FENNEMA, O. Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer. **Journal of Food Science**, 49: 1482-1485, 1984.
- KESTER, J.J. & FENNEMA, O. An edible film of lipids and cellulose ethers: barrier properties to moisture vapor transmission and structural evaluation. **Journal of Food Science**, 54(6): 1383-1389, 1989a.
- KESTER, J.J. & FENNEMA, O. An edible film of lipids and cellulose ethers: performance in a model frozen food system. **Journal of Food Science**, 54(6): 1390-1392, 1406; 1989b.

KESTER, J.J. & FENNEMA, O.R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, 40(12): 47-59, 1986.

KHURI, A.I. & CORNELL, J.A. **Responses Surfaces - Designs and Analyses**. New York: ASQC Quality Press, 405p, 1987.

KLOSE, A.; MECCHI, E.P. & HANSON, H.L. Use of antioxidants in frozen storage of turkeys. **Food Technology**, 6: 308-315, 1952.

KROCHTA, J.M.; BALDWIN, E.A. & NISPEROS-CARRIERO, M.O. **Edible Coatings and Films to Improve Food Quality**. A Technomic Publishing Company, 1994.

KROGER, M. & IGOE, R.S. Edible containers. **Food Product Developed**, November: 74-79, 1971.

LABUZA, T.P. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. **Food Technology**, 34(4): 36-41, 59; 1980.

LABUZA, T.P. & CONTRERAS-MEDELIN, R. Prediction of protection requirements for foods. **Cereal Food World**, 26: 335-343, 1981.

MAHMOUD, R. & SAVELLO. Mechanical properties of and water vapor transferability through whey protein films. **Journal of Dairy Science**, 75(4): 942-946, 1992.

MARTIN-POLO, M.; MAUGUIN, C. & VOILLEY, A. Hydrophobic films and their efficiency against moisture transf.1: influence of the film preparation technique. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 40(3): 407-412, 1992.

MCHUGH, T.H.; AVENA-BUSTILLOS, R. & KROCHTA, J.M. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. **Journal of Food Science**, 58(4): 899-903, 1993.

MCHUGH, T.H. & KROCHTA, J.M. Permeability properties of edible films, in **Edible Coatings and to Improve Food Quality**; Krochta J. M., Baldwin E. A. & Nisperos-Carriedo M. O., Technomic Publishing Company, Ch 7, pp 139-187, 1994.

MCHUGH, T.H.; AUJARD, J.F. & KROCHTA, J.M. Plasticized whey protein edible films: water vapor permeability properties. **Journal of Food Science**, 59(2): 416-419 e 423, 1994.

MOORJANI, M.N.; RAJA, K.C.M.; PUTTARAJAPPA, P.; KHABADE, V.S.; MAHENDRAKAR, N.S. & MAHADEVASWAMY, M. Studies on curing and smoking poultry meat. **Industry Journal Poultry Science**, 13(1): 52-57, 1978.

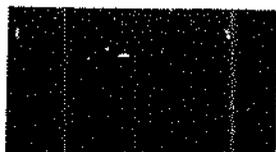
MORGAN, B.H. Edible packaging update. **Food Product Developed**, June-July: 75-78, 1971.

- MUÑOZ, A.M.; PANGBORN, R.M. & NOBLE, A.C. Sensory and mechanical attributes of gel texture. **Journal of Texture Studies**, 17(1): 1-16, 1986a.
- MUÑOZ, A.M.; PANGBORN, R.M. & NOBLE, A.C. Sensory and mechanical attributes of gel texture II: Gelatin, sodium alginate and kappa-carrageenan gels. **Journal of Texture Studies**, 17(1): 17-36, 1986b.
- NELSON, K. & FENNEMA, O. Methylcellulose films to prevent lipid migration in confectionary products. **Journal of Food Science**, 56(2): 504-508, 1991.
- NOREÑA, C.Z.; HUBINGER, M.D. & MENEGALLI, F.C. Técnicas básicas de determinação de atividade de água: uma revisão. **Boletim SBCTA**, 30(1): 91-96, jan/jul, 1996.
- PARK, H.J.; WELLER, C.L.; VERGANO, P.J. & TESTIN, R.F. Permeability and mechanical of cellulose-based edible films. **Journal of Food Science**, 58(6): 1361-1364, 1370, 1993.
- PARK, H.J.; WELLER, C.L.; VERGANO, P.J. & TESTIN, R.F. Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. **Journal of Food Science**, 58, (6), 1361-1364-1370, 1994.
- PARK, J.W.; TESTIN, R.F.; PARK, H.J.; VERGANO, P.J & WELLER, C.L. Fatty acid concentration effect on tensile strength, elongation, and water vapor permeability of laminated edible films. **Journal of Food Science**, 59, (4), 916-919, 1994.

- PARRIS, N.; COFFIN, D.R.; JOUBRAN, R.F. & PESSEN, H. Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 43(6): 1432-1435, 1995.
- PEREZ, J. Theories of liquid-glass transition. **Journal of Food Engineering**, 22: 89-114, 1994.
- REINECCIUS, G.A.. Flavor encapsulation, in **Edible Coatings and to Improve Food Quality**; Krochta J. M., Baldwin E. A. & Nisperos-Carriedo M. O., Technomic Publishing Company, Ch 5, pp 105-120, 1994.
- RICO-PEÑA, D.C. & TORRES, A. Edible methylcellulose-based films as moisture-impermeable barriers in sundae ice cream cones. **Journal of Food Science**, 55: 1468-1469, 1990.
- SGARBIERI, V. **Proteínas em Alimentos Protéicos**. São Paulo: Livraria Varela, 1996.
- SHARMA, J.A. Gums and hydrocolloids in oil-water emulsions. **Food Technology**, January: 59-67, 1981.
- SOBRAL, P.J.A. Diffusivité de l'eau dans le gel polacrylamide-eau autour de la transition vitreuse, **Tese de Dr.**, INPL, Nancy, França, 1992.
- VEIS, A. **The Macromolecular Chemistry of Gelatin**. New York, NY: Academic Press, Inc., 1994.

APÊNDICE A

Resultados do laudo técnico, fornecido pela LEINER DAVIS do BRASIL, para a gelatina utilizada.




Leiner Davis Gelatin
(Brasil)

CLIENTE : UNICAMP FAC. ENG
 PAIS : BRASIL
 RA N° : 50357
 AMOSTRA : PL-N680 -96
 QUALIDADE : 250/30

PEDIDO N° :
 LOTE : - -
 QUALIDADE :

| F I S I C O - Q U I M I C O | | RESULTADO | M E T O D O |
|-----------------------------|-------|-----------|-------------|
| BLOOM (6,66%) | g | 252 | FQ01/01/01 |
| VISCOSIDADE (6,66%) | mpa | 40.2 | FQ02/01/01 |
| pH 1,0% | | 5.9 | FQ04/01/01 |
| COR EM SOLUÇÃO | | | |
| UMIDADE | % | 10.5 | FQ10/01/01 |
| SO2 | ppm | ≤ 40 | FQ28/01/01 |
| RESÍDUOS POR IGNIÇÃO | % | ≤ 2 | FQ09/01/01 |
| METALS PESADOS | | | |
| GRANULOMETRIA | | 30 | FQ13/01/01 |
| M I C R O B I O L O G I C O | | RESULTADO | M E T O D O |
| CONTAGEM TOTAL | /1 g | ≤ 5000 | B01/01/03 |
| COLIFORMES TOTAIS | | | |
| COLIFORMES FECAIS | g | ≤ 100 | B02/01/02 |
| E. COLI | | | |
| SALMONELLA sp | 25 g | NEGATIVO | B08/01/02 |
| STAPHYLOCOCCUS aureus | NMP g | ≤ 1000 | B07/01/02 |
| PSEUDOMONAS | | | |
| CLOSTRIDIUM | | | |
| ESPOROS SULFITO REDUTOR | g | ≤ 500 | B04/01/04 |
| FUNGOS E LEVEDURAS | | | |
| TESTES ESPECIAIS | | | |
| ARSENICO | ppm | ≤ 1 | FQ40/01/01 |
| BACILLUS CEREUS | NMP g | ≤ 1000 | B15/01/02 |


 CHEFE CONTROLE DA QUALIDADE
 DATA 24/05/96

Maria Inês S. ...
 CR 00422708

APÊNDICE B

Os resultados apresentados na Tabela 4.1 correspondem à média de duas medidas de força e deformação na ruptura. A seguir são apresentadas as curvas de força em função do tempo para a primeira sequência de 17 formulações, as demais curvas apresentam a mesma forma.

Stable Micro Systems - Texture Expert

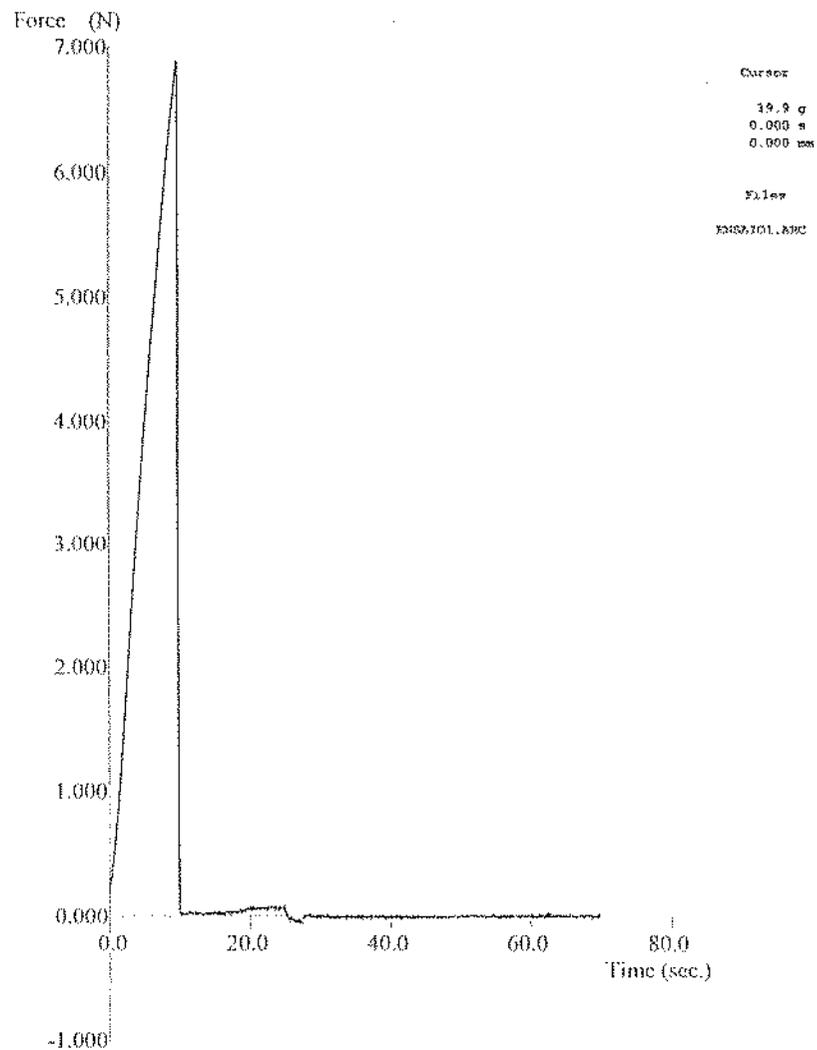


Figura B1: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 1 (ensaio 1) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

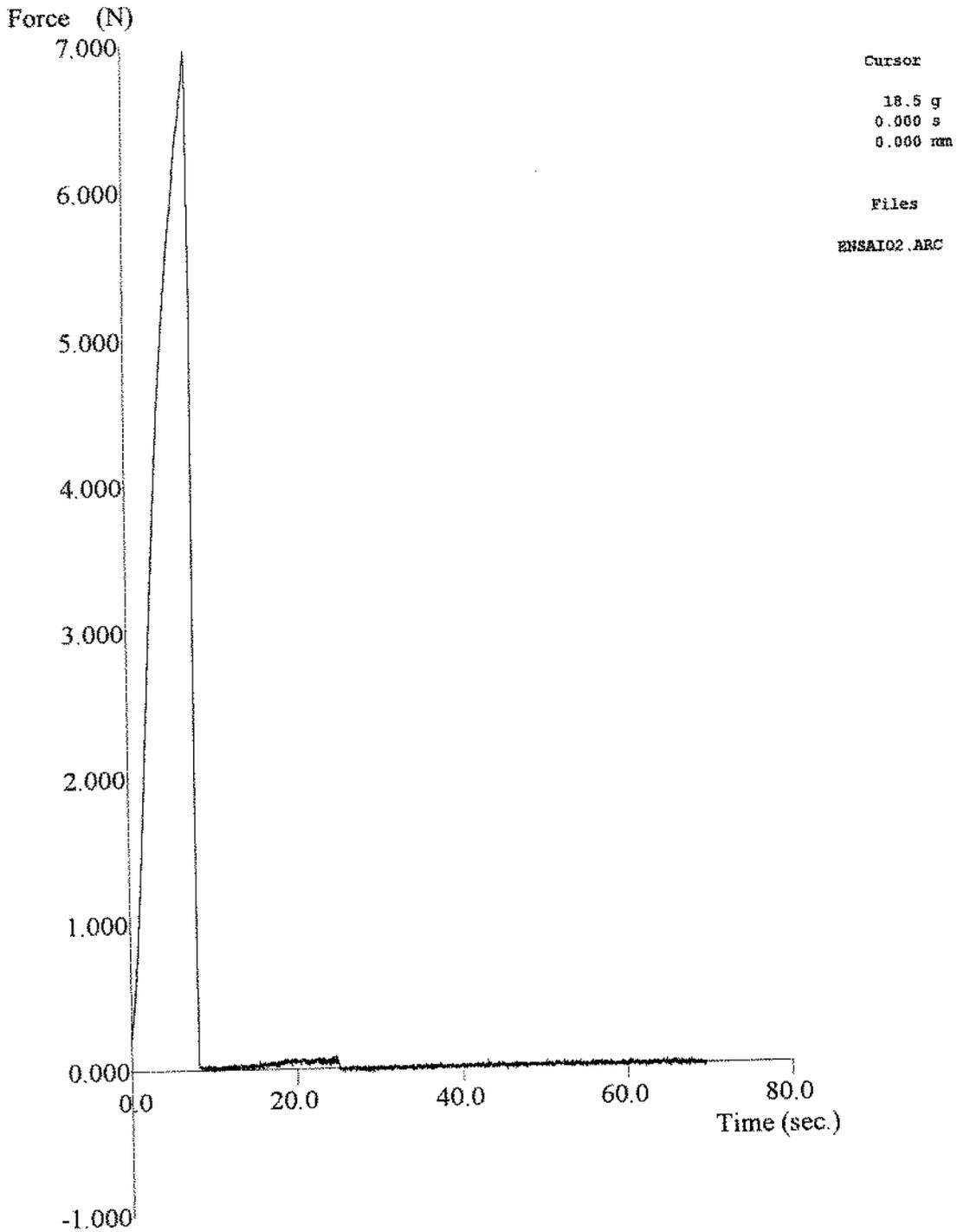


Figura B2: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 2 (ensaio 2) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

