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

BIOPLÁSTICOS FLEXÍVEIS E BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO E GELATINA

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos

Autora: **Farayde Matta Fakhouri**

Orientadora: **Profa. Dra. Fernanda Paula Collares Queiroz**

Co-orientadora: **Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei**

Campinas/2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

FAKHOURI, Farayde Matta Fakhouri
F179b Bioplásticos flexíveis e biodegradáveis à base de amido e gelatina / . -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Fernanda Paula Collares Queiroz
Co-orientador: Lucia Helena Innocentini Mei
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Amido. 2. Gelatina. 3. Bioplásticos. 4. Extrusão termoplástica. 5. Ácidos graxos. I. Queiroz, Fernanda Paula Collares. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(mrs/fea)

Titulo em inglês: Flexible and Biodegradable Bioplastics based on starch and gelatin

Palavras-chave em inglês (Keywords): Starch, Gelatin, Bioplastics, Thermoplastic extrusion
Fatty acids
Titulação: Doutor em Tecnologia de Alimentos
Banca examinadora: Fernanda Paula Collares Queiroz
Lucia Helena Innocentini Mei
Fábio Yamashita
Theo Guenter Kieckbusch
Leila Peres
Patrícia Sayuri Tanada-Palmu
Data de defesa: 17/2/2009
Programa de Pós Graduação: Programa em Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Fernanda Paula Collares Queiroz Universidade Estadual de Campinas (orientador)	Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbush Universidade Estadual de Campinas (membro)
Profa Dra. Leila Peres Universidade Estadual de Campinas (membro)	Prof. Dr. Fábio Yamashita Universidade Estadual de Londrina (membro)
Dra. Patrícia Sayuri Tanada-Palmu ROSTED POTATO (membro)	Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso Universidade Estadual de Campinas (suplente)
Dra. Cristiana Maria Pedroso Yoshida Universidade Estadual de Campinas (suplente)	Profa. Dra. Lyssa Sakanaka Universidade Estadual de Ponta Grossa (suplente)

Campinas, 17 de fevereiro de 2009.

"Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa.
Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim como em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive"

Ricardo Reis (Fernando Pessoa)

Mãe, por você ter sempre ensinado o amor à vida e à literatura.

Você ilumina meu caminho e mora dentro de mim.

Agradecimentos

À Deus, por tudo e acima de tudo. À Santo Antônio, sempre e para sempre. À Nossa Senhora Desatadora dos Nós, pela companhia e força em todos os momentos.

À minha querida orientadora, Fernanda Paula Collares Queiroz, por ser um exemplo de pessoa, professora e orientadora. Você não só nos orienta como nos levanta e mostra caminhos, muito obrigada de coração.

À minha co-orientadora a "Profa" Lúcia Mei. Por estar sempre do lado, apoiando em todos os momentos da tese, abrindo as portas dos laboratórios da FEQ e participando ativamente tanto da parte prática como da escrita.

Ao Prof. Theo, pelas sugestões e correções que muito contribuíram para a finalização desta tese. Ao Prof. Carlos Grosso, por estar sempre disposto a ajudar, por ter sempre me dado um voto de confiança desde o meu mestrado, por ter permitido que várias análises desta tese fossem feitas no Laboratório de Controle de Qualidade do DEPAN, por gostar de discutir "filmes" e por sempre estar por perto. Ao Prof. Fábio Yamashita, que participa ativamente, contribuindo muito com a minha vida profissional, desde o mestrado e agora, no doutorado. Agradeço imensamente a sua generosidade, e a da Profa. Victoria Grossmann, em abrir as portas do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UEL, me ajudar, juntamente com sua maravilhosa equipe, a obter os biofilmes. À Dra Patrícia Tanada-Palmu, que me auxiliou durante o mestrado, desde os meus primeiros experimentos e agora enriqueceu esse trabalho com suas valiosas correções. À Profa Leila, pela ajuda no Laboratório de Análises Térmicas e suas valiosas correções. À Lyssa e à Cristina, pelas preciosas contribuições. À Profa Hilary pelas sugestões na elaboração do projeto de tese.

Ao Cosme, pela paciência, pela torcida, pela participação, pelo bom humor e pela ajuda constante ao longo do meu mestrado e doutorado.

Aos meus eternos professores: Mirna, Marta, Vanildo, Cris e ao meu primeiro orientador, Prof. João Cláudio Thoméo, por estarem sempre presentes na minha vida, ou em ações ou em pensamentos e acima de tudo em exemplos. Ao Viotto e à Walkíria, por toda a força e energia.

Ao Rodolfo e à Daryne, por todo o auxílio profissional, pela parceria, pelo comprometimento e, por agora, fazerem parte da minha vida como grandes e queridos amigos.

Ao Nelson, que sempre apresentou a maior disposição do mundo em me ajudar na extrusora, por enriquecer o meu dia com seu bom humor durante o trabalho, tornando-o prazeroso e feliz. À Mônica, que me acompanhou em Londrina, me ajudando e cantando Beto Guedes nas horas vagas.

À Ana Koon, do Laboratório de Frutas da UNICAMP, e à Katlen (Efe), da FEQ, por toda a ajuda prestada, pela amizade e descontração.

Às companheiras de laboratório, Mariana e Lu Fontes, por todo o trabalho que realizamos juntas. À Angel, que além do trabalho me brindou com sua amizade e a sua filha Luíza, que nos deu muita força e alegria nos experimentos (e fora deles). À Dani (Nie), por sempre estar por perto. Ao Bob, por todo riso e alto astral. À Lara, que é minha companheira nessa área e nessa trajetória há muito tempo, desde o mestrado até a prova de doutorado e sua finalização.

À minha querida Amiga T., por estarmos juntas nesta estrada há muitos anos, por continuar me mostrando caminhos e por ser a pessoa única e especial que é. Amiga, você é realmente um Marley azul!!!!!!

À Gabi, por ser a pessoa iluminada que é e sempre me agregar a sua família, agora maior. Por sempre sermos tão felizes juntas!!!!

À Katynha, prima Sônia, Guida, Gi e Fabinho, por estarem sempre no coração. Ao Vítor por estar na lembrança.

À Ana Célia, por ser minha amiga e psicóloga de estrada, por me fazer rir quando eu tinha vontade de chorar e por me dar forças pra continuar.

À Dani, por ter sempre a palavra certa, por ter força, equilíbrio e sabedoria quando as minhas falham. Ao Emílio, outro companheiro de vida e de estrada, por sua alegria e por sempre nos fazer ver o lado bom das coisas.

À D. Neida, por toda ajuda, por sempre me acolher e me fazer sentir em casa. À Dri, por ser um doce e lembrar a minha infância. À Jude e ao Luke, por não desgrudarem de mim durante a escrita da tese.

Ao Rael, por ser um raro exemplo de coração grande e puro, por toda força que me dá, por toda a paciência, por todo companheirismo, por todo puxão de orelha e por fazer parte da minha vida.

À Dri (Santinha) por todo Mogi Maça (2L), pelos cafés e por todo o desabafo que fazemos juntas. Foi uma alegria te reencontrar, te ver cantar! E é uma alegria ter você na minha vida.

Ao Pedro, por ser o que é, à Gata, por estar sempre presente e aos dois por terem colocado o "pequeno grande amor" Gabriel em nossas vidas.

Ao Paulo, por sempre me lembrar que "a coisa não está nem na partida e nem na chegada, mas na travessia" (G. Rosa). Você deixa a minha passagem por aqui bem mais feliz e especial, com seu piano, suas músicas e seu jeito. Se eu puder escolher, desejo você por perto ao longo de toda a minha travessia.

Ao meu pai, Philippe, à minha tia Cida, ao meu primo Evaldo, à minha mãe, amo vocês! Vocês estão em meus pensamentos e em meus dias.

Ao Sólon, sem você nada disso seria possível, você é minha morada! "Enquanto houver você do outro lado, aqui do outro eu consigo me orientar".

À Filomena, por sua recepção sempre alegre a cada chegada, por ficar comigo durante toda a escrita desse trabalho e ao Joaquim, por ter se juntado a nós trazendo muita alegria!!! Todos os dias vocês me dão amor de presente!

SUMÁRIO

RESUMO..... xv

ABSTRACT..... xvi

INTRODUÇÃO..... 1

CAPÍTULO 1..... 7

Resumo..... 8

1. Introdução..... 9

2. Revisão bibliográfica..... 13

2.1. Bioplásticos: definição..... 13

2.2. Bioplásticos flexíveis comestíveis..... 14

2.3. Polímeros naturais utilizados na elaboração de bioplásticos 17

2.3.1. Gelatina..... 18

2.3.2. Amido..... 20

2.3.3. Glúten de trigo..... 22

2.3.4. Lipídios..... 23

2.3.5. Ácidos graxos..... 24

2.3.6. Filmes compostos formados por hidrocolóides e lipídios 26

2.4. A extrusão como processo de fabricação de filmes flexíveis de polímeros naturais..... 28

2.4.1. Bioplásticos de blendas de amido e polímeros sintéticos biodegradáveis obtidos por extrusão..... 31

2.5. Caracterização dos bioplásticos..... 34

2.5.1. Espessura..... 34

2.5.2. Propriedades de barreira à água e a gases..... 35

2.5.3. Propriedades mecânicas..... 36

2.5.4. Solubilidade em água..... 37

2.5.5. Cor e opacidade..... 38

2.5.6. Temperatura de transição vítrea..... 38

3. Conclusão..... 40

Referências Bibliográficas..... 40

CAPÍTULO 2..... 53

Abstract..... 55

1. Introduction..... 56

2. Material and Methods..... 58

2.1. Material..... 58

2.2. Preparation of the filmogenic gelatin solution..... 59

2.3. Preparation of the filmogenic solutions of manioc starch (native and modified) 59

2.4. Preparation of composite bioplastics based on manioc starch (native and modified) 59

2.5. Physical properties..... 60

2.5.1. Visual aspect..... 60

2.5.2. Film thickness..... 60

2.6. Physicochemical properties..... 60

2.6.1. Solubility in water..... 60

2.6.2. Solubility in acid..... 61

2.5.3. Opacity..... 61

2.7. Barrier properties..... 62

2.7.1. Water vapor permeability evaluation..... 62

2.8. Mechanical properties…….. 62

2.9. Statistical analysis..... 62

3. Results and Discussion..... 63

4. Conclusions..... 70

References..... 71

CAPÍTULO 3..... 76

Resumo..... 78

1. Introdução..... 79

2. Material e métodos..... 81

2.1. Material..... 81

2.2. Elaboração da solução filmogênica de gelatina..... 81

2.3. Elaboração da solução filmogênica de amido de milho (nativo, ceroso e modificado) 82

2.4. Elaboração dos bioplásticos à base de amido e de gelatina 82

2.4.1. Propriedades físicas..... 82

2.4.1.2. Aspecto visual..... 82

2.4.1.3. Espessura do filme..... 83

2.4.1.4. Opacidade..... 83

2.5. Propriedades físico-químicas..... 83

2.5.1. Solubilidade em água..... 83

2.5.2. Solubilidade em ácido..... 84

2.6. Propriedades de barreira..... 84

2.6.1. Permeabilidade ao vapor de água..... 84

2.7. Propriedades mecânicas..... 85

2.7.1. Resistência à tração e elongação..... 85

2.8. Analise estatística..... 85

3. Resultados e Discussão..... 86

4. Conclusão..... 98

Agradecimentos..... 99

Referências..... 99

CAPÍTULO 4..... 103

Abstract..... 105

1. Introduction..... 105

2. Material and Methods..... 107

2.1 Materials..... 107

2.2. Preparation of the gelatin solution..... 107

2.3. Preparation of the maize starch solution containing fatty acids..... 108

2.4. Preparation of the composed biopolymer films..... 108

2.5. Visual aspect..... 109

2.6. Film thickness..... 109

2.7. Water solubility..... 109

2.8. Solubility in an acidic solution..... 109

2.9. Opacity of the film..... 110

2.10. Water vapor permeability..... 110

2.11. Mechanical properties..... 111

2.12. Statistical analysis..... 111

3. Results and Discussion..... 112

4. Conclusions..... 124

Acknowledgements..... 125

References..... 125

CAPÍTULO 5..... 129

Resumo..... 131

1. Introdução..... 131

2. Material e Métodos..... 133

2.1. Material..... 133

2.2. Elaboração dos bioplásticos compostos à base de amido de milho lipofílico e gelatina..... 133

2.2.1. Técnica de *casting*..... 133

2.2.2. Técnica de prensagem..... 134

2.2.3 Técnica de prensagem seguida por sopro..... 135

2.2.4. Técnica de extrusão e sopro..... 135

2.3. Métodos de análise dos bioplásticos..... 136

2.3.1. Aspecto visual..... 136

2.3.2. Espessura do filme..... 137

2.3.3. Solubilidade em água..... 137

2.3.4. Opacidade..... 137

2.3.5. Permeabilidade ao vapor de água..... 138

2.3.6. Propriedades mecânicas..... 138

2.3.7. Morfologia dos filmes..... 139

2.3.8. Difratometria de raio X..... 139

2.3.9. Propriedades térmicas..... 140

2.3.9.1. Análise termo - gravimétrica (TGA) 140

2.3.9.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) 140

2.3.10. Análise estatística..... 141

3. Resultados e Discussão..... 141

4. Conclusões..... 175

Referências Bibliográficas..... 176

CAPÍTULO 6..... 181

Resumo..... 182

1. Introdução..... 183

2. Material e Métodos..... 185

2.1. Material..... 185

2.2. Elaboração dos bioplásticos..... 185

2.3. Caracterização dos bioplásticos..... 187

2.3.1. Aspecto visual..... 187

2.3.2. Espessura do bioplástico..... 188

2.3.3. Solubilidade em água..... 188

2.3.4. Opacidade..... 188

2.3.5. Propriedades de barreira..... 189

2.3.5.1. Permeabilidade ao vapor de água..... 189

2.3.6. Propriedades mecânicas..... 189

2.3.7. Difratometria de raios - X..... 190

2.3.8. Propriedades térmicas..... 190

2.3.8.1. Análise termogravimétrica (TGA) 190

2.3.8.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) 190

2.3.8.3. Análise térmica dinâmica mecânica (DMTA) 191

2.3.9. Análise estatística..... 192

3. Resultados e discussão..... 192

4. Conclusão..... 229

Referências Bibliográficas..... 232

CONCLUSÕES FINAIS..... 237

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 239

ANEXOS..... 241

ANEXO 1..... 243

ANEXO 2..... 247

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um bioplástico flexível, biodegradável e comestível, à base de polímeros naturais de fontes renováveis (amido e gelatina) por processo de extrusão termoplástica seguido de sopro. Inicialmente, foi realizada a caracterização física e funcional de biofilmes à base de amido e gelatina elaborados pela técnica de solução (casting), visando a escolha das melhores formulações para serem utilizadas na produção destes bioplásticos por processo de extrusão e sopro. As soluções filmogênicas de amido de mandioca (nativo e modificado) e milho (nativo, ceroso, ceroso modificado e lipofílico) foram preparadas nas concentrações de 3 e 5% e a de gelatina, na concentração de 10%. Os biofilmes compostos de gelatina e amido (de mandioca ou de milho) foram elaborados nas proporções 4:1, 1:1 e 1:4, plastificadas com sorbitol ou glicerol, sendo 5% para as soluções de gelatina e 10% para as soluções de amido. Todos os biofilmes formados foram visualmente transparentes. A adição de gelatina provocou um aumento na espessura, na permeabilidade ao vapor de água (PVA) e na resistência à tração (RT), provocando também uma diminuição na opacidade dos mesmos. Posteriormente, diferentes ácidos graxos (palmítico, mirístico, cáprico, capróico e caprílico), nas concentrações de 5, 15, 25 e 50%, foram adicionados à mistura de amido lipofílico e gelatina. Esta adição causou, em geral, um aumento da opacidade, da espessura e da elongação, no entanto, ocorreu uma diminuição na RT e da PVA dos biofilmes formados. A melhor formulação de amido lipofílico, gelatina e plastificante (glicerol, sorbitol e ácido mirístico) foi utilizada para a produção de filmes por diferentes técnicas (prensados, prensados e soprados e extrudados). Bioplásticos prensados apresentaram menores valores de RT e maiores valores de solubilidade em água. Os filmes extrudados, obtidos nas mesmas concentrações de amido, gelatina e plastificante, apresentaram-se semi-rígidos, característica não desejável para o objetivo em questão. Com base nestes resultados, foram alteradas as concentrações dos componentes da mistura para permitir a obtenção de bioplásticos com propriedades adequadas pelo processo de extrusão termoplástica. Estes bioplásticos foram caracterizados quanto às propriedades físicas, fisico-químicas, morfológicas, mecânicas, de barreira e térmicas. Os bioplásticos elaborados foram flexíveis, apresentaram expansão durante o sopro e foram visualmente homogêneos, porém, os elaborados com sorbitol apresentaram-se quebradiços após o condicionamento. A adição de gelatina causou uma diminuição no valor de PVA, mas não influenciou a solubilidade em água nem a opacidade dos bioplásticos. A adição de lipídios ocasionou uma diminuição na RT dos bioplásticos, tanto no sentido transversal como no longitudinal em relação ao sentido de produção. Filmes compostos com 10 e 20% de gelatina, sem adição de ácido graxo apresentaram os menores valores de PVA e maiores valores de RT.

Palavras chaves: amido, gelatina, filmes comestíveis, extrusão termoplástica, ácidos graxos.

ABSTRACT

The goal of this research was to develop a flexible, biodegradable and edible film using natural polymers (starch and gelatin) from renewable sources through a process of thermoplastic extrusion followed by blowing. The first step of the research consisted on a physical and functional characterization of starch and gelatin based biofilms produced using the casting technique. The purpose was to select the solutions to be used on the production of these biofilms by extrusion and blowing. The filmogenic solutions of manioc starch (native and modified) and corn (native, waxy, waxy modified and lipofilic) were prepared at concentrations of 3 and 5%. The filmogenic solution of gelatin was prepared at a concentration of 10%. The gelatin and (manioc and corn) starch based biofilms were prepared at ratios of 4:1; 1:1 and 1:4. They were plasticized with sorbitol or glycerol at 5% for the the gelatin solutions and 10% for the starch solutions. All the biofilms obtained were visually transparent. The addition of gelatin resulted in an increase of the film thickness, an increase of the water vapour permeability (WVP), an increase of the tensile strength (TS) and a decrease in the opacity. Different fatty acids (palmitic, miristic, capric, caproic and caprilic) were added to the lipofilic starch and gelatin solution at concentrations of 5, 15, 25 and 50%. These additions resulted in an increase on opacity, thickness and elongation. However, there was a decrease on WVP and TS. The best solution of lipofilic starch, gelatin and plasticizer (glycerol, sorbitol and miristic acid) was used in the production of films by different techniques (pressed, pressed and blowed and extruded). Pressed biofilms showed lower values of strain at break and higher values of water solubility. The extruded films, obtained at the same concentrations of starch, gelatin and plasticizer were found to be semi-rigid, a characteristic not aligned with the objective of the research. Based on the results of this first assessment, the concentrations of the components were adjusted with the purpose of obtaining extruded films with the desired properties. The resulting biofilms were characterized for their physical, physico-chemical, morphology, mechanical, barrier and thermical properties. Biofilms in general were flexible, showed expansion during blowing and were visually homogeneous. However, biofilms prepared with sorbitol were cracking very easily after storage. The addition of gelatin resulted in a reduction of the WVP but did not have any influence on the water solubility nor on the opacity of the biofilms. The addition of lipids resulted in a reduction of the TS of the biofilms both in longitudinal and transversal directions. Biofilms with 10 and 20% of gelatin and no fatty acid added showed lower values of WVP and higher values of TS

Key-words: starch, gelatin, edible films, thermoplastic extrusion, fatty acids.

INTRODUÇÃO

A crescente preocupação ambiental quanto à poluição e à necessidade de diminuir a dependência da indústria de plástico em relação aos recursos vindos de fontes não renováveis vem incentivando várias pesquisas na busca por alternativas aos materiais utilizados como embalagens. No Brasil, cerca de 80 milhões de toneladas de resíduos sólidos são dispostos indevidamente, deste total 40,5% tem destinação considerada correta em termos sanitários e ecológicos (ZANIN et al., 2004). Além disso, existe ainda no Brasil dificuldades quanto à reciclagem de material descartado, uma vez que esta necessitaria de um maior apoio político, reeducação da população, incentivo à regularização dos profissionais que trabalham na coleta de resíduos (catadores) e desenvolvimento de técnicas de reprocessamento adequadas, dentre outras.

Uma das alternativas para minimizar o problema relacionado ao descarte de resíduos plásticos é a produção de bioplásticos, que são, segundo Queiroz e Collares-Queiroz (2009), materiais que contendo biopolímeros em porcentagem variável podem ser moldadas por ação de calor e de pressão , como as embalagens constituídas de polímeros biodegradáveis obtidos a partir de fontes renováveis, sendo, preferencialmente, também comestíveis, cuja utilização está condicionada às suas propriedades mecânicas e de barreira (COSTA , 2008).

Segundo Debeaufort et al. (1998), as características requeridas para as embalagens destinadas ao acondinamento de alimentos dependem principalmente das alterações apresentadas pelo produto a ser protegido, bem como das

condições onde o mesmo será armazenado. Entre as características desejáveis, um filme para embalagem alimentícia deveria apresentar boas propriedades sensoriais, boas propriedades de barreira e de resistência mecânica, suficiente estabilidade bioquímica, físico-química e microbiológica, estar isento de resíduos tóxicos e ser seguro para o consumo, apresentar uma tecnologia simples de fabricação, não ser poluente e apresentar disponibilidade e baixo custo da matéria-prima e de seu processo de obtenção.

Bioplásticos podem ser elaborados com materiais como lipídios, proteínas, carboidratos, plastificantes, surfactantes, outros aditivos e solventes, como água e álcool, podendo ser simples (preparados com uma única macromolécula), compostos (preparados com duas ou mais macromoléculas, em blendas) ou ainda apresentarem mais de uma camada. Diferentes materiais formam filmes com diferentes propriedades: (i) filmes à base de proteínas apresentam uma baixa barreira ao vapor de água (HERNANDEZ-IZQUIERDO, KROCHTA, 2008); (ii) filmes de amido, devido a sua natureza hidrofílica, tendem a absorver grandes quantidades de água em condições de elevada umidade relativa (MALI et al., 2005). Diversas alternativas para minimizar essa hidrofilicidade têm sido estudadas, como por exemplo, adição de ácidos graxos (BERTAN et al., 2005; FAKHOURI et al., 2003) que são hidrofóbicos mas apresentam pobres propriedades mecânicas.

A possibilidade de se extrudar proteínas e amidos e assim produzir bioplásticos criou uma nova expectativa em relação a sua produção em larga escala.

Este trabalho, cujo objetivo é a elaboração de bioplásticos flexíveis, comestíveis e biodegradáveis, a partir de matérias-primas renováveis (amido e gelatina), plastificados com glicerol e sorbitol, com e sem adição de ácido graxo, será apresentado na forma de capítulos que serão descritos resumidamente a seguir:

O Capítulo 1, intitulado: "**Bioplásticos comestíveis e biodegradáveis: uma nova perspectiva para redução do impacto ambiental no descarte de embalagens flexíveis",** apresenta uma revisão bibliográfica de bioplásticos, de materiais utilizados para a sua elaboração, como hidrocolóides e lipídios e a forma de caracterização dos mesmos, como propriedades de barreira, mecânicas, estruturais e térmicas.

O Capítulo 2, intitulado: **"Edible bioplastics made from blends of manioc starch and gelatin – Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties",** mostra o desenvolvimento e caracterização de biofilmes produzidos pela técnica de *casting*, com variação da concentração do amido de mandioca (nativo e modificado) e gelatina, bem como do tipo e concentração dos plastificantes utilizados, verificando-se o efeito dessas variáveis nas propriedades (mecânicas, solubilidade em água e ácido, permeabilidade ao vapor de água e opacidade) dos biofilmes.

O Capítulo 3, intitulado: "**Bioplásticos à base de amido de milho nativo, ceroso e ceroso modificado: Desenvolvimento e propriedades**", apresenta o desenvolvimento e a caracterização de biofilmes elaborados com amido de milho

(nativo, ceroso e ceroso modificado) e gelatina e diferentes plastificantes, bem como o efeito dos mesmos na propriedade de barreira ao vapor de água, na solubilidade em água e ácido, na opacidade e nas propriedades mecânicas dos biofilmes.

O Capítulo 4, intitulado: "**Effect of fatty acid addition on the properties of biopolymer films based on lipophilic maize starch and gelatin",** mostra o efeito da adição de seis diferentes tipos de ácidos graxos, em quatro concentrações distintas, nas propriedades de biofilmes compostos de amido de milho lipofílico e gelatina, plastificados com sorbitol**.**

O Capítulo 5, intitulado: "**Processabilidade de bioplásticos flexíveis à base de amido de milho lipofílico e gelatina",** aborda quatro maneiras distintas de elaboração de bioplásticos a base de amido de milho lipofílico e gelatina plastificados com sorbitol: (i) filmes elaborados pela técnica de *casting,* (ii) filmes prensados, (iii) filmes prensados e soprados e (iv) filmes extrudados. Todos foram elaborados nas mesmas concentrações de amido, gelatina e plastificante, sendo posteriormente caracterizados quanto ao aspecto visual, solubilidade em água, opacidade, propriedades mecânicas, morfologia e propriedades térmicas.

O Capítulo 6, intitulado: "**Bioplásticos à base de amido lipofílico, gelatina e ácido graxo obtidos por processo de extrusão termoplástica",** trata de um estudo sobre a elaboração e a caracterização de filmes obtidos a partir da extrusão seguida de sopro de nove formulações diferentes de bioplásticos. Neste capítulo é estudado o tipo de plastificante e também a adição de ácido graxo

mirístico nos filmes extrudados. Posteriormente foi efetuada uma caracterização das propriedades de barreira, mecânicas e térmicas dos bioplásticos obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERTAN, L.C.; TANADA-PALMU, P.S.; SIANI, A.C.C.; GROSSO, C.R.F. Effect of fatty acids and Brazilian elemi on composite films based on gelatin. **Food Hydrocolloids**, 19(1): 73-82 (2005).

COSTA, D.L.M.G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).** Londrina, 2008. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

DEBEAUFORT, F. , QUEZADA-GALLO, J. A. , VOILLEY, A. Edible films and coatings: Tomorrow's Packagings: A Review. **Critical Reviews in Food Science**, 38: 299-313, 1998.

FAKHOURI F. M.; BATISTA J. A.; GROSSO C.R.F. Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Comestíveis de Gelatina, Triacetina e Ácidos Graxos, **Brazilian Journal of Food Technology**, vol6, n2, 301-308, jul/dez 2003.

HERNANDEZ-IZQUIERDO, V.M.; KROCHTA, J.M. Thermoplastic processing of proteins for film formation - A review. **Journal of Food Science**, 73(2): R30-R39 (2008).

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

QUEIROZ, A.U.B. & COLLARES-QUEIROZ, F.P. Innovation and industrial trends in bioplastics. **Polymer Reviews**, in press, 2009.

ZANIN, M., MANCINI, S.D. Resíduos plásticos e reciclagem: Aspectos gerais e tecnologia. EdUFSCar, 143p. São Carlos, Brasil. 2004.

CAPÍTULO 1

Bioplásticos comestíveis e biodegradáveis: Uma nova perspectiva para redução do impacto ambiental no descarte de embalagens flexíveis

Bioplásticos comestíveis e biodegradáveis: Uma nova perspectiva para redução do impacto ambiental no descarte de embalagens flexíveis

Farayde M. Fakhouri [1], Daryne L Costa[2], Fábio Yamashita[3], Lucia H. Innocentini-Mei [4] e Fernanda P. Collares-Queiroz [5].

1 Laboratório de Tecnologia de Cereais, Raízes e Tubérculos, Departamento de Tecnologia de Alimentos– Universidade Estadual de Campinas– UNICAMP

P.O. Box 6121; Caixa Postal13083 – Campinas-SP, Brasil.

2 Departamento da Área de Química e Meio Ambiente,

UNED Bela Vista, CEFET-MT, Cuiabá – MT, CEP 78000-000.

3 Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Londrina-PR, Brasil

4 Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química

Universidade Estadual de Campinas– UNICAMP

P.O. Box 6066, 13083-970, Campinas-SP, Brasil

5 Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química

Universidade Estadual de Campinas– UNICAMP

P.O. Box 6066, 13083-970, Campinas-SP, Brasil

Palavras-chave: bioplásticos, filmes comestíveis, embalagens biodegradáveis, polímeros naturais

Keywords: Bioplastics, Edible films, biodegradable packages, natural polymers.

Resumo

O interesse em se reduzir a dependência do petróleo e a crescente conscientização mundial em relação ao meio ambiente servem como estímulo para a procura de alternativas aos plásticos convencionais provenientes de fontes fósseis. Uma dessas alternativas é o uso de filmes flexíveis elaborados a partir de

polímeros de fontes renováveis, denominados bioplásticos, que além de biodegradáveis podem ser também comestíveis. A tecnologia de processamento de termoplásticos é uma grande aliada nesse contexto já que permite a produção de embalagens em larga escala. Para aproximar as características desses bioplásticos às existentes em embalagens convencionais, várias pesquisas têm sido realizadas como a incorporação de lipídios para reduzir a hidrofilicidade desses materiais, de agentes antimicrobianos, assim como, mais recentemente, a utilização de nanopartículas para melhoria da resistência mecânica, dentre outros.

1. Introdução

A crescente preocupação com as condições ambientais e ecológicas, além da necessidade de reduzir a dependência em relação à utilização de petróleo conduzem à busca de alternativas para as embalagens plásticas tradicionais obtidas a partir de polímeros de fonte petroquímica. A utilização de recursos renováveis na preparação de filmes plásticos para o uso em embalagens aumentou muito nos últimos anos, e a descoberta de procedimentos que permitem extrudar o amido pelo processo clássico desenvolvido para polímeros termoplásticos de origem petroquímica criou uma nova área de pesquisas resultando numa grande quantidade de aplicações comerciais (BASTIOLI *et al.*, 1994).

Dentre os plásticos de maior destaque, na indústria de alimentos, estão: (i) o polietileno de baixa densidade (PEBD), que apresenta baixo custo e é utilizado em produtos desidratados em geral, leite pasteurizado e na confecção de

embalagens laminadas; (ii) polietileno de alta densidade (PEAD), seu maior uso é em sacolas para supermercado; (iii) poliestireno (PS), utilizado na elaboração de bandejas expandidas (isopor) para diversos produtos alimentícios; (iv) poli (cloreto de vinila) (PVC), utilizado para embalagens de vinagre, água mineral, óleos comestíveis, molhos e envoltórios para alimentos, entre outros; (v) polipropileno (PP), aplicado em embalagens para alimentos que contém alto teor de gordura, pode ser orientado e bi-orientado, possuindo excelente brilho e transparência; (vi) poli (tereftalato de etileno) (PET), utilizado principalmente em bebidas carbonatadas e (vii) poli (naftalato de etileno) (PEN), que devido ao preço elevado, possui aplicações mais específicas que o PET, tais como sucos de frutas e conservas, cervejas, vinho e embalagens retornáveis (ANJOS, 2004).

Os plásticos mais produzidos no Brasil, segundo Zanin e Mancini (2004), são o PEBD, seguido de PP, PEAD e PVC, todos acima de 500 mil toneladas anuais; abaixo desses estão o PET e PS. Segundo esses autores, é notável o impacto ambiental que possuem as embalagens não biodegradáveis de origem petroquímica, e que, apesar dos índices de reciclagem terem melhorado desde 1989, o panorama de destino dos resíduos sólidos ainda está muito aquém do desejado.

Com uma maior conscientização em relação ao descarte de embalagens não biodegradáveis (devido ao volume elevado e a falta de infraestrutura, estas embalagens nem sempre são facilmente recicláveis) e a crescente preocupação em se utilizar menos recursos vindo de fontes não renováveis, surgiu um outro

grupo de plásticos, denominados bioplásticos, que constituem uma alternativa à utilização de materiais sintéticos.

As propriedades requeridas para as embalagens plásticas dependem principalmente das alterações apresentadas pelo produto a ser protegido e das condições onde o mesmo será armazenado. Quando a aplicação é de embalagens flexíveis para o acondicionamento de alimentos, o bioplástico deve apresentar: (i) boas propriedades sensoriais, de barreira a gases e mecânicas; (ii) suficiente estabilidade bioquímica, físico-química e microbiológica; (iii) estar isento de resíduos tóxicos e ser seguro para o consumo; (iv) possuir uma tecnologia simples de fabricação; (v) não deve ser poluente, devendo, por fim; (vi) apresentar boa disponibilidade e baixo custo, tanto com relação à matéria-prima quanto ao processo de obtenção (DEBEAUFORT et al., 1998).

Os principais biomateriais naturais para bioplásticos as proteínas, derivados de celulose, alginatos, pectinas, amido e outros polissacarídeos. A solubilidade em água de filmes de polissacarídeos é vantajosa em situações em que o filme é consumido com o produto, provocando poucas alterações nas propriedades sensoriais do alimento (DONHOWE, FENNEMA, 1994). Filmes comestíveis baseados em proteínas, polissacarídeos ou lipídios, além de aumentarem a qualidade dos alimentos, minimizam cuidados especiais com a embalagem final (CHEN, 1995).

Os bioplásticos podem ser simples (elaborados com uma macromolécula), compostos (duas ou mais macromoléculas) ou ainda podem ser formados com

duas ou mais camadas. Os compostos apresentam a vantagem de reunir os pontos positivos de cada um, já que filmes hidrofóbicos apresentam boa barreira ao vapor de água e filmes hidrofílicos apresentam boa barreira a gases, além de propiciar eficientes propriedades mecânicas (AMARANTE, BANKS, 2001).

A partir da extrusão termoplástica de materiais a base de amido é possível obter filmes biodegradáveis em larga escala (FISHMAN et al., 2000) o que possibilita a utilização desses materiais em embalagens para produtos alimentícios. O amido tem sido incorporado em materiais sintéticos há quase quarenta anos, desde as décadas 70 e 80 do último século, porém em baixos teores. Atualmente, existe um grande número de pesquisas voltadas à elaboração de embalagens 100% biodegradáveis com o intuito de diminuir o impacto ambiental (SAKANAKA, 2007). No caso do amido, devido a sua alta hidrofilicidade, diversas tecnologias estão sendo desenvolvidas para minimizar esta característica. Thiré et al. (2004), estudando filmes a base de amido, pela técnica de *casting*, recobertos com uma fina camada polimérica protetora gerada por tecnologia de plasma a frio mostraram que é possível, através desta aplicação, reduzir em até 80% a absorção de água deste bioplástico.

Segundo Queiroz e Collares-Queiroz (2009), a indústria de bioplásticos está ainda na sua infância, procurando identificar e explorar nichos de mercado que consideram uma abordagem, não somente de biodegradabilidade, reciclagem e/ou substituição dos plásticos de origem petroquímica por plásticos oriundos de fontes renováveis como também se preocupando com o ciclo de carbono e a sustentabilidade.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Bioplásticos: definição

Os bioplásticos são definidos como materiais que, contendo biopolímeros em percentagem variável, podem ser moldados por ação de calor e de pressão. Constituem-se, assim, como potenciais alternativas aos polímeros termoplásticos convencionais de origem petroquímica, como por exemplo, poliolefinas e poliésteres (QUEIROZ , COLLARES-QUEIROZ, 2009).

Os biopolímeros, por sua vez, são um tipo especial de polímero que envolve organismos vivos no processo de síntese (ASTM D6866-06). Tem, portanto, parcial ou totalmente, origem bioquímica, podendo ser parcial ou totalmente produzidos a partir de materiais naturais, renováveis (biomassas) e pode ser biodegradável atendendo à norma ASTM D6400-04 ou não ser biodegradável.

Portanto, conforme a definição, os biopolímeros podem ser classificados em:

- Polímeros extraídos diretamente de biomassas, com ou sem modificação. Ex: Polímeros derivados de amido e polímeros derivados de celulose.

- Polímeros produzidos diretamente por microorganismo, no seu estado natural ou geneticamente modificado. Exemplo os PHA's que são poli-hidroxi-alcanoatos.

- Polímeros produzidos com a participação de bio-intermediários, esses produzidos com matérias-primas renováveis. Exemplos: (PLA) poli (ácido láctico),

Bio-PE obtido da polimerização de etileno produzido a partir do bio-etanol; Bio-Nylons obtidos via diácidos oriundos de biomassas e Bio-Poliuretanos obtidos via polióis de origem vegetal.