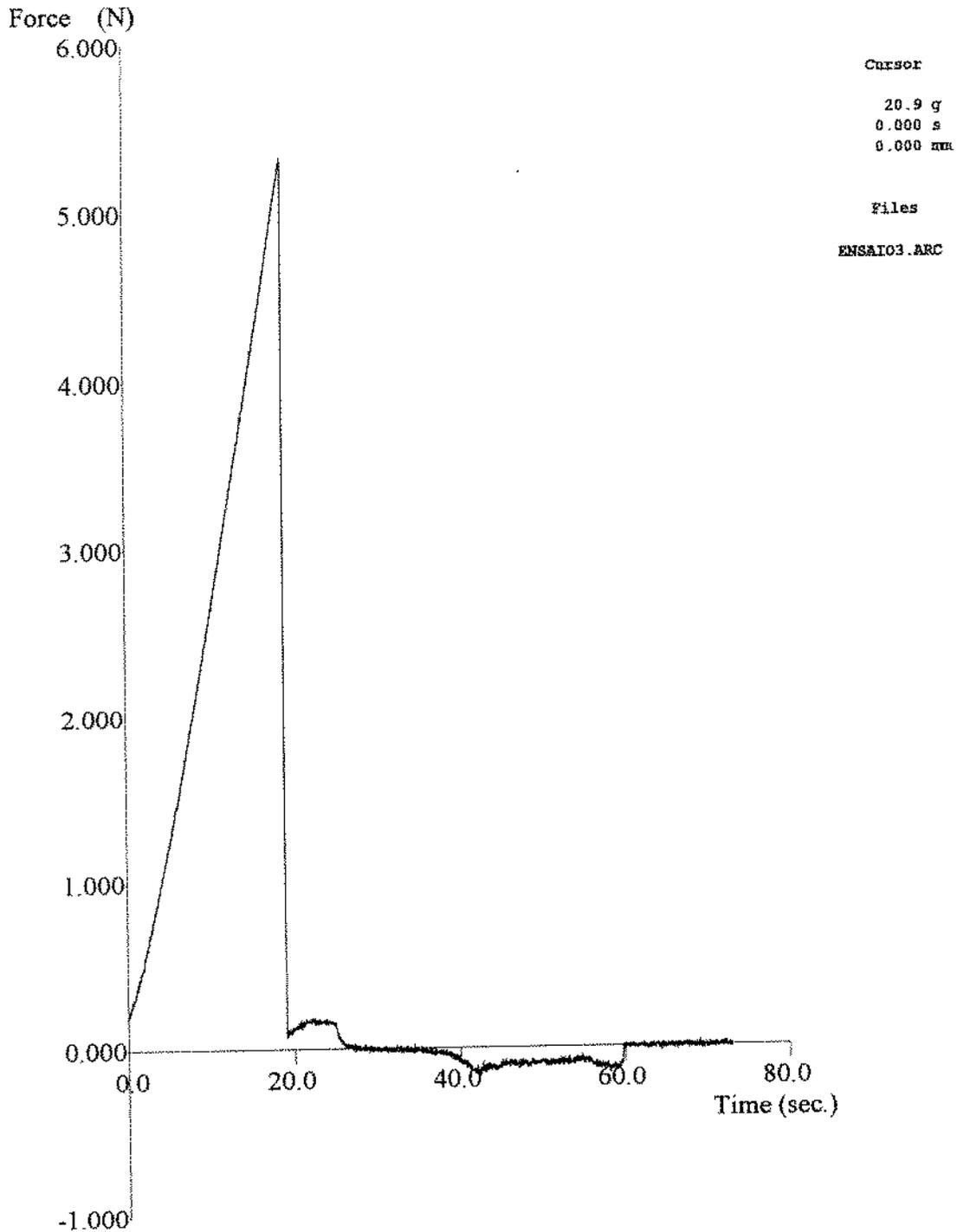


Figura B3: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 3 (ensaio) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

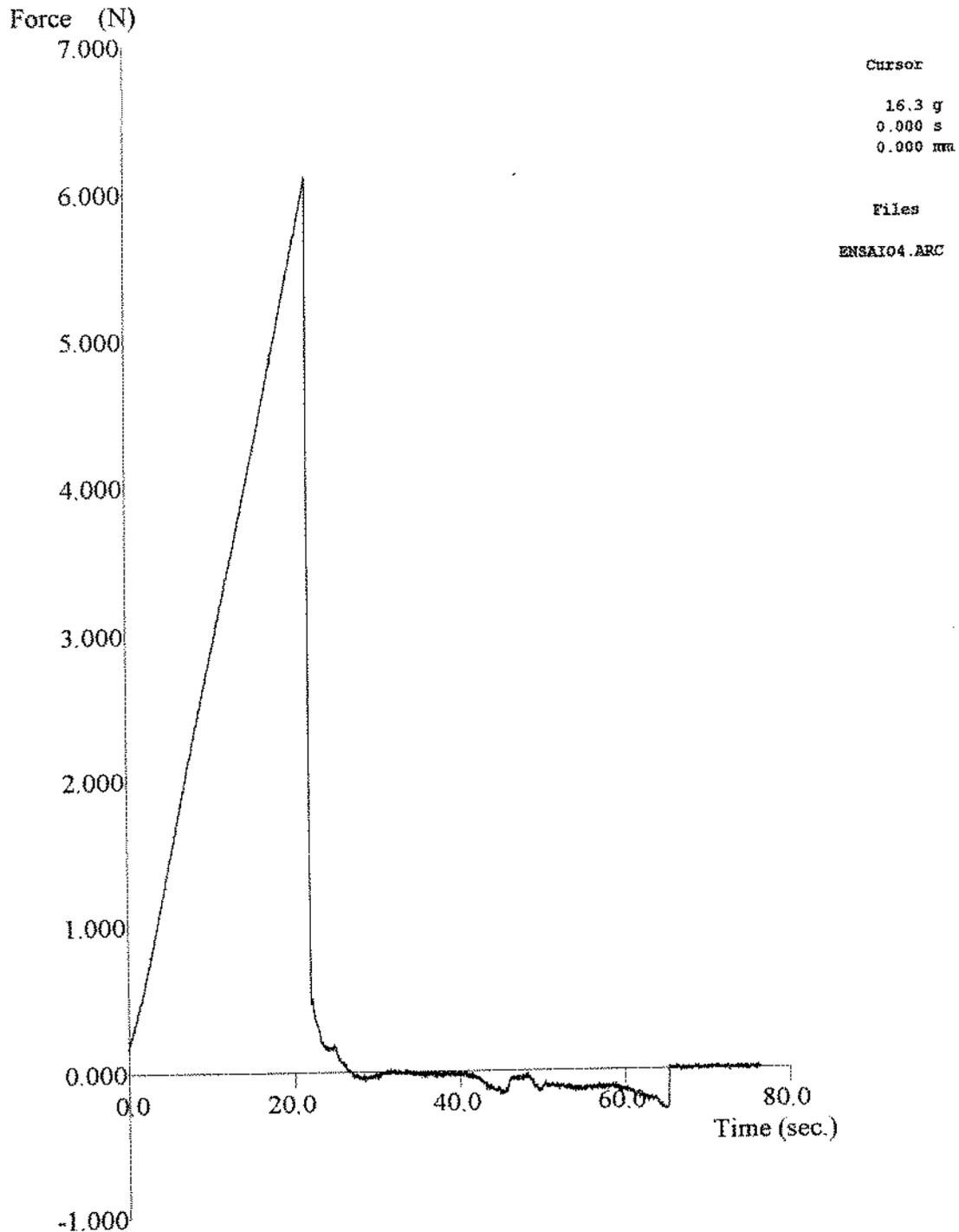


Figura B4: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 4 (ensaio) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

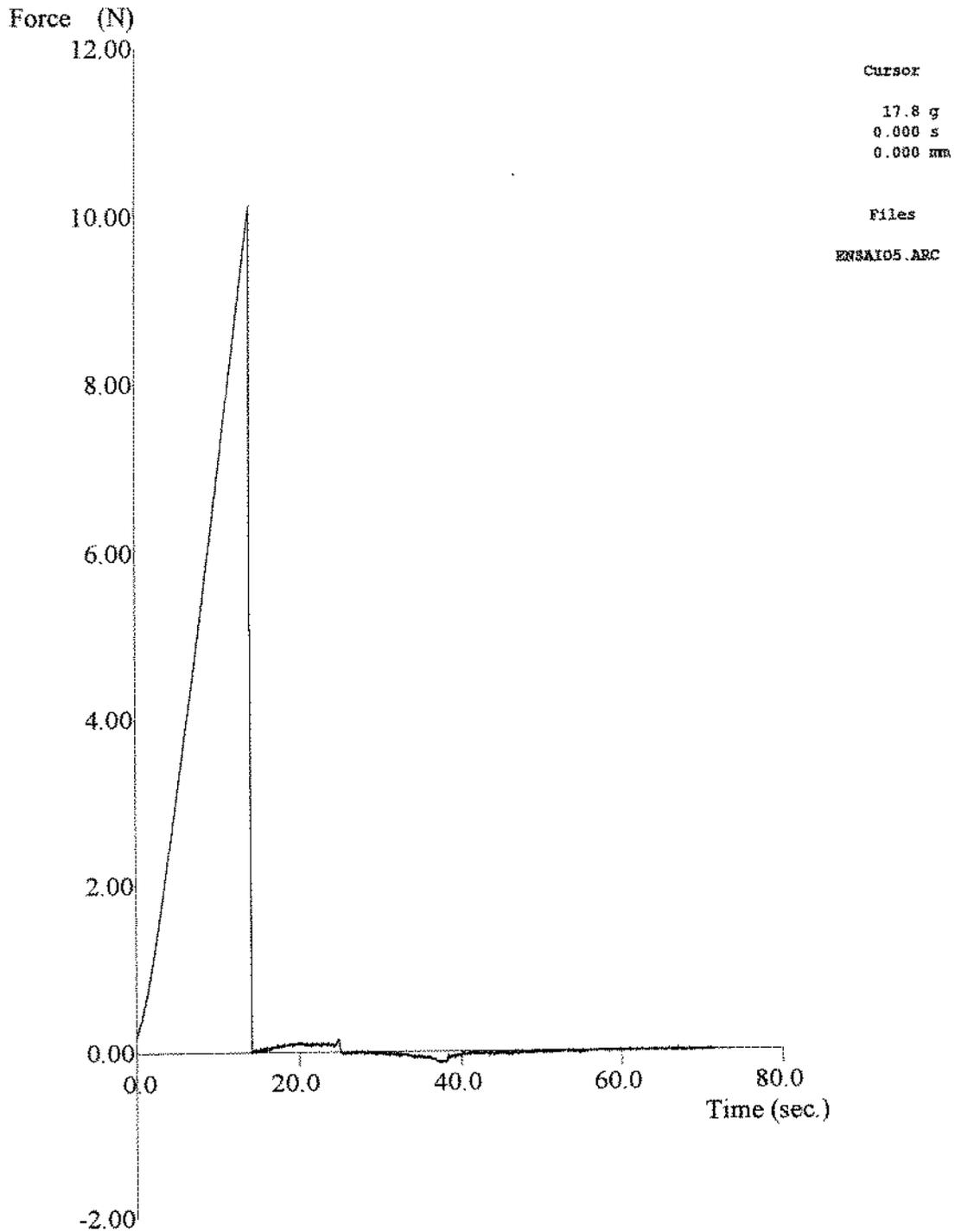


Figura B5: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 5 (ensaio 5) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

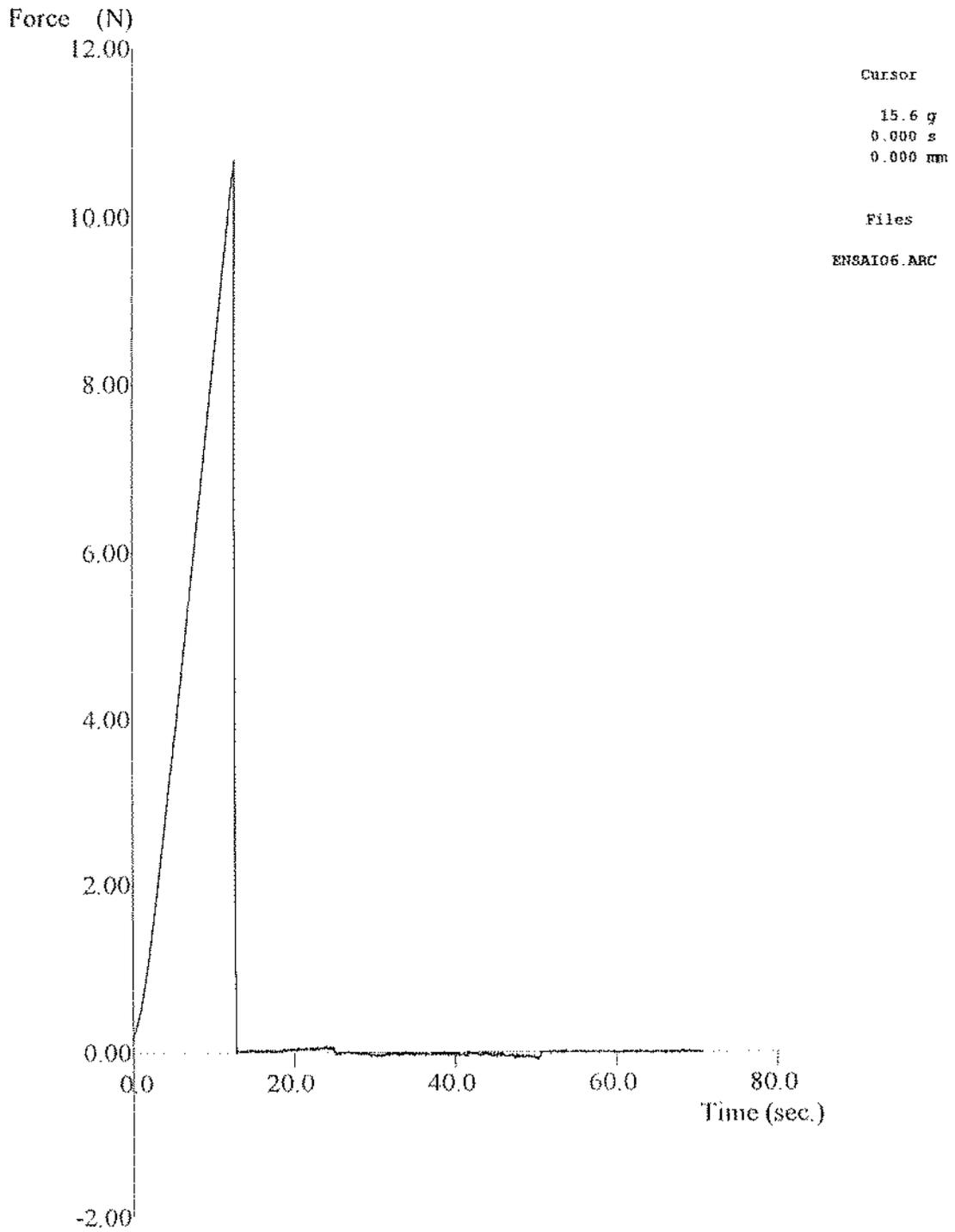


Figura B6: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 6 (ensaio 6) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

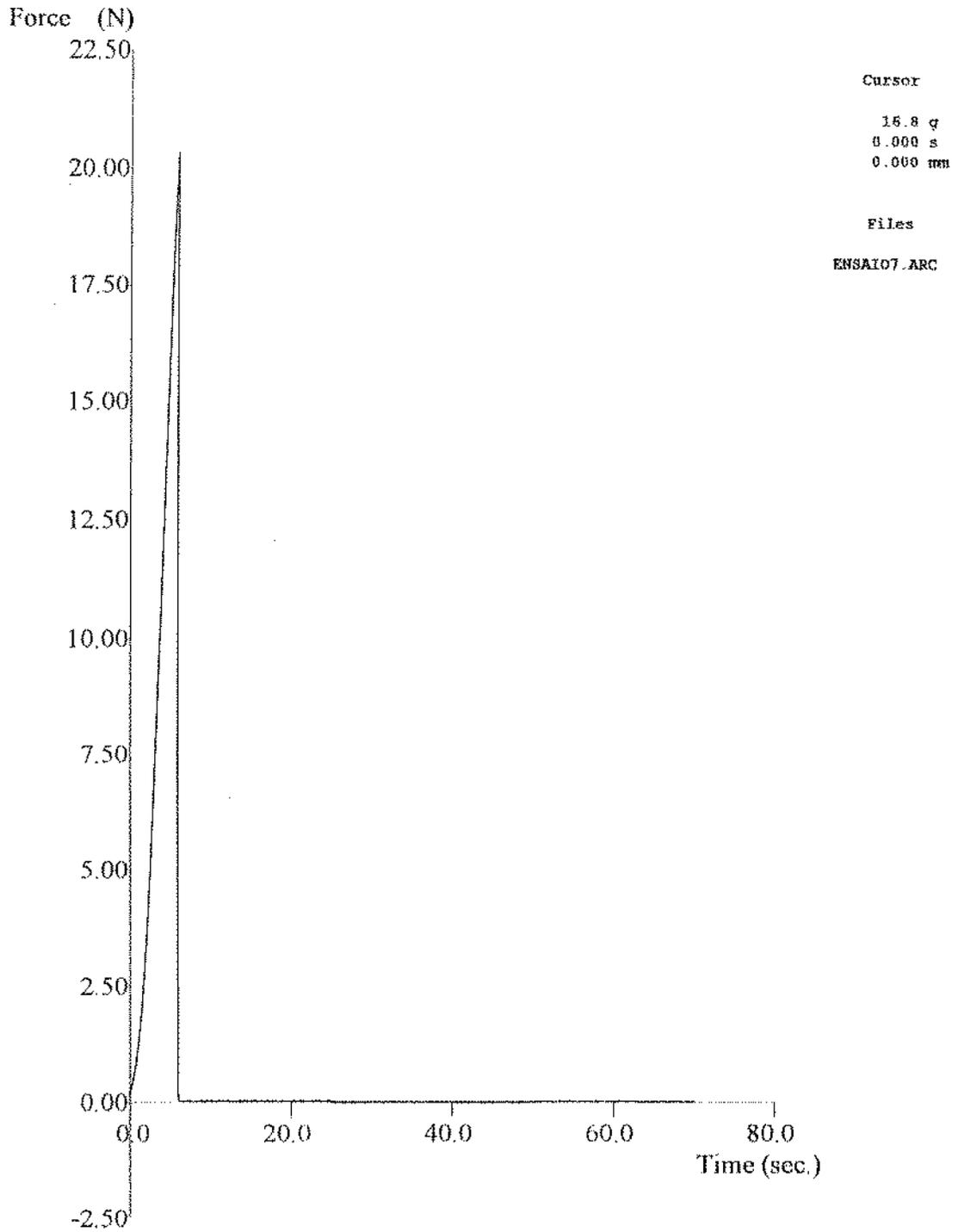


Figura B7: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 7 (ensaio 7) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

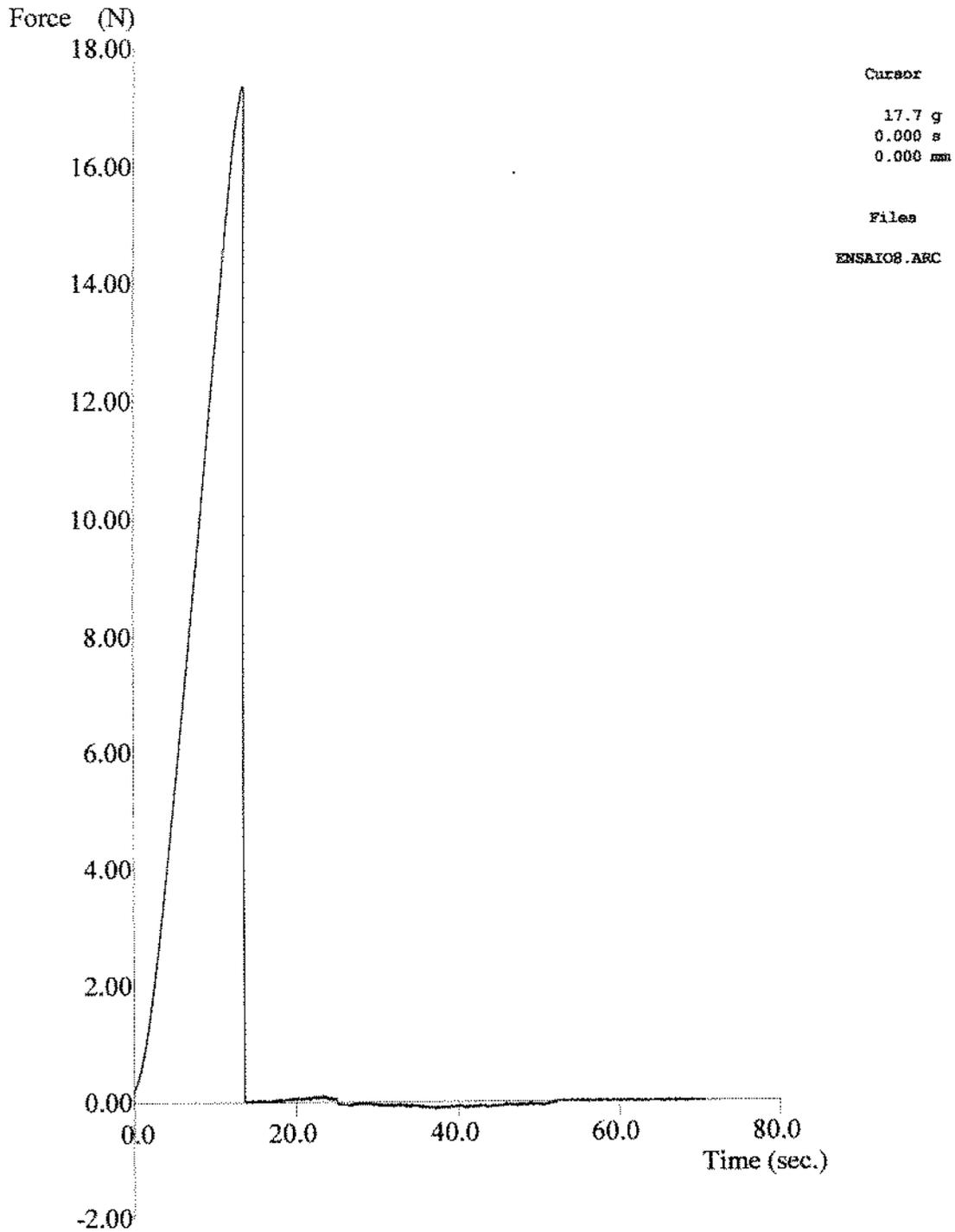


Figura B8: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 8 (ensaio 8) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

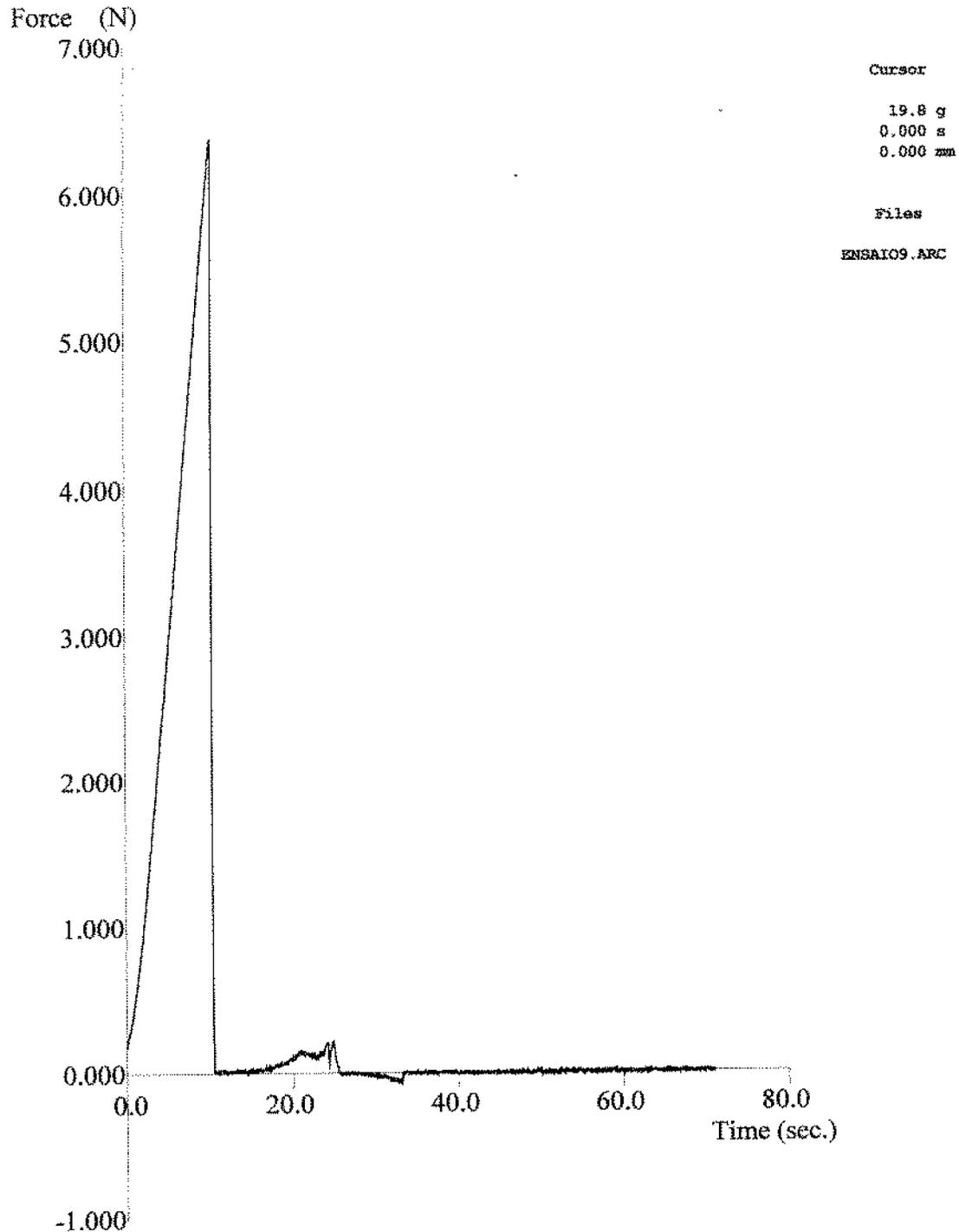


Figura B9: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 9 (ensaio 9) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