Não há ainda um consenso internacional quanto ao conteúdo exigido de bio–derivados para se classificar o produto como Bioplástico. O percentual de carbono de origem renovável se situa nas discussões atuais entre 25 e 40 % (QUEIROZ , COLLARES-QUEIROZ, 2009).

2.2. Bioplásticos flexíveis comestíveis

Nas últimas duas décadas, muitos trabalhos foram apresentados na literatura científica, alguns deles na forma de patentes, utilizando filmes comestíveis para aumentar a vida-de-prateleira e melhorar a qualidade de alimentos frescos, congelados e processados. Uma variedade de polissacarídeos, proteínas e lipídios foram utilizados de forma singular ou combinados para produzir filmes compostos (KESTER, FENNEMA, 1986).

Para a elaboração de bioplásticos, são necessários alguns componentes com finalidade específica, sendo os principais um biopolímero capaz de formar o filme e um plastificante (CUQ et al.,1997). Segundo Guilbert (1986), pelo menos um dos constituintes de filmes comestíveis deve ser uma macromolécula capaz de formar uma matriz contínua e de alta coesão.

As macromoléculas mais utilizadas são as proteínas (colágeno, glúten e zeína) e os polissacarídeos (alginato, pectina, amido e celulose) (KESTER,

FENNEMA, 1986). Uma combinação desses materiais também pode ser utilizada (DONHOWE, FENNEMA, 1992). Entre os polímeros naturais, o amido tem sido amplamente utilizado em estudos sobre embalagens biodegradáveis, já que é encontrado em abundância, possui baixo custo e comportamento termoplástico (MALI et al., 2002).

Bioplásticos obtidos a partir desses dois grupos de polímeros (proteínas e polissacarideos), apesar de apresentarem boas propriedades mecânicas e se constituírem em boa barreira aos gases (O_2 e CO_2), possuem alta permeabilidade ao vapor de água, pois são altamente solúveis em água. Um recurso para melhorar essa permeabilidade ao vapor de água é a adição de lipídios a esses polímeros (KESTER, FENENEMA, 1986), uma combinação desejável, já que filmes baseados em lipídios possuem boas propriedades de barreira ao vapor de água, mas propriedades mecânicas indesejáveis (PARK et al., 1994). Alguns estudos comprovam esse efeito: adição de lipídios em matriz de quitosana (WONG, et al, 1992), em filmes de gelatina (BERTAN, 2003, FAKHOURI et al., 2003) em hidroxipropil celulose (KAMPER, FENNEMA, 1984a, b) e em goma gelana (YANG, PAULSON, 2000), entre outros.

O plastificante é definido, segundo McHugh e Krochta (1997), como uma substância de alto ponto de fusão, que quando adicionada a outro material, provoca certas mudanças nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Os plastificantes provocam um aumento da flexibilidade e da resistência mecânica, diminuindo possíveis descontinuidades e zonas quebradiças (KROCHTA et al., 1994), além de melhorar a adesividade do filme (LIN et al.,

2000). Segundo Cuq *et al*. (1997), o aumento da flexibilidade e do alongamento do filme ocorre com a incorporação de plastificante a biopolímeros e, segundo Guilbert (1986), o tipo de plastificante, além de influenciar as características mecânicas dos filmes, também interfere nas suas propriedades de barreira.

A escolha do plastificante a ser adicionado aos bioplásticos comestíveis deve ser feita de acordo com a compatibilidade deste com o polímero e o solvente utilizados. O plastificante deve ser miscível em macromoléculas para que não haja a separação durante a secagem do filme (GUILBERT, 1986) e, se possível, solúvel no solvente utilizado (MAHMOUND, SAVELLO, 1992). Além disso, o plastificante não pode ser volátil. Existem vários plastificantes sendo utilizados na elaboração de filmes comestíveis, entre eles a triacetina (BERTAN, 2003, FAKHOURI, 2003, LIN et al., 2000), o sorbitol (CARVALHO, 1997; SARMENTO, 1999; SOBRAL, 1999) e o glicerol (GONTARD et al., 1994, LE TIEN et al., 2000).

Para a elaboração de bioplásticos comestíveis e biodegradáveis são utilizados, além do plastificante e dos polímeros, solventes e um agente regulador de pH, quando necessário. O ajuste de pH, no caso das proteínas, faz-se necessário para controlar a solubilidade da macromolécula. Alguns reguladores de pH encontrados na literatura são: ácido acético glacial (CARVALHO, 1997, LEAVER et al., 1999, SARMENTO, 1999) e hidróxido de sódio (CARVALHO, 1997, LEAVER et al., 1999).

Os solventes mais utilizados na elaboração destes bioplásticos são: água, etanol ou a combinação de ambos (KESTER, FENNEMA, 1986). Segundo

Sgarbieri (1996), um aspecto determinante na elaboração de filmes é a solubilidade de proteínas e a capacidade das mesmas de interagir com o solvente utilizado, uma vez que a solubilidade total da proteína é necessária para o processo de formação destes filmes. A dispersão da molécula de proteína em água é possível devido ao grande número de resíduos de aminoácidos polares que interagem com o solvente. Essas interações podem ser melhoradas em função da constante dielétrica do solvente, uma vez que essa constante é inversamente proporcional à força de atração intermolecular.

2.3. Polímeros naturais utilizados na elaboração de bioplásticos

Os bioplásticos podem ser comestíveis e/ou biodegradáveis, além de simples ou compostos. Os comestíveis podem ser elaborados com: hidrocolóides (proteínas, derivados de celulose, alginatos, pectinas, amido e outros polissacarídeos), lipídios e compostos formados por ambos. Os biodegradáveis podem também ser elaborados utilizando-se materiais derivados de petróleo que possuam uma rápida degradação ou então por blendas desses materiais com um hidrocolóide.

Dentre os principais polímeros naturais utilizados na confecção de bioplásticos, o amido é o mais utilizado atualmente devido a sua propriedade termoplástica. Esses materiais podem ser utilizados em aplicações onde o objetivo principal é controlar a permeabilidade ao oxigênio, dióxido de carbono e migração lipídica em um sistema alimentício. A solubilidade em água e ácido de filmes polissacarídicos é vantajosa em situações em que o filme é consumido com o

produto, provocando poucas alterações nas propriedades sensoriais do alimento. A alta permeabilidade ao vapor de água de bioplásticos a base de hidrocolóides está relacionada à natureza hidrofílica desses materiais (DONHOWE, FENNEMA, 1994).

2.3.1. Gelatina

A gelatina é uma proteína de origem animal, derivada do colágeno e apresenta a propriedade de formar géis termo-reversíveis após ser aquecida, solubilizada e resfriada. O mecanismo de formação envolve interligações iônicas entre grupos amino e carboxil dos aminoácidos, com a ajuda de pontes de hidrogênio (KESTER, FENNEMA, 1986). O colágeno é caracterizado por um alto conteúdo de glicina, prolina e hidroxiprolina, onde os dois últimos representam de 13 a 15% dos aminoácidos totais. A hidroxiprolina é praticamente específica do colágeno (VEIS, 1964).

A gelatina difere de outros hidrocolóides por ser uma proteína totalmente digerível, contendo quase todos os aminoácidos essenciais, com exceção do triptofano (POPPE, 1987). Gelatinas comerciais podem ser divididas em dois grupos: gelatina do tipo A, obtida por pré-tratamento ácido, possuindo ponto isoelétrico entre 7,0 e 9,0, e gelatina do tipo B, obtida por pré-tratamento básico, com ponto isoelétrico situado entre 4,6 e 5,2 (GENNADIOS et al., 1994).

A gelatina é classificada e comercializada de acordo com sua força de geleificação, o “Bloom” (LOPES, 1976). O “Bloom” e a viscosidade são as principais características reológicas da gelatina e, geralmente, são resultantes do

tipo do processo de fabricação. As propriedades visco-elásticas estão relacionadas com a composição de aminoácidos, massa molecular média e com o grau de polimerização da cadeia (JOHNSTON-BANKS, 1988).

A gelatina é amplamente utilizada no mercado nacional (alimentício) pela facilidade de obtenção e baixo custo. Carvalho (1997) elaborou filmes de gelatina Tipo B através da técnica *casting*, e obteve boas propriedades funcionais. Sarmento (1999) desenvolveu filmes a partir de gelatina reticulada, também pela técnica de *casting*, observando que a reticulação química tornou os filmes de gelatina mais flexíveis e menos solúveis em água com o aumento da concentração de glutaraldeído. Sobral (1999) estudou as propriedades funcionais de filmes de gelatina obtidos por *casting* em função da espessura, concluindo que a força na ruptura, a permeabilidade ao vapor de água e a cor dos filmes são influenciados linearmente pelo aumento da espessura.

Carvalho (2002), estudando bioplásticos à base de gelatina Tipo B, elaborados pela técnica de *casting*, introduziu na matriz polimérica, ligações cruzadas provocadas por modificação enzimática e química da gelatina e concluiu que os filmes tratados com transglutaminase na temperatura de 50^{o}C apresentaram redução do valor de permeabilidade ao vapor de água dos bioplásticos em relação ao filme sem tratamento e que, para esse parâmetro, a modificação enzimática teve maior efeito que a modificação química.

Filmes à base de gelatina são visualmente transparentes, de fácil manuseio e possuem valores elevados de resistência à tração (FAKHOURI et al.,

2003, BERTAN, 2003). Porém, mesmo os filmes modificados quimicamente ainda são suscetíveis às condições ambientais (CARVALHO, 2002).

2.3.2. Amido

O amido é um polissacarídeo composto essencialmente de amilose e amilopectina. Esses dois componentes podem ser separados, possibilitando novas "*blendas*" com outras proporções e aumentando assim a sua utilização (STADING et al., 2001). Os amidos de milho, batata, arroz, trigo e mandioca tem sido os mais utilizados comercialmente (ELLIS *et al*. 1998 ; BERFORT, 2004).

Segundo Wang et al. (2003), o amido é um dos polímeros naturais mais baratos e disponíveis e pode ser processado como os materiais termoplásticos apenas na presença de plastificantes e sob ação de calor e agitação. Segundo o mesmo autor, o fator limitante para a utilização de materiais feitos somente à base de amido é sua baixa resistência à água. Além disso, os filmes e revestimentos contendo essencialmente amido são quebradiços (JENSEN, 2007).

O comportamento mecânico de um material termoplástico à base de amido está relacionado com a quantidade de água presente na mistura, já que esta permite abaixar a temperatura de transição vítrea e a do ponto de fusão. Fishman et al. (2000), através de moldagem e extrusão, obtiveram filmes de "*blendas*" de pectina e amido, plastificados com glicerol, mais compactos e homogêneos quando uma maior concentração de água foi adicionada à mistura. Segundo os autores, além da umidade, a temperatura do extrusor influenciou a

porcentagem de gelatinização do amido, mas não influenciou as propriedades mecânicas dos filmes.

O processo de extrusão de amidos causa uma ampla variedade de mudanças nas estruturas morfológica e molecular dos grânulos devido à dissipação de energias térmica e mecânica (Brümmer et al., 2002).

Os filmes à base de amido de batata possuem boas propriedades mecânicas (ARVANITOYANNIS, BLANSHARD, 1994) e, segundo Rindlav-Westling et al. (1998), podem ser utilizados para embalagens onde sua excelente propriedade de barreira ao O_2 pode ser explorada.

Rindlav-Westling et al. (2002) elaboraram filmes de amido de batata, amilose e amilopectina, com ou sem a adição de plastificante, e observaram que as condições de formação do filme têm impacto tanto na cristalização quanto na separação de fases dos mesmos e que é possível controlar a cristalinidade dos filmes de amido, uma vez que esta depende, segundo os autores, da temperatura, da umidade do ar e da secagem durante a formação do filme.

Gerschenson et al. (2005) verificaram o efeito da adição de sorbatos em biofilmes de amido de mandioca plastificados com glicerol e observaram que a adição destes afeta as propriedades mecânicas dos mesmos. A resistência à tração aumenta com o uso de sorbato em até 80%. O valor deste parâmetro para filmes sem sorbato, encontrados por esses autores, é de 30,5 MPa, sendo já semelhante ao do polietileno de alta densidade, que varia entre 17,3 - 34,6 MPa (BRISTON 1988).

2.3.3. Glúten de trigo

Glúten de trigo é um termo geral para as proteínas insolúveis em água da farinha de trigo. É composto por uma mistura de moléculas peptídicas consideradas como proteínas globulares. A coesividade e elasticidade do glúten produzem integridade e facilitam a formação de filme (GENNADIOS et al., 1993).

O glúten pode ser obtido pressionando-se uma massa aquosa de farinha de trigo e lavando-se delicadamente o amido e outros materiais solúveis numa solução diluída de ácido ou excesso de água. Ele pode ser separado em duas frações: (i) gliadina, solúvel em etanol 70% e (ii) glutenina, insolúvel em etanol (KRULL e INGLETT, 1971, apud TANADA-PALMU, 2003).

Gontard et al. (1994) estudaram a adição de várias concentrações de lipídios em filmes comestíveis de glúten elaborados pela técnica de *casting*, como componentes de barreira à permeabilidade ao vapor de água. Os efeitos desta adição dependeram das características dos lipídios e das suas interações com a matriz estrutural protéica. A cera de abelha foi o lipídio mais efetivo para melhorar as propriedades de barreira desses filmes, porém sua adição também provocou uma maior fragilidade nos bioplásticos e uma maior opacidade. Observaram também que a adição de ácidos graxos provoca um aumento significativo na solubilidade à água de filmes de glúten.

Tanada-Palmu e Grosso (2002) obtiveram valores baixos de coeficiente de permeabilidade ao vapor de água para filmes de dupla camada de glúten de trigo e lipídios (1,65 gmm/m^{2}dkPa), a adição de ácidos graxos causou porém, uma

diminuição na resistência à tração dos bioplásticos, nas três concentrações estudadas (10, 20 e 30% em relação à massa de glúten), quando comparados aos filmes controle.

Tanada-Palmu et al. (2002), estudando filmes de glúten plastificado com diferentes concentrações de glicerol, concluíram que bioplásticos com menor concentração de glicerol apresentaram menores valores de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água, maior resistência à tração e menor porcentagem de elongação. Fakhouri et al. (2004), estudando filmes compostos de glúten de trigo e celulose acetato ftalato e filmes compostos de glúten de trigo e gelatina, concluíram que os filmes compostos apresentam melhor barreira à água do que os filmes simples de glúten. Os valores encontrados, para as concentrações estudadas, tanto para os filmes compostos de glúten de trigo e celulose acetato fitalato (nas proporções 1:1 e 1:4) tanto para os bioplásticos elaborados com glúten e gelatina nas mesmas proporções, foram menores que a do celofane 7,27 gmm/m^2dkPa (TAYLOR, 1986). Os filmes compostos com glúten e celulose, porém, foram mais opacos e quebradiços devido à celulose.

2.3.4. Lipídios

Os lipídios são caracterizados por uma série de propriedades comuns e apresentam as seguintes características: são brancos ou levemente amarelados, untosos ao tato, pouco consistentes (alguns são líquidos), menos densos que a água, insolúveis em água, porém emulsionáveis nela, pouco solúveis em álcool a frio, sensivelmente solúveis a quente, solúveis em sulfeto de carbono, clorofórmio,

éter, acetona, benzeno e outros solventes orgânicos, além de destiláveis por aquecimento e a baixa pressão, podendo se decompor por aquecimento.

Os lipídios podem ser classificados em: gorduras, glicerídeos (ésteres de glicerina) cujos principais ácidos são: palmítico, esteárico e oléico (em menor proporção); óleos, glicerídeos onde predominam ácidos superiores insaturados (ácido oléico nos óleos comestíveis e recinólico, linolênico e outros nos óleos secativos); fosfatídeos ou fosfolipídeos, ésteres originados da condensação da galactose com ácidos graxos e amino-álcoois e ceras, ésteres de ácidos superiores, com álcoois também superiores.

Devido à alta hidrofobicidade, os lipídios têm geralmente como função primária bloquear o transporte de umidade, além de reduzir a abrasão na superfície do alimento durante o manuseio e transporte (KESTER, FENNEMA, 1986). Filmes preparados com goma-laca e outras resinas polares apresentam menor permeabilidade a gases como oxigênio, dióxido de carbono e etileno se comparado a filmes preparados com ceras (HAGENMANER, SHAW,1992).

Os lipídios possuem também a característica de serem plastificantes e esse efeito pode ser estendido adicionando-se componentes de diferentes pontos de fusão (FENNEMA,1995).

2.3.5. Ácidos Graxos

Todos os ácidos monocarboxílicos alifáticos são denominados ácidos graxos e praticamente todos os ácidos graxos encontrados na natureza possuem

alta massa molecular e cadeia linear, podendo ser saturados ou insaturados (BOBBIO, BOBBIO, 1995). Os pontos de fusão e ebulição dos ácidos são influenciados pelo comprimento da cadeia, presença de ramificações, aumentando conforme aumenta a cadeia, de maneira mais ou menos uniforme. Segundo Fennema (1995), os lipídios, quando adicionados em filmes comestíveis, são considerados também plastificantes. Pommet et al. (2003), estudando a adição de ácidos graxos como plastificante em filmes de glúten, obtiveram menor permeabilidade ao vapor de água se comparado aos filmes de glúten com glicerol.

A incorporação de ácidos graxos em filmes comestíveis, segundo Wong *et al*. (1992), pode promover uma redução na sua permeabilidade ao vapor de água. Segundo Gontard et al. (1994), esta depende da relação hidrofóbica/hidrofílica proporcionada pelos componentes do filme e da polaridade, grau de insaturação e do grau de ramificação dos lipídios presentes no filme. A adição de ácidos graxos também interfere na solubilidade dos filmes, já que lipídios são insolúveis em água.

Os benefícios da adição de ácidos graxos em filmes comestíveis podem ser comprovados por estudos recentes. Os ácidos palmítico e esteárico incorporados à cera promovem uma redução da permeabilidade ao vapor de água e um aumento da flexibilidade, melhorando a estabilidade do filme contra fraturas (KESTER, FENNEMA, 1989). Estes ácidos graxos também diminuem o ponto de fusão das ceras, auxiliando na solidificação durante a secagem (GRENNER, FENNEMA, 1989a).

Bertan (2003) e Fakhouri et al. (2003), estudando filmes de gelatina, e Tanada-Palmu e Grosso (2003), estudando filmes de glúten, observaram a redução da permeabilidade ao vapor de água dos filmes com adição de lipídios. O valor de permeabilidade ao vapor de água dos bioplásticos de glúten passou de 8,61 para 1,65 e 1,01 gmm/m^2dkPa, respectivamente, para filmes compostos e dupla-camada adicionados de lipídios.

2.3.6. Filmes compostos formados por hidrocolóides e lipídios

Os filmes compostos podem ser formados por dupla camada ou somente por uma única camada homogênea e são formulados para combinar as vantagens das substâncias lipídicas com as hidrocoloidais, diminuindo as desvantagens que cada um apresenta separadamente (GREENER, FENNEMA,1989a,1989b).

Há diversas publicações relatando o desenvolvimento de filmes compostos, com a adição de cera de abelha e/ou ácidos graxos, como palmítico, esteárico e láurico em hidrocolóides. Yang e Paulson (2000) estudaram a adição de misturas de ácido palmítico-esteárico e cera de abelha em filmes de goma gelana e observaram que a adição de lipídios foi eficiente na redução da permeabilidade do vapor de água desses filmes, sendo que a máxima concentração de lipídios a ser adicionada foi de 25% em relação à massa seca desse polímero. Kamper e Fennema (1984 a, b) recomendaram o uso de misturas de ácido palmítico-esteárico em filmes hidrofílicos, já que esses ácidos reduziram a permeabilidade ao vapor de água em filmes de hidroxipropil celulose, além de melhorarem a manuseabilidade desses filmes. Gontard et al. (1994) observaram

que a adição de ácidos graxos foi efetiva na redução da permeabilidade ao vapor de água de filmes de glúten, e que a adição destes também aumentou a solubilidade em água dos filmes. Rhim *et al.* (1999) observaram um aumento na solubilidade em água de filmes a base de isolado protéico de soja, quando ácido láurico foi adicionado. Wong *et al.* (1992), num estudo sobre adição de ácidos graxos em goma gelana, observou uma redução do valor de permeabilidade ao vapor de água em até 49%, comparado ao filme controle, com a adição de ácido láurico a esses filmes.

Park *et al*. (1994), Perez-Gago e Krochta (2000), Yang e Paulson (2000) e Fakhouri *et al.* (2003) estudaram o efeito da adição de ácidos graxos sobre a resistência mecânica de filmes compostos e observaram uma diminuição da resistência mecânica relacionado ao aumento da concentração de ácidos graxos.

A incorporação de ácidos graxos pela matriz de filme de glúten foi discutida por Pommet *et al.* (2003). Os autores observaram, através de análises de calorimetria diferencial exploratória, que não havia uma diferença clara de mudança na capacidade térmica dos filmes que continham ácido hexanóico, octanóico e decanóico, indicando que esses ácidos graxos são mobilizados a partir de interações com o glúten. Assim, a fusão dos ácidos graxos dificilmente foi observada. Ao contrário, os pontos de fusão dos ácidos palmítico e mirístico foram identificados claramente, sugerindo que os materiais correspondentes são heterogêneos, contendo a matriz plastificada de glúten e uma fase de ácidos graxos parcialmente cristalizados à temperatura ambiente. A heterogeneidade

dessas misturas foi comprovada, pelos mesmos autores, através de microscopia eletrônica de varredura.

Bertan (2003), ao adicionar ácido láurico, misturas de ácidos palmítico e esteárico e breu branco à matriz de gelatina, plastificada com glicerol, observou que a adição desses lipídios em matriz de gelatina também apresentou picos distintos, sugerindo a separação de fases nos biofilmes elaborados pela técnica de *casting*.

2.4. A extrusão termoplástica como técnica de fabricação de filmes flexíveis de polímeros naturais

O processo de extrusão permite a termoplastificação de um material sólido pela aplicação de calor e trabalho mecânico, sendo, portanto, o principal processo para obtenção dos bioplásticos. É um processo altamente versátil, em que o extrusor pode se comportar como um trocador de calor, devido às trocas térmicas que ocorrem entre o material a ser extrudado e o equipamento. Em condições de altas temperaturas (até 250°C), altas pressões (até 25 MPa) e curto espaço de tempo (1-2 min), o extrusor desempenha também a função de um reator químico de processamento de polímeros termoplásticos ou de alimentos. Nessas condições, ocorre a plastificação e a formação de texturas desejáveis (OLKKU, LINKO, 1997).

A extrusão termoplástica difere do processo *casting*, pois neste processo, um volume conhecido de solução filmogênica é depositada num suporte de área específica, o que permite controlar a espessura (DONHOWE, FENNEMA, 1994). A

elaboração de biofilmes por *casting* envolve várias etapas, o que encarece a produção dos biofilmes.

O processo de extrusão apresenta inúmeras vantagens, tais como: versatilidade, alta qualidade do produto final, baixo custo de produção, produtos com formas geométricas variadas e a não liberação ou formação de efluentes (SMITH, 1976). Este processo pode ser dividido em três etapas: pré-extrusão, extrusão e pós-extrusão, onde os equipamentos para a primeira e última etapa dependem do tipo de material a ser utilizado, enquanto que na etapa da extrusão, propriamente dita, variam as condições de processamento (EL-DASH, 1982).

Segundo Sothornvit et al. (2000), geralmente, a moldagem por compressão é estudada como precursora da extrusão, para se estudar a maquinabilidade do material e identificar condições apropriadas à extrusão. Neste estudo, os autores comprovaram que as propriedades mecânicas de folhas de proteína de soro de leite moldadas por compressão com 40-50% de plastificante eram melhores que as de filmes produzidos por *casting* com 45% de plastificante. Os autores afirmam também que a extrusão é um processo rápido, requerer pouco espaço e um número pequeno de etapas de produção.

Sebio (2003), estudando a produção de plástico biodegradável, concluiu que a extrusão é um processo que propicia um efeito plástico na mistura de amido e gelatina. As concentrações da gelatina e do plastificante utilizados (glicerol) foram os fatores que mais influenciaram as propriedades mecânicas dos laminados obtidos. Outros autores (FISHMAN et al., 2000, RINDLAV-WESTLING,

et al. , 2002, FREITAS JÚNIOR, 2004) têm avaliado o processo de extrusão em materiais a base de amido, visando a obtenção de materiais biodegradáveis. SAKANAKA (2007) estudou a confecção de biofilmes compostos de amido termoplástico e poli (butileno succinato co-adipato) (PBSA), onde o aumento da concentração de amido na mistura provocava uma diminuição da cristalinidade da embalagem. O autor também concluiu que o processo de extrusão de sopro tubular é um método eficiente e prático para obter filmes biodegradáveis a partir de misturas de amido termoplástico e PBSA, tendo grande potencial para aplicação industrial.

Pádua e Wang (2003) estudaram filmes extrudados de zeína e ácido oléico e concluíram que os bioplásticos formados apresentaram uma alta porcentagem de elongação e uma baixa resistência à tração, sendo que esta última variou de 3,1 a 4,2 MPa.

Segundo Hernandez-Izquierdo e Krochta (2008), a extrusão de proteínas consiste em um potencial para a obtenção de filmes comestíveis em larga escala. Para esses autores, a incorporação de polissacarídeos e a inclusão de nanopartículas nesses filmes tendem a melhorar as suas características mecânicas.

Park et al. (2008) estudaram bioplásticos extrudados elaborados a partir de gelatina, plastificados com glicerol, sorbitol ou uma mistura de ambos. Nesse estudo, eles descartam o sorbitol como plastificante devido a baixa fluidez do material na extrusão.

Liu et al. (2006) estudaram a incorporação de óleo de milho e óleo de oliva em biofilmes compostos de gelatina e alginato de sódio. Os filmes foram elaborados por extrusão. A adição dos óleos causou um aumento na espessura dos biofilmes, causando também uma diminuição na resistência à tração e um aumento na elongação dos mesmos. Tanto o óleo de milho quanto o óleo de oliva reduziram a permeabilidade ao vapor de água dos biofilmes, porém não foi observada diferença significativa em relação a utilização de diferentes concentrações dos mesmos.

Filmes flexíveis extrudados elaborados com amido de batata termoplástico e glicerol, obtidos por extrusão, foram estudados por Thunwall et al. (2008). Os autores concluíram que com um controle adequado das condições de processo, da quantidade de plastificante e da umidade da mistura, é possível obter filmes extrudados deste material. Os autores relatam também que a obtenção de biofilmes a partir de amido nativo por este processo foi significantemente mais difícil.

2.4.1. Bioplásticos de blendas de amido e polímeros sintéticos biodegradáveis obtidos por extrusão.

Bioplásticos com diferentes características podem ser produzidos pela variação de sua composição dentro do processo de extrusão. No intuito de se obter filmes biodegradáveis, blendas de polímeros biodegradáveis podem ser utilizadas no processo.

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em quatro famílias. A primeira é a família dos agro-polímeros, p.ex. polissacarídeos e proteínas, obtidos pelo fracionamento de biomassa. A segunda família é a dos poliésteres obtidos por fermentação de biomassa ou plantas geneticamente modificadas, p.ex. poli (hidroxialcanoato) - PHA. A terceira é a dos poliésteres sintetizados a partir de monômeros obtidos de biomassa, p.ex. poli (ácido lático) - PLA. A quarta família é a dos poliésteres totalmente sintetizados por processos petroquímicos, p.ex. policaprolactona - PCL, poliesteramida - PEA, copoliésteres alifáticos ou aromáticos (AVEROUS, BOQUILLON, 2004).

Com o objetivo de solucionar as limitações dos filmes oriundos de termoplásticos de agro-polímeros, diversas pesquisas têm sido realizadas com combinações de biopolímeros de amido e polímeros sintéticos biodegradáveis (ALVES, 2007; AVÉROUS E FRINGANT, 2001; BRIASSOULIS, 2006; COSTA, 2008; MALIGER ET AL., 2006; PETERSEN ET AL., 2001; SAKANAKA, 2007).

A adição de poli (álcool vinílico) (PVOH) em misturas de amido com 20 % de glicerol aumentou o alongamento de materiais extrudados em 10 vezes, além de prevenir o aparecimento de rachaduras na superfície destes materiais (Mao *et al.,* 2002).

Briassoulis (2006) demonstrou que filmes produzidos a partir de amido complexado com poliésteres biodegradáveis e utilizados para cobertura morta de solo (*mulching*) apresentaram um bom comportamento mecânico, sendo que a

resistência a tração pode ser comparada à de filmes convencionais não biodegradáveis utilizados na agricultura.

Costa (2008) concluiu em seu trabalho que a produção de filmes com alto teor de amido termoplástico (ATp) de mandioca em blendas com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é viável, originando filmes com boa processabilidade por extrusão-sopro em balão. Neste trabalho, o incremento observado na elongação dos filmes contendo 50:50 (ATp:PBAT) foi de até 440% em relação ao filme de ATp puro.

Sakanaka (2007) obteve filmes biodegradáveis a base de poli(butileno succinato co-adipato) (PBSA) com concentrações de até 70% de mistura amido/plastificante ou amido/gelatina/plastificante, feitos por extrusão sopro em balão, apresentando propriedades mecânicas compatíveis com as de filmes convencionais.

Freitas Júnior (2004) produziu blendas biodegradáveis de amido de milho nativo e modificado com PCL por extrusão e ingestão e concluiu que, apesar dos componentes das blendas serem termodinamicamente imiscíveis, as mesmas deveriam ter certa compatibilidade, já que todos os materiais estudados foram caracterizados por uma dispersão fina e uniforme do amido na matriz de PCL. A compatibilidade entre os materiais, segundo o autor, aumenta com a adição de glicerol e triacetina como plastificantes no amido termoplástico. A adição dos plastificantes, no entanto, não pôde ser superior a 20%, pois isso impedia o

processamento dos materiais, nem inferior, pois o material extrudado apresentava-se quebradiço.

2.5.Caracterização dos bioplásticos

É muito importante uma caracterização ampla dos bioplásticos, uma vez que eles constituem-se em um grande potencial na substituição de materiais não biodegradáveis em embalagens. A seguir, estão descritos alguns parâmetros essenciais no estudo dessas embalagens:

2.5.1. Espessura

A espessura dos bioplásticos deve ser a mais homogênea possível para evitar problemas mecânicos e de conservação. Ela deve ser estabelecida levando-se em conta a utilização final do filme, que vai depender do alimento a ser embalado (SARMENTO, 1999). Segundo Sobral (1999), quando se controla a espessura, deve-se levar em consideração a formulação do biofilme.

De acordo com Gennadios et al. (1993), para manter a uniformidade dos filmes, assim como garantir a repetibilidade das medidas das propriedades dos mesmos, bem como a comparação entre biofilmes, é necessário o controle da espessura. A espessura pode influenciar a permeabilidade ao vapor de água dos bioplásticos, devido a mudanças estruturais causadas pelo inchamento da matriz hidrofóbica, o que afeta a estrutura dos filmes e provoca tensões que podem influenciar a permeação (PARK, CHINNAN, 1995).

2.5.2. Propriedades de barreira à água e a gases

A permeabilidade ao vapor de água, segundo Mchugh, Krochta (1994), é um processo no qual o vapor se difunde de um lado para outro do filme. Para a determinação da permeabilidade, deve-se estabelecer condições específicas de temperatura, umidade relativa, espessura e diferença de pressão parcial. Carvalho (1997) observou que a espessura e a temperatura exercem grande influência na permeabilidade ao vapor de água de filmes de gelatina. As principais propriedades de barreira relacionadas a filmes e coberturas biodegradáveis são: a permeabilidade ao vapor de água, a gases (principalmente ao oxigênio e ao dióxido de carbono) e solutos. Filmes protéicos apresentam, em geral, uma baixa barreira ao vapor de água (GENNADIOS et al., 1994). Essa característica pode ser melhorada com a incorporação de substâncias hidrofóbicas a esses filmes (CHEN, 1995), ou ainda com a utilização de modificações químicas e uso de aditivos (GONTARD *et. al.,* 1992).

O oxigênio, segundo Sothornvit, Krochta (2000), causa deterioração em alimentos, modificando suas características sensoriais e nutricionais. Filmes protéicos normalmente apresentam baixa permeabilidade a gases (GENNADIOS et al., 1994) e, quando ricos em pontes de hidrogênio e mantidos em condições de umidade relativa baixa ou média, tornam-se barreiras eficazes ao oxigênio (KROCHTA, 1997). O controle da permeação de gases pode ser considerado como um processo de criação de uma atmosfera modificada, e pode ser obtida de duas formas: de forma passiva, definida pelo próprio produto, ou intencionalmente, de forma ativa, com a adição de gases. A atmosfera modificada passiva é

resultante da atmosfera que é criada passivamente dentro da embalagem através da própria respiração do produto, traduzida pelo consumo de oxigênio e liberação de dióxido de carbono. Desta forma, para se alcançar uma atmosfera satisfatória dentro da embalagem, é preciso que o filme permita a entrada de oxigênio e, da mesma forma, a eliminação de CO_2 produzido pelo produto (CHITARRA, PRADO, 2000). Deve-se ter cuidado para que esse controle de gases seja benéfico ao produto, já que, em frutas, quando muito rigoroso, pode provocar desordens fisiológicas, principalmente aquelas provenientes da deficiência de O_2 e excesso de CO_2, provocando também o aparecimento de sabor desagradável, Quando o controle de O_2 é feito de maneira correta, os principais benefícios são o retardamento dos processos ligados ao amadurecimento, bem como do início da senescência (CHITARRA, CHITARRA, 1990).

O controle da permeabilidade ao vapor de água, oxigênio e dióxido de carbono influencia diretamente a estabilidade do alimento durante a sua estocagem. Segundo Kester, Fennema (1986), os filmes biodegradáveis apresentam-se como boas ferramentas no controle da perda de umidade e na diminuição da respiração aeróbica durante a estocagem de frutas frescas e hortaliças.

2.5.3. Propriedades mecânicas

As principais propriedades mecânicas a serem avaliadas nos bioplásticos são a resistência à tração, que expressa a força máxima suportada pelo filme durante um teste de resistência a tração, e a elongação, que é a capacidade do

filme em esticar. Para os filmes, segundo Gontard *et al.* (1994), uma alta resistência à tração é requerida, enquanto que o valor da elongação depende do tipo de aplicação do filme, já que para manter a sua integridade e propriedades de barreira, um filme deve tolerar a tensão normal encontrada durante a sua aplicação, além do transporte e manuseio.

Essas propriedades, segundo Gontard (1991 apud Carvalho, 2002), dependem da natureza do material filmogênico utilizado e da coesão envolvida na estrutura da matriz polimérica. Esta coesão está relacionada com a capacidade do polímero em formar fortes e/ou numerosas ligações entre duas cadeias poliméricas, o que dificulta sua separação quando submetidas a forças mecânicas.

2.5.4. Solubilidade em água

Segundo Gontard et al. (1992), a solubilidade em água é uma importante propriedade dos filmes comestíveis, tanto nas suas aplicações, como na proteção dos alimentos onde atividade de água é alta, ou ainda quando o filme entra em contato com a água durante o processamento do alimento embalado. A solubilidade em água, além disso, também influencia a propriedade de barreira ao vapor de água dos filmes. Para se obter uma baixa permeabilidade ao vapor de água (dentro de uma grande faixa de umidade relativa), torna-se necessário a utilização de material insolúvel ou pouco solúvel em água. Segundo Perez-Gago, Krochta (2000), algumas aplicações para biofilmes exigem que estes sejam até mesmo insolúveis em água para manter a integridade do produto a ser protegido.

2.5.5. Cor e opacidade

Uma das funções das embalagens é permitir que o consumidor visualize as características do produto que está comprando bem como o volume exato do mesmo, apresentando o produto de forma mais atrativa, como acontece com os filmes flexíveis de poli (tereftalato de etileno) e de polipropileno. A caracterização do aspecto visual e opacidade, constitui-se em um procedimento importante pois estas propriedades influem diretamente na aceitação do produto pelo consumidor. A transparência dos filmes flexíveis faz com que o consumidor conheça exatamente o produto a ser adquirido, já filmes opacos podem ser utilizados como rótulos de produtos alimentícios.

Segundo Chen (1995), a cor e a opacidade do polímero é consequência da morfologia ou da estrutura química relacionada à massa molecular do material. Filmes a base de gelatina são transparentes e homogêneos (FAKHOURI et al. 2003), enquanto que a adição de lipídios muda a aparência de filmes de hidrocolóides deixando-os opacos (KAMPER, FENNEMA, 1984). Esse fato foi também observado por Fakhouri et al. (2003) em biofilmes de gelatina adicionados de ácido láurico, palmítico e esteárico e também por Yang, Paulson (2000) em biofilmes de goma gelana adicionados de ácido palmítico e esteárico.