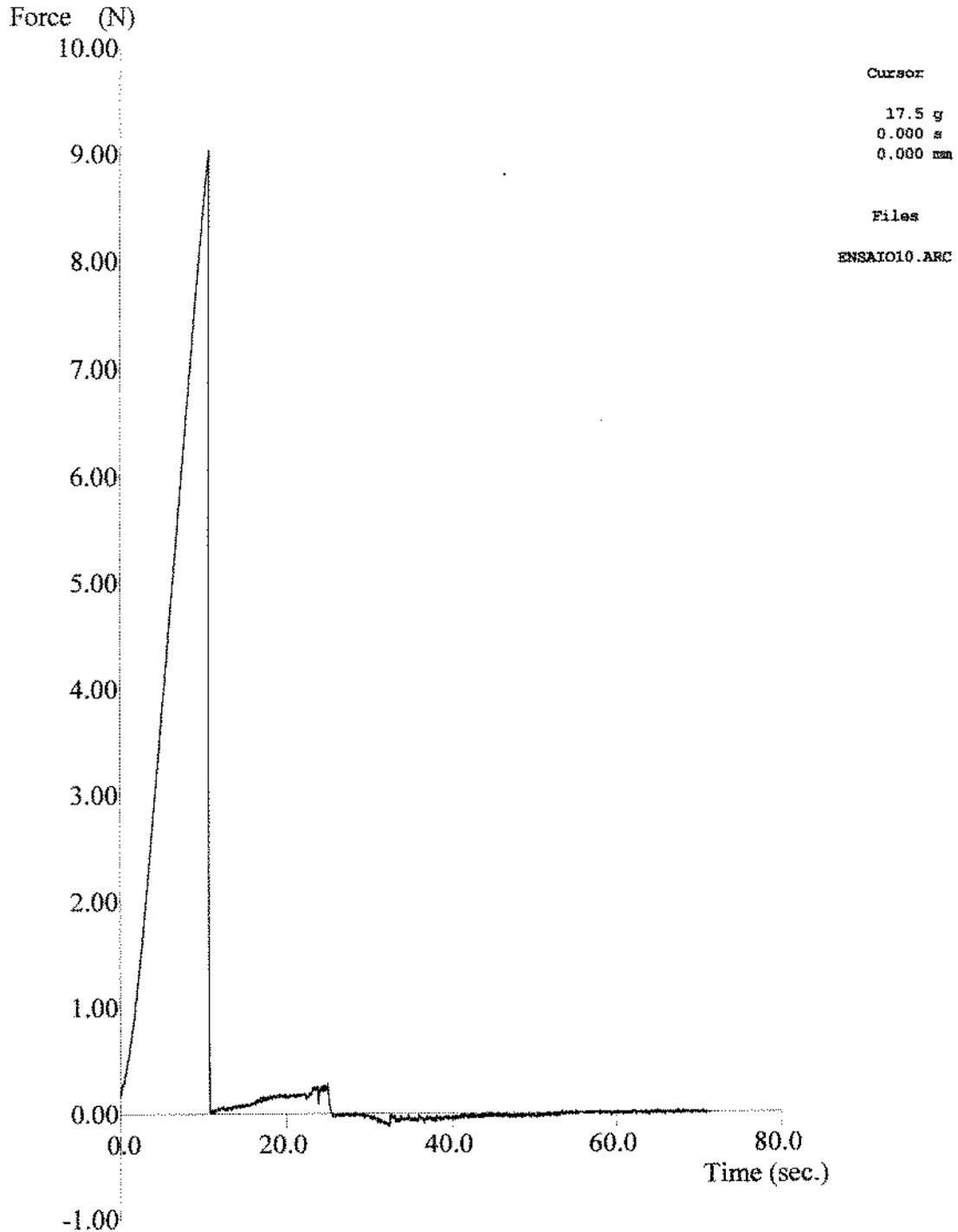


Figura B10: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 10 (ensaio 10) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

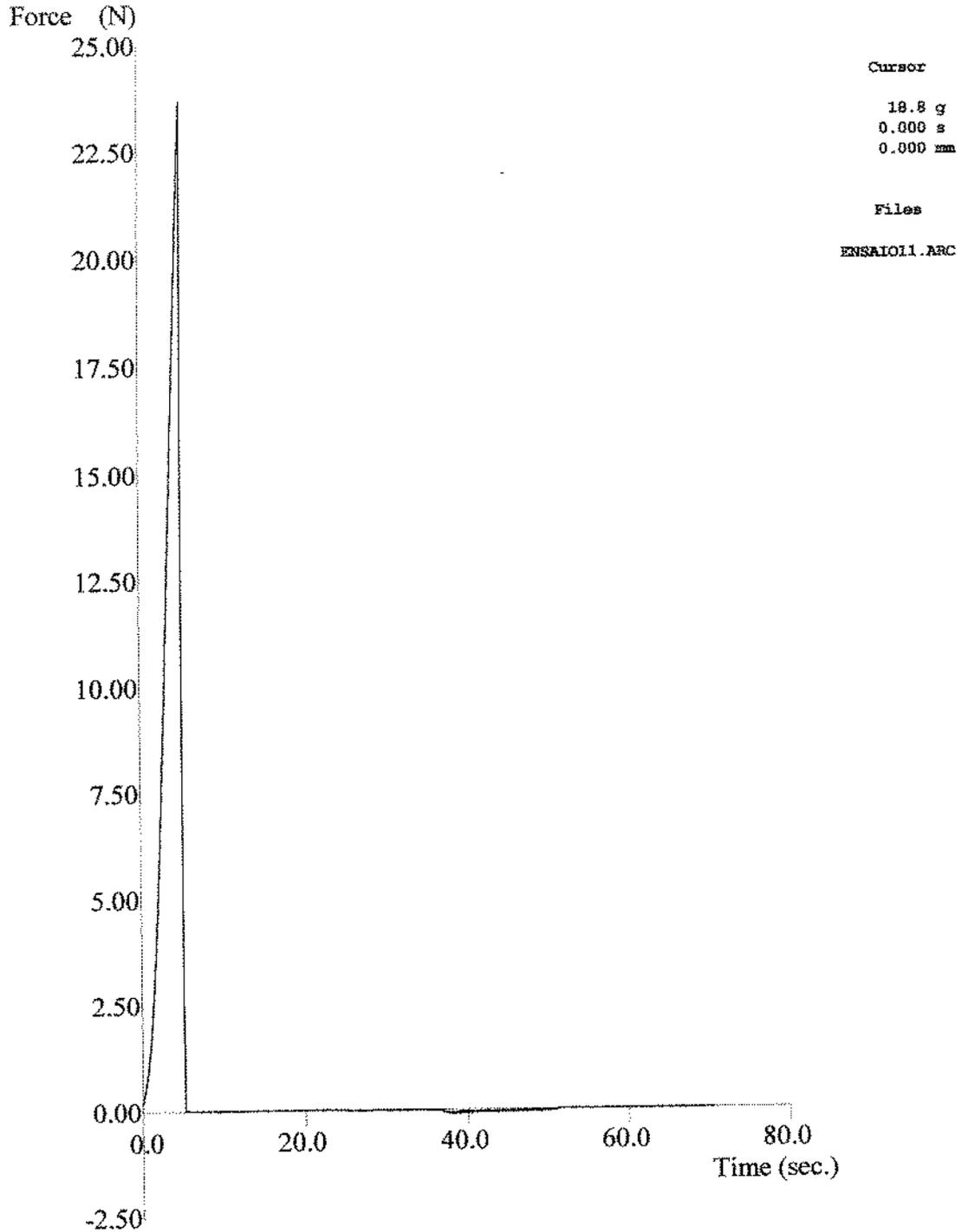


Figura B11: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 11 (ensaio 11) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

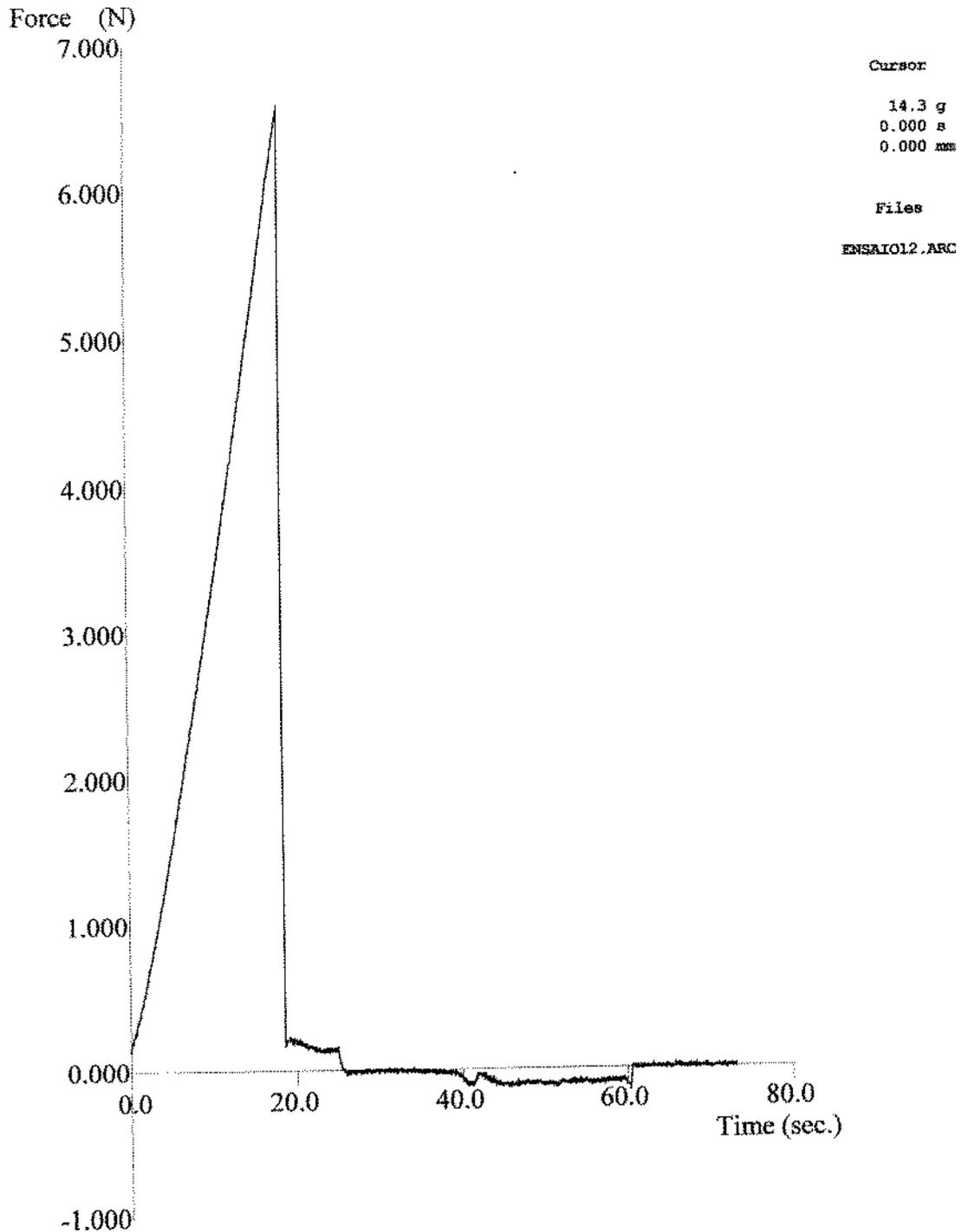


Figura B12: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 12 (ensaio 12) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

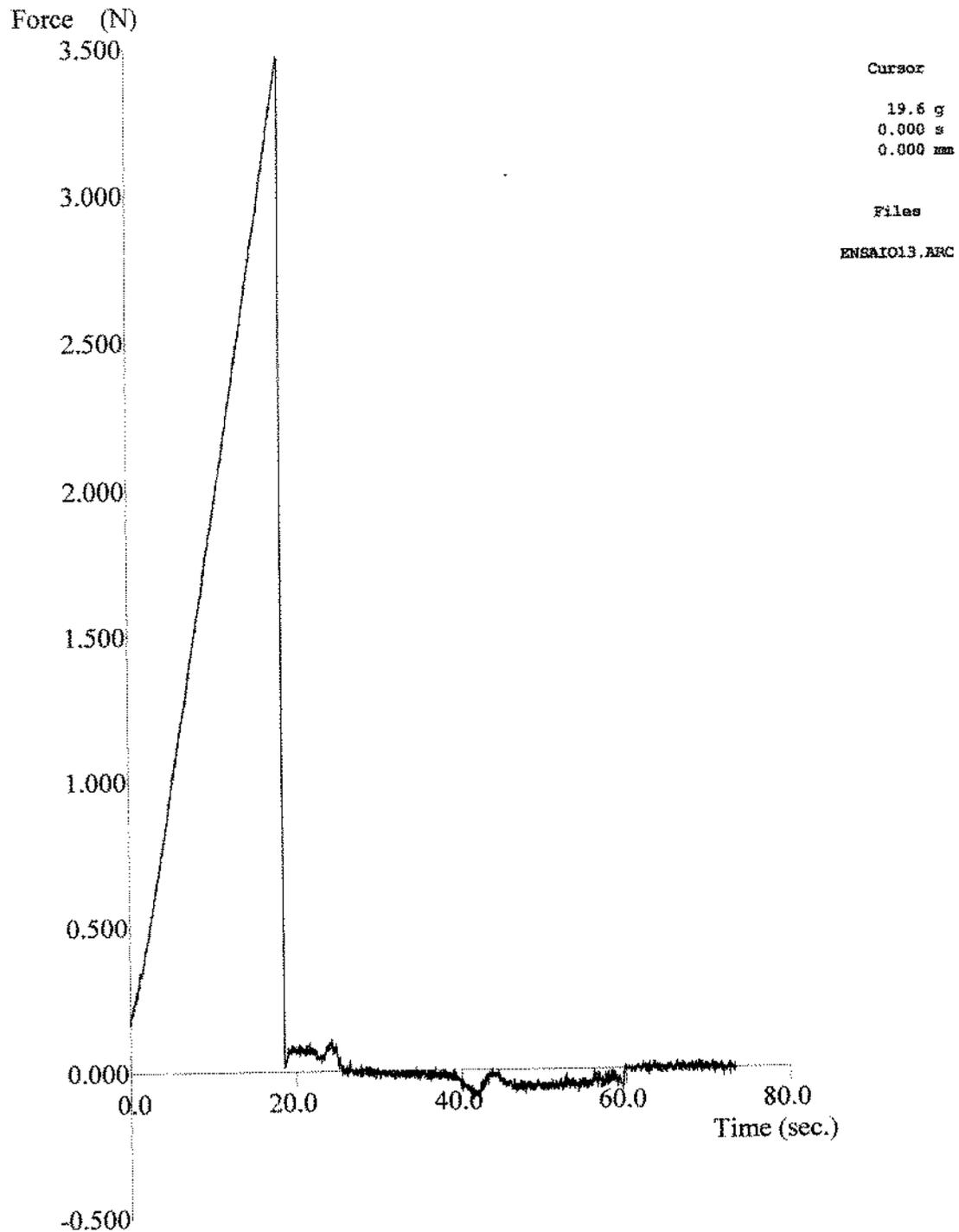


Figura B13: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 13 (ensaio 13) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