2.5.6. Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea (Tg) é específica para cada material e refere-se, segundo Perez (1994), à temperatura na qual ocorre uma mudança de fase de segunda ordem nos materiais amorfos. Ela corresponde a uma transição

de ordem estrutural, levando a uma mudança da mobilidade e flexibilidade molecular. Segundo Rogers (1985, apud Bertan, 2003), as propriedades mecânicas e de barreira à vapor de água e gases dos filmes comestíveis e/ou biodegradáveis estão relacionados com a Tg. Desta forma, se torna necessário conhecê-las para que possam ajudar na escolha das melhores condições de armazenamento. Para este mesmo autor, é esperado que a permeação ao vapor de água e a gases dos filmes seja maior acima da Tg, pois as cadeias de polímeros estarão com maior mobilidade.

Segundo Sakanaka (2007), a Tg é o parâmetro de maior importância na determinação das propriedades mecânicas de polímeros amorfos, entre eles o amido termoplástico.

De acordo com Mali (2002), as propriedades mecânicas dos biofilmes à base de carboidratos sofrem alterações mesmo em condições controladas de temperatura e umidade relativa, isto porque não estão em equilíbrio termodinâmico. Essa alteração é influenciada dependendo do quão abaixo ou acima a temperatura de armazenamento está da Tg (SAKANAKA, 2007).

A Tg pode ser determinada por diversas técnicas, entre elas as análises térmicas de calorimetria diferencial exploratória de varredura (DSC) e análise mecânico-dinâmica (DTMA). Ambas as técnicas já foram utilizadas para determinação da Tg em biofilmes (BERTAN, 2003).

3. Conclusão

O interesse pelo desenvolvimento de bioplásticos flexíveis comestíveis ou degradáveis biologicamente tem crescido muito nos últimos anos devido à procura por alimentos de alta qualidade e materiais de embalagem cujos resíduos tenham mínimo impacto ambiental. Essa área possui um grande potencial para novas pesquisas, como a transição da técnica de produção de filmes por *casting* para processo contínuo de produção, como a extrusão.

Além disso, os materiais utilizados ainda não possuem propriedades similares às embalagens sintéticas produzidas a partir de matéria-prima de fonte petroquímica, usualmente encontrada no mercado, que possuem baixa permeabilidade ao vapor de água e boas propriedades mecânicas. Porém, novas tecnologias têm sido empregadas para melhorar essas características, como adição de lipídios, polimerização por plasma, blendas de polissacarídeos e polímeros biodegradáveis, além da inclusão de nanopartículas, tornando possível que esse seja um caminho promissor para as embalagens futuras.

Referências Bibliográficas

ALVES, V.D. **Produção e Caracterização de Biomateriais a Partir de Fibras Naturais ou Amidos com Poli(Butileno Adipato Co-Tereftalato) (PBAT).** Londrina, 2007. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

ANJOS, C. A.H., **Importância da embalagem na conservação e distribuição de alimentos**. Apostila da disciplina Tecnologia de Embalagens, do programa de pós-graduação da FEA-UNICAMP, 2004.

AMARANTE, C., BANKS, N. H. Postharvest physiology and quality of coated fruits and vegetables. **Horticultural Reviews**, 26: 161-283, 2001.

ARVANITOYANNIS, M. ; BLANSHARD, J.M. Study of diffusion and permeation of gases in undrawn and unaxially drawn films made from potato and rich starch conditioned at different relative humidities, **Carbohydrate Polymers**, 24, 1-15, 1994.

ASTM D6866-06 “Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials”

ASTM D6400-04 “Standard Specification for Compostable Plastics”

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized strach: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers,** v.56, p.111-122, 2004.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems. **Polymer Engineering and Science,** v.41, n.5, p.727-734, 2001.

BASTIOLI, C. ; BELLOTTI, V. ; CAMIA, M. ; DEL GUIDICE,L. ; RALLIS, A., in Biodegradable Plastics and Polymers **, edited by Y. Doi and K. Fukuda, Elsevier,** p 200, 1994.

BERTAN, L. C. **Desenvolvimento e caracterizacao de filmes simples e compostos a base de gelatina, acidos graxos e breu branco**, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

BOBBIO, F. O., BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 2ª ed., São Paulo, Ed. Varela, p 60-64, 1995.

BRIASSOULIS, D. Mechanical behaviour of biodegradable agricultural films under real field conditions. **Polymer Degradation and Stability,** v.91, p.1256-1272, 2006.

BRISTON, J.H. **Plastic fims**, Terceira Edição. Nova York, NY. Ed. John Wiley & Sons, Inc, 1988.

BRÜMMER, T.; MEUSER, F.; LENGERICH, B.; NIEMANN, C. Expansion and functional properties of corn starch extrudates related to their molecular degradation, product temperature and water content. **Starch/Stärke,** v.54, p.9-15, 2002.

CARVALHO R.A. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes à base de gelatina,** Tese de Mestrado, FEA- UNICAMP, 1997.

CARVALHO R.A. **Elaboração e caracterização de filmes à base de gelatina modificada enzimática e quimicamente**, Tese de Doutorado, FEA- UNICAMP, 2002.

CHEN, H. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. **Journal of Dairy Science**, 78: 2563-2583, 1995.

COSTA, D.L.M.G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).** Londrina, 2008. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

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

DEBEAUFORT, F., QUEZADA-GALLO, J. A., VOILLEY, A. Edible films and coatings: Tomorrow's Packagings: A Review. **Critical Reviews in Food Science**, **38**: 299-313, 1998.

DONHOWE, I. G., FENNEMA, O. The effect of relative humidity on water vapor permeance of lipid-hydrocolloid bilayer films. **J. Am. Oil Chem. Soc., 69**: 1081-1087, 1992.

DONHOWE, I. G., FENNEMA, O. **Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions and testing methods**. In: **Edible coating and films to improve food quality**, 1-21. Technomic Pub. Co., Lancaster, PA., 1994.

EL-DASH, A. A. Application and control of thermoplastic extrusion of cereals for food and industrial uses. In: Polymeronz Y&Munch L. eds **Cereals: A renewable resource**; theory and practice. St Paul, Minnesota, AACC, 1-52, 1982.

ELLIS, R. P., COCHRANE, M. P., DALE, M. F. B., DUFFUS, C. M., LYNN, A., MORRISON, I. M., PRENTICE R. D. M., SWANSTON, J. S. S, TILLER, S. A.

Starch production and industrial use. **Journal of the Science of food and Agriculture**, 77 (3), 289-311, 1998.

FAKHOURI F. M .; BATISTA J. A. ; GROSSO C.R.F. Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Comestíveis de Gelatina, Triacetina e Ácidos Graxos, **Brazilian Journal of Food Technology**, vol6, n2, 301-308, jul/dez 2003.

FAKHOURI F. M . Coberturas comestíveis aplicadas na preservação de goiabas in natura (*Psidium guajava* L..), Tese de mestrado, FEA- UNICAMP 2003.

FAKHOURI, F.M. ; TANADA-PALMU, P.S. ; GROSSO C.R.F. Characterization of composite biofilms of weat gluten and cellulose acetate phthalate, **Brazilian Journal of Food Chemistry** vol 21, n^{o}2, pp.261, april-june, 2004

FENNEMA O. R. **Food Chemistry**, Marcel Dekker Inc. p.249,1995.

FISHMAN, M. L. ; COFFIN, D. R. ; KONSTANCE, R.P. ; ONWULATA, C.I. **Extrusion of pectin/starch blends plastized with glycerol,** Carboidrate Polymers, 41, 317-325, 2000.

FREITAS JUNIOR N. F.: Estudo das Propriedades Termomecânicas e Morfológicas de Blendas Biodegradáveis de Poli (E-Caprolactona)(PCL) com Amido de Milho Natural e Modificado. Tese de Mestrado, UNICAMP, 2004.

GENNADIOS A., McHUGH T. H., WELLER, C. L., KROCHTA, J. M. Edible coatings and films based on proteins. In: KROCHTA, J. M., BALDWIN, E. A., NISPEROS-CARRIEDO, M. (eds). **Edible coatings and films to improve food quality**. Technomic Publishing Co, Inc. Lancaster USA, 1994.

GENNADIOS, A., WELLER, C. L.; TESTIN, R. F. Property modfication of edible wheat, gluten-based films. **Transations of the American Society of Agriculture Engineers**, 36: 465-470, 1993.

GONTARD, N., GUILBERT, S., CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, 57: 190-199, 1992.

GONTARD, N., DUCHEZ, C., CUQ, J. L., GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, **29**: 39-50, 1994.

GREENER I.K., FENNEMA O. Barrier properties and surfaces characteristics of edible, bilayers films. **Journal of Food Science**, 54 (6):1393-1399, 1989a.

GREENER I.K. FENNEMA O. Evaluation of edible, bilayer films for use as moisture barriers for food. **Journal of Food Science**, 54 (6): 1400-1406, 1989b.

GUILBERT, S. Technology and application of edibles films. In: M. Mathlouthi, **Food Packaging and Preservation**, Elsevier Applied Science Publishers, N.Y., p 371-394, 1986.

HAGENMAIER, R.D., SHAW, P.E. Gas permeability of fruit coating waxes. **J. Amer. Soc. Hor. Sci**., 117:105-109, 2002.

HERNANDEZ-IZQUIERDO, V.M.; KROCHTA, J.M. Thermoplastic processing of proteins for film formation - A review. **Journal of Food Science**, 73(2): R30-R39 (2008).

JENSEN, S. Emulsificantes com diferentes EHL (equilibrio hidrofílico/lipofílico) em filmes de amido de mandioca. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Londrina, 2007.

JOHNSTON, J. W., BANKS, N. H. Selection of a surface coating and optimization of its concentration for use on “Hass” avocado (*Persea amarica Milli*) fruit. **New Zealand J. Crop. Hort. Scie**, 26: 143-151, 1988.

KAMPER, S. L., FENNEMA, O. Water vapor permeability of edible bilayer films. **Journal of Food Science**, **49**: 1478-1481, 1485, 1984a.

KAMPER, S. L., FENNEMA, O. Water vapor permeability of an edible, fatty acid bilayer film. **Journal of Food Science**, **49**: 1482-1485, 1984b.

KESTER, J. J., and FENNEMA, O. Resistance of lipid films to water vapor transmission. **J. Am. Oil Chem. Soc**. **66**:, 1139-1146, 1989.

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

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

KROCHTA, J. M. **Edible protein films and coating**. In: Food Proteins and their applications. Damodaran, S. and Paraf, A. Eds. , Marcel Dekker, Inc., N.Y., p. 529-549, 1997.

LE TIEN, C., VACHON, C. MATEESCU, M. A. LACROIX, M. Milk protein coating prevent oxidative browning of apples and potatoes. **Journal of Food Science**, **66**: 512-516, 2000.

LEAVER, J., HORNE, D. S., LAW, A. J. R. Interactions of proteins and surfactants at oil-water interfaces: influence of a variety of physical parameters on the behaviour of milk proteins. **International Dairy Journal**, **9**: 319-322, 1999.

LIN, S. Y., CHEN, K.S., RUN-CHU, L. Organic esters of plasticizers affecting the water absorption adhesive property, glass transition temperature and plasticizer permanence of Eudragit acrylic films. **Journal of Controlled Release**, **68**: 343-350, 2000.

LIU, L.; KERRY, J.F.; KERRY, J.P. Effect of food ingredients and selected lipids on the physical properties of extruded edible films/casings. International **Journal of Food Science and Technology**, 41: 295-302, 2006.

LOPES, R. L. T. **Utilização de tarsos de aves para elaboração de gelatina comestível**. Campinas, p. 64. Tese de Mestrado, FEA, UNICAMP, 1976.

MALI, S., **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará**. 150p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos)- Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, 2002.

MALI, S., GROSSMANN, M.V.E., GARCIA, M.A., MARTINO,M.N., ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of yam starch films, **Carbohydrate Polymers**, vol 50, pp 379-386, 2002.

MALIGER, R.B.; MCGLASHAN, S.A.; HALLEY, P.J.; MATTHEW, L.G. Compatibilization of starch-polyester blends using reactive extrusion. **Polymer Engineering and Science,** doi:10.1002/pen, 2006.

McHUGH T. H, KROCHTA, J. M. Permeability properties of edible films. In: KROCHTA, J. M., BALDWIN, E. A., NISPEROS-CARRIEDO, M. (eds). Edible coatings and films to improve food quality**. Technomic Publishing Co**, Inc. Lancaster USA, 1994.

MCHUGH, T. H., KROCHTA, J. M. Milk-protein-based edible films and coating. **Food Technology**, 51: 98-103, 1997.

MAO, L.; IMAM, S.; GORDON, S.; CINELLI, P.; CHIELLINI, E. Extruded cornstarch-glycerol-polyvinyl alcohol blends: mechanical properties, morphology, and biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment,** v.8, n.4, p.205-211, 2002.

OLKKU, J.; LINKO, P. Effects of thermal processing on cereal based food systems. **Food-Quality and nutricion research prioities for thermal processing**, Dawney, W.K., eds London, Applied Science Publishers, 352p, 1977.

PARK, J. W., TESTIN, R. F., PARK, H. J., VERGANO, P. J., WELLER, C. L. Fatty acid concentration effect on tensile strenght, elongation, and water vapor

permeability of laminated edible films. **Journal of Food Science**, 59: 916-919, 1994.

PARK, H. J., CHINNAN, M. S. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. **Journal of Food Engineering**, 25, 497-507, 1995.

PARK, W.P.; WHITESITE, W.S.; CHO, S.Y. Mechanical and water vapor barrier properties of extrused and heat-pressed gelatin films. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, 41(4): 692–700, 2008.

PEREZ-GAGO, M. P., KROCHTA, J. M. Drying temperature effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein-lipid emulsion films. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, **51**, 60-74, 2000.

PETERSEN, K.; NIELSEN, P.V.; OLSEN, M.B. Physical and mechanical properties of biobased materials: starch, polylactate and polyhydroxybutyrate. **Starch/Stärke,** v.53, p.356-361, 2001.

POPPE, J. Gelatine, In: **Thickening and gelling agents for food**, N.Y., Ed. Alan Imeson, Blackie Academic & Professional, Ch. 7, p 144-168, 1987.

POMMET, M.; REDL, A. ;MOREL, M.H. ; GUILBERT,S., **Study of weat gluten plasticization with fatty acids,** Polymer**,** 44, 115-122, 2003**.**

QUEIROZ, A.U.B. & COLLARES-QUEIROZ, F.P. Innovation and industrial trends in bioplastics. *Polymer Reviews*, in press, 2009.

RHIM, J. W., WU, Y., WELLER, C. L., SCHNEPE, M. Physical characteristics of emulsified soy protein-fatty acid composite filmes. **Sciences des Aliments**, **19**: 57-71, 1999.

RINDLAV-WESTLING, A. ; STADING, M. ; GATENHOLM, P. Crystallinity and Morphology in Films of Starch, Amylose and Amylopectin Blends, **Biomacromolecules**, 3, 84-91, 2002.

RINDLAV-WESTLING, A. ; STADING, M. ; HERMANSSON, A.M. ; GATENHOLM, P. **Structure, mechanical and barrier properties of amilose and amilopectin films,** Carboidrate Polymers**, 36, 217-224, 1998.**

SAKANAKA, L.S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA).** Londrina, 2007. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

SARMENTO, A. L. S. C. **Elaboração e Caracterização de Biofilmes a partir de Gelatina Reticulada**. Tese de Mestrado FEA- UNICAMP,1999.

SEBIO, L. **Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão: avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira**. Tese de Doutorado FEA- UNICAMP, 2003.

SGARBIERI, V**. Proteínas em alimentos protéicos**. São Paulo, Ed. Varela, 1996.

SMITH, O. B. Why Extrusion cooking? **Cereal Foods World**, v21, n1, 4-7, 1976.

SOBRAL, P. L. J. Propriedades funcionais de gelatina em função da espessura. **Ciência e Engenharia (Science and Engineering Journal), 8**: 60-67, 1999.

SOTHORNVIT, R., KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on oxygen permeability of β-lactoglobulin films. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, 48: 6298-6302, 2000.

STADING, M. ; RINDLAV-WESTLING, A. ; GATENHOLM, P. Humidity-induced structural transitions in amilose and amilopectin films, **Carboidrate Polymers**, 45, 209-217, 2001.

TANADA-PALMU, P. S. and GROSSO, C. R. F. Wheat gluten composite and bilayer edible films: effect of lipid addition. In: **Research Advances in Agricultural & Food Chemistry**, Ed. Global Research Network, p. 19-26, 2002.

TANADA-PALMU, P. S. Preparação, propriedades e aplicação de biofilmes comestíveis à base de glúten de trigo. 244p, Tese de doutorado, FEA- UNICAMP, 2003.

TAYLOR, C.G. Cellophane, Em: **The Wiley Encyclopedia of Packaging Technoogy**, M.Baker, ed. New York, John Wiley & Sons, 514-523, 1986.

THIRÉ. R.M.S.M., SIMÃO, R.A., ARAÚJO, P.J.G., ACHETE, C.A., ANDRADE, C.T. Redução da hidrofilicidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polimerização por plasma. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 44 (1), 57-62, 2004.

THUNWAL, M., KUTHANOVÁ, V., BOLDIZAR, RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic starch, Carbohydrate polymers , 71, 4, 583-590 , 2008.

VEIS, A. **The Macromolecular Chemistry of Gelatin**, New York, NY: Academic Press, Inc., 1964.

WANG, X . ; YANG, K. ; WANG, Y. Properties of starch blends with biodegradable polymers**, Journal of Macromolecular Science,** Polymers Reviews v 43, n 3, august , 385-409, 2003.

WONG, D. W. S., GASTINEAU, F. A., GREGORSKI, K. S., TILLIN, S. J., PAVLATH, A. E. Edible chitosan-lipid films: Microestructure and surface energy .**Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 40: 540-544, 1992.

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

ZANIN, M., MANCINI, S.D. Resíduos plásticos e reciclagem: Aspectos gerais e tecnologia. EdUFSCar, 143p. São Carlos, Brasil. 2004.

CAPÍTULO 2

Edible bioplastics made from blends of manioc starch and gelatin – Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties

Edible bioplastics made from blends of manioc starch and gelatin – Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties

Farayde M. Fakhouri[1], Lucia H. Innocentini-Mei[2] and Fernanda P. Collares-Queiroz[2].

1 Department of Food Technology –

Food Engineering Faculty – University of Campinas – UNICAMP

P.O. Box 6121; Zip Code 13083-862 – Campinas/ SP – Brazil.

2 School of Chemical Engineering

University of Campinas, UNICAMP

P.O. Box 6066, Zip Code 13083-970, Campinas-SP, Brazil

Key-words: film, bioplastic, biodegradable packaging, manioc starch, gelatin.

Abstract

The interest in the development of edible and biodegradable bioplastics has increased in recent years. The main reason for this is the growing interest of consumers in a high quality diet and packaging materials whith residues have a minimal environmental impact. Such consumer behavior is the driving force for the development of biodegradable raw materials such as hydrocolloids and lipids, and their applications in a variety of areas with low environmental impact. One of these areas is related to edible bioplastics and coatings for food packaging, which are an important alternative to synthetic materials from petrochemical sources. In this research, bioplastics were made from blends of manioc starch (native and modified) and gelatin in different proportions. Glycerol or sorbitol was used as plasticizer. The objective was to study the effect of different plasticizers and different starch and gelatin concentrations on the barrier (water vapor permeability – WVP), mechanical (tensile strength and elongation at break), physicochemical (solubility in water and in acid) and physical properties (opacity and thickness) of the bioplastics. All bioplastics showed transparency and resistance to tension in addition to increases in thickness and in the WVP value, as the gelatin content increased. These results were observed to the blended bioplastics made from gelatin and starch with f both plasticizers (glycerol and sorbitol). All the results for tensile strength and elongation at break obtained with bioplastics plasticized with sorbitol were better than those plasticized with glycerol.

1. Introduction

Concern for the environment and the need to reduce dependency on fossil fuels have lead to a search for alternatives to the traditional packaging materials, such as edible and biodegradable plastics from natural sources. The development of these bioplastics has produced new opportunities for the use of raw materials such as manioc starch and gelatin.

The definition of the properties required for edible packaging materials depends on the type of product to be protected and on the conditions under which the packaged product will be stored. According to *Debeaufort* et al.[1] a film or coating for food products should present: (i) good sensorial, mechanical and gas barrier properties; (ii) adequate biochemical, physicochemical and microbiological stability; (iii) the absence of toxic materials and safety for human consumption; (iv) simple manufacturing technology; (v) non pollutant features; (vi) availability and low cost for both the raw materials and the manufacturing process.

Bioplastics can be simple or composite and can have different layers. Composite bioplastics have the advantage of allowing for a combination of the positive aspects of each material used. The starch-based bioplastics present good mechanical properties as shown by *Arvanitoyannis* and *Blanshard* [2] and, according to *Rindlav-Westling* [3], can be used in packaging where their excellent ability as a barrier to O_2 can be explored.

Starch is formed primarily by branched and linear chains of glucose molecules identified as amylopectin and amylose, respectively. The dominant

presence of amylose in starch leads to the production of stronger and more flexible bioplastics while the branched structure of amylopectin normally leads to bioplastics with inferior mechanical properties, showing lower resistance to tension and elongation according to *Tharanathan* [4].

Manioc is an important source of starch in some countries like Brazil, which is the second largest producer of manioc in the world, as shown by *Leonel* and *Cereda* [5]. According to *Mali* et al. [6], manioc starch is appreciated because of its clarity, low gelatinization temperature and good gel stability.

Gelatin is a protein extracted from the collagen found in the internal connective tissue of animals, and presents the property of forming thermo-reversible gels after heating, dissolution and cooling. The mechanism behind the formation of gelatin, as shown by *Kester* and *Fennema* [7], involves ionic combinations between the amino and carboxyl groups of amino acids, with the support of hydrogen bonds. Gelatin differs from other hydrocolloids since it is a completely digestible protein and contains almost all the essential amino acids, with the exception of tryptophan, as shown by *Poppe* [8]. Proteins, according to *Arvanitoyannis* et al. [9], are good film constituents and can be used in coatings for fruits and fresh vegetables. The most common protein-type film is collagen which is used to obtain gelatin via acidic or basic hydrolysis using a catalyst, as shown by *Poppe* [8].

Gelatin forms bioplastics that are resistant and transparent according to *Fakhouri* [10], and easy to handle according to *Bertan* [11]. Blended bioplastics

including gelatin as a way to improve the mechanical properties were studied by *Tanada Palmu* et al [12] in bioplastics made from wheat gluten, and by *Fakhouri* and *Grosso* [13] in bioplastics made from celulose-acetate-phytalate. In both studies the addition of gelatin led to a significant increase in tensile strength.

The objective of the present research was to develop blended bioplastics from gelatin and manioc starch (native and modified) in the ratios of 4:1, 1:1 and 1:4, plasticized with glycerol and sorbitol. The target was to study the effects of different concentrations of the plasticizers, starch and gelatin on the barrier properties (water vapor permeability) and also on the mechanical (tensile strength and elongation at break), physicochemical (solubility in water and in acid) and physical properties (opacity and thickness).

2. Material and Methods

2.1 Material

In this research, the following materials were used in the production of bioplastics:

(i) Native manioc starch (AMILOGILL®) and acetylated and cross-linked manioc starch (AMIDOMAX®), both from Cargill Brazil;

(ii) Gelatin type A (Leiner Davis Gelatin);

(iii) Glycerol (Synth) and sorbitol (Getec).

2.2 Preparation of the filmogenic gelatin solution

The filmogenic solution was obtained by the hydration of 5 or 10 grams of gelatin (GEL) in 100 mL of distilled water for 1 hour. After this period, the solution was heated to 70ºC and maintained at this temperature for 10 minutes. The plasticizer (sorbitol or glycerol) (10% w/w of the GEL) was then added with constant, gentle stirring so as to avoid forming air bubbles and also to avoid denaturation of the sample. Stirring was continued until complete homogenization and during this period the natural pH of the solution was maintained constant.

2.3 Preparation of the filmogenic solutions of manioc starch (native and modified)

The solutions were obtained by dispersing 3 or 5 g of manioc starch (native or modified) in 100 mL of distilled water. After complete dispersion, 10% (w/w with respect to the starch concentration) of plasticizer (sorbitol or glycerol) was added. The resulting solution was heated at 70℃ for 15 mi nutes with constant stirring.

2.4 Preparation of composite bioplastics based on manioc starch (native and modified)

The filmogenic solutions, prepared according to items 2.2 and 2.3 above, were mixed in the following ratios: 4:1, 1:1 and 1:4. Twenty milliliter aliquots of the resulting solutions were distributed on 11.8 cm diameter Plexiglas plates. The films

were then dried at room temperature (25℃) for 24 hours and stored at 25°C with 52% relative humidity for 48 hours prior to characterization.

2.5. Physical properties

2.5.1. Visual aspect

Visual and tactile analyses were performed with the objective of selecting the bioplastics that were: homogeneous, presenting uniform color, with no insoluble gelatin particles, flexible on handling and with no cracks or zones prone to breakage.

2.5.2. Film thickness

The film thickness was measured using a Mitutoyo, MFG/Japan micrometer (Model MDC-25M). The final value represented the average of 10 random measurements taken at different parts of the film.

2.6. Physicochemical properties

2.6.1. Solubility in water

The solubility of the bioplastics in water was determined according to the method proposed by *Gontard* et al. [14]. Triplicate samples were prepared with 2 cm diameter circles extracted from the bioplastics. The initial dry matter of the samples was obtained by drying them for 24 hours at 105°C in an oven with air recirculation and renovation (TECNAL TE 394/2, Piracicaba, Brazil). After the first

weighing, the samples were immersed in a recipient containing 50 mL distilled water and maintained under slow agitation for 24 hours. The swollen samples were then removed and dried at 105°C for an additional 24 hours before determining the final dry matter.

2.6.2. Solubility in acid

The solubility in acid was determined by initially preparing the samples as described in item 2.6.1. However, after determining the initial dry matter, the samples were immersed in a recipient containing hydrochloric acid (1N) for 24 hours and then dried and weighed to determine the final dry matter.

2.5.3. Opacity

The opacity of the bioplastics was determined using the colorimeter Hunterlab (Colorquest II, Fairfax, USA). The measurements were made in triplicate after calibration of the colorimeter with a white and a black background. The values for opacity were calculated according to the following equation (*Hunterlab* [15]):

$$Op = \left(\frac{Op_N}{Op_B} \right).100 \qquad (1)$$

Where: Op = opacity of the bioplastic (%);

Op_N = opacity of the bioplastic against a black background;

Op_B = opacity of the bioplastic against a white background.

2.7. Barrier properties

2.7.1. Water vapor permeability evaluation

The tests, in triplicate, for the determination of water vapor permeability (WVP) were performed according to the modified standard method E-96 of ASTM [16]. The bioplastics were fixed in permeation aluminum cells containing calcium chloride and sealed with paraffin to ensure migration of moisture only through the exposed area of the bioplastic. The permeation cells were placed in desiccators kept at 25°C and 75% relative humidity. The amount of water vapor migrating through the film was determined from the gain in mass of the calcium chloride, measured every 24 hours. As described by *McHugh* and *Krochta* [17] and *Gennadios* et al. [18], the effect of the air space between the region below the film and the surface of the calcium chloride of the test cells, was not considered in the calculation.

2.8. Mechanical properties

The tensile strength and elongation at break were determined using a TA-XT2 Texture Analyzer (SMS, Surrey, UK), operated according to the standard method ASTM D 882-83 [19] as modified by *Tanada-Palmu* et al. [20].

2.9 Statistical analysis

The software Statistica® 5.5 (Stasoft, USA) was used to calculate the analysis of variance (ANOVA). The Tukey test was used to determine the differences between the properties of the bioplastics at a confidence level of 95%.

3. Results and Discussion

The bioplastics were transparent, slightly shiney and easy to handle for both plasticizers tested, with no apparent bubbles. The addition of gelatin increased the visual thickness without compromising the transparency of the bioplastics, as observed by the naked eye.

The water vapor permeability and solubility in water increased with increase in protein content for both plasticizers used (Tables 1 and 2). The increase in water vapor permeability was related to an increase in biofilm thickness. *Sobral* [21] studied the functional properties of gelatin as a function of thickness, and concluded that the strength at break, water vapor permeability and color of the bioplastics obtained were linearly influenced by their increase in thickness.

The increase in water solubility with the addition of gelatin in the bioplastics made with both native and modified starches, was more significant for 5% starch than for 3% starch.

When gelatin was added, water vapor permeability increased approximately 33% for bioplastics made with 3% native manioc starch and 61% for bioplastics made with 3% modified manioc starch, both plasticized with glycerol (Table 1).

Tab. 1. Water vapor permeability (WVP) and water solubility of bioplastics based on manioc starch (native and modified), gelatin and glycerol.

*Bioplastics	Proportion (starch: gelatin)	WVP (gmm/m^2dkPa)**	Water Solubility (%)**
MA 3%/ GEL 10%/ GLY	4:1	4.88 ± 0.57^{bc}	22.95 ± 2.38^{f}
	1:1	5.26 ± 0.48^{abc}	29.94 ± 1.83^{cde}
	1:4	6.53 ± 0.66^{a}	32.82 ± 1.22^{bcd}
MA 5%/ GEL 10%/ GLY	4:1	4.28 ± 0.34^{c}	21.49 ± 2.23^{f}
	1:1	4.17 ± 0.13^{c}	33.15 ± 3.85^{bcd}
	1:4	4.99 ± 0.26^{bc}	34.91 ± 2.13^{abc}
MA MOD 3%/ GEL 10%/ GLY	4:1	3.59 ± 0.35^{c}	27.23 ± 0.45^{def}
	1:1	5.33 ± 0.15^{abc}	29.95 ± 1.53^{dce}
	1:4	5.81 ± 0.02^{ab}	32.58 ± 1.51^{bcd}
MA MOD 5%/GEL 10%/ GLY	4:1	4.84 ± 0.43^{bc}	25.13 ± 1.43^{ef}
	1:1	4.59 ± 0.44^{bc}	39.51 ± 1.63^{a}
	1:4	6.40 ± 0.57^{a}	37.09 ± 2.16^{ab}

*MA =native manioc starch; MA MOD = modified manioc starch; GEL = gelatin; GLY = glycerol.

** Means and standard deviations of three replicates.

$^{a-f}$ Mean values in the same column with different letters are significantly different ($p \leq 0.05$).

The addition of gelatin to bioplastics made with 5% modified manioc starch resulted in a significant difference in water vapor permeability, that is, values varied from 4.84 gmm/m^2dkPa to 6.40 gmm/m^2dkPa when more gelatin was added. In contrast, when gelatin was added to bioplastics made with 5% native manioc starch, no significant difference in the water vapor permeability was observed. This may have been caused by stronger interactions between the amylose and amylopectin chains in the modified starch. When gelatin was added, it installed itself between these chains and increased their free volume, allowing for more water diffusion. On the other hand, when gelatin was added to the native starch, it did not cause any significant difference in the water diffusion process because the starch chains were not sufficiently bound to each other.

No significant difference in WVP was observed between the blended biofilms made with 3% and 5% manioc starch and plasticized with sorbitol when the same ratios were kept (either 1:1 or 1:4 or 4:1). For example, the biofilm made with 3% manioc starch and plasticized with sorbitol at ratio 1:1 showed same results as the biofilm made with 5% manioc starch and plasticized with sorbitol at ratio 1:1.

Tab. 2. Water vapor permeability (WVP) and water solubility of bioplastics based on manioc starch (native and modified), gelatin and sorbitol.

*Bioplastics	Proportion (starch: gelatin)	WVP (gmm/m^2dkPa)**	Water Solubility (%)**
MA 3%/GEL 10%/ SOR	4:1	3.91 ± 0.15^{e}	20.81 ± 1.02^{f}
	1:1	7.45 ± 0.74^{a}	25.66 ± 0.34^{de}
	1:4	7.08 ± 0.13^{ab}	28.88 ± 2.84^{cde}
MA 5%/GEL 10% / SOR	4:1	4.25 ± 0.31^{e}	25.45 ± 2.59^{ef}
	1:1	6.18 ± 0.14^{abc}	36.67 ± 0.16^{ab}
	1:4	6.46 ± 0.05^{abc}	39.41 ± 1.10^{a}
MA MOD 3%/GEL 10%/ SOR	4:1	4.57 ± 0.03^{de}	24.80 ± 0.81^{ef}
	1:1	5.62 ± 0.58^{cd}	31.37 ± 1.38^{cd}
	1:4	5.84 ± 0.42^{cd}	38.03 ± 1.66^{a}
MA MOD 5%/GEL 10%/ SOR	4:1	4.64 ± 0.32^{de}	22.69 ± 1.61^{ef}
	1:1	5.85 ± 0.27^{bcd}	35.55 ± 2.08^{ab}
	1:4	6.64 ± 0.50^{abc}	34.54 ± 2.14^{abc}

*MA =native manioc starch; MA MOD = modified manioc starch; GEL = gelatin; SOR= sorbitol.

** Means and standard deviations of three replicates.

$^{a-f}$ Mean values in the same column with different letters are significantly different ($p \leq 0.05$).

Increasing the amount of starch or gelatin in the bioplastics resulted in an increase in their thickness when plasticized with both glycerol and sorbitol, as can be seen in Tables 3 and 4, respectively. *Mali* et al. [22] reported that the water vapor permeability increased when the concentrations of plasticizer (glycerol) and starch increased in bioplastics made from yam starch. They also observed that the permeability to water vapor increased with increase in thickness.

An increase in the concentrations of gelatin and starch led to an increase in the elongation at break and in the tensile strength of the bioplastics (Tables 3 and 4) for both plasticizers used in this study. An increase in tensile strength with increase in starch concentration was also demonstrated by *Freitas Junior* [23] in a study on biodegradable blends of poly(ε-caprolactone) with native and modified corn starches. Higher values for elongation at break were observed in the bioplastics prepared with modified manioc starch when compared to those made from native manioc starch at the same concentrations. In the study carried out by *Freitas Junior* [23], it was observed that an increase in thickness and in starch concentration led to the formation of bioplastics with higher tensile strength, corroborating with the results obtained in the present research.

Tab. 3. Tensile Strength (TS) and Elongation at break (ELO) of bioplastics based on manioc starch (native and modified), gelatin and glycerol.

*Bioplastics	Proportion (starch: gelatin)	Film thickness (mm)	TS (MPa)**	ELO (%)**
MA 3%/GEL 10%/	4:1	0.043	64.29 ± 9.55 ^{f}	3.87 ± 0.27^{e}
GLY	1:1	0.050	79.31± 7.47 ^{def}	4.62 ± 0.73 ^{de}
	1:4	0.075	108.28 ± 6.38 ^{c}	6.57 ± 1.11 ^{cd}
MA 5%/GEL 10%/	4:1	0.058	93.73 ± 8.17 ^{cd}	6.60 ± 0.96 ^{cd}
GLY	1:1	0.059	135.53± 5.22 ^{b}	6.70 ± 0.71 ^{bcd}
	1:4	0.075	166.32 ± 3.51 ^{a}	7.31 ± 1.04 ^{bc}
MA MOD 3%/GEL 10%/	4:1	0.032	73.11± 5.84 ^{ef}	4.15 ± 0.55 ^{de}
GLY	1:1	0.049	87.93± 13.41^{cde}	5.35 ± 0.65 ^{cde}
	1:4	0.072	104.29 ± 8.32 ^{c}	9.26± 1.49 ^{a}
MA MOD 5%/GEL 10%/	4:1	0.043	98.22 ± 10.9 ^{c}	7.07 ± 1.02 ^{bc}
GLY	1:1	0.044	134.44 ± 9.45 ^{b}	7.17 ± 1.14 ^{bc}
	1:4	0.069	160.12 ± 8.16 ^{a}	9.94± 1.09 ^{a}

*MA =native manioc starch; MA MOD = modified manioc starch; GEL = gelatin; GLY = glycerol.

** Means and standard deviations of six replicates.

$^{a-f}$ Mean values in the same column with different letters are significantly different ($p \leq 0.05$).

The presence of sorbitol made the bioplastics more resistant as compared to glycerol (Tables 3 and 4). In a research carried out by *McHugh* and *Krochta* [24], the use of these two plasticizers in the production of proteic bioplastics was compared. The researchers reported that both the tensile strength and elongation at break of the bioplastics containing sorbitol were higher than those plasticized with glycerol.

The elongation of the bioplastics plasticized with sorbitol did not change significantly at 5% (Table 4).

Tab. 4. Tensile Strength (TS) and Elongation at break (ELO) of bioplastics based on manioc starch (native and modified), gelatin and sorbitol.

*Bioplastics	Proportion (starch: gelatin)	Film thickness (mm)	TS (MPa)**	ELO (%)**
MA 3%/GEL 10%	4:1	0.034	111.47 ± 7.54 ^{c}	8.41 ± 1.40^{ab}
SOR	1:1	0.047	154.07 ± 19.95 ^{ab}	7.45± 0.39 ^{b}
	1:4	0.064	163.41 ± 12.28 ^{ab}	8.92± 1.50 ^{ab}
MA 5%/GEL 10%	4:1	0.050	107.61 ± 6.44 ^{c}	11.52± 0.95 ^{a}
SOR	1:1	0.065	144.75± 9.35^{b}	8.42± 1.46 ^{ab}
	1:4	0.071	165.93 ± 9.33 ^{ab}	7.32 ± 1.31 ^{b}
MA MOD 3%/GEL 10%	4:1	0.034	70.00 ± 8.32 ^{d}	3.81 ± 0.73 ^{c}
SOR	1:1	0.047	108.61 ± 2.35 ^{c}	6.77± 1.55 ^{bc}
	1:4	0.063	141.12 ± 5.88 ^{b}	6.49± 0.81 ^{bc}
MA MOD 5%/GEL 10%	4:1	0.047	116.55 ± 3.12 ^{c}	7.63± 0.86 ^{b}
SOR	1:1	0.049	151.28 ± 11.32 ^{ab}	9.07± 1.78 ^{ab}
	1:4	0.062	170.31 ± 6.13 ^{a}	8.60± 1.55 ^{ab}

*MA = native manioc starch; MA MOD = modified manioc starch; GEL = gelatin; SOR = sorbitol.

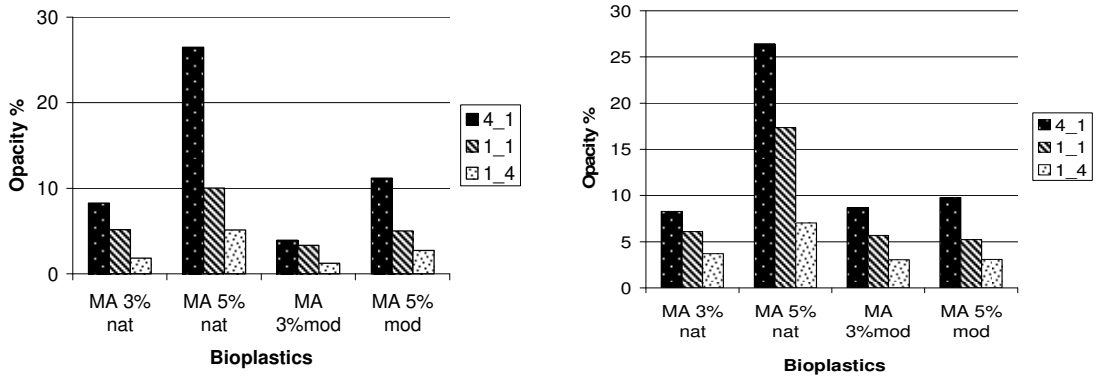
** Means and standard deviations of replicates.

$^{a-c}$ Mean values in the same column with different letters are significantly different ($p \leq 0.05$).

As shown in Fig.1a, the addition of gelatin reduced the opacity of the bioplastics made from native, modified manioc starch and glycerol. The same observation applied to bioplastics plasticized with sorbitol, Fig.1b. The bioplastics made with 5% of starch showed higher opacity values than those made with 3% starch, for both plasticizers. Overall, bioplastics made from modified manioc starch showed lower opacity values than those made from non-modified starch. According to Chen [25], the transparency and opacity of bioplastics are consequences of their morphology. It must be remembered that the chemical structure of gelatin is that of a more open network as compared to starch. However the crystalinity of the starch functions as a barrier to light, increasing its opacity. Based on these results, the

authors of the present study suggested that the chemical modification of manioc starch caused its greater transparency. *Mali* et al. [22] also observed that the increase in thickness of the single yam starch bioplastics resulted in an increase in their opacity values, corroborating with the results obtained in the present research.

All the blended bioplastics made from manioc starch and gelatin and plasticized with sorbitol and glycerol were 100% soluble in the acid solution.



(a) (b)

Fig.1. Opacity of blended bioplastics based on manioc starch (native and modified) and gelatin plasticized with: (a) glycerol; (b) sorbitol.

MA =native manioc starch; MA MOD = modified

(4_1),(1_1),(1_4): proportion (starch/gelatin)

The values for water vapor permeability reported here were higher than those reported by *Smith* [26] for high density polyethylene (0.2 gmm/m^2dkPa), and lower than those reported by *Taylor* [27] for cellophane (7.27gmm/m^2dkPa), with

the exception of bioplastics made with 3% native manioc starch and gelatin in the ratios of 1:1 and 1:4, and plasticized with sorbitol. In this case, the values for permeability to water vapor were very similar to those measured with cellophane.

In respect to the other bioplastics, the values for water vapor permeability observed in this research were lower than the values observed for those made with manioc starch (7.74; 8.52 and 10.41 gmm/ m^2dkPa) made by *Santos* [28] and higher than the values observed for single bioplastics made with 10% gelatin and plasticized with triacetin (2.69; 3.49 gmm/m^2dkPa), studied by *Fakhouri* et. al. [29] .

4. Conclusions

All the biofilms resulting from this research were transparent, homogeneous and easy to handle. No residues were found on detachment from the drying support plate.

The values for water vapor permeability, solubility in water, thickness and mechanical resistance of the bioplastics increased with the increase in gelatin concentration. This was observed in bioplastics plasticized with both glycerol and sorbitol. The addition of gelatin also resulted in a reduction in opacity of the bioplastics (plasticized with both, sorbitol and glycerol).

An increase in starch concentration in the biofilms from 3% to 5% resulted in an increase in thickness and an increase in the mechanical properties of the

bioplastics for both plasticizers. These results were expected from the literature review.

The elongation at break of the bioplastics plasticized with glycerol increased with an increase in the gelatin or starch concentrations. Higher values for elongation at break were observed for the bioplastics made with modified manioc starch when compared with the bioplastics made with native manioc starch in the same ratios.

All the blended bioplastics made from manioc starch and gelatin and plasticized with sorbitol and glycerol were 100% soluble in acid solutions.

Acknowledgements

The authors are grateful to FAPESP for its financial support and for the scholarship granted to Farayde M. Fakhouri, and also to Cargill for donating the native and modified manioc starches.

References

[1] F. Debeaufort, J. A. Quezada-Galo, A. Voilley: Edible biofilms and coatings: Tomorrow's Packaging: A Review. Critical Reviews, *Food Science*, **1998**, *38*, 299-313.

[2] M. Arvanitoyannis, J. M. Blanshard: Study of diffusion and permeation of gases in undrawn and unaxially drawn biofilms made from potato and rich starch

conditioned at different relative humidities, *Carbohydrate Polymers*, **1994**, *24*, 1-15.

[3] A. Rindlav-Westing, M. Stading, A. M. Hermansson, P. Gatenholm: Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin biofilms, *Carbohydrate Polymers*, **1998**, *36*, 217-224.

[4] R. N. Tharanathan: Biodegradable biofilms and blended coatings: past, present and future. *Trends in Food Science and Technology*, **2003**, *14*, 71-78.

[5] M. Leonel, M. P. Cereda: Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **2002**, *22*, 1, 65-69.

[6] S. Mali, M. V. E. Grossmann, M. A. Garcia, M. N. Martino, N. E. Zartizky: Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized biofilms from different starch sources. *Journal of Food Engineering*, **2006**, *75*, 453-460.

[7] J. J. Kester, O. R. Fennema: Edible biofilms and coatings: a review. *Food Technology*, **1986**, *40*, 47-59.

[8] J. Poppe: Gelatin, in *Thickening and gelling agents for food*, (Ed. Alan Imeson, Blackie Academic & Professional), New York, USA, **1987,** Ch. 7, p 144-168.

[9] I. S. Arvanitoyannis, A. Nakayama, S. I. Aiba: Chitosan and gelatin based edible biofilms: state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate Polymers*, **1998**, 37: 371-382.

[10] F. M. Fakhouri: Coberturas comestíveis aplicadas na preservação de goiabas in natura (*Psidium guajava* L..). Master Thesis, University of Campinas-Brazil, 2003.

[11] L. C. Bertan: Desenvolvimento e caracterizacao de filmes simples e compostos a base de gelatina, acidos graxos e breu branco. Master Thesis, University of Campinas-Brazil, 2003.

[12] P. S. Tanada-Palmu, F. M. Fakhouri; C. R. F. Grosso: Filmes Biodegradáveis: extensão da vida útil de frutas tropicais. *Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento*, 2002, jun, 7-14.

[13] F. M. Fakhouri, C. R. Grosso. Characterization of degradable biofilms obtained from gelatin and cellulose acetate phthalate mixtures, **2002**, IFT Annual Meeting, New Orleans.

[14] N. Gontard, C. Duchez, J. L. Cuq, S. Guilbert: Edible blended biofilms of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science and Technology*, **1994**, *29*, 39-50.

[15] Hunterlab. *The color management company*. Universal software, version 3.2. Reston, **1997**.

[16] American Society for Testing and Materials (ASTM). Method E-96: Standard test methods for water vapor transmission of materials, in: *Annual Book of ASTM Standards*. Conshohocken, PA, **1980**.

[17] T. H. Mchugh, J. M. Krochta: Permeability properties of edible biofilms, in: J. M. Krochta, E. A. Baldwin, M. Nisperos-Carriedo, (eds). *Edible coatings and biofilms to improve food quality* (Technomic Publishing Co), Inc. Lancaster, USA, **1994**.

[18] A.Gennadios, T. H.Mchugh, C. L. Weller, J. M. Krochta, Edible coatings and biofilms based on proteins, in: J. M. Krochta , E. A. Baldwin, M. Nisperos-

Carriedo, (eds). *Edible coatings and biofilms to improve food quality* (Technomic Publishing Co), Inc. Lancaster, USA, **1994**.

[19] American Society for Testing and Materials (ASTM). Method D 882-83: Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, in: *Annual Book of ASTM Standards*. Conshohocken, PA, **1980**.

[20] P. S. Tanada-Palmu, H. Hélen, L. Hyvonen: Preparation, properties and applications of wheat gluten edible biofilms. Agric Food Sci Finland, **2000**, 9, 23-35.

[21] P. L. J Sobral,. Propriedades funcionais de gelatina em função da espessura. *Ciência e Engenharia* (Science and Engineering Journal), **1999,** 8, 60-67.

[22] S. Mali, M. V. E. Grossmann, M. A. Garcia, M. N. Martino, N. E. Zaripzky: Barrier, Mechanical and Optical Properties of plasticized yam starch biofilms, *Carbohydrate Polymers*, **2004**, *56*, 2, 129-135.

[23] N. F. Freitas Junior: Estudo das Propriedades Termomecânicas e Morfológicas de Blendas Biodegradáveis de Poli (E-Caprolactona)(PCL) com Amido de Milho Natural e Modificado. Master Thesis, University of Campinas-Brazil, 2004.

[24] T. H. McHugh, J. M. Krochta: Sorbitol vs. glycerol-plasticized whey protein edible biofilms: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1994**, 42, 4, 841-845.

[25] H. Chen: Functional properties and applications of edible films made of milk protein. *Journal of Dairy Science*, **1995**, 78, 11, 2563-2583.

[26] S. A. Smith. Modeling of gas and vapor transport through hydrophilic biofilms, **1986** In: The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology. M. Bakkerm, ed New York, John Wiley & Sons, pp 514-523.

[27] C. C. Taylor. Cellophane.**1986** In: The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology. M. Bakkerm ed New York, John Wiley & Sons, pp 159-163.

[28] P. V. Santos. Elaboração, aditivação e caracterização de biofilmes à base de fécula de mandioca. Thesis, University of Campinas-Brazil, 2004.

[29] F. M. Fakhouri, J. A. Batista, C. R. F. Grosso: Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Comestíveis de Gelatina, Triacetina e Ácidos Graxos, *Brazilian Journal of Food Technology*, **2003**, *6*, 2, 301-308.

CAPÍTULO 3

Bioplásticos à base de gelatina e amido de milho nativo, ceroso e ceroso modificado: Desenvolvimento e propriedades.

Bioplásticos à base de amido de milho nativo, ceroso e ceroso modificado: Desenvolvimento e propriedades.

Farayde M. Fakhouri[1], Lucia H. Innocentini-Mei[2] e Fernanda P. Collares-Queiroz[3]

1 Departamento de Tecnologia de Alimentos– Universidade Estadual de Campinas– UNICAMP

P.O. Box 6121; Caixa Postal13083 – Campinas-SP, Brasil.

2 Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química

Universidade Estadual de Campinas– UNICAMP

P.O. Box 6066, 13083-970, Campinas-SP, Brasil.

3 Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química

Universidade Estadual de Campinas– UNICAMP

P.O. Box 6066, 13083-970, Campinas-SP, Brasil.

Palavras-chave: biofilmes comestíveis, glicerol, sorbitol, amido de milho, gelatina.

Resumo

Biofilmes comestíveis têm sido estudados como substitutos potenciais de materiais sintéticos em embalagens convencionais, inclusive para a indústria de alimentos. Seu desenvolvimento fornece uma nova possibilidade de aplicação de hidrocolóides e vem ao encontro da tendência mundial de preservação do meio ambiente. Vários parâmetros importantes para a aplicação desses bioplásticos devem ser devidamente estudados, tais como: propriedades mecânicas, de barreira, térmicas e solubilidade em água, visando a substituição das embalagens largamente utlizadas na indústria que são em sua maior parte de origem petroquímica. Dentre os polímeros naturais capazes de formar biofilmes, destacam-se o amido, que é um polissacarídeo composto essencialmente de amilose e amilopectina; e a gelatina, que difere de outros hidrocolóides por ser uma proteína totalmente digerível, contendo quase todos os aminoácidos essenciais, com exceção do triptofano. O objetivo desse trabalho foi desenvolver e avaliar as propriedades (espessura, solubilidade em água e em ácido, permeabilidade ao vapor de água, opacidade, resistência à tração e elongação) de filmes compostos à base de amido de milho (nativo, ceroso ou ceroso modificado) e gelatina, plastificados com glicerol e sorbitol. As soluções filmogênicas de amido e de gelatina foram misturadas nas seguintes proporções: 4:1, 1:1 e 1:4. Em geral, para as duas concentrações de amido estudadas e para ambos plastificantes, a adição de gelatina causou um aumento significativo na resistência mecânica, na solubilidade em água, na permeabilidade ao vapor de água e um aumento na espessura dos biofilmes; porém, provocou uma diminuição na opacidade dos

mesmos. Filmes elaborados com sorbitol apresentaram menores valores de permeabilidade ao vapor de água e maiores valores de resistência à tração que os filmes plastificados com glicerol. Os filmes estudados apresentaram maior permeabilidade ao vapor de água que os de polipropileno.

1. Introdução

Filmes comestíveis e biodegradáveis vêm sendo estudados como uma das alternativas promissoras para substituir materiais sintéticos de origem petroquímica e não biodegradávies, na elaboração de embalagens à base de polímeros de fontes renováveis. De acordo com *Krochta* e *De Mulder-Johnson* [1], filmes são utilizados para controlar a permeação de vapor de água, permeabilidade ao O_2, CO_2 e permeação lipídica em um sistema alimentício.

Para a elaboração dos mesmos, são necessários alguns componentes com finalidade específica que, segundo *Cuq* et al. [2], compreendem principalmente um biopolímero capaz de formar o filme e um plastificante.

Segundo *Guilbert* [3], pelo menos um dos constituintes de filmes comestíveis deve ser uma macromolécula capaz de formar uma matriz contínua e de alta coesão. *Cuq* et al. [4] observaram que a produção de filmes pela técnica *casting* se dá a partir de uma solução filmogênica, em duas etapas: (i) a primeira envolve a solubilização da macromolécula em um solvente onde podem ser incorporados os aditivos desejados, (ii) a segunda envolve o espalhamento da solução filmogênica em um suporte para posterior secagem.

Além do plastificante e dos polímeros, podem ser adicionados solventes e um agente ajustador de pH, quando necessário. No caso das proteínas, o ajuste de pH se faz necessário para controlar a solubilidade da macromolécula. Segundo *Cheftel* et al. [5], deve-se trabalhar com valores de pH acima ou abaixo do ponto isoelétrico, para que a proteína tenha cargas positivas ou negativas, o que favorece a sua interação com a água e aumenta a sua solubilidade.

As principais propriedades de barreira avaliadas para filmes e coberturas biodegradáveis, para a aplicação em alimentos, são: a permeabilidade ao vapor de água, a gases (principalmente ao oxigênio e ao dióxido de carbono) e solutos. Filmes protéicos apresentam uma pobre barreira ao vapor de água, como demonstrado por *Gennadios* et al. [6]. Segundo *Chen* [7], essa característica pode ser melhorada com a incorporação de substâncias hidrofóbicas a esses filmes, ou ainda com a utilização de modificações químicas e uso de aditivos, como realizado por *Gontard* et. al. [8].

O objetivo desse trabalho foi desenvolver filmes compostos à base de amido de milho (nativo, ceroso e ceroso modificado) e gelatina, que são hidrocolóides produzidos em larga escala e encontrados a baixo custo no mercado nacional, plastificados com sorbitol ou glicerol, e caracterizá-los quanto à propriedades físicas (espessura e opacidade), propriedades físico-químicas (solubilidade em água e ácido), propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água) e mecânicas (resistência a tração e elongação).

2. Material e métodos

2.1 Material

Neste trabalho, foram utilizadas as seguintes matérias-primas para a produção dos bioplásticos:

(i) Amido de milho nativo (*AMISOL® 3408*), amido de milho ceroso nativo (*AMISOL®4000*) e amido de milho ceroso modificado quimicamente (*FLUIDEX® SS-22*), fornecidos pela *CORN PRODUCTS*, Brasil);

(ii) Gelatina tipo A (*Leiner Davis Gelatin*);

(iii) Glicerol (*Synth*) e sorbitol (*Getec*).

(iv) Filmes de polipropileno de (*Braskem*).

2.2 Elaboração da solução filmogênica de gelatina

A solução filmogênica foi obtida hidratando-se 10 g de gelatina (GEL) em 100 mL de água destilada por 1 hora. Após este período, a solução foi aquecida a 70ºC por 10 minutos. Posteriormente, acrescentou-se o plastificante (sorbitol ou glicerol) sob agitação magnética até a homogeneização da amostra, na concentração de 10% em relação à massa da macromolécula. Essa agitação foi realizada de maneira suave para evitar a formação de bolhas na amostra, sendo mantido o pH natural da solução.

2. 3. Elaboração da solução filmogênica de amido de milho (nativo, ceroso e modificado)

A solução filmogênica foi elaborada dispersando-se 3 g e 5 g de amido de milho em 100 mL de água destilada. Após a total dispersão, acrescentou-se 5 e 10% de plastificante (sorbitol ou glicerol) em relação à massa da macromolécula, e as suspensões foram aquecidas a 70℃ (ceroso e modi ficado) e 85℃ (nativo) por 10 minutos, sob agitação constante.

2.4. Elaboração dos bioplásticos à base de amido e de gelatina

As soluções filmogênicas foram obtidas separadamente, conforme os ítens 2.2 e 2.3, e misturadas nas proporções de 4:1, 1:1 e 1:4 (amido:gelatina). Alíquotas de 20 mL da solução formadora de filme foram distribuídas em placas *plexiglas®* de 11,8 cm de diâmetro.

Os bioplásticos secaram à temperatura ambiente (25°C), durante 24 horas. Após a secagem, eles foram condicionados a 25℃ e 5 2% UR durante 48 horas antes do início das análises.

2.4.1 Propriedades físicas

2.4.1.1. Aspecto visual

Foram realizadas análises visuais e táteis, com intuito de se aproveitar somente os filmes homogêneos (coloração uniforme e ausência de bolhas e

partículas insolúveis de gelatina) e flexíveis (facilidade de manuseio, ausência de rupturas ou zonas quebradiças).

2.4.1.2. Espessura do filme

A espessura dos filmes foi determinada com a utilização de um micrômetro (Modelo MDC-25M, Mitutoyo, MFG, Japan), representando a média aritmética dos valores de 10 medidas tomadas aleatoriamente em diferentes partes dos mesmos.

2.4.1.3. Opacidade

A opacidade dos filmes foi determinada utilizando-se um colorímetro Hunterlab (Colorquest II, Faifax, USA). As determinações foram realizadas em triplicata após a calibração do colorímetro com um fundo padrão branco e um fundo padrão negro. A opacidade foi determinada pela seguinte equação, demonstrada por *Hunterlab* [9]:

$$Op = \left(\frac{Op_N}{Op_B} \right).100 \qquad (1)$$

Onde: Op = opacidade do filme (%);

Op_N = opacidade do filme sobreposto a um fundo negro;

Op_B = opacidade do filme sobreposto a um fundo branco.

2.5. Propriedades físico-químicas

2. 5.1. Solubilidade em água

A solubilidade em água dos filmes foi determinada segundo o método proposto por *Gontard* et al. [10]. As amostras, em triplicata, foram preparadas

recortando-se discos de 2 cm de diâmetro. A massa seca inicial das amostras foi obtida após secagem das mesmas, por um período de 24 horas à temperatura de 105℃, em estufa de circulação e renovação de ar (T ECNAL TE 394/2, Piracicaba, Brasil). Após a primeira pesagem, as amostras foram imersas em um recipiente contendo 50 mL de água destilada e agitadas suavemente por 24 horas. Em seguida, as amostras solubilizadas foram retiradas da água e secas à temperatura de 105℃ por mais 24 horas, para a obtenção da mass a seca final.

2.5.2. Solubilidade em ácido

A solubilidade em ácido foi determinada preparando-se as amostras da mesma maneira que para o cálculo da solubilidade em água; porém, após a obtenção da massa seca, estas foram submersas num recipiente contendo solução 1 N de ácido clorídrico por 24 horas. Após esse período, as amostras foram secas e pesadas para obtenção da massa final.

2.6. Propriedades de barreira

2.6.1. Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada pelo método padrão E-96 modificado da *ASTM* [11]. O filme foi selado com parafina para garantir que toda a permeação de umidade ocorresse somente através do mesmo, em células de permeação feitas de alumínio e contendo cloreto de cálcio. As células de permeação foram condicionadas em dessecadores mantidos a 25℃ e 75% UR. O vapor de água transferido através do filme foi determinado pelo ganho de massa do cloreto de cálcio, medido a cada 24 horas. O efeito do espaço de ar,

como descrito por *McHugh* e *Krochta* [12] e *Gennadios* et al. [13], entre a região abaixo do filme e a superfície do cloreto de cálcio nas células-teste, não foi considerado para o cálculo da taxa de transmissão de vapor de água. Os testes foram realizados em triplicata.

2.7. Propriedades mecânicas

2.7.1. Resistência à tração e elongação.

A resistência à tração e a porcentagem de elongação na ruptura foram determinadas utilizando um texturômetro TA-XT2 *Texture Analyser* (SMS, Surrey, UK), operado de acordo com o método padrão *ASTM* D 882-83 [14], com separação inicial das garras e velocidade do teste de 50 mm e 1 mm/s, respectivamente. Os filmes foram recortados em retângulos de 100 mm de comprimento e 25 mm de largura. A resistência à tração foi calculada dividindo-se a força máxima pela área seccional do filme (largura do filme x espessura). Dividindo-se os valores de extensão pela separação inicial das garras (50 mm) e multiplicando-se por 100, foi obtida a porcentagem de elongação na ruptura. As amostras foram feitas em replicatas.

2.8. Análise Estatística

O programa *Statistica® 5.5* (*Stasoft*, USA) foi utilizado para calcular as análises de variança (ANOVA). O teste de Tukey foi usado para determinar diferenças entre as propriedades dos filmes no intervalo de 95% de confiança.

3. Resultados e Discussão

Analisando-se a Tabela 1, pode-se observar que um aumento na quantidade de gelatina (4:1 para 1:1) provocou um aumento na PVA em quase todos os tipos de filmes compostos de amido de milho e gelatina, plastificados com glicerol. Só não foi observada diferença significativa para os filmes contendo 3% de amido milho ceroso (AMC). Quando a concentração de amido na mistura foi aumentada de 3 para 5% e mais proteína foi adicionada à mistura (concentração 1:4), houve aumento significativo na PVA. Nesta mesma proporção (1:4), diferença significativa foi observada para os filmes contendo 5% de amido de milho ceroso e ceroso modificado.

A solubilidade em água aumentou com a elevação da quantidade de gelatina nos filmes de amido ceroso, na concentração de 5% (Tab. 1). Este fato também foi observado nos filmes de amido de milho nativo em ambas concentrações estudadas. Por outro lado, para os filmes de amido de milho ceroso modificado, nas duas concentrações de amido (3% e 5%), a proporção 1:1 não difere significativamente da proporção 1:4, mas também foi observado um aumento da solubilidade com o aumento da concentração de gelatina (quando comparam-se as proporções 4:1 e 1:1).

Tab. 1. Permeabilidade ao vapor de água e solubilidade dos filmes de amido de milho(nativo, ceroso e ceroso modificado) e gelatina, plastificados com glicerol.

Filmes*	Proporção	PVA (gmm/m^2dkPa)**	Solubilidade em água (%)**
AMC 3%/GEL/GLI	4:1	$6,09 \pm 0,38^{fgh}$	$46,76 \pm 1,22^{ab}$
	1:1	$6,39 \pm 0,02^{fgh}$	$47,47 \pm 2,67^{ab}$
	1:4	$6,96 \pm 0,12^{ef}$	$49,41 \pm 2,91^{ab}$
AMC 5%/GEL/GLI	4:1	$6,05 \pm 0,05^{fgh}$	$19,85 \pm 1,75\ f^{gh}$
	1:1	$6,86 \pm 0,59^{fgh}$	$40,14 \pm 1,94^{cd}$
	1:4	$9,09 \pm 0,29^{bc}$	$44,49 \pm 1,14^{bc}$
AMC MOD 3%/GEL/GLI	4:1	$5,40 \pm 0,39^{gh}$	$44,83 \pm 2,66^{bc}$
	1:1	$6,25 \pm 0,31^{fgh}$	$51,35 \pm 1,39^{a}$
	1:4	$7,20 \pm 0,04^{def}$	$46,64 \pm 0,61^{ab}$
AMC MOD 5%/GEL/GLI	4:1	$6,74 \pm 0,21^{fg}$	$24,29 \pm 0,82^{efg}$
	1:1	$6,39 \pm 0,49^{fgh}$	$45,71 \pm 1,25^{abc}$
	1:4	$10,14 \pm 0,24^{ab}$	$43,68 \pm 0,72^{bc}$
AM NAT 3%/GEL/GLI	4:1	$5,91 \pm 0,25^{fgh}$	$18,75 \pm 0,57^{gh}$
	1:1	$8,46 \pm 0,43^{cd}$	$24,93 \pm 0,22^{ef}$
	1:4	$11,06 \pm 0,62^{a}$	$39,52 \pm 0,49^{cd}$
AM NAT 5%/GEL/GLI	4:1	$5,06 \pm 0,16^{h}$	$16,52 \pm 1,11^{h}$
	1:1	$8,49 \pm 0,54^{cd}$	$29,97 \pm 0,32^{e}$
	1:4	$8,29 \pm 0,43^{cde}$	$36,53 \pm 2,70^{d}$

* GEL= gelatina; AM= amido de milho; AMC= amido de milho ceroso; NAT= nativo; MOD= modificado; GLI= glicerol.

** Valores em triplicata.

$^{a-h}$ Valores na mesma coluna com diferentes letras indicam diferença significativa ($p \leq 0.05$).

A Figura 1 mostra o comportamento da PVA em relação ao tipo de amido e sua proporção na mistura, onde se observa que a PVA dos filmes de amido nativo sofre uma maior influência quando a gelatina é adicionada à mistura. O acréscimo de gelatina provoca uma maior alteração de PVA para esse tipo de amido.

Todos os filmes compostos de amido de milho e gelatina, plastificados com glicerol, foram 100% solúveis em ácido.

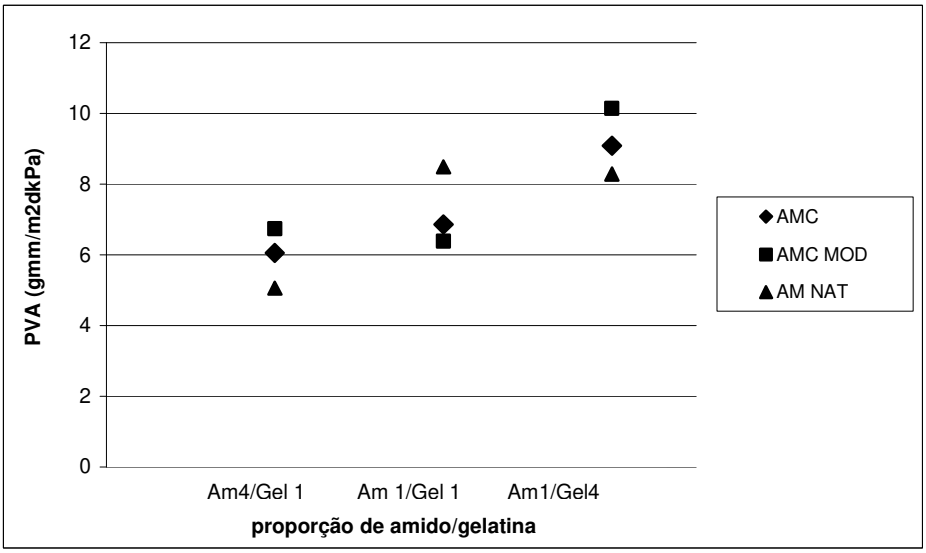


Figura. 1. Permeabilidade ao vapor de água e solubilidade dos filmes de amido de milho (nativo, ceroso e ceroso modificado) na concentração de 5% e gelatina, plastificados com glicerol.

Como pode ser observado na Tabela 2, a elevação da concentração dos amidos, de 3 para 5%, provocou um aumento na espessura de todos os biofilmes estudados. Esta propriedade também aumentou com o aumento na quantidade de proteína, o que pode ter influenciado o valor da PVA para os filmes de amido na proporção 1:4. *Fakhouri* [15] também constatou que o aumento da concentração de proteína em filmes simples de gelatina plastificados com triacetina, provoca um aumento na espessura e na PVA.

A resistência à tração, em geral, aumentou com a elevação da quantidade de proteína, para todos os tipos de amido, independentemente do plastificante

utilizado. Esse aumento foi mais expressivo para AMC 5% e AM NAT nas duas concentração de amido estudadas. A elongação dos mesmos filmes não apresentou diferenças significativas em relação à proporção de amido/gelatina. *Sobral* [16] também observou o aumento da resistência mecânica de biofilmes com o aumento da concentração de proteína.

Tab. 2. Propriedades mecânicas e espessura dos filmes de amido de milho (nativo, ceroso e ceroso modificado) e gelatina, plastificados com glicerol.

Filmes*	Proporção	Espessura (mm)	Resistência à tração (MPa)	Elongação (%)
AMC 3%/GEL/GLI	4:1	0,051	38,29 ± 5,60 ^{c}	5,60 ± 1,53 ^{abc}
	1:1	0,069	44,46± 3,87 ^{bc}	5,10 ± 1,48 ^{abc}
	1:4	0,084	40,48 ± 1,61 ^{b}	5,64 ± 0,32 ^{abc}
AMC 5%/GEL/GLI	4:1	0,061	13,46 ± 2,69 ^{e}	4,37 ± 0,88 ^{bc}
	1:1	0,084	34,54 ± 3,93 ^{c}	4,60 ± 1,30 ^{bc}
	1:4	0,094	38,63 ± 3,37 ^{c}	6,49 ± 1,64 ^{abc}
AMC MOD 3%/GEL/GLI	4:1	0,046	34,81 ± 1,56 ^{c}	4,71 ± 0,75 ^{bc}
	1:1	0,065	47,27 ± 3,88 ^{b}	5,62 ± 1,01 ^{abc}
	1:4	0,084	51,98 ± 5,44^{b}	6,50 ± 1,32 ^{abc}
AMC MOD 5%/GEL/GLI	4:1	0,065	12,10 ± 1,05 ^{e}	3,48 ± 0,37 ^{c}
	1:1	0,075	42,73 ± 2,23 ^{bc}	6,32 ± 2,35 ^{abc}
	1:4	0,099	101,50 ± 9,38 ^{a}	6,79 ± 1,01 ^{abc}
AM NAT 3%/GEL/GLI	4:1	0,052	16,44 ± 1,58 ^{e}	7,53 ± 1,04 ^{ab}
	1:1	0,077	22,28 ± 1,65 ^{d}	7,82 ± 0,62 ^{a}
	1:4	0,104	103,65 ± 9,87 ^{a}	7,19 ± 1,17 ^{abc}
AM NAT 5%/GEL/GLI	4:1	0,054	11,13 ± 1,01 ^{e}	5,15 ± 1,57 ^{abc}
	1:1	0,065	20,66 ± 2,33 ^{de}	5,94 ± 0,50 ^{abc}
	1:4	0,091	109,90± 18,95 ^{a}	7,53 ± 1,33 ^{ab}

* GEL= gelatina; AM= amido de milho; AMC= amido de milho ceroso; NAT= nativo; MOD= modificado; GLI= glicerol.

** Valores em replicata.

$^{a-e}$ Valores na mesma coluna com diferentes letras indicam diferença significativa ($p \leq 0.05$).

Com relação à propriedade de elongação, em geral, não foi observada diferença significativa entre os filmes contendo amido nativo e amido ceroso modificado na mesma concentração.

Conforme pode ser visualizado na Figura 2, a adição de gelatina diminui a opacidade dos biofilmes de amido de milho (ceroso, ceroso modificado e nativo). Com a adição de gelatina à matriz polimérica, esta pode ter ficado mais aberta, devido a conformação tripla hélice da gelatina, permitindo uma maior passagem de luz pelo bioplástico e consequentemente, diminuindo sua opacidade. Por outro lado, a maior concentração de amido pode propiciar uma matriz menos aberta, devido à presença de anéis glicosídeos do amido que podem dificultar a passagem de luz. Os filmes com 5% de amido têm opacidade maior que os filmes com 3% de amido e, em geral, a utilização de amido de milho ceroso modificado apresentou menores valores de opacidade, indicando que a modificação realizada pelo fabricante no amido de milho ceroso afetou esse parâmetro.

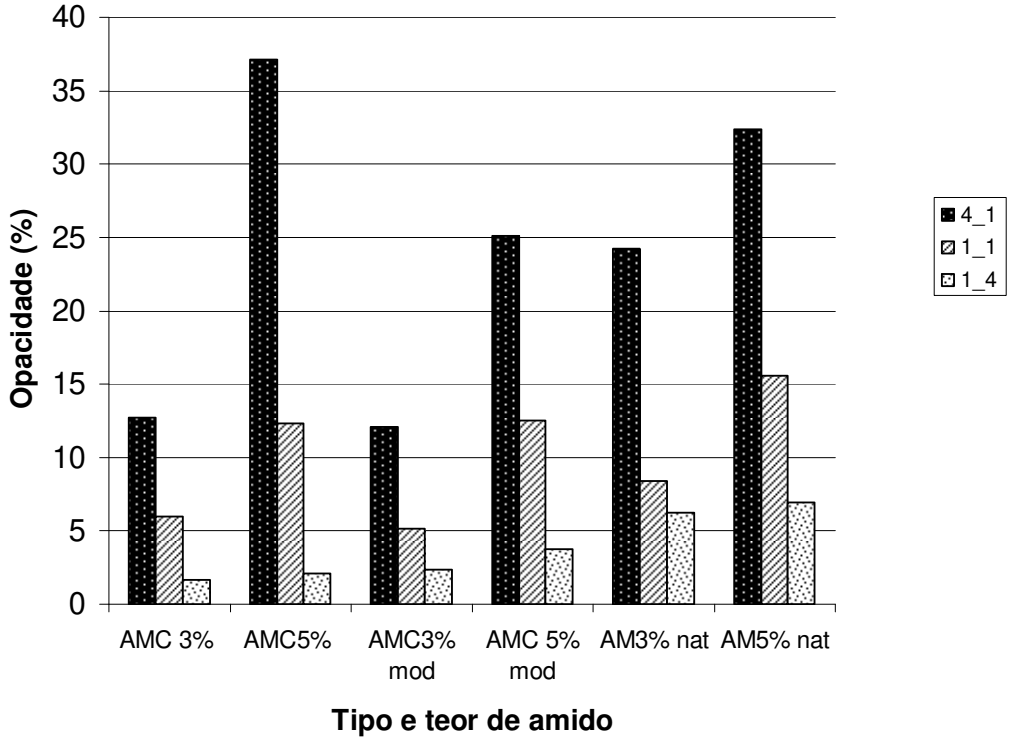


Fig.2. Opacidade dos filmes compostos de amido de milho e gelatina, plastificados com glicerol. GEL= gelatina; AM= amido de milho; AMC= amido de milho ceroso; NAT= nativo; MOD= modificado; GLI= glicerol.