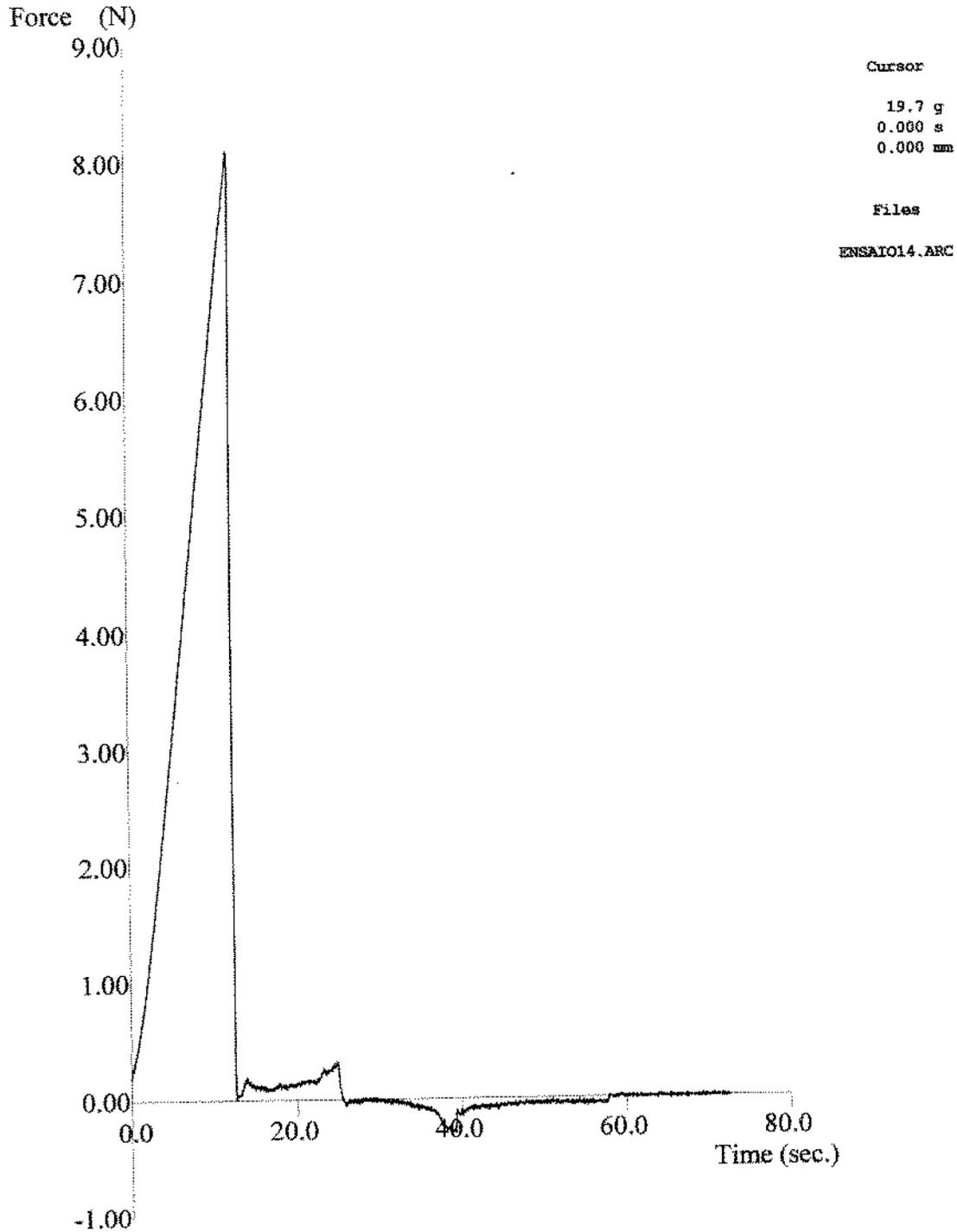


Figura B14: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 14 (ensaio 14) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

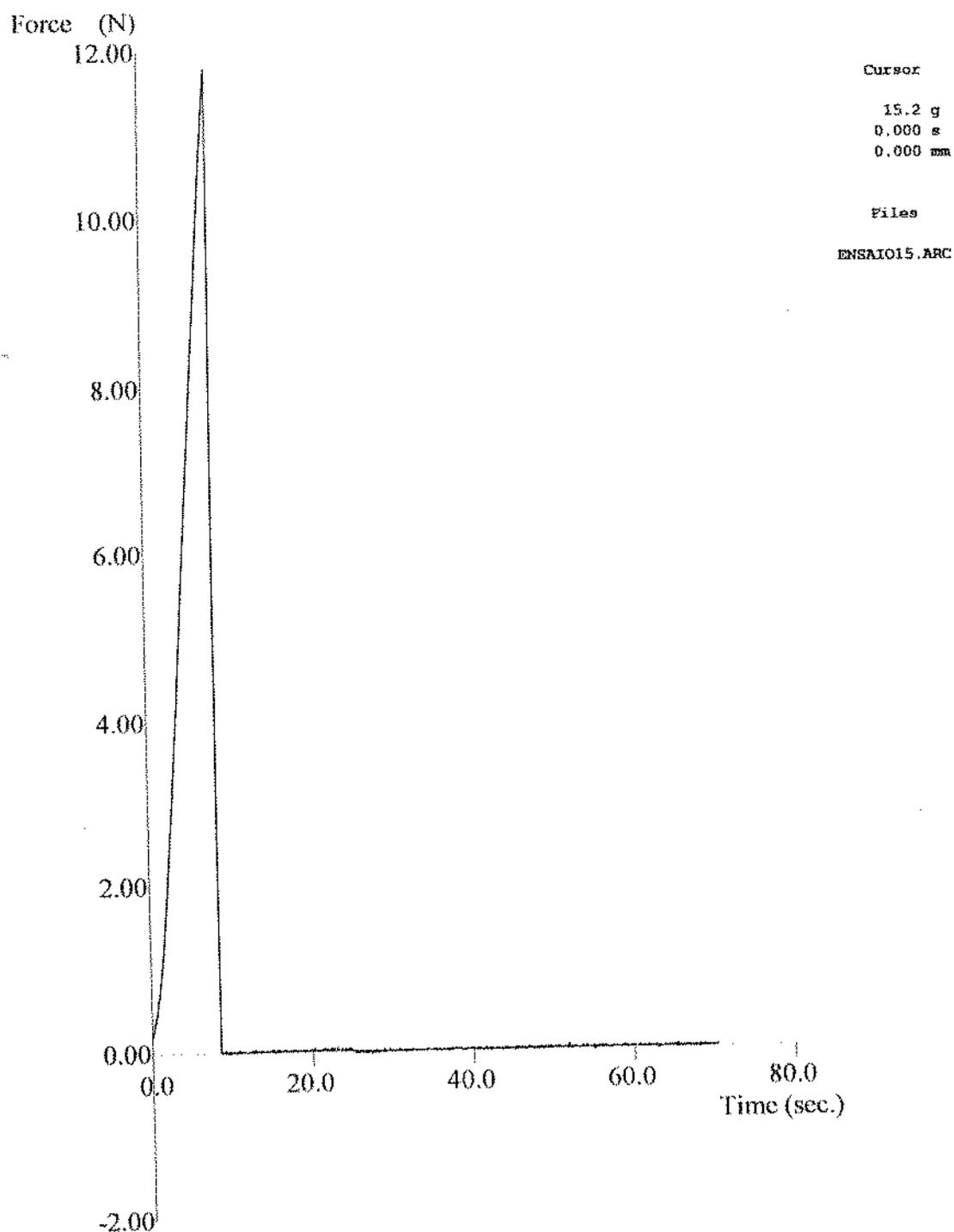


Figura B15: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 15 (ensaio 15) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

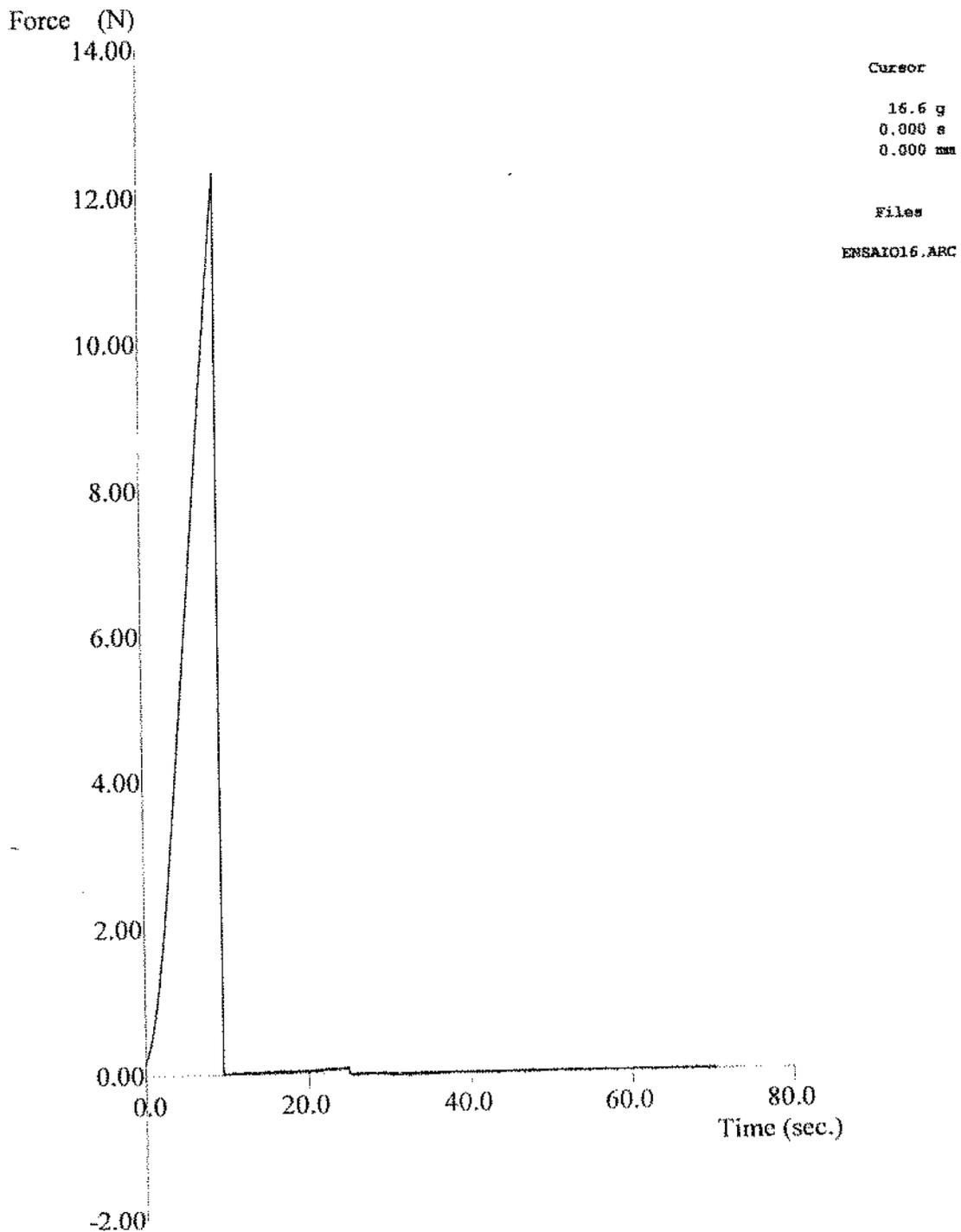


Figura B16: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação n° 16 (ensaio 16) do planejamento experimental.

Stable Micro Systems - Texture Expert

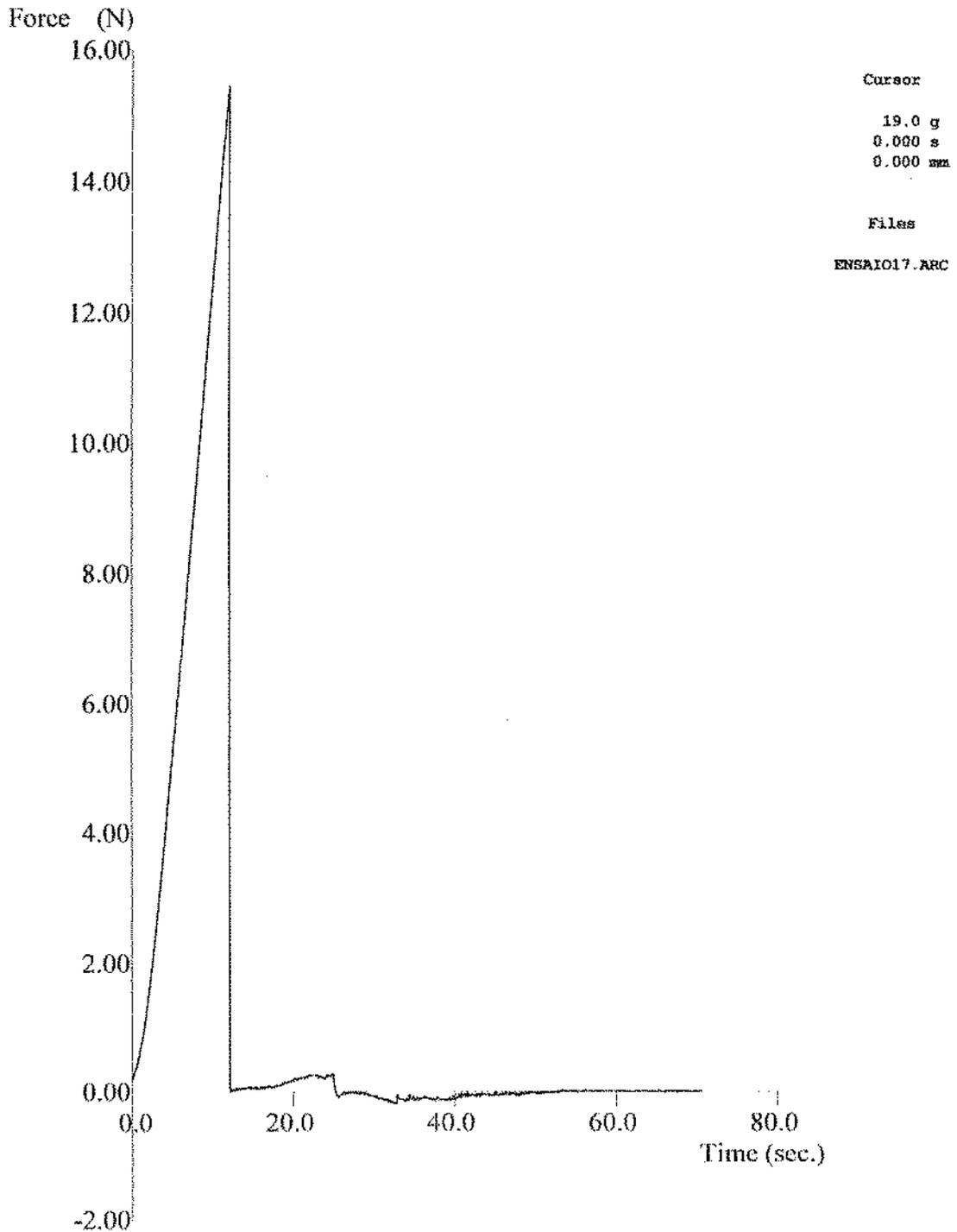


Figura B17: Curva de evolução da força (N) em função do tempo (s), correspondente a formulação nº 17 (ensaio 17) do planejamento experimental.