(4_1, 1_1, 1_4): proporção de amido/gelatina.

Os resultados obtidos para as amostras contendo AMC 3 e 5%, e AMC mod 3% na proporção 4:1 são comparáveis a opacidade do filme de PP cedido pela Braskem, que apresentou uma opacidade de 2,69%.

Assim como nos biofilmes plastificados com glicerol, o aumento na concentração de gelatina provocou um aumento na PVA (Tab. 3) quando o sorbitol foi utlizado.

Tab. 3. Permeabilidade ao vapor de água e solubilidade dos filmes amido de milho (nativo, ceroso e ceroso modificado) e gelatina, plastificados com sorbitol.

Filmes*	Proporção	PVA (gmm/m^{2}dkPa)**	Solubilidade em água (%)**
AMC 3%/GEL/SOR	4:1	4,73 ± 0,13 ^{fgh}	28,08 ± 0,80 ^{cd}
	1:1	6,35 ± 0,55 ^{def}	28,17 ± 2,21 ^{bcd}
	1:4	6,63 ± 0,21^{cde}	32,85 ±0,131^{abc}
AMC 5%/GEL/SOR	4:1	6,71 ± 0,38 ^{bcd}	26,89 ± 1,26 ^{cd}
	1:1	7,64 ± 0,71 ^{bcd}	27,92 ± 2,13 ^{cd}
	1:4	9,23 ± 0,48 ^{ab}	31,45 ± 1,96 ^{abcd}
AMC MOD 3%/GEL/SOR	4:1	3,90 ± 0,17 ^{h}	19,64 ± 1,98 ^{e}
	1:1	7,15 ± 0,58 ^{de}	35,18 ± 1,25^{a}
	1:4	6,80 ± 0,34 ^{cde}	33,80 ± 2,42 ^{ab}
AMC MOD 5%/GEL/SOR	4:1	5,86 ± 0,08^{d}	26,53 ± 2,50 ^{d}
	1:1	7,26 ± 0,45 ^{ef}	32,48 ± 1,51 ^{abcd}
	1:4	8,13 ± 0,14 ^{cde}	31,97 ± 1,19 ^{abcd}
AM NAT 3%/GEL/SOR	4:1	4,99 ± 0,29 fg	11,43 ± 0,79 ^{f}
	1:1	6,85 ± 0,48 ^{cde}	31,41 ± 0,14 ^{abcd}
	1:4	8,41 ± 0,25 ^{abc}	28,31 ± 1,66 ^{bcd}
AM NAT 5%/GEL/SOR	4:1	4,61 ± 0,81 ^{gh}	10,86 ± 0,75 ^{f}
	1:1	7,17 ± 0,29 ^{cde}	28,01 ± 0,88 ^{cd}
	1:4	9,60 ± 0,84 ^{a}	36,39 ± 1,79 ^{a}

* GEL= gelatina; AM= amido de milho; AMC= amido de milho ceroso; NAT= nativo; MOD= modificado; SOR= sorbitol.

** Valores em triplicata.

$^{a-h}$ Valores na mesma coluna com diferentes letras indicam diferença significativa ($p \leq 0.05$).

Menores valores de PVA foram obtidos quando o sorbitol foi utilizado como plastificante (comparação das Tabs 1 e 3), essa diminuição foi de 22, 27 e 16% para os amidos de milho ceroso, ceroso modificado e nativo, respectivamente, todos contendo 3% de amido e na proporção de 4:1 em relação ao teor de gelatina. Este resultado está de acordo com *Ryu* et al. [17], que estudando biofilmes de amido com alto teor de amilose, observou que os valores

de PVA dos filmes plastificados com glicerol, em geral, também foram maiores que as dos plastificados com sorbitol.

Assim como nos filmes plastificados com glicerol, maior variação de PVA com a adição de gelatina foi também observada para os filmes elaborados com amido de milho nativo (Figura 3).

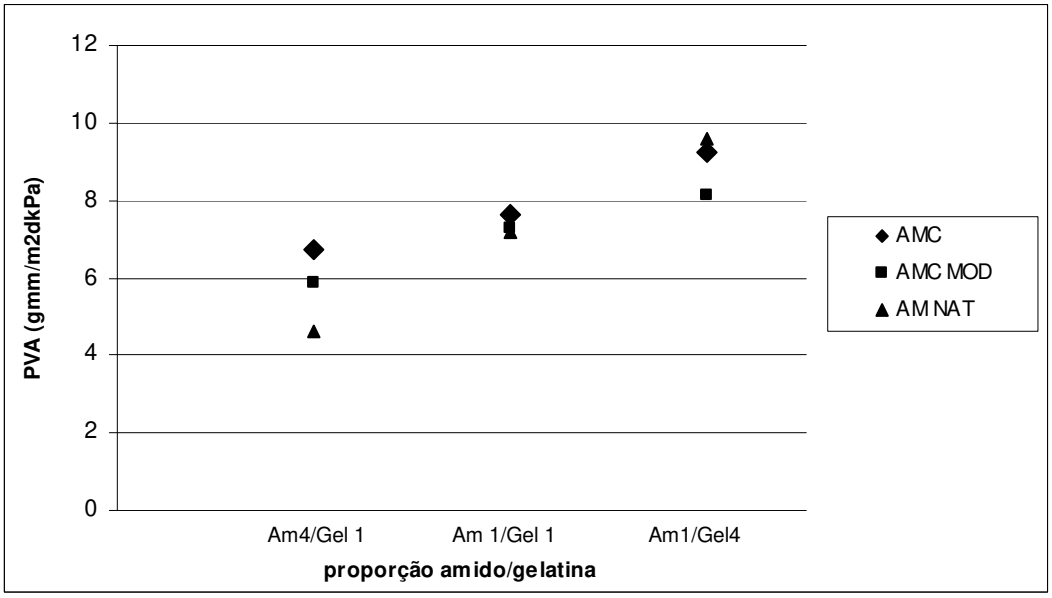


Figura. 3. Permeabilidade ao vapor de água e solubilidade dos filmes de amido de milho(nativo, ceroso e ceroso modificado) na concentração de 5% e gelatina, plastificados com sorbitol.

Os valores encontrados para a permeabilidade ao vapor de água dos biofilmes compostos de amido de milho e gelatina nesse estudo são superiores aos encontrados para filmes de polipropileno com 0,028 mm de espessura. Num estudo comparativo, o valor de permeabilidade ao vapor de água, para os filmes de polipropileno cedido pela Braskem e obtido nas mesmas condições de

armazenamento e análise dos biofilmes de amido e gelatina, foi de 0,33 gmm/m^2dkPa. Tal valor de PVA é também menor que os encontrado por *Kamper* e *Fennema* [18], para filmes de hidroxipropilmetilcelulose (1,92 gmm/m^2dkPa) e semelhante ao observado por *McHugh* e *Krochta* [12] para o celofane (7,27 gmm/ m^2dkPa).

Menores valores de solubilidade em água foram observados para os filmes obtidos com amido de milho nativo, na proporção 4:1, em relação à concentração de gelatina (Tab. 3). O aumento da solubilidade dos bioplásticos em água pode ser observado com o aumento da quantidade de gelatina nos filmes de amido ceroso (Tab. 3). Essa é uma característica vantajosa no caso da embalagem ser ingerida junto com o produto.

Segundo *Bertuzzi* et al [19], apesar da capacidade de formação de filmes à base de amido estar relacionada ao teor de amilose contida no grânulo, nas condições e formulações estudadas, a propriedade que mais diferenciou o tipo de amido utilizado foi a solubilidade em água. Tanto para filmes de amido de milho nativo elaborados com sorbitol, como para filmes elaborados com glicerol, na proporção 4:1 (amido:gelatina), observou-se uma menor solubilidade em água. Quando foi adicionada mais gelatina à mistura, os valores tornaram-se semelhantes aos obtidos para os demais filmes.

O aumento na quantidade de proteína elevou o valor da espessura, assim como já observado para os filmes compostos com glicerol (Tab. 4).

Tab. 4. Propriedades mecânicas e espessura dos filmes amido de milho (nativo, ceroso e ceroso modificado) e gelatina, plastificados com sorbitol.

Filme*	Proporção	Espessura (mm)	Resistência à tração (MPa)	Elongação (%)
AMC 3%/GEL/SOR	4:1	0,039	94,51 ± 5,74 ^{d}	5,83 ± 0,79^{cd}
	1:1	0,075	160,69± 10,00 ^{a}	7,28 ± 0,49 ^{bc}
	1:4	0,081	175,95 ± 3,90 ^{a}	12,12 ± 1,77 ^{a}
AMC 5%/GEL/SOR	4:1	0,074	101,78 ± 8,69 ^{d}	5,36 ± 1,32 ^{d}
	1:1	0,087	107,74 ± 15,93 ^{d}	8,68 ± 0,47 ^{b}
	1:4	0,097	156,96 ± 13,34 ^{ab}	6,83 ± 0,66 ^{bcd}
AMC MOD 3%/GEL/SOR	4:1	0,049	121,90 ± 9,93 ^{c}	6,35 ± 0,73 ^{cd}
	1:1	0,083	133,52 ± 7,73 ^{bc}	6,06 ± 0,47 ^{cd}
	1:4	0,083	183,97 ± 4,90^{a}	5,89 ± 0,83 ^{cd}
AMC MOD 5%/GEL/SOR	4:1	0,068	113,30 ± 6,08 ^{cd}	5,37 ± 0,55 ^{d}
	1:1	0,076	125,05 ± 14,62 ^{c}	5,64 ± 0,85 ^{cd}
	1:4	0,092	165,87 ± 9,20 ^{a}	7,11 ± 0,52 ^{bc}
AM NAT 3%/GEL/SOR	4:1	0,053	115,61 ± 7,43 ^{cd}	5,44 ± 1,04 ^{cd}
	1:1	0,070	156,24 ± 9,20 ^{ab}	8,34 ± 0,62 ^{b}
	1:4	0,086	168,75 ± 8,98 ^{a}	6,43 ± 1,17 ^{abc}
AM NAT 5%/GEL/SOR	4:1	0,057	99,04 ± 6,01 ^{d}	4,47 ± 1,57 ^{d}
	1:1	0,075	118,35 ± 2,33 ^{cd}	6,63 ± 0,50 ^{bcd}
	1:4	0,089	126,72± 1,92 ^{c}	6,36 ± 1,33 ^{cd}

* GEL= gelatina; AM= amido de milho; AMC= amido de milho ceroso; NAT= nativo; MOD= modificado; SOR= sorbitol.

** Valores em replicatas.

$^{a-d}$ Valores na mesma coluna com diferentes letras indicam diferença significativa ($p \leq 0.05$).

Percebe-se também que os filmes com maior concentração de amido apresentaram maiores valores de espessura. *Sarmento* [20] também obteve um aumento na espessura dos biofilmes com o aumento da massa seca do filme, a partir de gelatina reticulada; entretanto, o aumento da concentração de gelatina acarretou também uma maior solubilidade dos biofilmes.

Todos os filmes plastificados com sorbitol apresentaram total solubilidade em ácido (100%). Esse fato é importante em casos em que a embalagem é

consumida com o produto final, indicando sua total solubilização no pH ácido do organismo humano durante a digestão.

Na Tabela 4, observa-se que o aumento na concentração de gelatina fez com que os filmes de amido de milho e sorbitol apresentassem também uma elevação nos valores de resistência à tração. Esse fato pode ter ocorrido pois com o aumento de gelatina na mistura, ocorre uma maior porcentagem de matéria seca no bioplástico, causando também um aumento na espessura o que auxilia um aumento na resistência mecânica dos biofilmes. *Sarmento* [20] também relatou que com o aumento da espessura, o filme de gelatina reticulada tornou-se mais resistente à tração. Em geral, assim como nos filmes plastificados com glicerol, não foi observada diferença significativa na elongação dos biofilmes, com exceção de duas formulações (com 3% de amido de milho ceroso e com 5% de amido de milho ceroso modificado). Nestes casos, a elongação dos filmes teve um acréscimo quando maior quantidade de proteína foi adicionada à mistura (Tabela 4), o que está de acordo com o estudo de *Sobral* et al. [21], os quais observaram que soluções mais concentradas de proteínas produziram filmes mais resistentes à perfuração e à tração, e com maior capacidade de elongação quando submetidos à tração.

O fato do sorbitol ter proporcionado valores mais elevados de resistência à tração que os bioplásticos plastificados com glicerol pode ter sido causado pelo fato do sorbitol ter conferido mais maleabilidade à mistura. Esse fato já foi descrito por *Carvalho* [22] num estudo sobre biofilmes simples de gelatina.

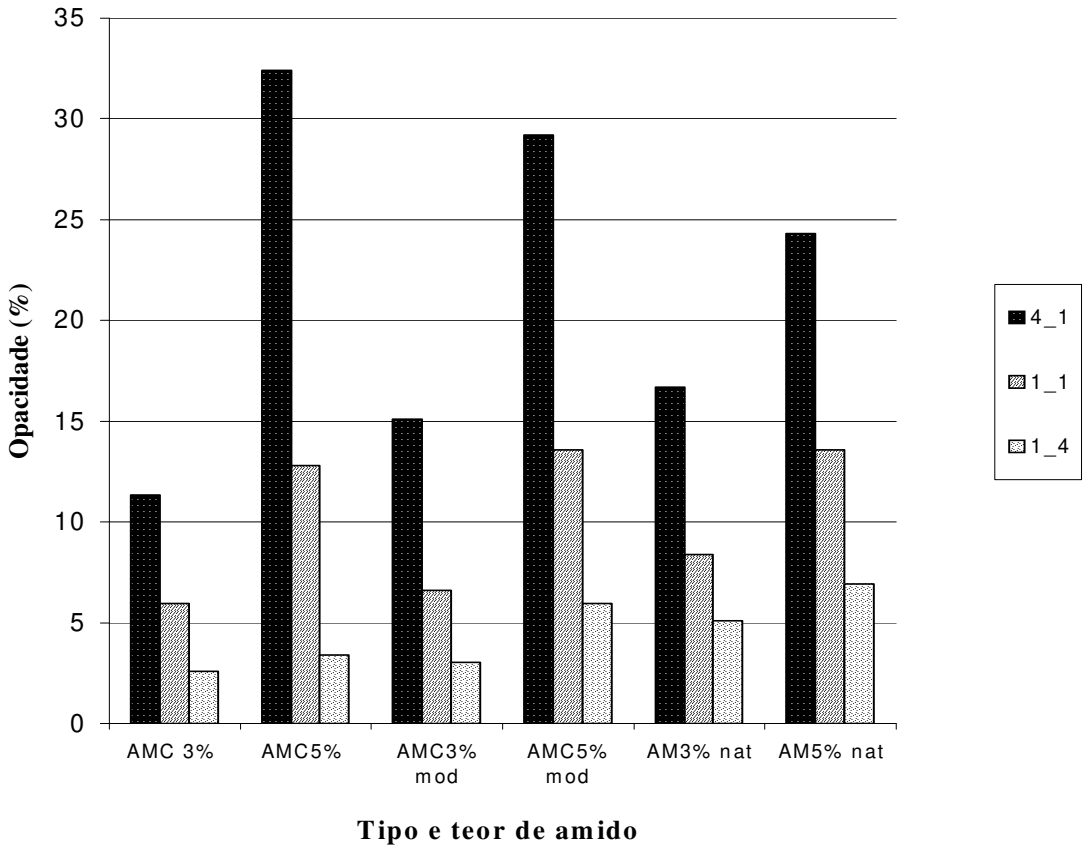


Fig.4. Opacidade dos filmes compostos de amido de milho e gelatina, plastificados com sorbitol**.** GEL= gelatina; AM= amido de milho; AMC= amido de milho ceroso; NAT= nativo; MOD= modificado; SOR= sorbitol.

(4_1, 1_1, 1_4): proporção de amido/gelatina.

Pela Figura 4, é possível observar que as misturas contendo 5% de amido formaram filmes mais opacos, assim como ocorreu com os filmes plastificados com glicerol. O aumento no teor de gelatina promoveu uma diminuição no valor da opacidade para os filmes compostos de amido e gelatina. Filmes elaborados com AMC 3% e AMC mod 3%, ambos na proporção 4:! apresentaram valores de

opacidade próximos ao obtido para a amostra de filme de PP (2,69%) analisado neste estudo.

4. Conclusão

Os bioplásticos à base de amido de milho (nativo, ceroso e ceroso modificado) e gelatina mostraram–se visualmente homogêneos e de fácil desprendimento do suporte de secagem.

O aumento da concentração de gelatina na mistura provocou, de maneira geral, um aumento na espessura, na resistência mecânica e na permeabilidade ao vapor de água dos bioplásticos estudados, bem como uma diminuição na opacidade dos mesmos.

Valores menores de permeabilidade ao vapor de água foram observados quando sorbitol foi utilizado como plastificante. O fato do sorbitol ter proporcionado menores valores de PVA e maiores valores de resistência à tração que os biofilmes plastificados com glicerol pode ter sido causado em função deste plastificante ter se incorporado melhor à matriz polimérica causando uma maior maleabilidade nos biofilmes.

Todos os filmes compostos de amido de milho e gelatina, plastificados com sorbitol ou glicerol, foram 100% solúveis em ácido.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP pela bolsa de estudo concedida a aluna, a Corn Products pelas amostras de amido de milho nativo, ceroso e ceroso modificado e a Braskem pelo filme de polipropileno.

Referências

[1] J. M. Krochta, C. M. De Mulder-Johnson: Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. *Food Technology*, **1997**, *51*, 61-74.

[2] B. Cuq, N. Gontard, S. Guilbert: Thermoplastic properties of fish myofibrillar proteins: application to biopackaging fabrication. *Polymer*, **1997**, *38*, 4071-4078.

[3] S. Guilbert: Technology and application of edibles films. In: *M. Mathlouthi*, *Food Packaging and Preservation*, (Elsevier Applied Science Publishers), New York, 371-394, **1986**.

[4] B. Cuq, C. Aymard, J. L. Cuq, S. Guilbert: Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties. *Journal of Food Science*, **1995**, *60*, 1369-1374.

[5] J. C. Cheftel, J. L. Cuq, D. Lorient: Las racciones químicas e interaciones de los aminoácidos y las proteinas. In**:** *Proteinas Alimentarias*, Zaragoza, (Ed. Acribia), Ch. 3, p 27-36, **1989**.

[6] A. Gennadios, C. L Weller: Testin, R. F. Property modfication of edible wheat, gluten-based films. *Transations of the American Society of Agriculture Engineers*, **1993,** *36*, 465-470.

[7] H. Chen: Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *Journal of Dairy Science*, **1995**, *78***,** 2563-2583.

[8] N. Gontard, S. Guilbert, J. L. Cuq: Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science,* **1992**, *57*, 190-199.

[9] N. Gontard, C.Duchez, J. L.Cuq, S.Guilbert: Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science and Technology*, **1994**, *29*, 39-50.

[10] Hunterlab. *The color management company*. Universal software, version 3.2. Reston, **1997**.

[11] American Society For Testing And Materials (ASTM). Method E-96: Standard test methods for water vapor transmission of materials, in: *Annual Book of ASTM Standards*. Conshohocken, PA, **1980**.

[12] T. H. Mchugh, J. M. Krochta: Permeability properties of edible films, in: J. M. Krochta, E. A. Baldwin, M. Nisperos-Carriedo, (eds). *Edible coatings and films to improve food quality* (Technomic Publishing Co), Inc. Lancaster, USA, **1994**.

[13] A. Gennadios, T. H. Mchugh, C. L. Weller, J. M. Krochta, Edible coatings and films based on proteins, in: J. M. Krochta , E. A. Baldwin, M. Nisperos-Carriedo,

(eds). *Edible coatings and films to improve food quality* (Technomic Publishing Co), Inc. Lancaster, USA, **1994**.

[14] American Society For Testing And Materials (ASTM). Method D 882-83: Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, in: *Annual Book of ASTM Standards*. Conshohocken, PA, **1980**.

[15] F. M . Fakhouri: Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

[16] P. L. J. Sobral: Propriedades funcionais de gelatina em função da espessura. *Ciência e Engenharia (Science and Engineering Journal)***, 1999,** *8*, 60-67.

[17] .Y. Ryu, J.W. Rhim, H.J. Roh and S.S. Kim: Preparation and physical properties of zein-coated high-amylose corn starch film, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie,* **2002**, *35*, 680–686.

[18] S. L. Kamper, O. Fennema: Water vapor permeability of edible bilayer films. *Journal of Food Science*, *49*, **1984**, 1478-1481

[19] M. A. Bertuzzi, E. F. Castro Vidaure, M. Armada, J. C. Gottifredi: Water Vapour permeability of edible stardh based films. *Journal of Food Engineering*, **2007**, 80, 972-978.

[20] A. L. S. C. Sarmento: Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

[21] P. L. Sobral, F.T Garcia, A.M.Q.B.Habitante, E.S.Monterrey- Quitero: Properties of edible films based on different concentrations of plasticizer and Nile muscle proteins. *Pesq. Agropec. Bras.* **2004**, *39*, n 3.

[22] R. A. CARVALHO: Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1997.

CAPÍTULO 4

Effect of fatty acid addition on the properties of biopolymer films based on lipophilic maize starch and gelatin

Effect of fatty acid addition on the properties of biopolymer films based on lipophilic maize starch and gelatin

Farayde M. Fakhouri [1], Luciana C. B. Fontes [1], Lucia H. Innocentini-Mei [2] and Fernanda P. Collares-Queiroz [2].

1Department of Food Technology

Food Engineering Faculty – University of Campinas – UNICAMP

P.O. Box 6121; Zip Code 13083-862 – Campinas/ SP – Brazil.

2 School of Chemical Engineering

University of Campinas, UNICAMP

P.O. Box 6066, Zip Code 13083-970, Campinas-SP, Brazil

Keywords: Edible films, biodegradable packages, starch, gelatin, fatty acids.

Abstract

Composed layer films based on lipophilic starch and gelatin were developed containing different amounts of fatty acids (palmitic, lauric, myristic, capric, caproic and caprylic); i.e., 5, 15, 25 and 50%, based on the starch concentration, using sorbitol as plasticizer. All films were prepared by casting in an acrylic plate and their barrier properties (water vapor permeability), as well as their mechanical (tensile strength and elongation), physico-chemical (water solubility) and physical (opacity and thickness) properties were measured. The addition of fatty acids in the biopolymer films increased their thickness, opacity and elongation. On the other hand, the addition of fatty acids decreased the tensile strength and water vapor permeability of the biopolymer films for all formulations studied. The fatty acid concentration found to be effective in reducing the biopolymer film permeability ranged between 15 and 25%.

1. Introduction

In the last decade, several studies were presented in the scientific literature in the form of patents, using films and edible coatings to increase the shelf life and improve the quality of fresh, frozen and processed foods. A variety of polysaccharides, proteins, and lipids were used alone or in combination to produce composed films as shown by *Kester* and *Fennema* [1], which minimized the need for special care with the final packages, and increased the food quality as shown by *Chen* [2].

This kind of technology is used to avoid moisture, oxygen, carbon dioxide, aroma and/or lipid migration. It is also used to introduce additives into the food, such as antioxidants, antimicrobial agents and aroma, to improve the mechanical integrity and/or handling characteristics of a food product as shown by *Krochta* and *De Mulder-Johnston* [3].

In general, three types of film may be produced; i.e., composed, double layer or simple. According to *Amarante* and *Banks* [4] the first one present the advantage of showing the positive characteristics of each component, as in the case of hydrophobic films that present good water vapor barrier properties while the hydrophilic films are good barriers to gases and provide good mechanical properties.

Films made from hydrocolloids can be used in applications where the main objective is to control the oxygen and carbon dioxide permeability and lipid migration in food systems. In turn, films prepared with lipids have, in general, the primary function of blocking moisture transport due to their high hydrophobicity, in addition to reducing abrasion of the food surface during handling and transport, as shown by *Kester* and *Fennema* [1]. According to *Gontard* et al. [5] the addition of lipids causes a decrease in the water vapor permeability of biopolymer films which is dependent on the hydrophobic/hydrophilic ratio provided by their components, in addition to the polarity, unsaturation number and ramification degree presented by the polymeric chains of the matrix used.

Lipids also act as plasticizers, whose effect may be controlled by adding different components with different melting points as studied by *Fennema* [6].

The objective of this work was to develop films based on gelatin and on lipophilic maize starch, respectively, and plasticized with 5 and 10% sorbitol, with different amounts of fatty acids (palmitic, lauric, myristic, capric, caprylic and caproic). Subsequently the influence of the addition of these components on the following biopolymer film properties was investigated: solubility in acid and in water, permeability to water vapor, thickness, opacity and mechanical strength.

2. Material and Methods

2.1 Materials

The following raw-materials were used to produce the biopolymer films:

(i) Lipophilic maize starch, from *Corn Products*, Brasil;

(ii) Gelatin type A, from *Leiner Davis Gelatin*;

(iii) Sorbitol, from *Getec*;

(iv) Palmitic, caproic and myristic acids, from *Aldrich;* lauric, capric and caprylic acids, from *Fluka, Aldrich-Sigma.*

2.2 Preparation of the gelatin solution

The gelatin solution was obtained by immersing 10 g of gelatin (GEL) in 100 mL of distilled water for 1 hour. The solution was then heated to 70ºC for 10 minutes. Subsequently, 10% of the plasticizer sorbitol (relative to the GEL mass)

was slowly added with constant stirring to avoid bubble formation, until the total homogenization of the sample. The natural pH of the solution was maintained.

2.3 Preparation of the maize starch solution containing fatty acids

The solutions were prepared by dispersing 3 g of maize starch in 100 mL of distilled water. Ten percent of the plasticizer sorbitol, relative to the starch mass, were then added to the suspensions, which were warmed to 85℃ with constant stirring. The fatty acids were added to the pre-film starch solutions at concentrations of 5, 10, 25 and 50% relative to the total dry mass (starch + plasticizer), before being immersed in the water-bath, to facilitate lipid incorporation into the matrix. The final solutions were homogeneous and slightly pale. No solid particles or fatty acid droplets remained on the surface.

2.4 Preparation of the composed biopolymer films

After total dissolution of the lipids in the film forming starch solutions, they were mixed with the gelatin solution with vigorous stirring on a hot plate. Aliquots of 20 mL were distributed on to 11.8 cm diameter *Plexiglas®* plates. The solution (starch, gelatin and fatty acids) was poured onto the plates at nearly 90℃ to avoid phase separation of the biofilm components. The films were dried at 25℃ for almost 24 h and then conditioned at 25℃ and 52 ± 2% RH for 48 h before starting the characterization of their properties.

2.5 Visual aspect

Visual and tactile analyses were performed, aiming to consider only homogeneous (uniform color and absence of insoluble gelatin particles) and flexible (facility to handle with absence of rupture or brittle zones) films.

2.6 Film thickness

The average film thickness was evaluated with a micrometer (Model MDC-25M, Mitutoyo, MFG, Japan), using 10 random measurements at different parts of the film.

2.7 Water solubility

The water solubility of the films was evaluated according to the method proposed by *Gontard* et al. [5]. The 2 cm diameter disk shaped samples were prepared in triplicate. The initial dry mass values of the samples were obtained after drying them for 24 h at 105°C in an oven with air circulation (TECNAL, Model TE 394/2, Piracicaba, Brazil). After the first drying, the samples were immersed in a container with 50 mL of distilled water and submitted to gentle stirring for 24 hours. They were then dried again at 105°C for 24 hours before the evaluation of their final dry mass.

2.8 Solubility in an acidic solution

The solubility in an acidic solution was determined by preparing samples in a way similar to that used for the water solubility evaluation. However, in this case, after obtaining the dry mass, the samples were immersed in a container with a

solution of hydrochloric acid (1 N) for 24 h. They were then dried and weighed for the calculation of their final mass.

2.9 Opacity of the film

The opacity of the films was determined using a Hunterlab colorimeter (Colorquest II, Faifax, USA). The determinations were performed in triplicate after calibrating the colorimeter with both a white and a black standard. The opacity was calculated by the following equation, as shown by *Hunterlab* [7]:

$$Op = \left(\frac{Op_N}{Op_B} \right).100 \quad (1)$$

where: Op = film opacity (%);

Op_N = film opacity against a black background;

Op_B = film opacity against a white background.

2.10 Water vapor permeability

The water vapor permeability (WVP) of the films was estimated using the modified standard method *ASTM* E-96 [8]. The films were sealed with paraffin in permeation cells made of aluminum, containing $CaCl_2$. The sealing is a guarantee that the moisture can only pass through the film. The permeation cells were conditioned at 25°C and 75% RH. The water vapor transferred through the film was determined by the extra weight of the $CaCl_2$ mass, measured every 24 h. The effect of the air space between the region below the film and the $CaCl_2$ surface in the test cells, as described by *McHugh* and *Krochta* [9] and *Gennadios* et al. [10],

was not considered for the calculation of the rate of water vapor transmission. All tests were performed in triplicate.

2.11 Mechanical properties

The tensile strength (TS) and the percentage of elongation at rupture were calculated using a Texture Analyser TA-XT2 (SMS, Surrey, UK), operated according to the standard method *ASTM* D 882-83 [11], with initial separation of the claws and speed of the test, such as 50 mm and 1 mm/s, respectively. The films were cut into rectangles of 100 mm long and 25 mm wide. The maximum strength and the elongation were determined at break point. The tensile strength was determined by dividing the maximum strength value by the sectional area of the film (film width x film thickness), while the percentage of elongation at rupture was calculated using the expression L/ Lo x 100 where L is the stretched length of the sample and Lo is the original length, respectively. The tensile strength and percent elongation at break were calculated according to *Tanada-Palmu* et al [12].

2.12. Statistical Analysis

The *Statistica® 5.5* (*Stasoft*, USA) program was used to calculate the analysis of variance (ANOVA). The Tukey test was used to determine the differences between the biopolymer films properties in the range of 95% confidence.

3. Results and Discussion

The biopolymer films obtained from the mixture of lipophilic starch, gelatin and sorbitol were easy to handle. They were unbreakable and easily removed from the drying support. Those made with caproic acid (the shortest carbon chain amongst those studied) were visually transparent and homogeneous. On the other hand, biopolymer films prepared with caprylic and capric acids were homogeneous and less transparent, while biopolymer films made with palmitic, myristic and lauric acids did not have a homogeneous color, having some whitish spots.

The addition of fatty acids caused an increase in the biopolymer film thickness. The thickness of the biopolymer films prepared with starch, gelatin and caprylic acid (Tab 5) varied from 0.035 mm for the 5% film concentration to 0.055 – 0.056 mm for the other concentrations. For the other fatty acids, the increase in thickness was more significant, being 284% for capric (Tab. 4), 165% for lauric (Tab. 3), 133% for palmitic (Tab. 1), 109% for myristic (Tab. 2) and 59% for caproic acid (Tab.6). Similar behavior was observed by: (i*) Rhim* et al. [13], when fatty acids were added to soy protein composite films; (ii) *Fakhouri* [14] investigating about the effect of adding fatty acids to gelatin films, and (iii) *Bertan* [15], who worked with the addition of a mixture of different fatty acids to a gelatin matrix.

One of the possible causes for the increase in the biopolymer film thickness after addition of fatty acids could be the increase in total mass when the solvent is eliminated during the drying process. Another possible cause could be

the variation in relative humidity of the environment where the samples were left to dry.

Tab. 1. Water vapor permeability (WVP) and water solubility of biopolymer films based on lipophilic maize starch, gelatin and palmitic fatty acid.

Films*	Fatty Acids (%)	Film Thickness (mm)	WVP (gmm/m^2dkPa)	Water Solubility (%)
LPMS/GEL Palmitic Acid	5	0.042	4.44 ± 0.48^{a}	25.61 ± 1.56^{a}
	15	0.052	3.01 ± 0.06^{b}	26.50 ± 1.99^{a}
	25	0.062	2.79 ± 0.40^{b}	22.58 ± 0.73^{a}
	50	0.098	4.67 ± 0.48^{a}	25.39 ± 2.56^{a}

* LPMS lipophilic maize starch, GEL= gelatin.

** Means and standard deviations of three replicates.

$^{a-b}$ Mean values in the same column with different letters are significantly different ($p \leq 0.05$).

Up to a certain concentration of fatty acids (15 and 25%) added to the biopolymer films (based on the dry matter of the lipophilic starch and gelatin), the addition resulted in a decrease in the value for water vapor permeability (WVP).

Tab. 2. Water vapor permeability (WVP) and water solubility of biopolymer films based on lipophilic maize starch, gelatin and myristic fatty acid.

Films*	Fatty Acids (%)	Film Thickness (mm)	WVP (gmm/m^2dkPa)	Water Solubility (%)
LPMS /GEL Myristic	5	0.042	3.79 ± 0.08^{ab}	23.89 ± 0.67^{a}
	15	0.052	3.07 ± 0.30^{b}	22.95 ± 1.68^{a}
	25	0.072	4.05 ± 0.33^{a}	19.69 ± 1.01^{a}
	50	0.088	3.92 ± 0.13^{a}	23.21 ± 0.844^{a}

* LPMS lipophilic starch, GEL= gelatin.

** Means and standard deviations of three replicates.

$^{a-b}$ Mean values in the same column with different letters are significantly different ($p \leq 0.05$).

In the case of myristic (Tab. 2) and lauric acids (Tab. 3) only a value of 15% led to lower WVP values.

Tab. 3. Water vapor permeability (WVP) and water solubility of biopolymer films based on lipophilic starch, gelatin and lauric fatty acid.

Films*	Fatty Acids (%)	Film Thickness (mm)	WVP (gmm/m^2dkPa)	Water Solubility (%)
LPMS /GEL Lauric	5	0.055	3.29 ± 0.17^{b}	38.30 ± 1.46^{b}
	15	0.076	2.60 ± 0.02^{c}	42.98 ± 2.29^{ab}
	25	0.093	3.46 ± 0.32^{d}	43.74 ± 1.27^{a}
	50	0.146	4.50 ± 0.17^{a}	44.62 ± 1.77^{a}

* LPMS lipophilic maize starch, GEL= gelatin.

** Means and standard deviations of three replicates.

$^{a-c}$ Mean values in the same column with different letters are significantly different ($p \leq 0.05$).

For palmitic (Tab.1) and capric (Tab. 4) acids, no significant difference in the WVP value was observed for concentrations of 15 and 25%.

Tab. 4. Water vapor permeability (WVP) and water solubility of biopolymer films based on lipophilic maize starch, gelatin and capric fatty acid.

Films*	Fatty Acids (%)	Film Thickness (mm)	WVP (gmm/m^2dkPa)	Water Solubility (%)
LPMS /GEL capric	5	0.019	2.12 ± 0.84^{b}	25.61 ± 1.56^{a}
	15	0.053	2.79 ± 0.57^{ab}	25.89 ± 1.63^{a}
	25	0.072	2.19 ± 0.11^{bcd}	25.83 ± 1.54^{a}
	50	0.073	3.62 ± 0.46^{a}	25.82 ± 1.13^{a}

* LPMS lipophilic maize starch, GEL= gelatin.

** Means and standard deviations of three replicates.

$^{a-d}$ Mean values in the same column with different letters are significantly different ($p \leq 0.05$).

Of the acids used in this study, the smallest value for WVP (1.97 gmm/m^{2}dkPa) was found when 15% of caproic acid was added to the gelatin and starch matrix. This behavior can be explained by the fact that caproic acid has the shortest carbon chain as compared to the other fatty acids used, which facilitated its incorporation into the biopolymer film matrix. The WVP value found for this acid was smaller than that found by *Bertan* [15] (6.49 gmm/m^{2}dkPa) for biopolymer films of gelatin with 10% palmitic acid, and by *Fakhouri* [14] (5.82 gmm/m^{2}dkPa) for biopolymer films of gelatin with 25% palmitic acid. For comparison under the same environmental conditions of analysis, the WVP was determined for polypropylene films with 0.028 mm in thickness, obtaining a result of 0.33 gmm/m^{2}dkPa. This value was smaller than those obtained for the biopolymer films prepared with caproic acid.