APÊNDICE C

Os valores dos coeficientes "C" utilizados no cálculo da permeabilidade ao vapor de água foram obtidos através de regressão linear do ganho de peso do sistema em função do tempo, sendo este o coeficiente angular da reta. As figuras apresentadas a seguir representam o ganho de peso médio do sistema (célula + filme) em função do tempo, sendo possível desta forma uma melhor visualização da existência de dois períodos de permeabilidade.

C.1 Permeabilidade ao Vapor de Água na Temperatura de 15°C, para as espessuras se 0.13 mm, 0.15 mm, 0.24 mm, 0.25 mm, 0.26 mm e 0.32 mm.

Tabela C1: Dados referentes ao ganho de peso do sistema médio (célula + filme), em função do tempo para várias espessuras, na temperatura de 15°C.

| Tempo (horas) | Ganho de Peso (g) | | | | | |
|------------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 0,13 (mm) | 0,15 (mm) | 0,24 (mm) | 0,25 (mm) | 0,26 (mm) | 0,32 (mm) |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 24 | 0,32 | 0,36 | 0,29 | 0,27 | 0,13 | 0,29 |
| 48 | 0,63 | 0,68 | 0,60 | 0,59 | 0,45 | 0,54 |
| 72 | 0,97 | 0,99 | 0,98 | 0,87 | 0,75 | 0,81 |
| 96 | 1,25 | 1,38 | 1,40 | 1,20 | 1,17 | 1,18 |
| 120 | 1,56 | 1,73 | 1,77 | 1,54 | 1,52 | 1,49 |
| 144 | 2,09 | 2,27 | 2,42 | 2,12 | 2,00 | 2,00 |
| 168 | 2,52 | 2,55 | 2,82 | 2,54 | 2,38 | 2,29 |
| 240 | 3,5 | 3,69 | 3,83 | 3,65 | 3,35 | 3,06 |
| 288 | 4,26 | 4,44 | 4,57 | 4,42 | 4,19 | 3,64 |
| 336 | 5,12 | 5,35 | 5,45 | 5,17 | 5,00 | 4,30 |
| 432 | 6,62 | 6,54 | 6,77 | 6,54 | 6,25 | 5,80 |
| 528 | 7,65 | 7,73 | 7,80 | 7,77 | 7,34 | 6,85 |
| 625 | 9,08 | 8,63 | 9,16 | 8,95 | 8,56 | 8,23 |
| 697 | 10 | 9,33 | 10,14 | 10,46 | 9,56 | 9,00 |
| 937 | 10,01 | 10,52 | 12,64 | 11,46 | 11,20 | 11,02 |

Obs.: experimentos realizados em duplicata.

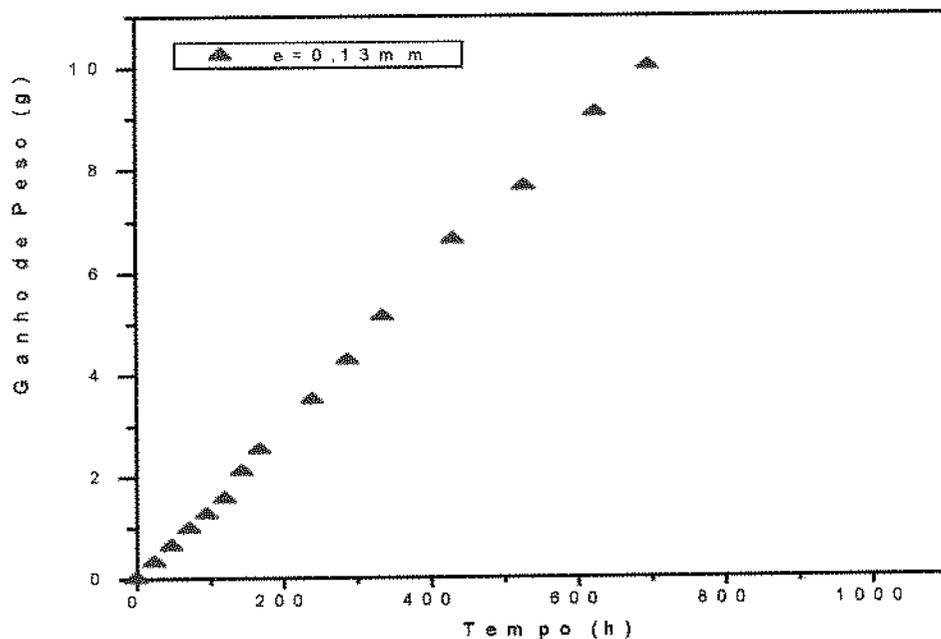


Figura C1: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 15°C para filme com espessura de 0,13mm.

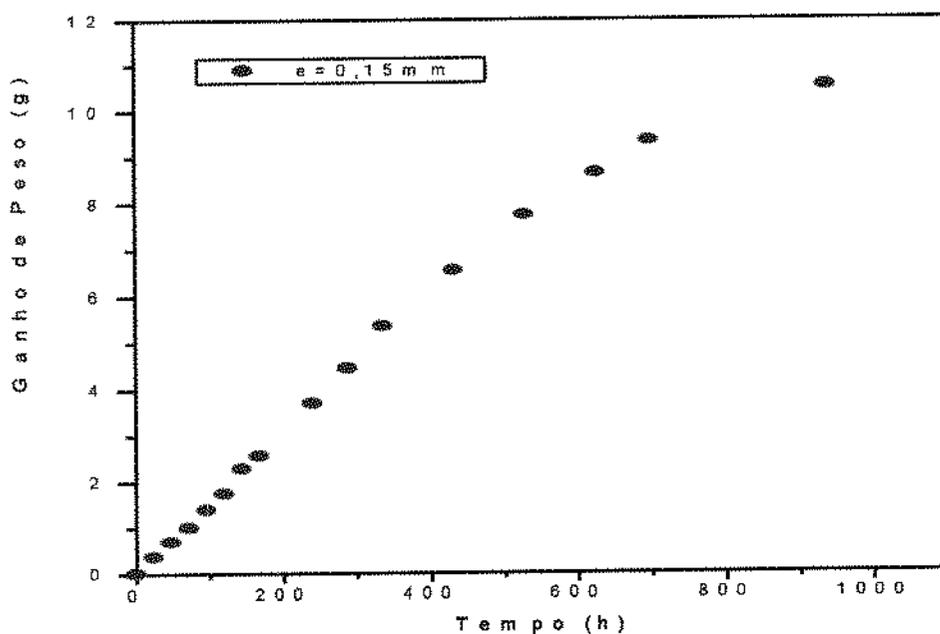


Figura C2: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 15°C para filme com espessura de 0,15mm.

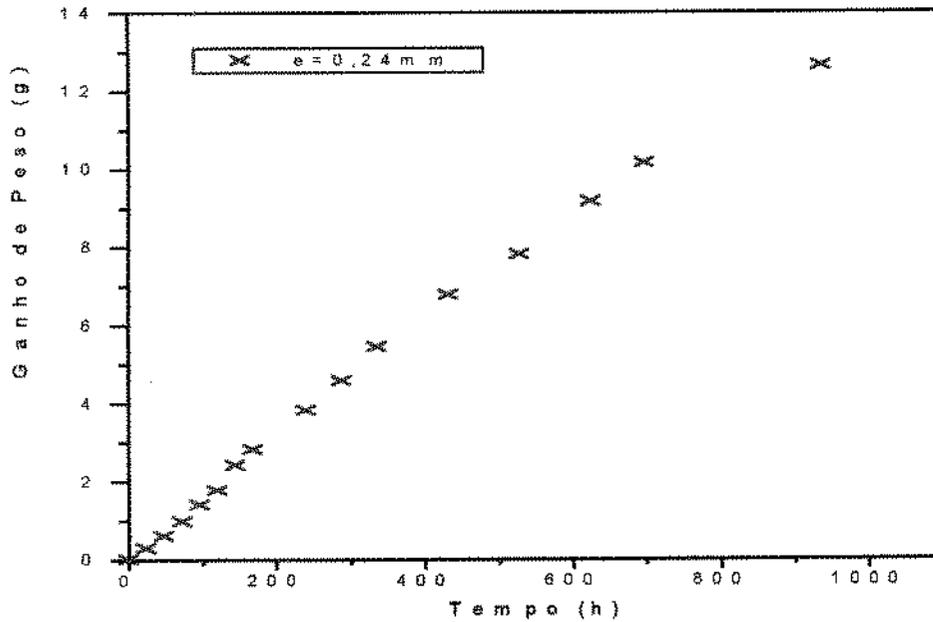


Figura C3: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 15°C para filme com espessura de 0,24mm.

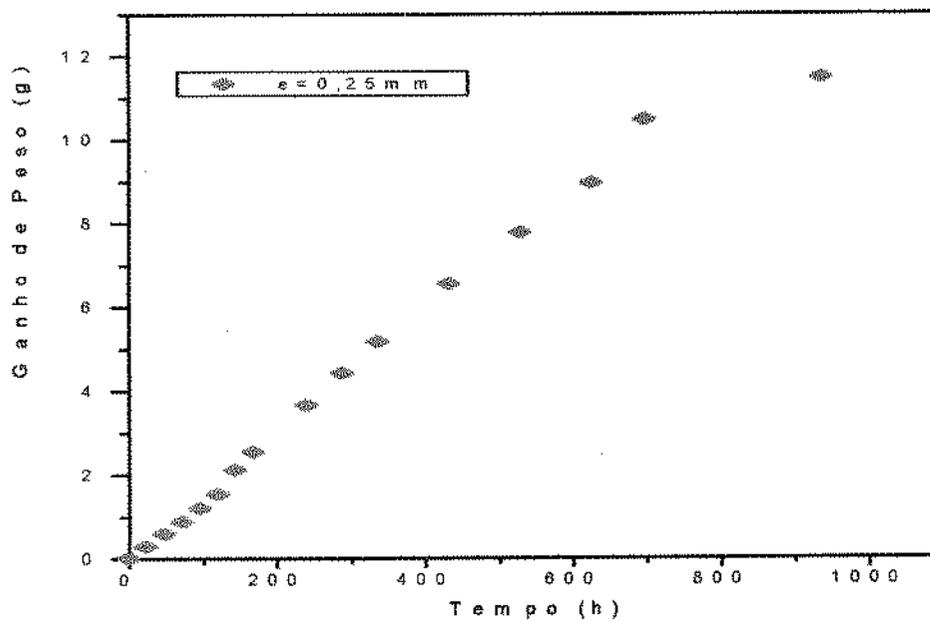


Figura C4: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 15°C para filme com espessura de 0,25mm.

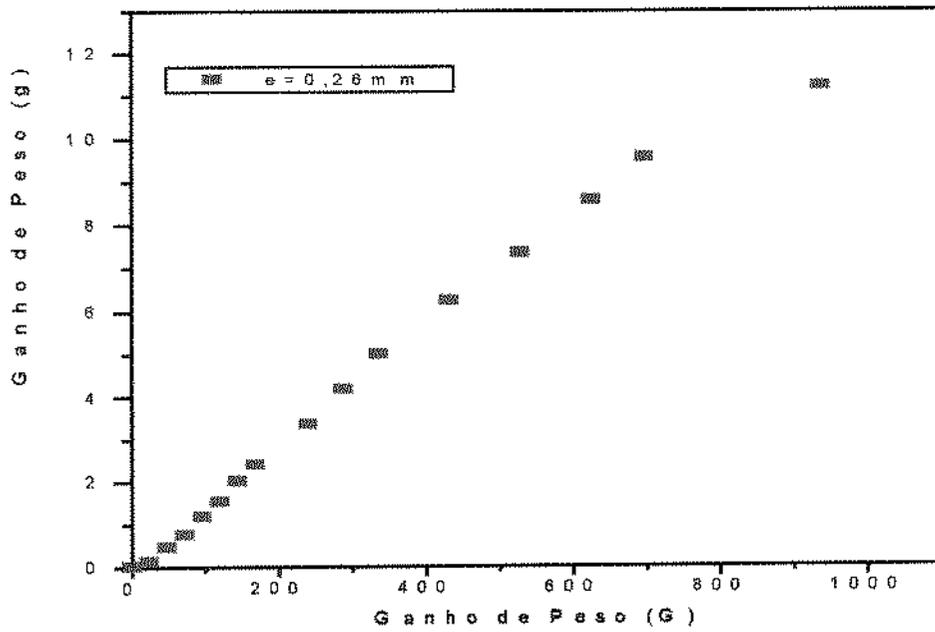


Figura C5: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 15°C para filme com espessura de 0,26mm.

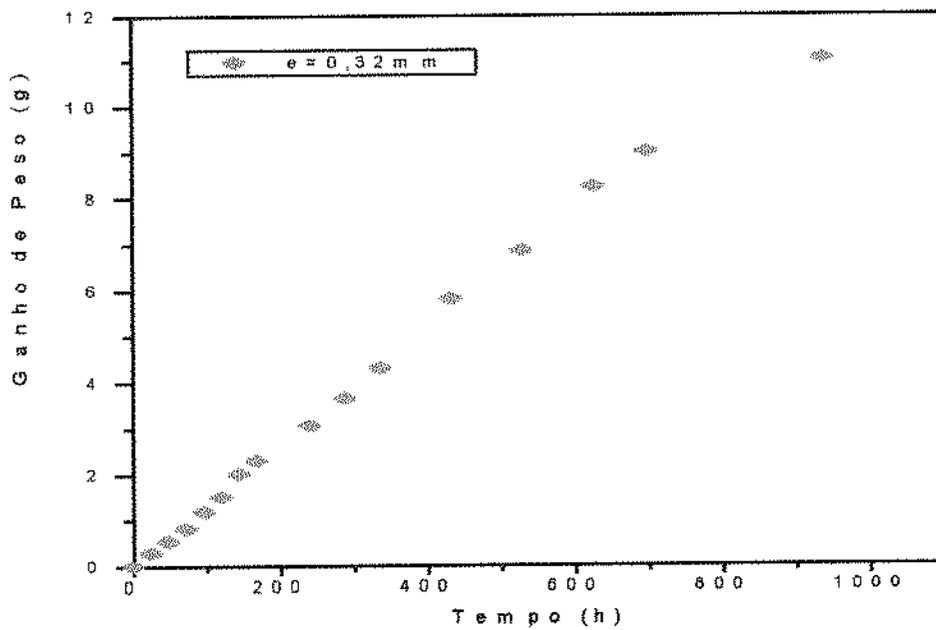


Figura C6: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 15°C para filme com espessura de 0,32mm.

C.2 Permeabilidade ao Vapor de Água na Temperatura de 25°C, para as espessuras se 0.13 mm, 0.15 mm, 0.24 mm, 0.25 mm, 0.26 mm e 0.32 mm.

Tabela C2: Dados referentes ao ganho de peso do médio sistema (célula + filme), em função do tempo para várias espessuras, na temperatura de 25°C.

| Tempo (horas) | Ganho de Peso (g) | | | | | |
|------------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 0,13 (mm) | 0,15 (mm) | 0,24 (mm) | 0,25 (mm) | 0,26 (mm) | 0,32 (mm) |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 24 | 0,63 | 0,78 | 0,59 | 0,64 | 0,55 | 0,52 |
| 48 | 1,19 | 1,37 | 1,16 | 1,61 | 1,01 | 1,40 |
| 72 | 1,85 | 2,65 | 1,65 | 2,23 | 1,57 | 1,91 |
| 96 | 2,59 | 3,32 | 2,24 | 2,76 | 2,21 | 2,42 |
| 120 | 3,37 | 4,20 | 2,78 | 3,73 | 2,84 | 3,14 |
| 144 | 4,35 | 5,03 | 3,58 | 6,48 | 4,43 | 3,92 |
| 168 | 4,35 | 6,99 | 6,36 | 7,69 | 6,37 | 5,89 |
| 240 | 5,17 | 8,28 | 7,56 | 8,85 | 7,51 | 7,08 |
| 288 | 8,53 | 9,45 | 8,84 | 10,63 | 10,53 | 7,91 |
| 336 | 9,81 | 11,22 | 10,59 | 11,17 | 11,99 | 10,22 |
| 432 | 11,63 | 12,00 | 12,12 | * | * | * |

Obs.: experimentos realizados em duplicata.

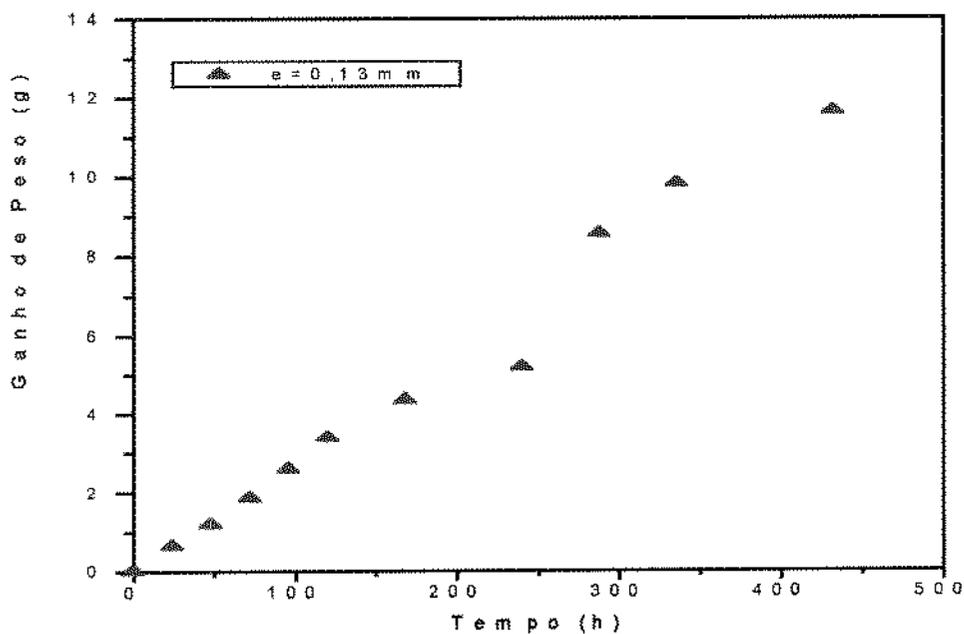


Figura C7: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 25°C para filme com espessura de 0,13mm.

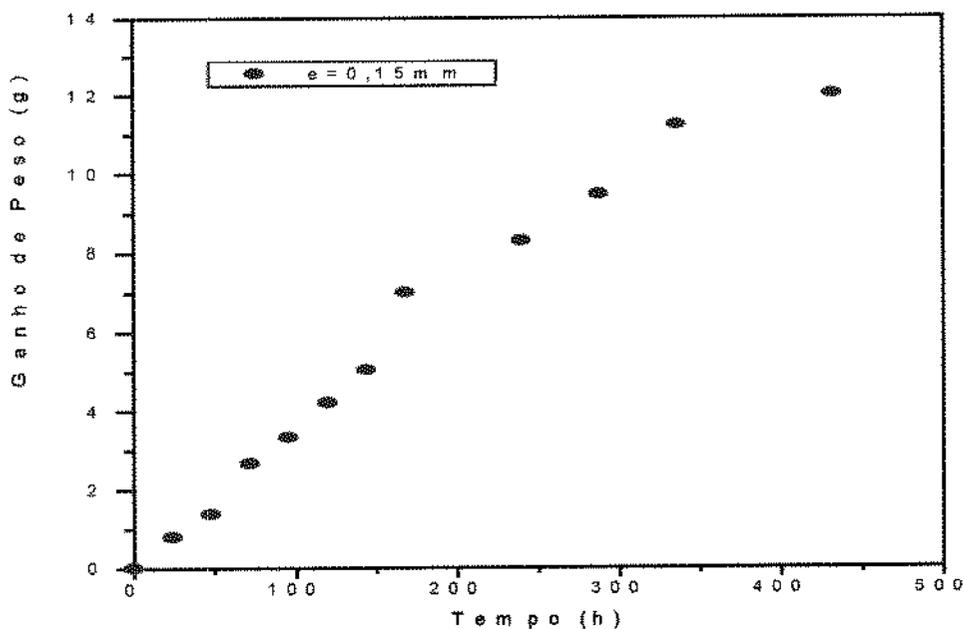


Figura C8: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 25°C para filme com espessura de 0,15mm.

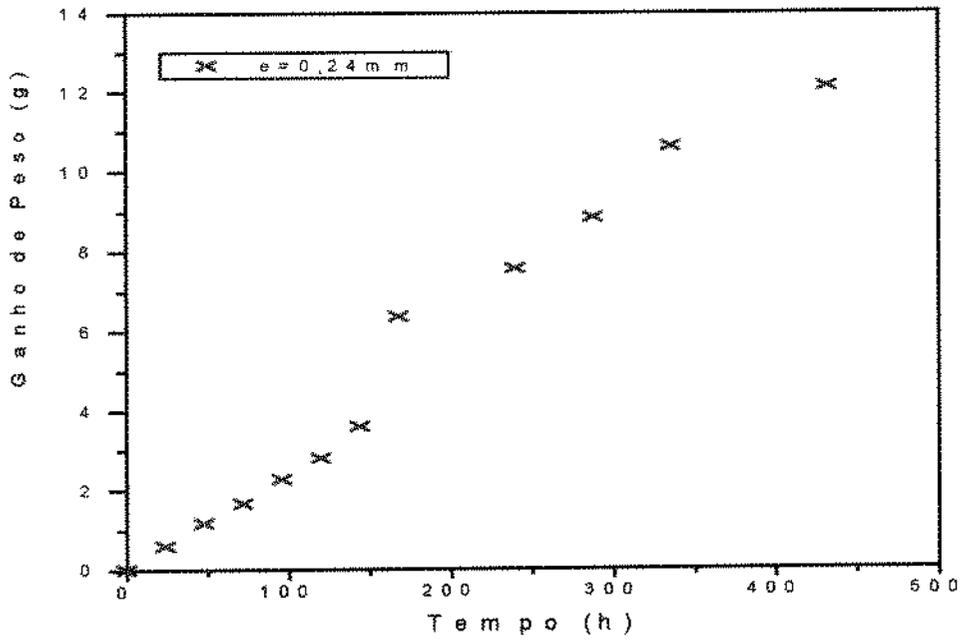


Figura C9: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 25°C para filme com espessura de 0,24mm.

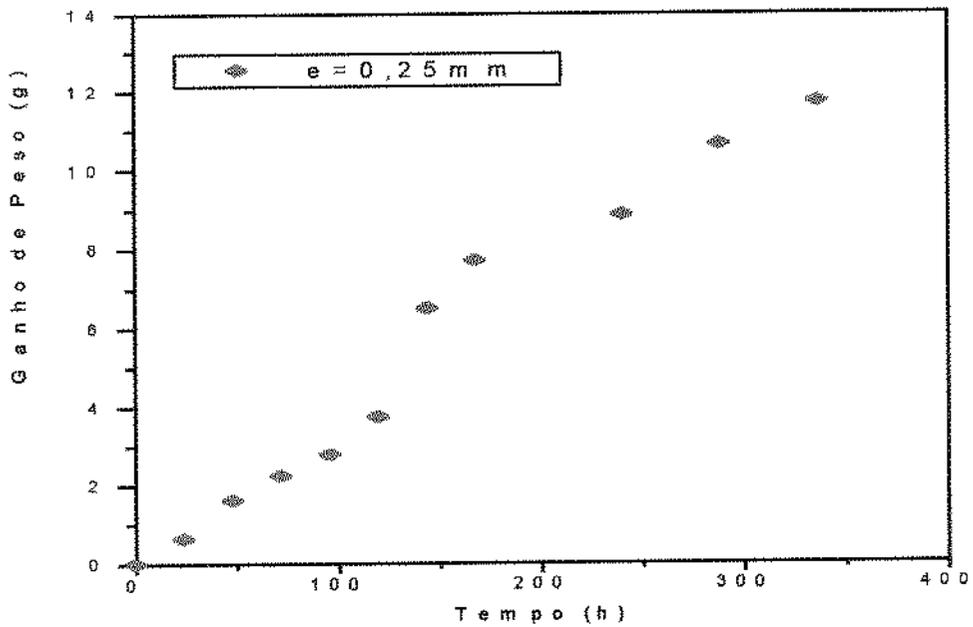


Figura C10: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 25°C para filme com espessura de 0,25mm.

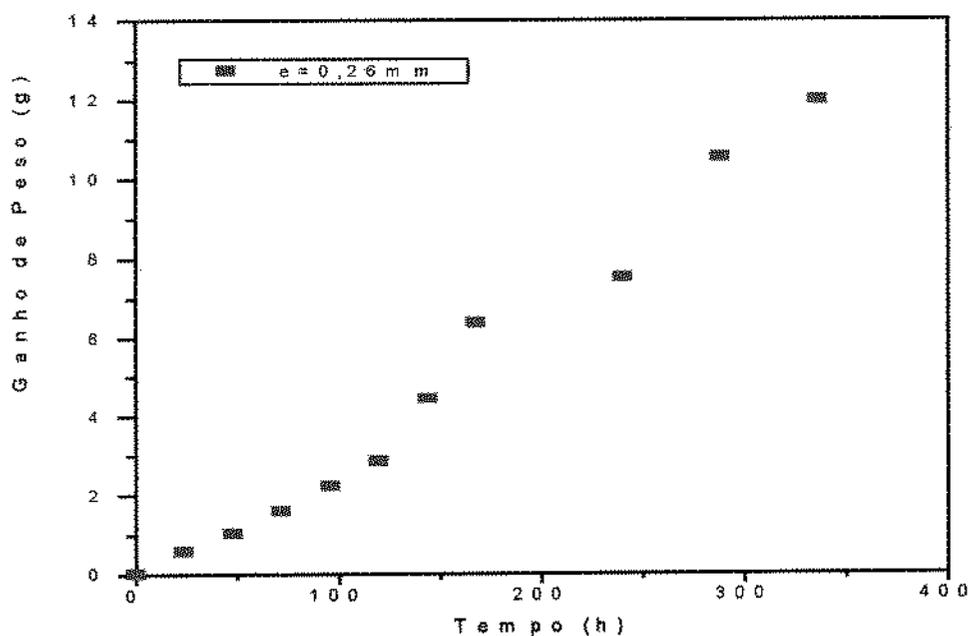


Figura C11: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 25⁰C para filme com espessura de 0,26mm.

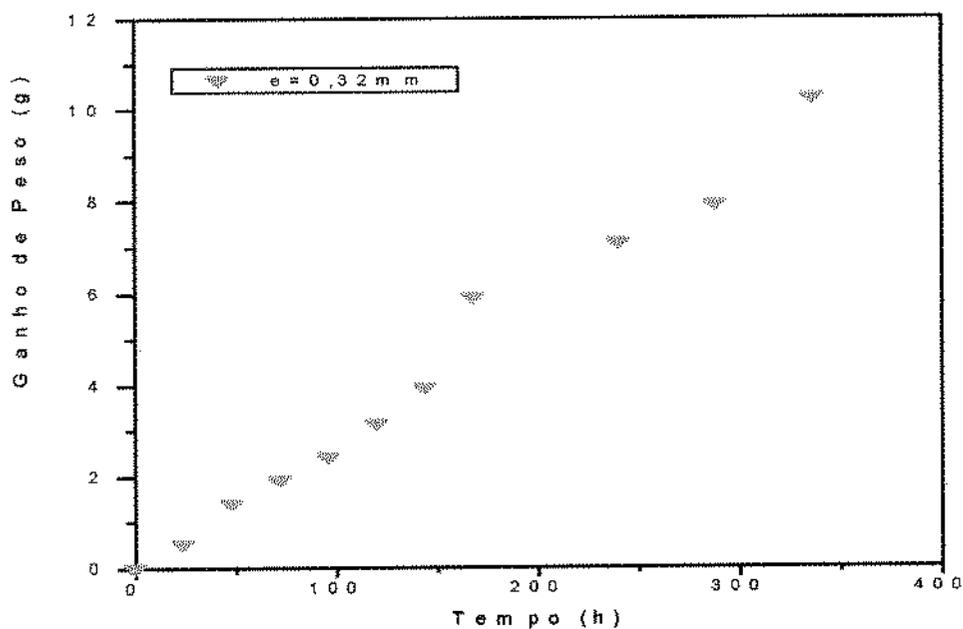


Figura C12: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 25⁰C para filme com espessura de 0,32mm.