Tab. 5. Water vapor permeability (WVP) and water solubility of biopolymer films based on lipophilic maize starch, gelatin and caprylic fatty acid.

Films*	Fatty Acids (%)	Film Thickness (mm)	WVP (gmm/m^{2}dkPa)	Water Solubility (%)
LPMS/GEL Caprylic	5	0.035	3.38 ± 0.15 ^{b}	37.30 ± 1.46 ^{b}
	15	0.055	3.98 ± 0.01 ^{ab}	42.78 ± 2.29 ^{ab}
	25	0.056	4.00 ± 0.47 ^{ab}	44.24± 1.27 ^{a}
	50	0.055	4.95 ± 0.61 ^{a}	44.82 ± 1.77 ^{a}

* LPMS lipophilic maize starch, GEL= gelatin.

** Means and standard deviations of three replicates.

$^{a-b}$ Mean values in the same column with different letters are significantly different ($p \leq 0.05$).

Tab.6. Water vapor permeability (WVP) and water solubility of biopolymer films based on lipophilic maize starch, gelatin and caproic fatty acid.

Films*	Fatty Acids (%)	Film Thickess (mm)	WVP (gmm/m^{2}dkPa)	Water Solubility (%)
LPMS/GEL Caproic	5	0.042	2.73 ± 0.15 ^{b}	44.71 ± 1.16 ^{a}
	15	0.043	1.97 ± 0.01 ^{b}	37.98 ± 4.19 ^{a}
	25	0.054	2.34 ± 0.09 ^{bc}	43.93± 2.81 ^{a}
	50	0.067	3.45 ± 0.27 ^{a}	45.67 ± 4.18 ^{a}

* LPMS lipophilic maize starch, GEL= gelatin.

** Means and standard deviations of three replicates.

$^{a-c}$ Mean values in the same column with different letters are significantly different ($p \leq 0.05$).

These films had similar WVP values to those found by *Kamper* and *Fennema*, [16, 17] for hydroxypropylmethylcellulose films (1.92 gmm/m^{2}dkPa), and higher values than those obtained for methylcellulose (MC) films (1.48 gmm/m^{2}dkPa) according to *Greener* and *Fennema* [18].

For all the fatty acids studied, concentrations over 25% caused an increase in the WVP value. This result was also observed by *Fakhouri* [14] in gelatin films with the addition of palmitic acid, which presented an increase in WVP for concentrations above 25%. According to *Yang* and *Paulson* [19], the maximum amount of lipids that allowed the preparation of a homogeneous gellan based film was 25% relative to the dry mass of the polymer. Films containing higher amounts of lipid did not present a homogeneous distribution of the fatty acid, due to their low dispersion and to the poor stability of the emulsion system at the higher concentrations.

Wong et al. [20], studying the effect of the addition of fatty acids to chitosan films, observed that the incorporation of lauric acid reduced the WVP by about 49% as compared to the control, whilst the other fatty acids did not present this effect. These authors also observed that the addition of palmitic acid caused an unexpected increase in the WVP of the chitosan films, since acids with longer carbon chains, such as stearic and palmitic, could generate films that were more resistant to water vapor. In another study, carried out by *Kamper* and *Fennema* [16, 17], it was observed that the addition of up to 0.46 mg/cm^3 of fatty acids to a matrix of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) was more efficient in controlling the WVP. They also observed that the best concentration of stearic acid was 0.85 mg/cm^3 and that an increase in stearic acid of up to 1.2 mg/cm^3 increased the WVP value for the double layer films. Their justification was based on the fact that in some parts of the film, the acid reached the bottom of the Petri dish, causing adherence which damaged its removal.

No significant difference was observed in the water solubility of the biopolymer films prepared with palmitic (Tab. 1), myristic (Tab. 2), capric (Tab. 4) and caproic (Tab. 6) acids. For the biopolymer films made with lauric (Tab. 3) and caprylic (Tab. 5) acids, an increase in water solubility from 38.03 to 44.62 % and from 37.30 to 44.82%, respectively, was noted. This increase in solubility of the biopolymer films was probably influenced by the degree of solubility of the fatty acids in water. An increase in the concentration of the fatty acids leads to an increase in the solubility in water as long as the concentration of the fatty acids is below the saturation level for the volume of water expected. An increase in water

solubility with the addition of fatty acids was noted by *Fakhouri* et al. [21] in gelatin based biopolymer films with added lauric, palmitic and stearic acids. According to *Rhim* et al. [13], the solubility of soy protein based films showed a significant increase with the addition of lauric acid. *Gontard* et al. [5] also noted a significant increase in the water solubility of wheat gluten films with added fatty acids.

The values found for the water solubility of biopolymer films made with added palmitic acid (Tab. 1) were smaller than those found by *Bertan* [15], who evaluated the water solubility of biopolymer films made from gelatin and 10% palmitic acid (33.74%), and found similar values to those found by *Fakhouri* et al. [21] for biopolymer films with the addition of 50% palmitic acid (28.40%).

In the case of biopolymer films with added lauric acid, they presented higher water solubility than those found by *Fakhouri* [14] for biopolymer films made from gelatin matrix with the addition of the same acid, whose solubility varied from 17 to 25%.

It should be emphasized that all resultant biofilms were 100% soluble in the acid solution.

For all the fatty acids studied, a decrease in the tensile strength occurred with their addition, reaching 79% when capric acid was added to the biopolymer films (Fig. 4). When lauric acid was used, the tensile strength went down from 49.51 to 10.11 MPa, being smaller than the values found by *Fakhouri* [14] for biopolymer films of gelatin, where the values found varied from 57 to 31 MPa in the presence of lauric acid. For palmitic (Fig. 1), myristic (Fig. 2) and caprylic (Fig. 5)

acids, the reduction in tensile strength was about 51, 50 and 48%, respectively. A lower value for tensile strength decrease (35%) was registered when caproic acid was added (Fig. 6).

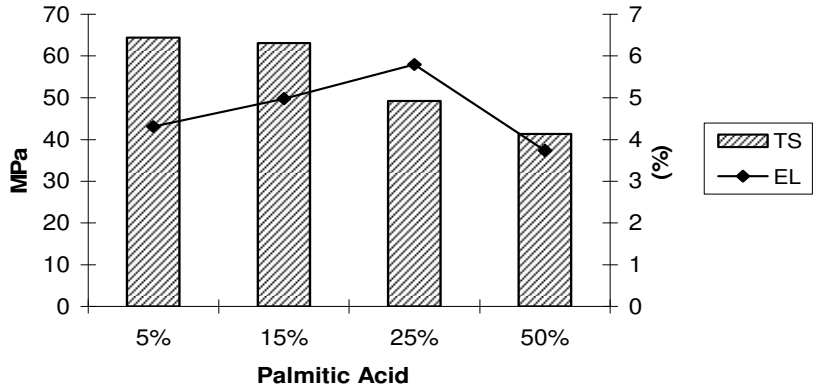


Fig.1. Tensile strengh (TS) and elongation at break (EL) of biopolymer films based on lipophilic maize starch, gelatin and palmitic acid.

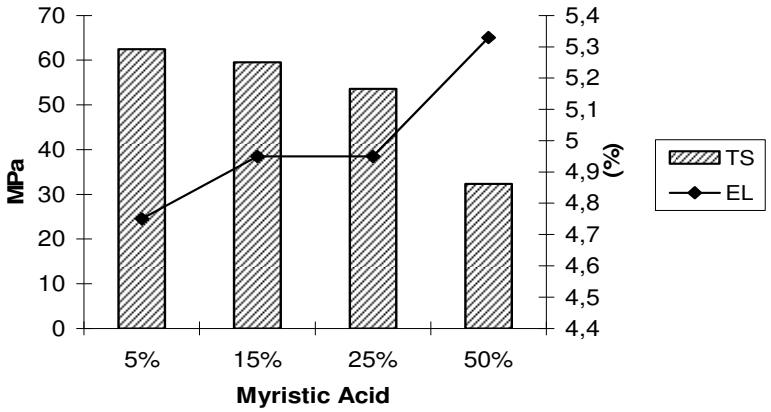


Fig.2 Tensile strengh (TS) and elongation at break (EL) of biopolymer films based on lipophilic starch, gelatin and myristic acid.

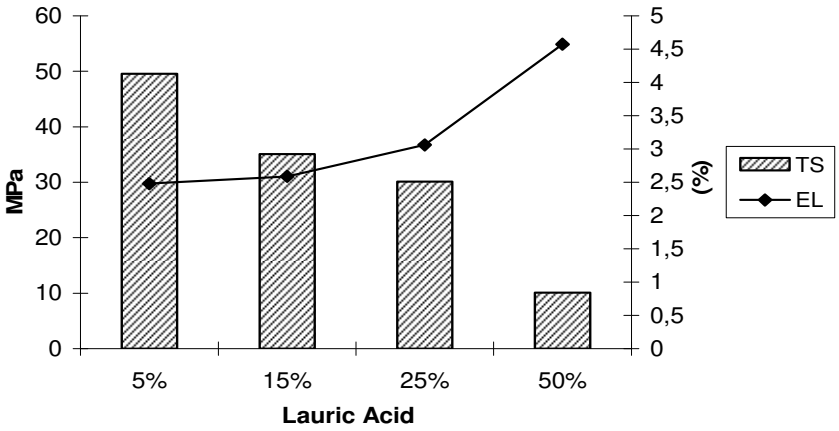


Fig. 3. Tensile strengh (TS) and elongation at break (EL) of biopolymer films based on lipophilic maize starch, gelatin and lauric acid.

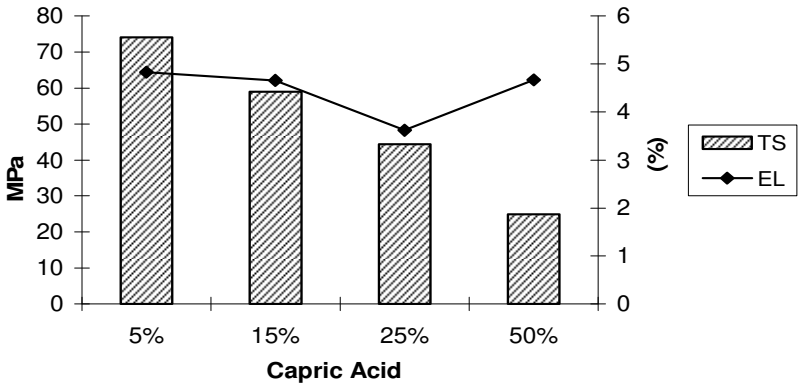


Fig. 4. Tensile strengh (TS) and elongation at break (EL) of biopolymer films based on lipophilic maize starch, gelatin and capric acid.

The reduction in tensile strength with the addition of increasing amounts of fatty acids to the biopolymer films can be related to their migration to the starch-gelatin interface, weakening the interactions between them and leading to a decrease in film resistance.

A decline in tensile strength as a function of the fatty acid concentration in edible gellan films was noted by *Yang* and *Paulson* [19] and *Perez-Gago* and *Krochta* [22] for whey protein-lipid films and by *Park* et al. [23] for laminated HPMC films.

The elongation of the biopolymer films increased when myristic, lauric, capric, caprylic and caproic acids were added to them. *Park* et al. [23] also observed an increase in elongation in studies with laminated HPMC films. The highest difference in the values for elongation was registered for biopolymer films with added caprylic acid, which increased from 3 to 13.83% (Fig. 5).

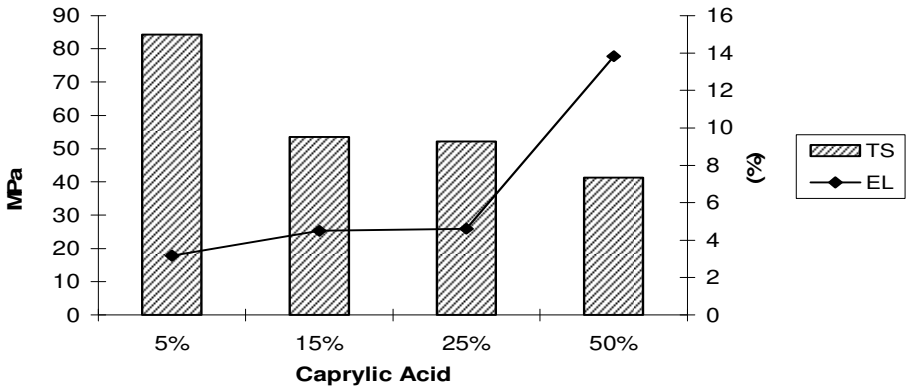


Fig. 5. Tensile strengh (TS) and elongation at break (EL) of biopolymer films based on lipophilic maize starch, gelatin and caprylic acid.

A small decrease in the elongation value was noted for biopolymer films with about 50% added palmitic acid, probably due to the exudation of lipids which were in excess.

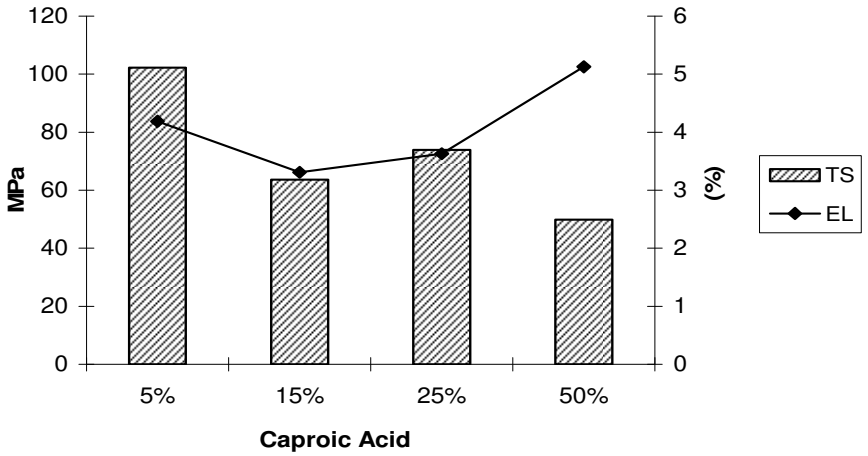


Fig. 6. Tensile strengh (TS) and elongation at break (EL) of biopolymer films based on lipophilic maize starch, gelatin and caproic acid.

The mechanical properties of the synthetic polypropylene films from Braskem S. A., with thicknesses of 0.026 and 0.06 mm, were determined. However, it was not possible to get results using the same conditions used for the biopolymer films due to their excessive elongation.

An increase in fatty acid concentration caused an increase in the opacity of the biopolymer films (Figs 7 and 8). However, when caproic acid was added, small values for opacity were found (Fig. 8), which varied from 2.27 to 27% as the fatty acid concentration increased from 5 to 50%. In turn, the highest values for

opacity were found for biopolymer films with added palmitic acid (Fig. 7), which varied from 58 to 91%.

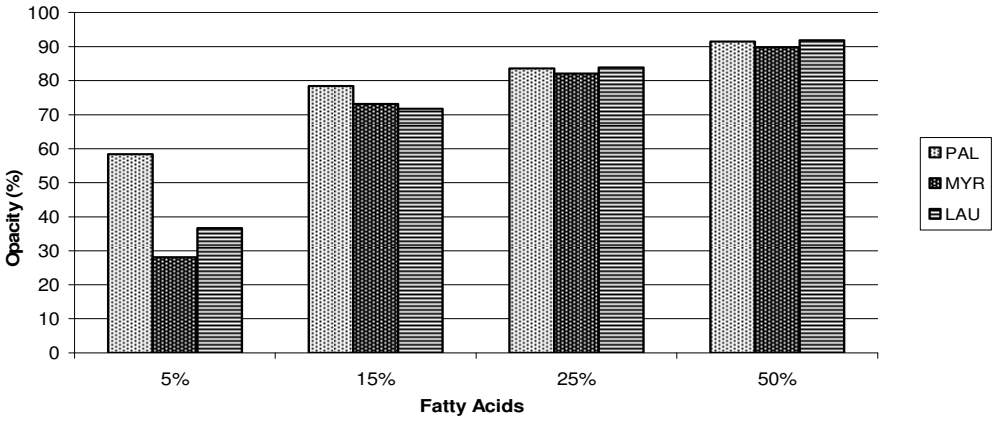


Fig. 7. Opacity (%) of biopolymer films based on lipophilic maize starch, gelatin and palmitic (PAL), myristic (MYR) and lauric acid (LAU).

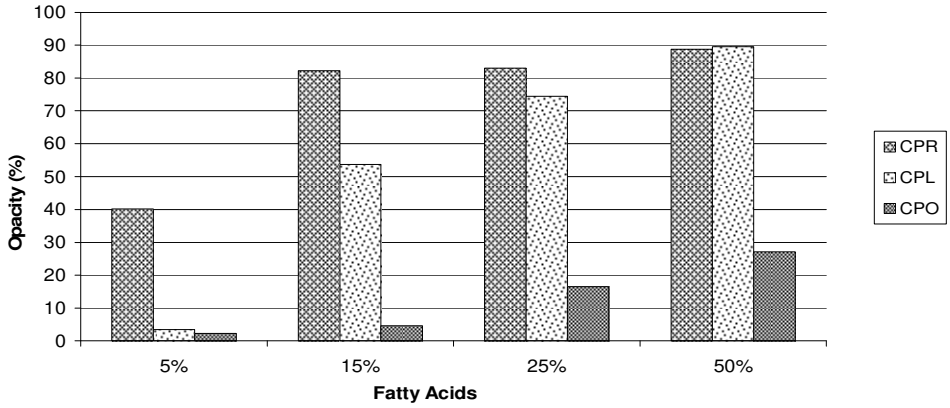


Fig.8. Opacity (%) of biopolymer films based on lipophilic maize starch, gelatin and capric (CPR), caprylic (CPL) and caproic (CPO) acids.

The addition of lauric acid to a gelatin matrix, according to *Fakhouri* et al. [21], also caused an increase in the opacity of the biopolymer films, with an increase of 41% when compared to the control film (without fatty acids). In turn, the addition of palmitic acid to the pre-film matrix used by *Gontard* et al. [5], had little effect on opacity, even at high concentrations.

4. Conclusions

The addition of fatty acids to biopolymer films composed of lipophilic starch and gelatin caused an increase in some of their properties, such as thickness, elongation and opacity. At the same time, the incorporation of these fatty acids caused a decrease in their tensile strength.

An increase in the fatty acids concentration in the biopolymer films also caused a decrease in their water vapor permeability, as expected. The ideal concentration of fatty acids to reduce the water vapor permeability range was 15 and 25%.

Of the fatty acids studied, the lowest value found for WVP, i.e.1.97 gmm/m^2dkPa, was obtained when caproic acid (15%) was added to the matrix of gelatin and starch. The addition of this fatty acid also produced biopolymer films with the lowest value of opacity.

Finally, an increase in water solubility of the biopolymer films was observed when lauric and caprylic acids were added to the matrix composed of gelatin and starch.

As these biopolymer films remained soluble in water. They could potentially be used as secondary packages in food industries and agriculture, leading to a lower use of synthetic films and, as a consequence, to a positive environmental impact.

Acknowledgements

The authors are grateful to FAPESP for the financial support and for the scholarship granted to Farayde M. Fakhouri., to Corn Products Brasil for the lipophilic maize starch and Braskem S. A. for the polypropylene films.

References

[1] J. J.Kester, O. R. Fennema: Edible films and coatings: a review. *Food Technology***, 1986,** *40*, 47-59.

[2] H. Chen: Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *Journal of Dairy Science*, **1995,** *78***,** 2563-2583.

[3] J. M.Krochta , C. M. De Mulder-Johnson: Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. *Food Technology*, **1997**, *51*,61-74.

[4] C. Amarante, N. H Banks, G. Silva, Gas exchange and ripening behaviour of coated pears. p 193-202. In: Proc. Australian Postharvest Horticulture Conference, Univ. Western Sydney. Hawkesbury, NSW, Australia, **1997.**

[5] N. Gontard, C.Duchez, J. L.Cuq, S.Guilbert: Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science and Technology*, **1994**, *29*, 39-50.

[6] O. R. Fennema, **Food Chemistry**, Marcel Dekker Inc. p.249,**1995.**

[7] Hunterlab. *The color management company*. Universal software, version 3.2. Reston, **1997**.

[8] American Society For Testing And Materials (ASTM). Method E-96: Standard test methods for water vapor transmission of materials, in: *Annual Book of ASTM Standards*. Conshohocken, PA, **1980**.

[9] T. H. Mchugh, J. M. Krochta: Permeability properties of edible films, in: *Edible coatings and films to improve food quality*. Eds. J. M. Krochta , E. A. Baldwin, M. Nisperos-Carriedo, (Technomic Publishing Co), Inc. Lancaster, USA, **1994**.

[10] A.Gennadios, T. H. Mchugh, C. L. Weller, J. M. Krochta, Edible coatings and films based on proteins, in: *Edible coatings and films to improve food quality*. Eds J. M. Krochta , E. A. Baldwin, M. Nisperos-Carriedo, (Technomic Publishing Co), Inc. Lancaster, USA, **1994**.

[11] American Society For Testing And Materials (ASTM). Method D 882-83: Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, in: *Annual Book of ASTM Standards*. Conshohocken, PA, **1980**.

[12] P. S. Tanada-Palmu, H. Helen, L. Hyvonen: Preparation, properties and applications of wheat gluten edible films. *Agric Food Sci Finland*, **2000**, 9, 23-35.

[13] J. W.Rhim, Y. Wu, C. L .Weller, M.Schnepe: Physical characteristics of emulsified soy protein-fatty acid composite filmes. *Sciences des Aliments*, **1999,** *19*, 57-71.

[14] F. M . Fakhouri: Master Thesis , Universidade Estadual de Campinas, 2003.

[15] L. C. Bertan: Master Thesis , Universidade Estadual de Campinas, 2003.

[16] S. L.Kamper, O.Fennema: Water vapor permeability of edible bilayer films. *Journal of Food Science,* **1984a**, *49*, 1478-1481.

[17] S. L.Kamper, O.Fennema: Water vapor permeability of an edible fatty acid bilayer film. *Journal of Food Science*, **1984b***, 49*, 1482-1485.

[18] I.K. Greener, O. Fennema: Barrier properties and surface characteristics of edible, bilayer films. Journal of Food Science, 1989, *54*, 6, 1393-1399.

[19] L.Yang, A. T. Paulson: Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. *Food Research International*, **2000**, *33*, 571-578.

[20] D. W. S. Wong, F. A. Gastineau, K. S. Gregorski, S. J. Tillin, A. E. Pavlath: Edible chitosan-lipid films: Microstructure and surface energy. *J. Agric. Food Chem.*, **1992,** *40*, 540-544.

[21] F. M. Fakhouri, J. A. Batista, C.R.F. Grosso: Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Comestíveis de Gelatina, Triacetina e Ácidos Graxos, *Brazilian Journal of Food Technology*, **2003**, *6*, 2, 301-308.

[22] M. P. Perez-Gago, J. M. Krochta: Drying temperature effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein-lipid emulsion films. *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, *51*, 60-74.

[23] J. W. Park, R. F. Testin, H. J.Park, P. J. Vergano, C. L. Weller: Fatty acid concentration effect on tensile strength, elongation, and water vapor permeability of laminated edible films. *Journal of Food Science*, **1994**, *59*, 916-919.

CAPÍTULO 5

Processabilidade de bioplásticos flexíveis à base de amido de milho lipofílico e gelatina

Processabilidade de bioplásticos flexíveis à base de amido de milho lipofílico e gelatina

Farayde M. Fakhouri [1], Daryne Costa[2] , Fábio Yamashita[3] , Rodolfo Cardoso[4], Lucia H. Innocentini-Mei [4] e Fernanda P. Collares-Queiroz [5]

1 Laboratório de Tecnologia de Cereais, Raízes e Tubérculos, Departamento de Tecnologia de Alimentos– Universidade Estadual de Campinas– UNICAMP

P.O. Box 6121; Caixa Postal13083 – Campinas-SP, Brasil.

2 Departamento da Área de Química e Meio Ambiente,

UNED Bela Vista, CEFET-MT, Cuiabá – MT, CEP 78000-000, Brasil.

3 Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Londrina-PR, Brasil.

4 Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química

Universidade Estadual de Campinas– UNICAMP

P.O. Box 6066, 13083-970, Campinas-SP, Brasil.

5 Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química

Universidade Estadual de Campinas– UNICAMP

P.O. Box 6066, 13083-970, Campinas-SP, Brasil.

Palavras Chaves:Filmes biodegradáveis, extrusão, amido modificado, gelatina processabilidade.

Resumo

A necessidade de se utilizar materiais de fontes renováveis, e com isso diminuir a dependência de polímeros derivados do petróleo para a produção de embalagens flexíveis, tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. A utilização de filmes comestíveis e biodegradáveis é uma alternativa à utilização desses polímeros. O objetivo desse trabalho foi preparar bioplásticos flexíveis e comestíveis à base de amido de milho lipofílico e gelatina por diferentes técnicas de processamento: *casting*, prensagem, prensagem e sopro e extrusão e sopro, e caracterizá-los quanto às propriedades de barreira, mecânicas, estruturais e térmicas. O plastificante e a concentração de amido foram determinados pela técnica de *casting*. Bioplásticos obtidos por esta técnica se mostraram transparentes e homogêneos, com maior resistência à tração e menor permeabilidade ao vapor de água que os obtidos pelas demais técnicas utilizadas. Bioplásticos prensados apresentaram menores valores de resistência à tração e maiores valores de solubilidade em água que os demais bioplásticos, o que indica a influência do processo de obtenção dos mesmos nas propriedades do material. Os filmes extrudados, obtidos nas mesmas concentrações de amido, gelatina e plastificante, apresentaram-se semi-rígidos.

1. Introdução

A tendência à preservação ambiental, e a necessidade de utilizar novas fontes de matéria-prima para diminuir a dependência do petróleo, são um grande

incentivo para o desenvolvimento e utilização de filmes comestíveis e biodegradáveis, obtidos a partir materiais renováveis.Tanto o amido como a gelatina são produzidos em larga escala no mercado nacional. Segundo Ellis et al. (1998) e Berfort (2004), dentre os amidos mais empregados comercialmente para obtenção de bioplásticos estão os de milho, batata, arroz, trigo e mandioca. Entretanto, estes filmes apresentam algumas desvantagens como alta hidrofilicidade e baixa resistência à tração.

Segundo Gontard et al. (1992), filmes e revestimentos comestíveis feitos a base de amido são quebradiços; por isso, polióis como glicerol, sorbitol e polietilenoglicol são comumente utilizados com o objetivo de conferir flexibilidade e elongação aos mesmos. A escolha do plastificante a ser adicionado aos filmes comestíveis deve ser feita de acordo com a compatibilidade deste com o polímero e o solvente utilizados. Além de ter grau alimentício, este plastificante deve ser miscível em macromoléculas, de acordo com Guilbert (1986), para que não haja a separação durante a secagem do filme. Ainda, segundo Mahmmound e Savelo (1992), ele deve ser solúvel no solvente utilizado e ser pouco volátil.

De acordo com Bemiller (1997), modificações químicas, físicas e enzimáticas no amido podem lhe conferir maior estabilidade as diferentes condições ambientais.

A técnica mais utilizada atualmente para produção de bioplásticos é o “casting”; porém, um dos problemas dos filmes elaborados por essa técnica é a limitação da quantidade produzida. Deste modo, este trabalho tem como objetivo

avaliar a processabilidade de bioplásticos por diferentes técnicas de obtenção, usando a mesma formulação base, amido de milho lipofílico e gelatina, no sentido de se observar a influência destas técnicas em suas propriedades mecânicas, de barreira à água, térmicas e estruturais.

2. Material e Métodos

2.1. Material

Neste trabalho, foram utilizadas as seguintes matérias-primas para a produção dos bioplásticos:

(i) Amido de milho lipofílico (Corn Products, Brasil);

(ii) Gelatina tipo A (Leiner Davis Gelatin, Brasil);

(iii) Glicerol (Synth) e sorbitol (Getec);

(iv) Filme de polipropileno (Braskem).

2.2. Elaboração dos bioplásticos compostos à base de amido de milho lipofílico e gelatina

2.2.1. Técnica de *casting*

Os filmes foram obtidos dispersando-se 3 e 5 g de amido de milho lipofílico em 100 mL de água destilada. Após a total dispersão, acrescentou-se 10% de plastificante (sorbitol ou glicerol), em relação à massa de amido, e as suspensões foram aquecidas a 85℃ por 5 minutos, sob agitação constante. A solução filmogênica de gelatina foi adicionada nas proporções de 4:1, 1:1 e 1:4. Esta

última solução foi preparada hidratando-se 10 g de gelatina (GEL) em 100 mL de água destilada por 1 hora. Após este período, a solução foi aquecida a 70ºC por 10 minutos. Em seqüência, acrescentou-se o plastificante (sorbitol ou glicerol), sob agitação magnética até a homogeneização da amostra, na concentração de 5 % em relação à massa da GEL. Essa agitação foi realizada de maneira suave para evitar a formação de bolhas na amostra, sendo mantido o pH natural da solução. A concentração do plastificante adicionada ao amido foi determinada anteriormente, através de testes preliminares com várias formulações, onde se variou a concentração do mesmo de 5 a 25%.

Alíquotas de 20 mL da solução filmogênica de amido e gelatina foram então distribuídas em placas Plexiglas® de 11,8 cm de diâmetro. Os filmes secaram em temperatura ambiente (25℃), durante 24 horas. Após a secagem, os filmes foram mantidos em dessecadores com umidade relativa de 50 ± 2%, durante 48 horas, antes do início das análises.

2.2.2. Técnica de prensagem

Os bioplásticos prensados foram obtidos seguindo as etapas abaixo:

(i) trituração e hidratação parcial da gelatina, seguido da incorporação do amido e do plastificante;

(ii) homogeneização da mistura, a alto cisalhamento, no equipamento marca M. H. Equipamentos (MH 50, São Paulo, Brasil), com velocidade de 1800 rpm (velocidade 1);

(iii) prensagem da mistura homogeneizada no equipamento marca Carver (modelo Accustamp, Wabash, Indiana), a 90ºC, durante 5 minutos.

Os bioplásticos seguiram então para o condicinamento.

2.2.3 Técnica de prensagem seguida por sopro

Os bioplásticos prensados foram obtidos conforme descrito no item 2.2.2 e posteriormente a mistura prensada foi então cortada de maneira uniforme para a obtenção dos pellets.

Os grânulos (pellets) obtidos foram alimentados em uma extrusora de sopro de bancada, marca AX Plásticos (modelo Lab-14, São Paulo, Brasil) com 3 zonas de aquecimento, para a obtenção dos bioplásticos. O perfil de temperatura foi: 90ºC (zona 1), 100ºC (zona 2) e 110ºC (zona 3), e a velocidade da rosca de 25 rpm.

2.2.4 Técnica de extrusão e sopro

Os filmes foram obtidos utilizando-se extrusora marca BGM (modelo EL-25, São Paulo, Brasil) localizada no Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Londrina, composta por: uma rosca com diâmetro de 250 mm; 4 zonas de aquecimento; sistema com ar interno para formação do balão e anel de ar externo para resfriamento, formando filmes com diâmetro de 150 a 300 mm que são enrolados em 2 bobinas de acionamento.

Os pellets foram preparados a partir das seguintes etapas: (i) obtenção dos pellets de amido termoplástico, por extrusão do amido e do plastificante; (ii) segunda extrusão dos pellets obtidos, com a adição de gelatina; (iii) terceira extrusão para homogeneização completa dos componentes. Durante a confecção dos pellets, a temperatura na saída do extrusor não ultrapassou 95ºC, evitando assim a formação de bolhas devido à expansão dos gases liberados.

As temperaturas utilizadas nas quatro zonas de aquecimento foram: 110, 100, 100 e 95 ºC e a velocidade da rosca foi de 25 rpm.

Finalmente, os pellets resultantes foram extrudados para formação dos filmes pela técnica de balão (extrusão seguida de sopro), acoplando-se à mesma extrusora uma matriz específica.

2.3. Métodos de análise dos bioplásticos

2.3.1. Aspecto visual

Foram realizadas análises visuais e táteis, visando aproveitar somente os filmes homogêneos (com coloração uniforme e que não apresentaram partículas insolúveis de gelatina) e flexíveis (facilidade de manuseio, não apresentando rupturas ou zonas quebradiças).

2.3.2. Espessura do filme

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro (Modelo MDC-25M, Mitutoyo, MFG, Japan), representando a média de 10 medidas aleatórias em diferentes partes dos mesmos. Essas medidas foram obtidas após o condicionamento dos filmes por 48 horas, a temperatura de 25℃ e 50 % de umidade relativa de equilíbrio.

2.3.3. Solubilidade em água

A solubilidade em água dos filmes foi determinada segundo o método proposto por Gontard et al. (1994). As amostras, em triplicata, foram preparadas recortando-se discos de 2 cm de diâmetro. A massa seca inicial das amostras foi obtida após secagem das mesmas por um período de 24 horas, à temperatura de 105℃, em estufa de circulação e renovação de ar (T ECNAL TE 394/2, Piracicaba, Brasil). Após a primeira pesagem, as amostras foram imersas em um recipiente contendo 50 mL de água destilada e colocadas sob agitação suave durante 24 horas. A seguir, as amostras solubilizadas foram retiradas e secas à temperatura de 105℃ por mais 24 horas, para a obtenção da mass a seca final.

2.3.4. Opacidade

A opacidade do filme foi determinada utilizando-se colorímetro Hunterlab (Colorquest II, Faifax, USA). As determinações foram realizadas em triplicata após a calibração do colorímetro com um fundo padrão branco e um fundo padrão negro. A opacidade foi determinada pela seguinte equação (HUNTERLAB, 1997):

$$Op = \left(\frac{Op_N}{Op_B} \right).100 \quad (1)$$

Onde: Op = opacidade do filme (%);

Op_N = opacidade do filme sobreposto a um fundo negro;

Op_B = opacidade do filme sobreposto a um fundo branco

2.3.5. Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada pelo método padrão modificado da norma ASTM E-96 (1980). O filme foi selado com parafina em células de permeação feitas de alumínio, contendo cloreto de cálcio. A selagem garante que toda a permeação de umidade ocorra somente através do filme. As células de permeação foram condicionadas em dessecadores mantidos a 25℃ e 75% URE. O vapor de água transferido através do filme foi determinado pelo ganho de massa do cloreto de cálcio, medido a cada 24 horas. O efeito do espaço de ar entre a região abaixo do filme e a superfície do cloreto de cálcio nas células-teste, como descrito por McHugh e Krochta (1993) e Gennadios et al. (1994), não foi considerado para o cálculo da taxa de transmissão de vapor de água. Os testes foram realizados em triplicata.

2.3.6. Propriedades mecânicas

A resistência à tração e a porcentagem de elongação na ruptura foram determinadas utilizando-se um texturômetro TA-XT2 Texture Analyser (SMS, Surrey, UK), operado de acordo com o método padrão ASTM D 882-83 (1980), com separação inicial das garras e velocidade de teste de 50 mm e 1 mm/s,

respectivamente. Os filmes foram recortados em retângulos de 100 mm de comprimento e 25 mm de largura. A força máxima e a extensão no ponto de ruptura foram determinadas. A resistência à tração foi calculada dividindo-se a força máxima pela área seccional do filme (largura do filme x espessura). A porcentagem de deformação na ruptura foi calculada dividindo-se os valores de extensão final pela separação inicial das garras (50 mm) e multiplicando-se por 100.

2.3.7. Morfologia dos filmes

A morfologia da superfície dos filmes foi observada utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo Leo 440i, marca LEO operado a 10 kV e 50 pA. Antes dos testes as amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro para a condução térmica.

2.3.8.Difratometria de raios-X

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro de Raios-X, modelo X´Pert, marca Philips. As condições de análise foram: (i) voltagem e corrente: 40 kV e 40 mA, respectivamente; (ii) faixa de varredura: 2θ de 5 a 30°; (iii) passo: 0,1° e (iv) velocidade 1°/min, dotado de monocromador de feixe secundário de grafite. A variação dos tamanhos dos cristais foi determinada utilizando-se o PC APD Diffration Software. As amostras foram armazenadas a 25°C temperatura ambiente e 50% de UR, e analisadas em triplicata.

2.3.9 Propriedades Térmicas

2.3.9.1. Análise termo - gravimétrica (TGA)

Foi realizada em uma termo-balança TGA (SDT 2960, TA Instruments, EUA), em atmosfera inerte de nitrogênio gasoso ultra-seco, de grau cromatográfico, com vazão constante de 100 cm^3/min. Os filmes foram previamente acondicionados a 25℃ e umidade relativ a controlada de 50%. Alíquotas de 20 mg das amostras foram submetidas a uma programação de temperatura, partindo da temperatura ambiente (aproximadamente 25ºC) e aquecidas a uma taxa de 10ºC/min, até atingirem a temperatura de 600ºC. A variação da massa das amostras foi acompanhada durante todo o aquecimento. O material usado como referência para esta análise foi o óxido de alumínio (Al_2O_3), cuja massa não varia no intervalo estudado.

2.3.9.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As determinações das temperaturas de transição vítrea e das variações da entalpia de fusão dos filmes foram realizadas por análises de calorimetria diferencial de varredura, utilizando-se um calorímetro da TA Instruments (EUA), modelo TA 2010, com módulo de resfriamento por nitrogênio líquido. As amostras foram preparadas e pré-condicionadas à temperatura de 25℃ e com umidade relativa controlada de 50 %. As medidas foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio gasoso ultra-seco, de grau cromatográfico, a uma mesma vazão de alimentação e de arraste de 50 cm^3/min. Os ensaios iniciaram-se a uma temperatura de 30ºC e, a partir desta, as amostras foram aquecidas a uma taxa de

10ºC/min até atingir a temperatura final de 140ºC. O material-referência para esta análise foi o ar atmosférico.

2.3.10. Análise Estatística

O programa Statistica® 5.5 (Stasoft, USA) foi utilizado para calcular as análises de variança (ANOVA). O teste de Tukey foi usado para determinar diferenças entre as propriedades dos filmes no intervalo de 95% de confiança.

3. Resultados e Discussão

Inicialmente, foram realizados ensaios, utilizando-se a técnica de *casting* para seleção do plastificante e das concentrações de amido lipofílico e gelatina para serem usados nas demais técnicas: prensagem, sopro e extrusão.

Os bioplásticos produzidos por *casting* foram visualmente transparentes, homogêneos e brilhantes, sendo facilmente removidos das placas de secagem. Jensen (2007) também obteve filmes à base de amido de mandioca, translúcidos e de fácil desprendimento das placas de secagem.

O aumento da concentração de amido de 3 para 5g, assim como o aumento da proporção de gelatina na mistura, causaram um aumento na espessura dos bioplásticos, para os dois plastificantes estudados (Tabelas 1 e 2) e um aumento no valor da PVA. MALI et al. (2004) também relataram que a PVA aumentou quando as concentrações de amido aumentaram nos filmes de amido de inhame. Quando se compara os bioplásticos elaborados com glicerol e com sorbitol nas mesmas proporções, observa-se que aqueles plastificados com

sorbitol apresentaram valores de PVA menores do que os elaborados com glicerol, na maioria dos casos, para os filmes elaborados com 3% de amido na proporção 1:1, o valor de PVA passou de 5,27 para 2,70 gmm/m^2dkPa. Esse fato pode ser devido a seu efeito sobre a quantidade de gelatina presente na mistura, uma vez que o sorbitol é um plastificante muito utilizado para esse hidrocolóide. Segundo Carvalho (1997), num estudo sobre filmes simples de gelatina, o uso de sorbitol produz filmes com melhores propriedades de barreira e mecânicas que o glicerol.

Os valores de PVA, encontrados para os filmes de amido lipofílico e de gelatina plastificados com glicerol, variaram de 6,11 a 3,63 gmm/m^2dkPa. Tais valores são menores que os encontrados por Gontard e Guilbert (1996) para biofilmes compostos de amido e derivados de acetato ftalato de celulose (29,3 gmm/m^2dkPa) e para biofilmes de pectina (8,2 gmm/m^2dkPa), também obtidos por casting, no mesmo estudo sobre PVA de diferentes materiais.

A solubilidade em água, dos bioplásticos desenvolvidos nesse trabalho, não apresentou diferença significativa para ambos os plastificantes estudados (Tabelas 1 e 2).

Tabela 1. Valores médios de permeabilidade ao vapor de água e de solubilidade em água dos filmes compostos de amido de milho lipofílico e gelatina, plastificados com glicerol, obtidos por *casting*.

Filmes	Proporção	PVA (gmm/m^{2}dkPa)**	Solubilidade em água (%)**
AM LP 3%/GEL 10%	4:1	3,63 ± 0,44 ^{c}	25,44 ± 3,40 ^{a}
GLI	1:1	5,27 ± 0,47 ^{abc}	24,80 ± 2,75 ^{a}
	1:4	4,43 ± 0,01 ^{abc}	25,17 ± 2,52 ^{a}
AM LP 5%/GEL 10%	4:1	4,19 ± 0,93 ^{bc}	22,38 ± 1,45 ^{a}
GLI	1:1	5,42 ± 0,21 ^{ab}	22,06 ± 0,73 ^{a}
	1:4	6,11 ± 0,12 ^{a}	23,45 ± 1,61 ^{a}

GEL= gelatina; AM LP = amido de milho lipofílico; GLI= glicerol. **Média e desvio padrão de triplicatas. $^{a\text{-}hc}$ Médias com letras iguais não diferem ao nível de p≤0,05.

Tabela 2. Valores médios de permeabilidade ao vapor de água e de solubilidade em água dos filmes compostos de amido de milho lipofílico e gelatina, plastificados com sorbitol, obtidos por *casting*.

Filmes	Proporção	PVA (gmm/m^{2}dkPa)**	Solubilidade em água (%)**
AM LP 3%/GEL 10%	4:1	3,02 ± 0,15 ^{d}	26,13 ± 2,98 ^{a}
SOR	1:1	2,70± 0,23 ^{d}	26,34 ± 2,52 ^{a}
	1:4	5,23 ± 0,29 ^{b}	26,01 ± 2,69 ^{a}
AM LP 5%/GEL 10%	4:1	2,98 ± 0,35 ^{d}	29,99 ± 1,25 ^{a}
SOR	1:1	4,34 ± 0,06 ^{c}	23,99 ± 2,22 ^{a}
	1:4	5,98± 0,24 ^{a}	26,62 ± 0,48^{a}

GEL= gelatina; AM LP = amido de milho lipofílico; SOR= sorbitol. **Média e desvio padrão de triplicatas. $^{a\text{-}c}$ Médias com letras iguais não diferem ao nível de p≤0,05.

A adição de gelatina provocou um aumento na resistência à tração dos bioplásticos, como observado nas Tabelas 3 e 4. Em relação à elongação,

diferença significativa foi observada somente nos bioplásticos contendo glicerol como plastificante (Tabela 3); neste caso, a elongação dos bioplásticos aumentou aproximadamente 48% e 38% quando gelatina foi adicionada na mistura, para os bioplásticos contendo 3% e 5% de amido, respectivamente.

O valor de resistência à tração (Tabela 3) encontrado para os filmes compostos de amido de milho lipofílico e gelatina, na proporção 1:4 e plastificado com glicerol, foi de 99,83 MPa; esse valor é superior superior ao encontrado por Tanada-Palmu (2003), em biofilmes compostos por glúten de trigo e gelatina (69,94 MPa). Por outro lado, o valor de resistência à tração destes bioplásticos foi semelhante aos biofilmes de gelatina plastificados com triacetina, encontrados por Fakhouri et al. (2003), onde a resistência à tração foi de 99,68 MPa. Filmes compostos de gelatina e com 3 e 5% de amido, plastificados com sorbitol na proporção 1:1 apresentaram valores mais elevados de resistência a tração que os demais (Tabela 4).

Tabela 3. Valores médios das propriedades mecânicas e da espessura dos bioplásticos compostos de amido de milho lipofílico e gelatina, plastificados com glicerol, obtidos por *casting.*

Filme	Proporção	Espessura (mm)	Resistência à tração (MPa)	Elongação (%)
AM LP 3%/GEL 10% GLI	4:1	0,0390	59,77 ± 7,80 ^{b}	2,94 ± 0,21^{c}
	1:1	0,0424	77,18 ± 1,51 ^{ab}	3,78 ± 0,37 ^{bc}
	1:4	0,0540	99,83 ± 10,71 ^{a}	5,07 ± 0,36 ^{a}
AM LP 5%/GEL 10% GLI	4:1	0,0574	77,61 ± 7,53 ^{ab}	3,20 ± 0,24 ^{c}
	1:1	0,0742	96,83 ± 6,60^{ab}	4,21 ± 0,82 ^{ab}
	1:4	0,0814	89,57 ± 8,91 ^{ab}	5,14 ± 0,35 ^{a}

GEL= gelatina; AM LP = amido de milho lipofílico; GLI= glicerol. **Média e desvio padrão de replicatas. $^{a-c}$ Médias com letras iguais não diferem ao nível de p≤0,05.

Dentre os resultados obtidos pela técnica de *casting* e considerando os filmes de menor valor de PVA, maior resistência à tração e também de fácil manuseio, selecionou-se a formulação do bioplástico elaborado com 3% de amido lipofílico e gelatina, plastificado com sorbitol. A proporção selecionada foi de 1:1, a qual foi utilizada nas demais técnicas de elaboração dos bioplásticos; tais como prensagem (PRE) prensagem seguida de sopro (PRE/SP) e extrusão seguida de sopro (EX/SP).

Tabela 4. Valores médios das propriedades mecânicas e da espessura dos bioplásticos compostos de amido de milho lipofílico e gelatina, plastificados com sorbitol, obtidos por *casting*.

Filme	Proporção	Espessura (mm)	Resistência à tração (MPa)	Elongação (%)
AM LP 3%/GEL 10% SOR	4:1	0,0325	51,55 ± 7,09 ^{c}	5,58 ± 1,34^{a}
	1:1	0,0434	106,09 ± 10,01 ^{ab}	6,89± 0,42 ^{a}
	1:4	0,0640	99,01 ± 9,85 ^{b}	5,08± 1,36 ^{a}
AM LP 5%/GEL 10% SOR	4:1	0,0523	66,92 ± 6,19 ^{c}	5,31± 1,60 ^{a}
	1:1	0,0655	117,02± 12,7^{a}	6,30± 1,09 ^{a}
	1:4	0,0742	103,04 ±6,12 ^{ab}	6,08 ±1,59 ^{a}

GEL= gelatina; AM LP = amido de milho lipofílico; SOR= sorbitol. **Média e desvio padrão de replicatas. $^{a-c}$ Médias com letras iguais não diferem ao nível de $p \leq 0,05$.

Diferentemente dos filmes obtidos por *casting*, os filmes prensados apresentaram visualmente uma coloração levemente esbranquiçada desde a saída do homogeneizador, apesar do aspecto homogêneo. Esse fato pode ser atribuído às temperaturas e pressão mais elevadas do que as usadas na técnica de *casting*, provocando uma mudança estrutural do amido, responsável pela alteração na cor.

Para a obtenção dos bioplásticos soprados a partir dos *pellets* obtidos do material prensado, foram previamente testadas várias temperaturas (100 a 160°C) e velocidades da rosca (19 a 40 rpm) durante o processamento na extrusora. Os *pellets* de amido e gelatina foram colocados lentamente no alimentador da extrusora para a obtenção do biofilme soprado. Os filmes obtidos a altas temperaturas se mostraram extremamente quebradiços e amarelados (Figura 1). Porém, quando foram utilizadas temperaturas mais baixas no processo, foi obtido um filme mais uniforme, com 5 cm de largura e de coloração esbranquiçada (Figura 2 A e B), provavelmente devido ao alinhamento das cadeias e posterior cristalização. Desta forma, foram desprezados os filmes obtidos em altas temperaturas.

Figura 1. Bioplásticos obtidos por prensagem e sopro a altas temperaturas (130℃ a 160℃) de material previament e prensado e granulado.

Os filmes extrudados e soprados (EX/SP) apresentaram uma coloração amarelada, leve transparência e largura aproximada de 13 cm (Figura 3); entretanto, apesar do material ter sido soprado, não sofreu grande expansão e nem se apresentou totalmente flexível, tornando impossível sua completa caracterização pela metodologia descrita neste trabalho.

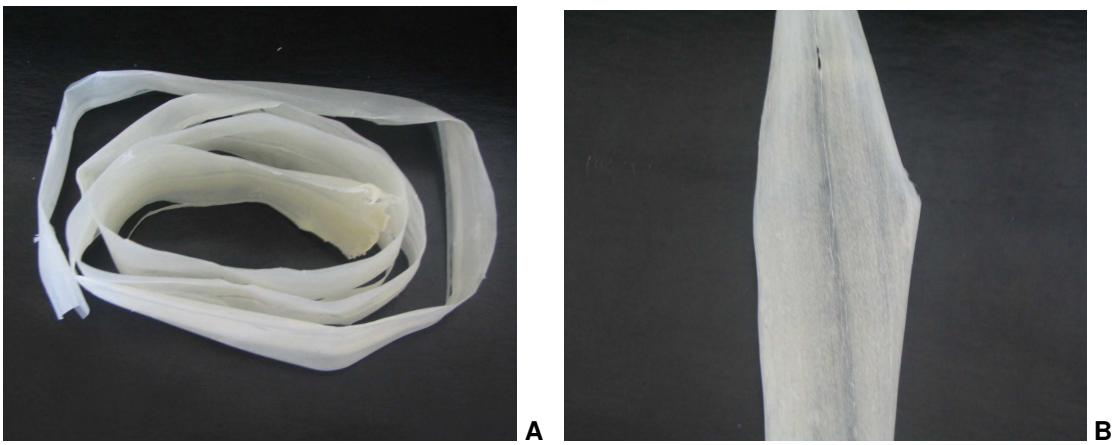


Figura 2. Bioplásticos obtidos por processo de prensagem seguida de extrusão e sopro (A) e (B).

Foram também elaborados bioplásticos extrudados nas proporções de amido e gelatina 1:4 e 4:1. Foi observado que quanto maior a proporção de gelatina na mistura, mais rígido ficou o material obtido; esse fato pode ser explicado em função da característica da gelatina, pois esta sendo uma proteína estrutural, confere uma maior resistência quando adicionada a bioplásticos. Por outro lado, se adicionada em altas quantidades, ela pode fragilizar o material devido a sua alta rigidez.

Dentre os métodos estudados para a obtenção de bioplásticos, verificou-se que o *casting* (nas mesmas concentrações de amido, gelatina e plastificante na mistura) gerou amostras com menor espessura e menor valor de PVA (Figuras 4 e 5) que as demais técnicas.

Figura 3. Imagem fotográfica do bioplástico EX/SP de amido e gelatina.

O valor de PVA aumentou para 3,72 e 5,77 gmm/m^{2}dkPa para os bioplásticos obtidos por *casting* e por prensagem (Figura 5), respectivamente; porém, os maiores valores de PVA foram obtidos para os filmes soprados (10,56 gmm/m^{2}dkPa). O valor de PVA é influenciado pela espessura, sendo que quanto menor o seu valor, menor a PVA. Uma constatação de aumento linear do PVA em função da espessura foi realizada por Sobral (1999) em biofilmes de gelatina. Os valores obtidos para os biofilmes compostos estudados foram maiores que os observados para filmes de polietileno de alta densidade (0,02 gmm/m^{2}dkPa), conforme dados de Smith (1986) e maiores também que os observados para

filmes de polipropileno (0.33 gmm/m^{2}dkPa), condicionados e analisados nas mesmas condições.

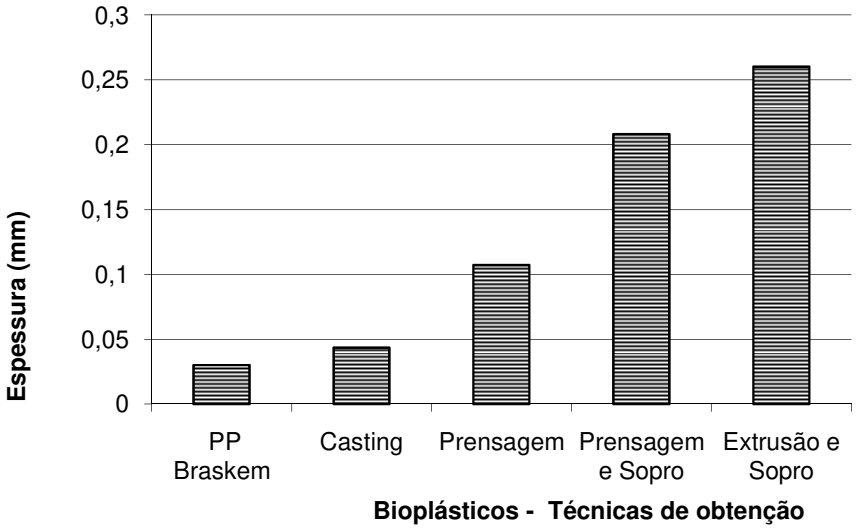


Figura 4. Espessura dos bioplásticos de amido de milho lipofílico e gelatina obtidos por diferentes técnicas em comparação com o filme de polipropileno).

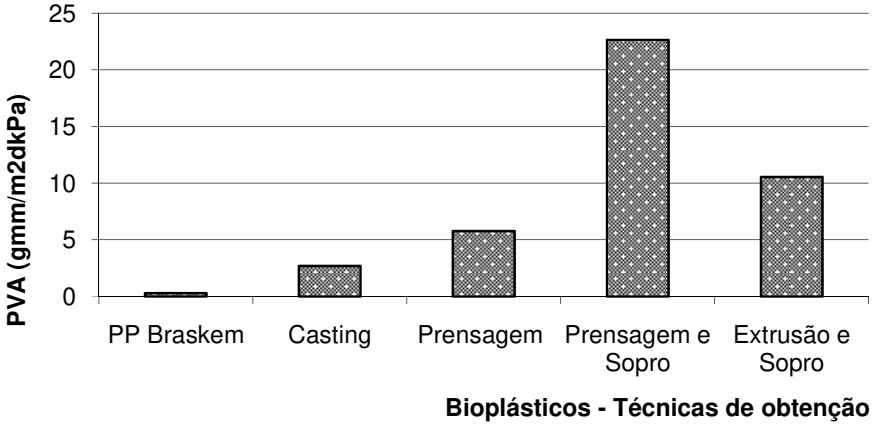


Figura 5. Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos bioplásticos de amido de milho lipofílico e gelatina obtidos por diferentes técnicas em comparação com o filme de polipropileno.

Filmes obtidos através da extrusão seguida de sopro apresentaram maior valor de solubilidade em água (Figura 6) do que os filmes obtidos pelas demais técnicas, provavelmente devido ao seu menor grau de hidratação ocasionado pelas três passagens da mistura no extrusor.

Filmes elaborados pela técnica de *casting* apresentaram maior resistência à tração e elongação (Figura 7) e menor valor de opacidade (Figura 8) que os produzidos pelos outros métodos. Um maior valor de resistência a tração para bioplásticos produzidos por *casting* em relação a biofilmes extrudados foi também observado por Park et al. (2008), em biofilmes elaborados com gelatina e plastificados com glicerol.

Os bioplásticos prensados, soprados e extrudados foram processados a uma maior temperatura que os obtidos por *casting*, o que pode ter provocado uma maior desnaturação da proteína com perda de sua capacidade de reforço estrutural. Como conseqüência, houve um aumento do volume livre, da PVA e uma diminuição da resistência à tração dos bioplásticos.

Com relação à opacidade, esta se apresentou mais baixa apenas para os filmes obtidos pela técnica de *casting*, com valor muito próximo ao encontrado para filmes sintéticos de polipropileno com o mesmo equipamento. Os filmes PRE, bem como os PRE/SP e EX/SP apresentaram opacidade bem mais elevada (Figura 8). Tal comportamento pode-se ser explicado considerando-se duas hipóteses: aumento da cristalinidade do bioplástico e/ou mudança estrutural dos materiais que o compõem.

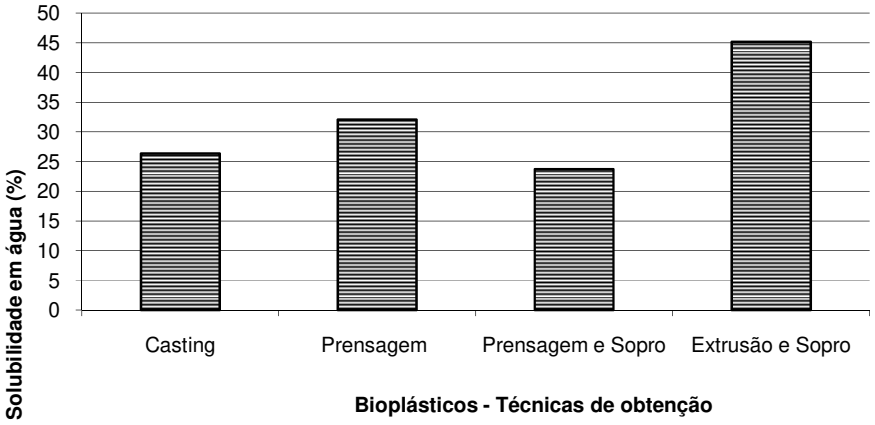


Figura 6. Solubilidade em água (sol) dos bioplásticos de amido de milho lipofílico e gelatina obtidos por diferentes técnicas.

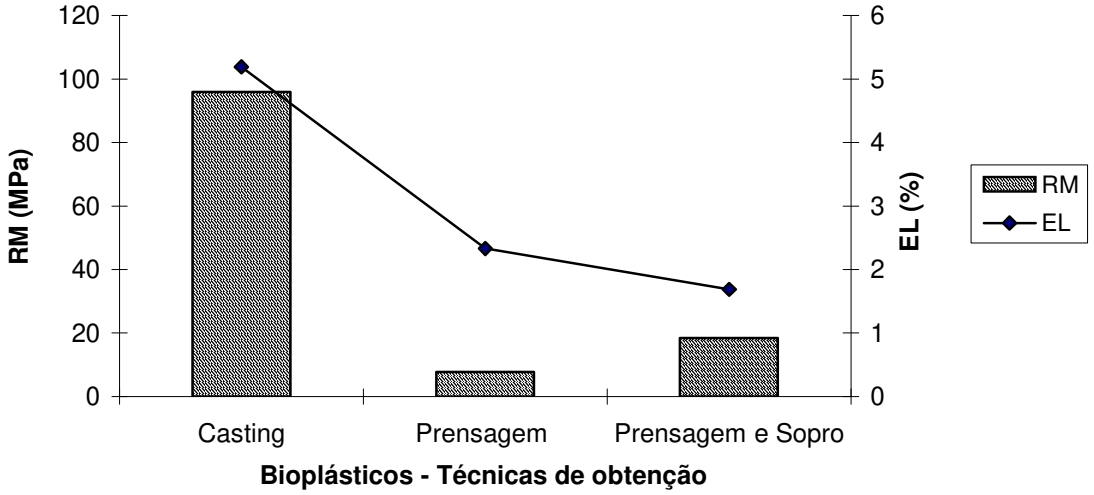


Figura 7. Propriedades mecânicas (resistência à tração – RM e elongação – EL) dos bioplásticos de amido de milho lipofílico e gelatina obtidos por diferentes técnicas.

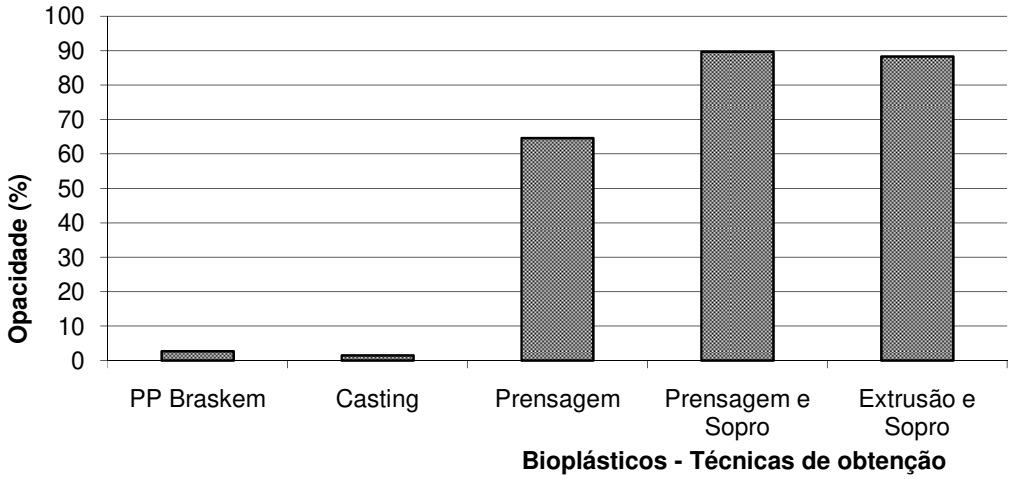


Figura 8. Opacidade dos bioplásticos de amido de milho lipofílico e gelatina obtidos por diferentes técnicas em comparação com o filme de polipropileno.

Os valores mais elevados de PVA e a baixa resistência à tração dos bioplásticos, elaborados pelas técnicas de prensagem e sopro, podem também ser explicados com base nos resultados das análises de MEV e das análises térmicas.

As micrografias obtidas, para os filmes elaborados com a técnica de casting, mostram uma superfície homogênea e sem fissuras do filme (Figura 9), sugerindo uma matriz coesa. Não se observou separação de fases, como também notado por Jensen (2007), pelas análises de MEV de uma superfície homogênea obtida com filmes à base de amido de mandioca acrescidos de 2% de emulsificante.

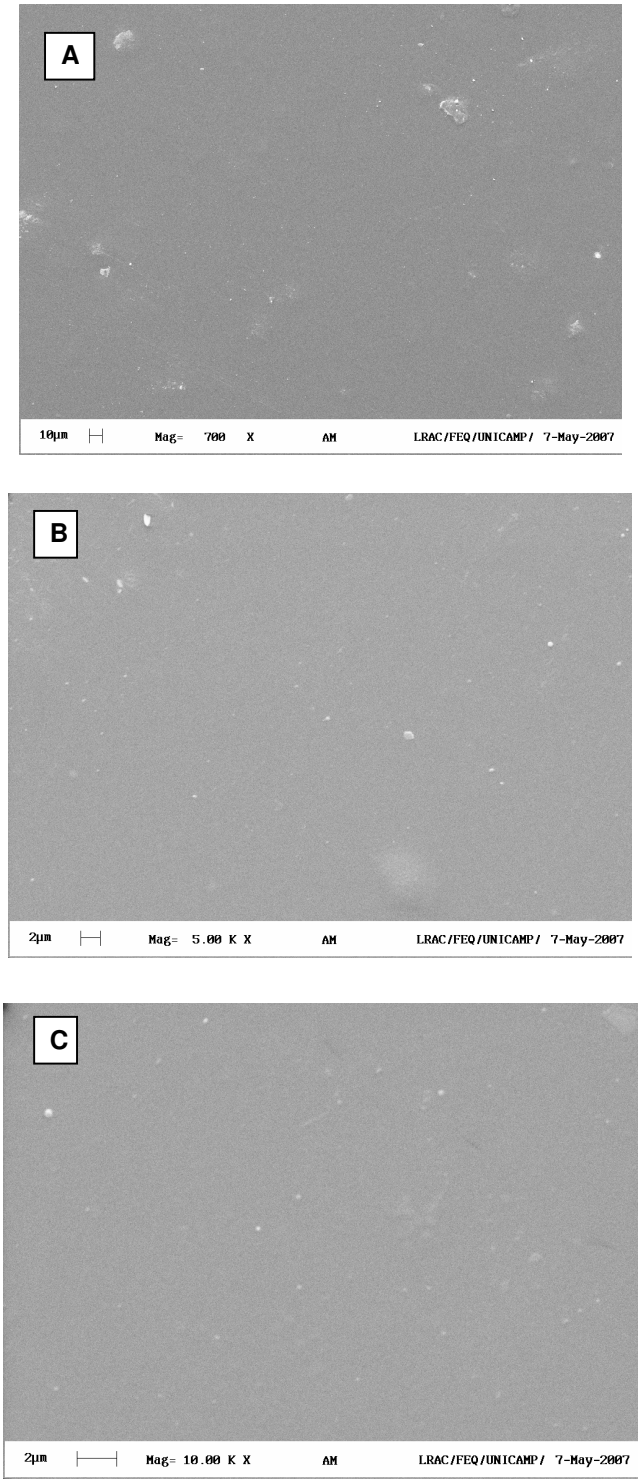
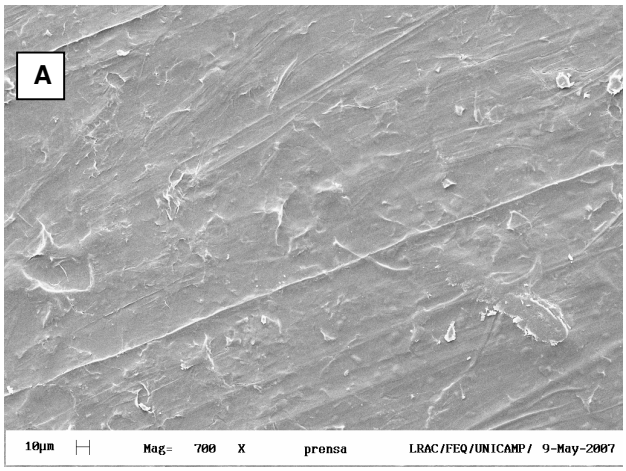
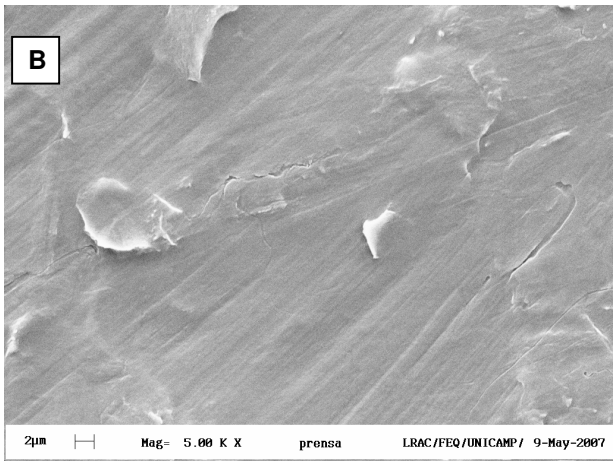


Figura 9. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos bioplásticos de amido lipofílico e gelatina, plastificados com sorbitol, obtidos pela técnica de casting: (A) 700x; (B) 5000x e (C) 10000x.





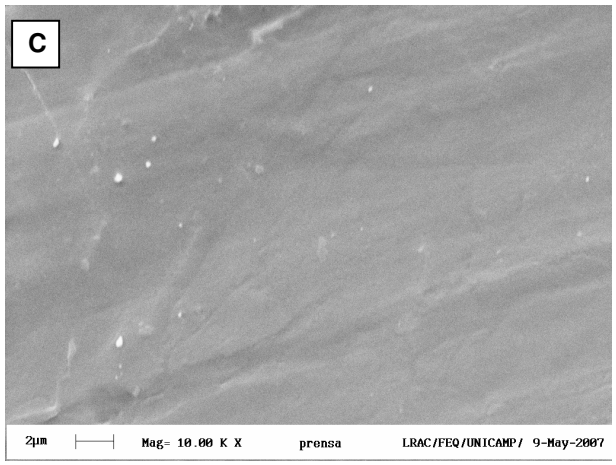


Figura 10. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos bioplásticos prensados: (A) 700x; (B) 5000x e (C) 10000x.

As micrografias do bioplástico prensado (Figura 10) mostram que a superfície do bioplástico é irregular e aparentemente apresenta fissuras (Figura 10, B) o que pode provocar certa fragilidade do mesmo, a qual irá refletir nas suas propriedades mecânicas e de barreira.

As micrografias dos bioplásticos prensados e soprados (PRE/SP) (Figura 11) mostram também uma superfície rugosa, o que pode comprometer sua resistência à tração. Pode-se notar também a presença de fissuras que podem interferir nos resultados de PVA desses filmes. Sakanaka (2007) também observou uma superfície irregular, com a indicação da direção na qual o filme foi processado, em filmes elaborados com amido de mandioca e polibutileno succinato co-adipato (PBSA).

As imagens obtidas por MEV (Figura 12) para bioplásticos extrudados e soprados mostram que apesar do filme ter apresentado alguma rugosidade na superfície, ele se mostrou homogêneo e sem grânulos de amido aparentes, dando a impressão de uma matriz coesa. Pela Figura 12 A pode-se visualizar o sentido da extrusão do bioplástico. Assim como nos filmes prensados e posteriormente soprados, e também como relatado por Sakanaka (2007), é possível identificar o sentido da extrusão dos bioplásticos (Figura 12 A). Costa (2008) obteve num estudo sobre filmes extrudados à base de amido termoplástico e PBAT (polibutileno adipato-co-tereftalato), micrografias de diferentes concentrações de amido termoplástico e PBTA. Segundo este autor, a superfície do filme de amido termoplástico puro, apesar de ter sido um pouco

danificada pelo feixe de elétrons devido a sua fragilidade, foi mais homogênea do que as das blendas.

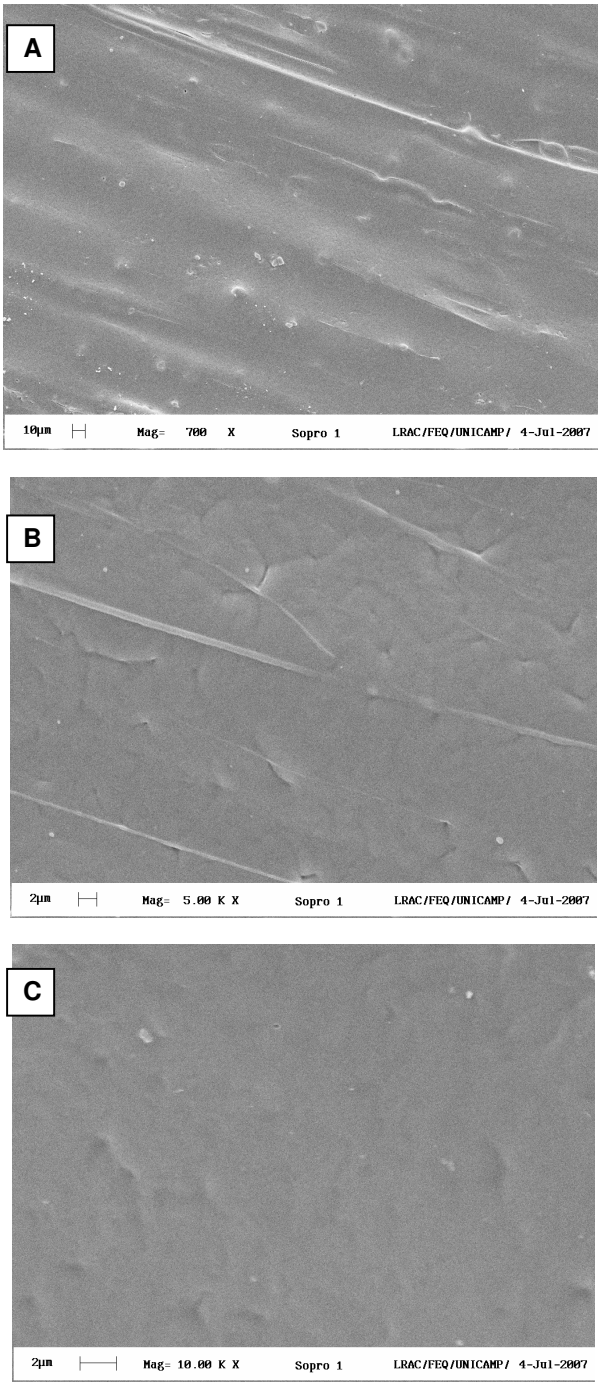
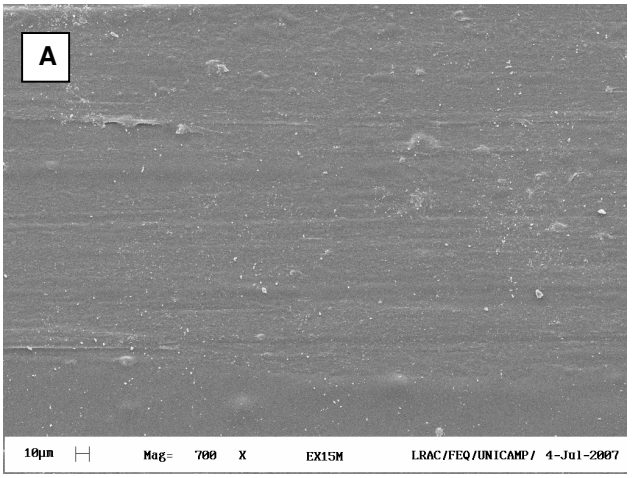
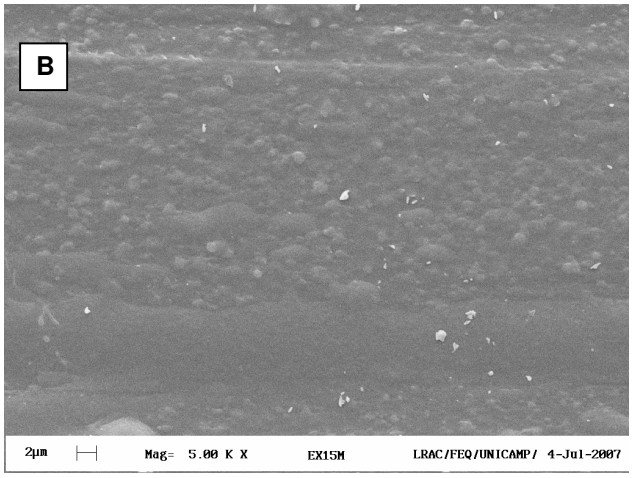


Figura 11. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de filmes prensados e soprados (PRE/SP) de gelatina e amido: A) 700x; (B) 5000x e (C) 10000x.