C.3 Permeabilidade ao Vapor de Água na Temperatura de 35°C, para as espessuras se 0.13 mm, 0.15 mm, 0.24 mm, 0.25 mm, 0.26 mm e 0.32 mm.

Tabela C3: Dados referentes ao ganho de peso médio do sistema (célula + filme), em função do tempo para várias espessuras, na temperatura de 35°C.

| Tempo (horas) | Ganho de Peso (g) | | | | | |
|------------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 0,13 (mm) | 0,15 (mm) | 0,24 (mm) | 0,25 (mm) | 0,26 (mm) | 0,32 (mm) |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 24 | 1,63 | 1,80 | 0,29 | 1,04 | 1,08 | 1,23 |
| 48 | 2,54 | 1,82 | 0,60 | 2,04 | 2,14 | 1,47 |
| 72 | 3,92 | 3,21 | 0,98 | 2,95 | 3,00 | 2,72 |
| 96 | 5,05 | 4,44 | 1,40 | 3,83 | 3,95 | 3,94 |
| 120 | 6,52 | 5,76 | 1,77 | 5,03 | 5,08 | 4,94 |
| 144 | 7,66 | 6,73 | 2,42 | 5,95 | 6,10 | 6,47 |
| 168 | 8,88 | 7,74 | 2,82 | 7,09 | 7,14 | 7,55 |
| 240 | 9,96 | 8,64 | 3,83 | 8,21 | 8,15 | 8,66 |
| 288 | 11,56 | 9,84 | 4,57 | 10,48 | 10,84 | 10,38 |

Obs.: experimentos realizados em duplicata.

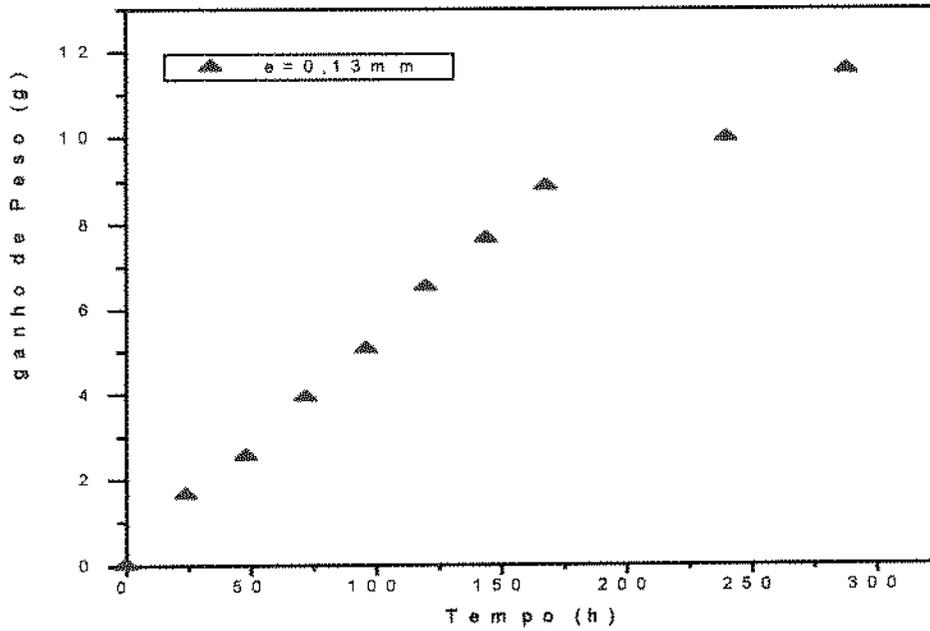


Figura C13: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 35°C para filme com espessura de 0,13mm.

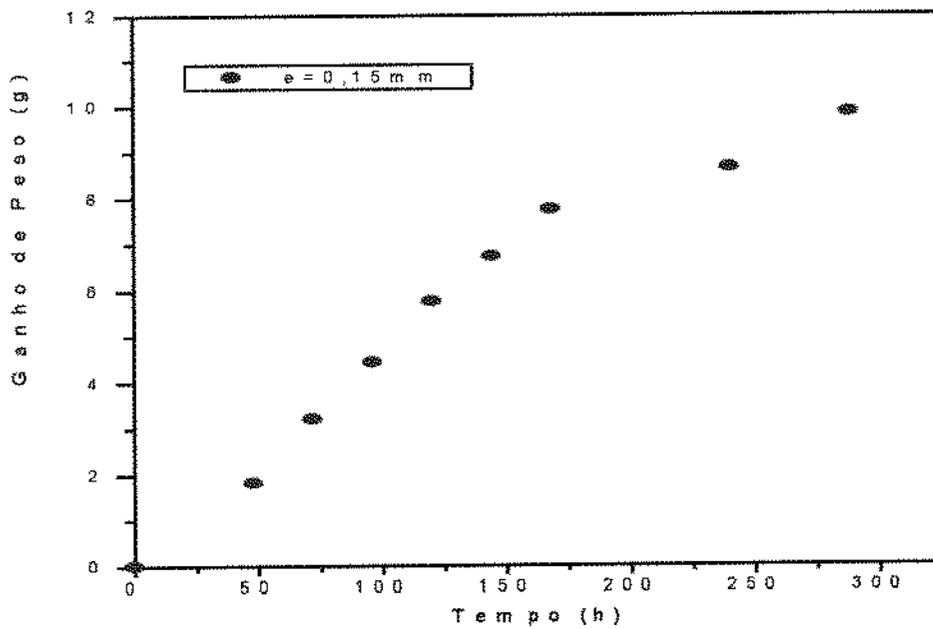


Figura C14: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 35°C para filme com espessura de 0,15mm.

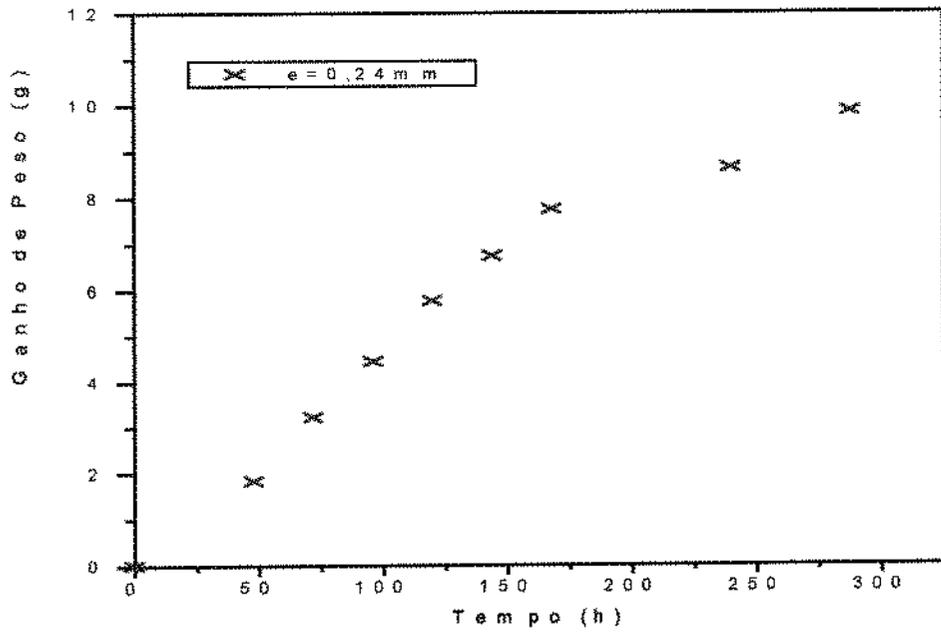


Figura C15: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 35°C para filme com espessura de 0,24mm.

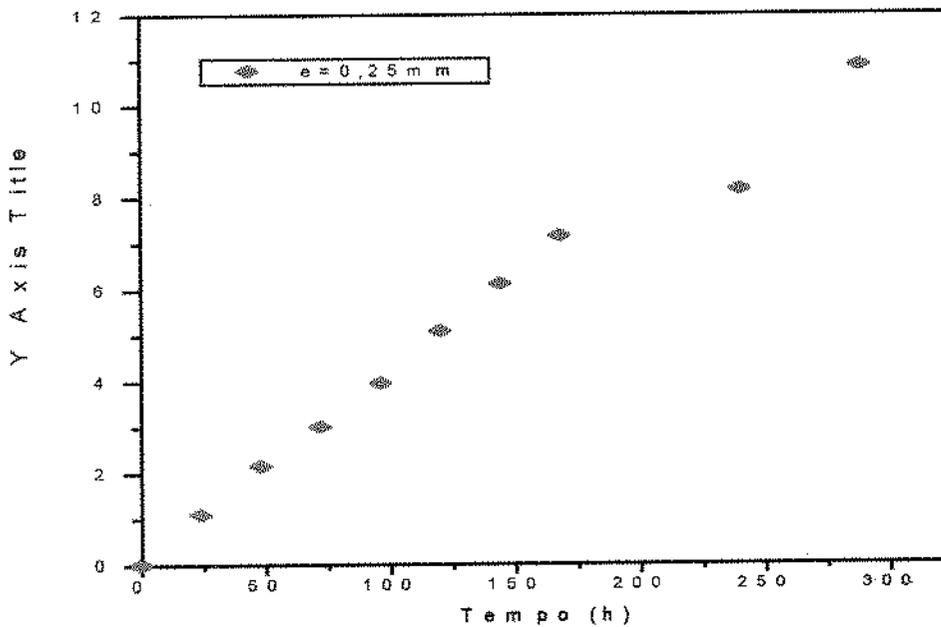


Figura C16: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 35°C para filme com espessura de 0,25mm.

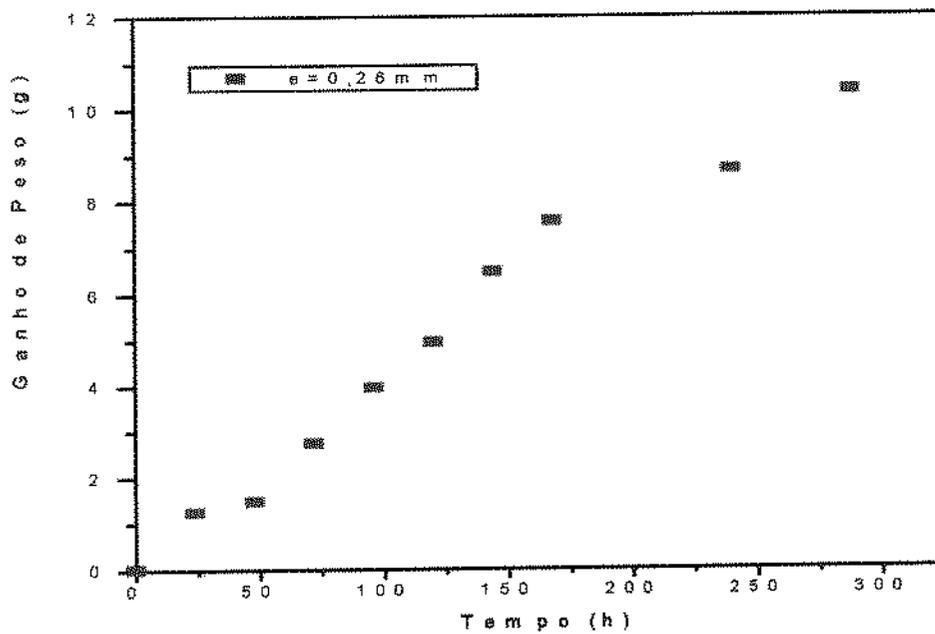


Figura C17: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 35°C para filme com espessura de 0,26mm.

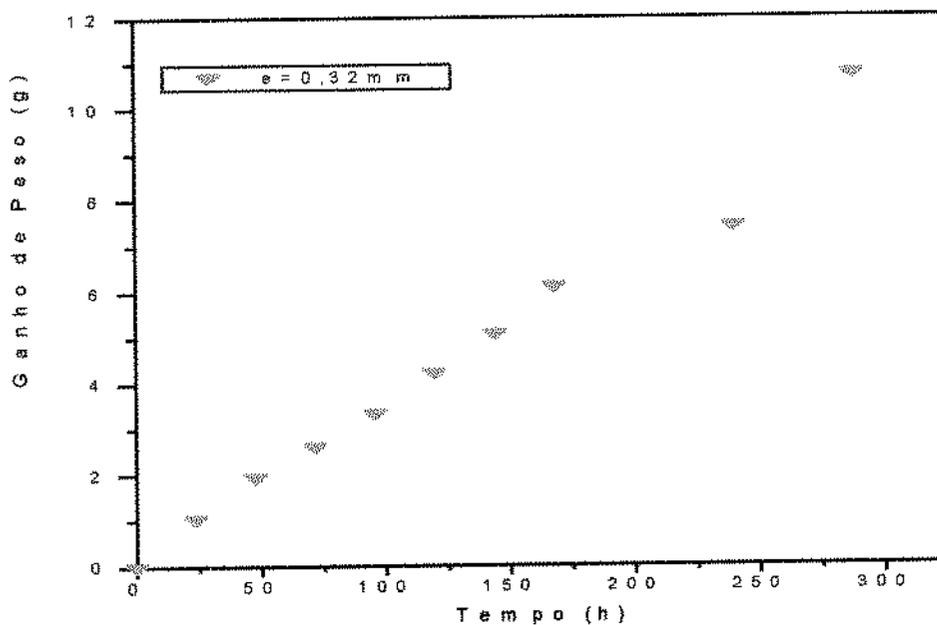


Figura C18: Ganho de peso do sistema (célula + filme) em função do tempo, na temperatura de 35°C para filme com espessura de 0,32mm.