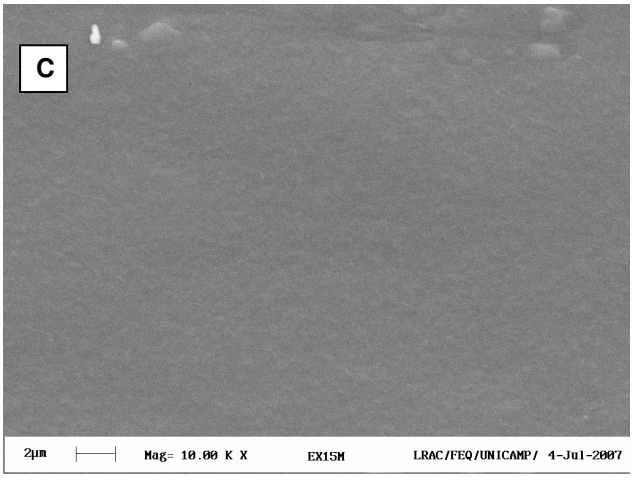


Figura 12. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos filmes de amido e gelatina extrudados e soprados (EX/SP) (1:4): (A) 700x; (B) 5000x e (C) 10000x.

Os termogramas observados na Figura 13 mostram o comportamento das degradações térmicas dos bioplásticos obtidos por "*casting*", prensagem e prensagem e sopro. Todos os três filmes demonstram uma pequena perda de massa na região de 100°C, provavelmente ocasionada pela perda de moléculas de água. Uma segunda observação é que os filmes obtidos pelas técnicas de casting e de prensagem possuem curvas de degradação muito semelhantes, onde se observa uma degradação acentuada na região de 250°C a 450°C (Anexo 1). O filme obtido por sopro possui uma curva de degradação diferenciada, com duas regiões distintas de degradação; a primeira na faixa de 250°C a 350°C, e a segunda na faixa de 350°C a 450°C.

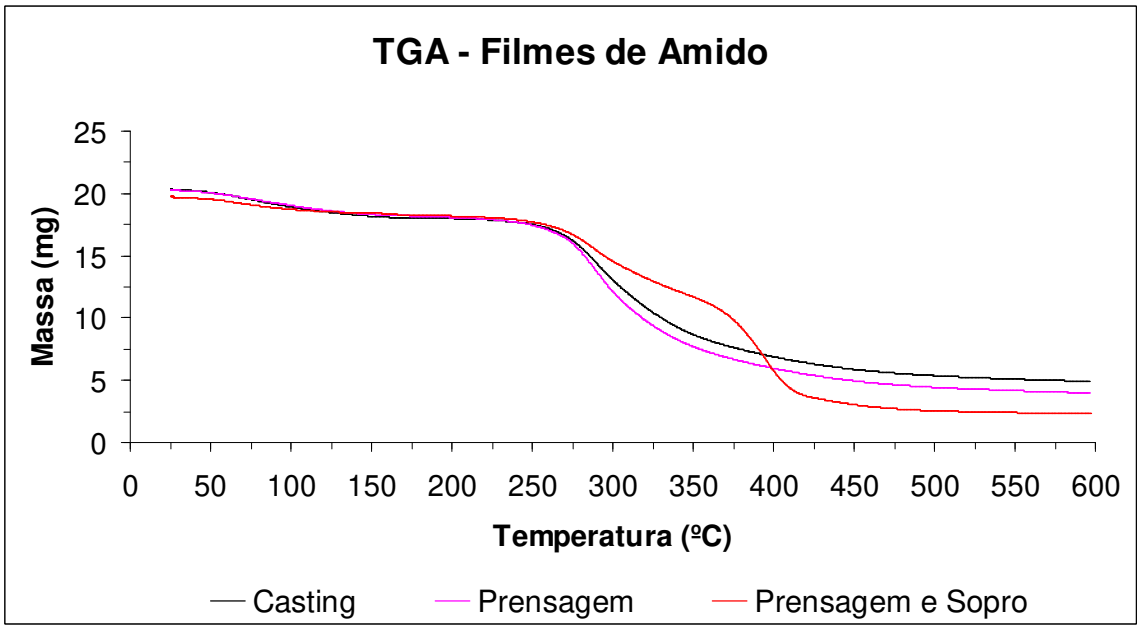


Figura 13. TGA dos bioplásticos de amido lipofílico e gelatina, plastificados com sorbitol elaborados por diferentes técnicas de obtenção.

Os resultados das análises de DSC (Figura 14) para os bioplásticos obtidos pelas técnicas de *casting*, prensagem e prensagem e sopro acompanham os resultados observados no TGA; ou seja, os resultados de DSC para os filmes preparados pelas duas primeiras técnicas são parecidos entre si mas distintos dos obtidos para o terceiro bioplástico. No bioplástico obtido por *casting*, observam-se duas transições endotérmicas intensas nas regiões de 58 a 68°C e de 80 a 95°C. No bioplástico PRE, foram observadas duas transições semelhantes; porém, elas foram menos intensas. A primeira transição foi levemente deslocada para valores menores, na faixa de 50 a 62°C, enquanto a segunda se manteve igual ao bioplástico vazado (80 a 95°C). Transições endotérmicas não especificadas, nestas mesmas faixas de temperatura, foram observadas por Sobral e Habitante (2001) em um trabalho realizado com gelatina obtida de pele de porco, em que os autores trabalharam com diversas condições de acondicionamento. Entretanto, os valores das transições de DSC do trabalho de Sobral e Habitante (2001) que mais se assemelham aos encontrados neste trabalho foram justamente para as condições de acondicionamento de umidade relativa destes bioplásticos (53% UR).

Para o bioplástico PRE/SP, o resultado de DSC (Figura 14) se distingue dos demais; neste caso, observa-se apenas uma transição endotérmica muito intensa ao redor de 59°C. Aparentemente, este pico bem definido representa uma fusão de estrutura cristalina ou semicristalina.

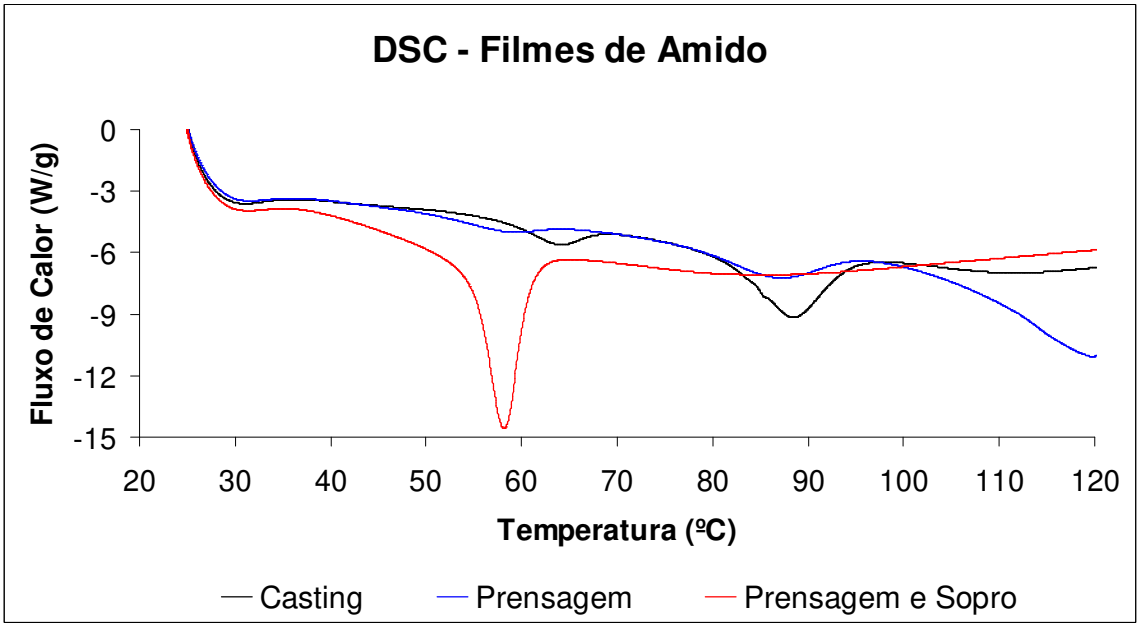


Figura 14. DSC dos bioplásticos de amido lipofílico e gelatina, plastificados com sorbitol elaborados por diferentes técnicas de obtenção.

Os ensaios de difração de raios-X (Figura 15) reforçam a hipótese de que os bioplásticos PRE/SP apresentam regiões cristalinas, ao contrário do outros bioplásticos obtidos. Tais regiões cristalinas são claramente observadas nos picos definidos na região de 2θ entre 15° e 25°. Rindlav- Westling et al. (2001) encontraram picos que indicam cristalinidade em filmes de amido de batata, secos sob diferentes condições de tratamento, na mesma faixa de 2θ entre 15° a 25°. Veiga-Santos et al. (2008) também observaram vários picos que indicam cristalinidade em difratogramas de amido de mandioca nativo, praticamente na mesma faixa para o ângulo de 2θ que variou de 14,8° a 22,9°.

Como mostrado pelos resultados, o bioplástico PRE/SP foi o que apresentou maior opacidade, característica comum de materiais cristalinos e semicristalinos, além de propriedades mecânicas pobres, o que demonstra a fragilidade deste bioplástico.

O comportamento semicristalino distinto do bioplástico soprado talvez possa ser justificado pela natureza do seu processamento, onde as cadeias são forçadas a se alinharem, levando a uma mudança na estrutura molecular da gelatina e/ou do amido, devido à bi-orientação das cadeias que resulta em maior cristalinidade.

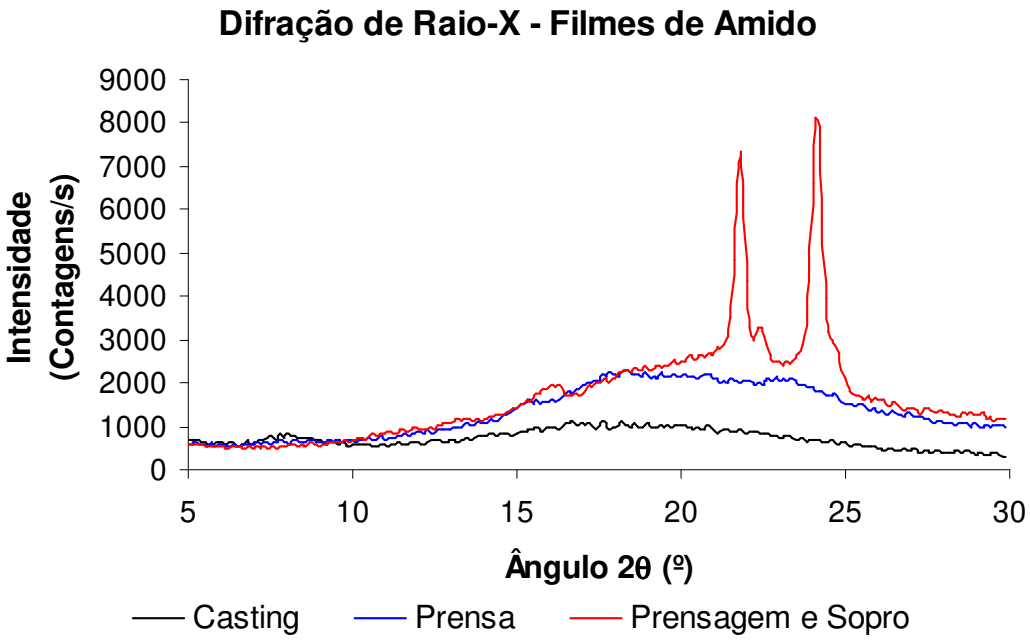


Figura 15. Difração de Raios-X dos bioplásticos de amido elaborados por diferentes técnicas.

4. Conclusões

Entre os filmes estudados pela técnica de casting, os elaborados com 3% de amido de milho lipofílico, na proporção 1:1 e plastificados com sorbitol apresentaram menor valor de PVA e maior valor de resistência à tração.

Os bioplásticos elaborados pela técnica de casting apresentaram menor espessura, opacidade e PVA que os demais filmes estudados neste trabalho, assim como maior resistência à tração, para a mesma formulação.

Bioplásticos obtidos por prensagem apresentaram menor valor de resistência à tração, em relação aos demais estudados, e também uma morfologia superficial irregular e com fissuras.

Os bioplásticos obtidos por prensagem e soprados apresentaram pouca expansão durante o sopro, dando origem a fissuras na superfície que foram responsáveis pela baixa resistência mecânica e aumento no valor de permeabilidade ao vapor de água desses filmes. Estes também foram os bioplásticos que apresentaram a maior opacidade neste trabalho, e os únicos nos quais se observou cristalinidade pelas análises térmicas e de difratometria de raios-x.

Os bioplásticos extrudados não sofreram grande expansão durante o sopro, porém apresentaram diâmetro do tubo soprado maior que os prensados e posteriormente soprados, além de uma superfície homogênea e contínua. Eles se

apresentaram semi-rígidos, não sendo possível sua completa caracterização. Como foi constatado que o aumento da gelatina interfere na rigidez desses bioplásticos, torna-se indicada uma diminuição da quantidade de gelatina adicionada à mistura e posterior verificação das propriedades.

Em todas as técnicas de elaboração dos bioplásticos não foi observada, através da microscopia eletrônica de varredura, separação de fase entre amido, gelatina e plastificante, mostrando a existência de afinidade entre os componentes da formulação.

As análises de DSC demonstram a natureza estrutural semicristalina dos filmes PRE/SP pela presença do pico endotérmico observado somente neste bioplástico, sendo confirmada pelos ensaios de Difratometria de Raios-X.

Os filmes obtidos por *casting* e por PRE apresentaram duas transições pouco intensas, observadas nos termogramas do DSC, aparentemente de primeira ordem e endotérmicas que também poderiam ser facilmente confundidas com transições de segunda ordem como, por exemplo, a Tg devido a baixa intensidade destas transições.

Referências Bibliográficas

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Method E-96: Standard test methods for water vapor transmission of materials. In: **Annual Book of ASTM Standards**. Conshohocken, PA, 1980.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Method D 882-83: Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. **In: Annual Book of ASTM Standards**. Conshohocken, PA, 1980.

BEMILLER, J.N. Starch modification: challenges and prospects**. Starch**/**Stärke,** 49 (4), 31-127, 1997.

CARVALHO R.A. Desenvolvimento e caracterização de biofilmes à base de gelatina, Tese de Mestrado, FEA- UNICAMP, 1997.

ELLIS, R. P., COCHRANE, M. P., DALE, M. F. B., DUFFUS, C. M., LYNN, A., MORRISON, I. M., PRENTICE R. D. M., SWANSTON, J. S. S, TILLER, S. A. Starch production and industrial use. **Journal of the Science of food and Agriculture**, 77 (3), 289-311, 1998.

FAKHOURI F. M.; BATISTA J. A.; GROSSO C.R.F. Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Comestíveis de Gelatina, Triacetina e Ácidos Graxos, **Brazilian Journal of Food Technology**, vol 6, n 2, 301-308, jul/dez 2003.

GENNADIOS A., McHUGH T. H., WELLER, C. L., KROCHTA, J. M. Edible coatings and films based on proteins. In: KROCHTA, J. M., BALDWIN, E. A., NISPEROS-CARRIEDO, M. (eds). **Edible coatings and films to improve food quality**. Technomic Publishing Co, Inc. Lancaster USA, 1994.

GONTARD, N., DUCHEZ, C., CUQ, J. L., GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, **29**: 39-50, 1994.

GONTARD, N., GUILBERT, S., CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, 57: 190-199, 1992.

GONTARD, N., GUILBERT, S. Bio – Packing: Technology and properties of edible bilayer films. and or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim da SBCTA**, 30 (1): 3-5, 1996

GUILBERT, S. Technology and application of edibles films. In: M. Mathlouthi, **Food Packaging and Preservation**, Elsevier Applied Science Publishers, N.Y., p 371-394, 1986.

HUNTERLAB. The color management company. Universal software, version 3.2. Reston, 1997.

JENSEN, S. Emulsificantes com diferentes EHL (equilibrio hidrofílico/lipofílico) em filmes de amido de mandioca. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Londrina, 2007.

MAHMMOUND, R., SAVELLO, P. A. Mechanical properties and water vapor transferability through whey protein films. **Journal of Dairy Science**, 75: 942-946, 1992.

MALI, S., GROSSMANN, M.V.E., GARCIA,M.A., MARTINO,M.N., ZARIPZKY, N. E. Barrier, Mechanical and Optical Properties of plasticized yam starch films, **Carbohydrate Polymers**, vol 56, n 2, pp 129-135, 2004.

McHUGH T. H, KROCHTA, J. M. Permeability properties of edible films. In: KROCHTA, J. M., BALDWIN, E. A., NISPEROS-CARRIEDO, M. (eds). Edible coatings and films to improve food quality**. Technomic Publishing Co**, Inc. Lancaster USA, 1994.

PARK, W.P.; WHITESITE, W.S.; CHO, S.Y. Mechanical and water vapor barrier properties of extrused and heat-pressed gelatin films. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, 41(4): 692–700, 2008.

RINDLAV-WESTLING, A. ; STADING, M. ; GATENHOLM, P. Crystallinity and Morphology in Films of Starch, Amylose and Amylopectin Blends, **Biomacromolecules**, 3, 84-91, 2002.

SMITH, S.A. Modelling of gas and vapour transport thought hydrophilic films. **The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology.** M. Bakker, ed New York, John Wiley & Sons, 514-523, 1986.

SOBRAL, P. L. J. Propriedades funcionais de gelatina em função da espessura. **Ciência e Engenharia (Science and Engineering Journal), 8**: 60-67, 1999.

SOBRAL, P. L. J., HABITANTE, A. M. Q. B. Phase transitions of pigskin gelatin. **Food Hydrocolloids, 15**: 377-382, 2001.

TANADA-PALMU, P. S. Preparação, propriedades e aplicação de biofilmes comestíveis à base de glúten de trigo. 244p, Tese de doutorado, FEA- UNICAMP, 2003.

VEIGA-SANTOS, P; SUZUKI, C.K., NERY, K.F., CEREDA, M.P.; SCAMPARINI, A.R.P. Evaluation of optical efficacy in evaluating cassava starch biofilms microstructure. **Science Direct,** 41**,** 1506-1513, 2008.

CAPÍTULO 6

Bioplásticos flexíveis à base de polímeros de fontes renováveis obtidos por processo de extrusão e sopro

Bioplásticos flexíveis à base de polímeros de fontes renováveis obtidos por processo de extrusão e sopro

Farayde M. Fakhouri [1], Daryne Costa[2] , Fábio Yamashita[3] , Rodolfo Cardoso[4], Lucia H. Innocentini-Mei [4] e Fernanda P. Collares-Queiroz [5]

1 Laboratório de Tecnologia de Cereais, Raízes e Tubérculos, Departamento de Tecnologia de Alimentos– Universidade Estadual de Campinas– UNICAMP

P.O. Box 6121; Caixa Postal13083 – Campinas-SP, Brasil.

2 Departamento da Área de Química e Meio Ambiente,

UNED Bela Vista, CEFET-MT, Cuiabá – MT, CEP 78000-000, Brasil.

3 Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Londrina-PR, Brasil.

4 Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química

Universidade Estadual de Campinas– UNICAMP

P.O. Box 6066, 13083-970, Campinas-SP, Brasil.

5 Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química

Universidade Estadual de Campinas– UNICAMP

P.O. Box 6066, 13083-970, Campinas-SP, Brasil.

Resumo

A demanda por alimentos de alta qualidade e preocupações em relação ao descarte de embalagens provenientes de matéria-prima não renovável conduzem à busca de alternativas como a utilização de bioplásticos, que além de biodegradáveis podem também ser comestíveis. Neste trabalho, foram desenvolvidos bioplásticos compostos flexíveis à base de amido de milho lipofílico e gelatina, plastificados com glicerol ou sorbitol (20% em relação à massa de amido), adicionados ou não de ácido mirístico (5%), produzidos pelo processo de

extrusão termoplástica, seguido de sopro para formação do filme. A concentração de gelatina nos biofilmes foi de 0%, 10% e 20%, em relação à massa do amido. Todos os bioplásticos foram caracterizados quanto às propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água), mecânicas (resistência à tração e elongação), fisico-químicas (solubilidade em água), físicas (opacidade e espessura), térmicas (análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura e análise térmica dinâmico-mecânica) e estrutural (difratometria de raios-X). Os bioplásticos formaram balões de 12 a 14,5 cm de diâmetro durante o sopro, apresentando-se visualmente homogêneos. A utilização de sorbitol provocou a formação de filmes quebradiços após o acondicionamento. A adição de gelatina causou uma diminuição no valor de permeabilidade ao vapor de água dos bioplásticos, mas não influenciou a solubilidade em água nem a opacidade dos mesmos. A adição de lipídios ocasionou uma diminuição na resistência à tração dos bioplásticos, tanto no sentido vertical, como no sentido horizontal.

Palavras-chave: bioplástico, extrusão, sopro, amido, gelatina e ácido mirístico.

1. Introdução

Os filmes plásticos de origem petroquímica são utilizados, atualmente, em larga escala para embalar alimentos, sendo que sua utilização está condicionada às suas propriedades mecânicas e de barreira. Estes plásticos são leves, estáveis quimicamente, possuem boa resistência mecânica, e podem ser termossoldados ou impressos (COSTA, 2008). Porém, os que não são biodegradáveis geram impacto ambiental e, segundo Tharantan (2003), seu uso deveria ser restrito para diminuir problemas ecológicos.

Uma das alternativas a esse problema seria o desenvolvimento de filmes comestíveis e/ou biodegradáveis a partir de matérias-primas de fontes renováveis. Segundo Hernandez-Izquierdo e Krochta (2008), os materiais utilizados para a

elaboração destes filmes podem ser divididos em quatro categorias: (i) hidrocolóides (incluem as proteínas e os polissacarídeos, como a gelatina e o amido); (ii) lipídios; (iii) resinas naturais (breu) e (iv) materiais compostos (que geralmente incluem na sua formulação lipídios e hidrocolóides, na forma de dupla camada ou emulsão).

Devido à sua natureza hidrofílica, filmes de amido tendem a absorver grandes quantidades de água em condições de elevada umidade relativa, o que afeta suas propriedades físicas e de barreira (MALI et al., 2005). Os lipídios são substâncias hidrofóbicas e têm, segundo Kester e Fennema (1986), a função de bloquear o transporte de umidade.

Dois tipos de processo são empregados na produção destes filmes. O primeiro deles envolve a dispersão ou solubilização do biopolímero formando uma solução filmogênica, com posterior evaporação do solvente (técnica de *casting*) e o outro que envolve extrusão e compressão (HERNADEZ-IZQUIERDO, KROCHTA, 2008).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver, pelo processo de extrusão termoplástica com posterior formação do filme pela técnica de sopro, bioplásticos comestíveis e biodegradáveis simples e compostos à base de amido lipofílico e gelatina, adicionados ou não de ácido graxo (ácido mirístico), e avaliar suas propriedades físicas, físico-químicas, de barreira e térmicas.

2. Material e Métodos

2.1. Material

Neste trabalho, foram utilizadas as seguintes matérias-primas para a produção dos bioplásticos:

(i) Amido de milho lipofílico® (fornecido pela Corn Products, Brasil);

(ii) Gelatina tipo A (Leiner Davis Gelatin);

(iii) Ácido graxo mirístico (Aldrich);

(iv) Glicerol (Synth) e sorbitol (Getec).

Uma amostra de filme de polipropileno (Braskem) foi utilizada para efeito comparativo com os bioplásticos produzidos.

2.2. Elaboração dos bioplásticos

Para a obtenção dos *pellets* e dos filmes flexíveis comestíveis e biodegradáveis, foi utilizada uma extrusora marca BGM (modelo EL-25, São Paulo, Brasil) localizada no Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Londrina. Este equipamento é composto por rosca com diâmetro de 250 mm; 4 zonas de aquecimento; sistema com ar interno para formação do balão e anel de ar externo para resfriamento, formando filmes com diâmetro de 150 a 300 mm que são enrolados em 2 bobinas de acionamento pneumático. Este equipamento possui vários controladores e indicadores de temperatura digitais e microprocessados.

As condições para obtenção dos *pellets* e dos filmes pela técnica de extrusão e sopro em balão estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais do processo de extrusão termoplástica para obtenção dos *pellets* e dos filmes por sopro em balão.

Parâmetros operacionais	Produtos	
	Pellets	Filmes flexíveis
Rotação da rosca (rpm)	35	55
Temperatura da primeira zona de aquecimento (ºC)	100	90
Temperatura da segunda zona de aquecimento (ºC)	120	120
Temperatura da terceira zona de aquecimento (ºC)	120	120
Temperatura da quarta zona de aquecimento (ºC)	95	120
Temperatura no molde acoplado para obtenção do balão	--	120

Com a utilização de temperaturas superiores a 120℃ no extrusor não foi possível obter filmes flexíveis. Quando ácido graxo mirístico foi adicionado à mistura, a velocidade da rosca foi alterada para 45 rpm, para os demais casos a velocidade da rosca foi de 35 rpm.

Foram elaboradas 9 formulações distintas como descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Formulações dos bioplásticos.

Nomenclatura	Plastificante[1]	Amido	Gelatina (%)[2]	Ácido graxo (%)[2]
A1	Glicerol	Lipofílico	0	0
A2	Glicerol	Lipofílico	10	0
A3	Glicerol	Lipofílico	20	0
S1	Sorbitol	Lipofílico	0	0
S2	Sorbitol	Lipofílico	10	0
S3	Sorbitol	Lipofílico	20	0
B1	Glicerol	Lipofílico	0	5
B2	Glicerol	Lipofílico	10	5
B3	Glicerol	Lipofílico	20	5

[1] A concentração de plastificante utilizada foi de 20% em relação a quantidade de amido, para todos os bioplásticos produzidos.

[2] Em relação à quantidade de amido.

Tanto a concentração de plastificante, quanto as condições de operação da extrusora foram estabelecidas através de testes preliminares. Para a alimentação da extrusora as matérias-primas foram misturadas durante 3 minutos.

2.3.Caracterização dos bioplásticos

2.3.1. Aspecto visual

Foram realizadas análises visuais e táteis, visando aproveitar somente os bioplásticos homogêneos (com coloração uniforme e que não apresentaram partículas aparentes de gelatina ou ácido graxo) e flexíveis (facilidade de manuseio, não apresentando rupturas ou zonas quebradiças).

2.3.2. Espessura

A espessura dos filmes foi determinada com a utilização de um micrômetro (Modelo MDC-25M, Mitutoyo, MFG, Japan), representando a média de 10 medidas aleatórias em diferentes partes do filme. Essa medida foi obtida após o condicionamento dos filmes por 48 horas, a temperatura de 25℃ e 50 % UR.

2.3.3. Solubilidade em água

A solubilidade dos filmes foi determinada segundo o método proposto por Gontard et al. (1994). As amostras, em triplicata, foram preparadas recortando-se discos de 2 cm de diâmetro. A massa seca inicial das amostras foi obtida após secagem das mesmas por um período de 24 horas à temperatura de 105°C em estufa de circulação e renovação de ar (TECNAL TE 394/2, Piracicaba, Brasil). Após a primeira pesagem, as amostras foram imersas em um recipiente contendo 50 mL de água destilada e colocadas sob agitação suave durante 24 horas. Após este período, as amostras solubilizadas foram retiradas e secas à temperatura de 105 °C por 24 horas, para a obtenção da massa seca final.

2.3.4. Opacidade

A opacidade do filme foi determinada utilizando-se colorímetro Hunterlab (Colorquest II, Faifax, USA). As determinações foram realizadas em triplicata após a calibração do colorímetro com um fundo padrão branco e um fundo padrão negro. A opacidade foi determinada pela seguinte equação (HUNTERLAB, 1997):

$$Op = \left(\frac{Op_N}{Op_B} \right).100 \quad (1)$$

Onde: Op = opacidade do filme (%);

Op_N = opacidade do filme sobreposto a um fundo negro;

Op_B = opacidade do filme sobreposto a um fundo branco.

2.3.5.Propriedades de barreira

2.3.5.1. Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada pelo método padrão E-96 modificado da ASTM (1980). O filme foi selado com parafina em células de permeação feitas de alumínio, contendo cloreto de cálcio. A selagem foi realizada com parafina para garantir que toda a permeação de umidade ocorresse somente através do bioplástico. As células de permeação foram condicionadas em dessecadores mantidos a 25°C e 75% UR. O vapor de água transferido através do filme foi determinado pelo ganho de massa do cloreto de cálcio, medido a cada 24 horas. O efeito do espaço de ar, como descrito por McHugh, Krochta (1994) e Gennadios et al. (1994), entre a região abaixo do filme e a superfície do cloreto de cálcio nas células-teste, não foi considerado para o cálculo da taxa de transmissão de vapor de água. Os testes foram realizados em triplicata.

2.3.6.Propriedades mecânicas

A resistência à tração e a porcentagem de elongação na ruptura foram determinadas utilizando-se um texturômetro TA-XT2 *Texture Analyser* (SMS, Surrey, UK), operado de acordo com o método padrão D 882-83 da ASTM (1980),

com separação inicial das garras e velocidade do “probe” de 50 mm e 1 mm/s, respectivamente. Os filmes foram recortados em retângulos de 100 mm de comprimento e 25 mm de largura. A força máxima e a extensão no ponto de ruptura foram determinadas. A resistência à tração foi calculada dividindo-se a força máxima pela área seccional do filme (largura do filme x espessura). Dividindo-se os valores de extensão pela separação inicial das garras (50 mm) e multiplicando-se por 100, foi obtida a porcentagem de elongação na ruptura.

2.3.7. Difratometria de raios-X

Os diafratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro de raios-X, modelo X´Pert, marca Philips, nas condições de análise: Voltagem e corrente de 40kV e 40m A, respectivamente. Faixa de varredura: 2θ de 5 a 30º, passo: 0,1° velocidade: 1º/min, dotado de monocromador de feixe secundário de grafite. A variação dos tamanhos dos cristais foi determinada utilizando-se o PC. APD. Diffration Software. As amostras foram armazenadas a 25°C e 50% UR.

2.3.8. Propriedades térmicas

2.3.8.1. Análise termogravimétrica (TGA)

Foi realizada numa termobalança de um medidor analítico TGA (SDT 2960, TA Instruments, EUA) em atmosfera estática de ar com vazão constante.

2.3.8.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A determinação da temperatura de transição vítrea e da variação de entalpia dos filmes foram realizadas por análise de calorimetria diferencial de

varredura, utilizando-se um DSC (*Differential Scanning Calorimeter* - DSC, TA 2010, TA Instruments, EUA), com módulo de resfriamento de nitrogênio líquido. As amostras foram preparadas e pré-acondicionadas à temperatura de 25℃ e 50 % UR. %. As medidas foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio gasoso ultra-seco, de grau cromatográfico, a uma mesma vazão de alimentação e de arraste de 50 cm^3/min. Os ensaios iniciaram-se a uma temperatura de 30ºC e, a partir desta, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 10ºC/min até atingir a temperatura final de 140ºC. O material-referência para esta análise foi o ar atmosférico.

2.3.8.3. Análise térmica dinâmico- mecânica (DMTA)

O comportamento viscoelástico dos filmes foi observado utilizando-se um equipamento de medição dinâmico mecânica (Dynamic Mechanical Analyser – DMA, 2980, TA Instruments, EUA). Os filmes foram previamente condicionados em 25℃ e 50 % UR. As medidas foram conduzidas cons iderando-se deformações de amplitude de 40μm à freqüência de 1 Hz; simultaneamente foi aplicada uma taxa de aquecimento de 2℃/min no intervalo de temp eratura de -120 a 25℃. Foram avaliados os módulos de armazenamento, perda e a tangente do ângulo delta das amostras. Por esta técnica, pôde-se identificar e monitorar a transição vítrea (Tg) dos materiais e outras transições de segunda ordem.

2.3.9. Análise estatística

O programa *Statistica® 5.5* (*Stasoft*, USA) foi utilizado para calcular as análises de variância (ANOVA). O teste de Tukey foi usado para determinar diferenças entre as propriedades dos filmes no intervalo de 95% de confiança.

3. Resultados e Discussão

Os bioplásticos produzidos apresentaram-se visualmente homogêneos, sem partículas insolúveis e sem rupturas. Os bioplásticos sem adição de ácido graxo mirístico apresentaram coloração levemente esbranquiçada, enquanto os filmes elaborados com amido, gelatina e ácido mirístico (B2 e B3) apresentaram visualmente uma coloração levemente amarelada. Todas as formulações avaliadas produziram filmes flexíveis pela técnica de sopro, como mostrado na Figura 1. As amostras utilizadas nas análises de caracterização foram preparadas após descarte de aproximadamente 30 cm do filme no início e no final do processamento de cada bioplástico, objetivando uma maior homogeneização das mesmas.

Thunwall et al. (2008), estudando filmes extrudados de amido de batata nativo e modificado, plastificados com glicerol, obtiveram balões satisfatórios quando utilizada combinação apropriada de amido, glicerol e conteúdo de umidade da amostra. Os autores concluíram também que é mais fácil obter filmes extrudados de amido modificado de batata do que do amido nativo.

Os bioplásticos elaborados com sorbitol como plastificante apresentaram-se quebradiços após condicionamento das amostras (25℃ e 50% UR), não sendo

possível sua total caracterização, razão pela qual apenas o glicerol foi utilizado para elaboração dos filmes com ácido graxo.

Os *pellets* utilizados na alimentação do extrusor por sopro foram obtidos em uma única etapa (Figura 2), o que, além de deixar o filme mais plastificado, reduziu o tempo de processo, tornando esta técnica mais vantajosa para aplicação industrial.

Figura 1. Obtenção do biofilme extrudado de amido e glicerol em extrusora de sopro.

Figura 2. Obtenção dos *pellets* dos bioplásticos de amido e glicerol.

A largura dos bioplásticos variou entre 250 e 290 mm (Figura 3). Todos os filmes produzidos puderam ser bobinados automaticamente sem sofrer adesão e conseqüente compactação.

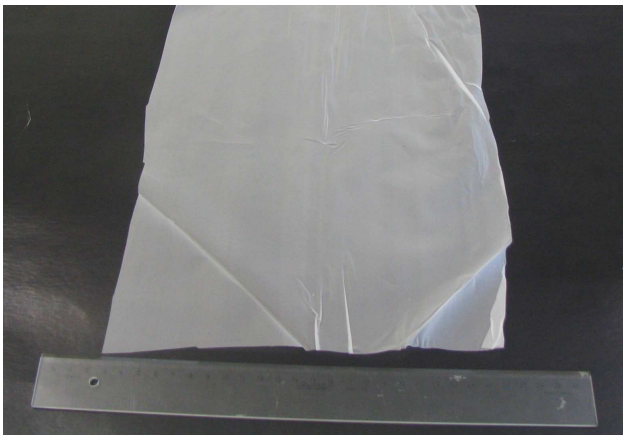


Figura 3. Imagem fotográfica dos bioplástico de amido plastificado com glicerol.

A espessura dos bioplásticos elaborados com glicerol aumentou com a adição de gelatina na mistura. A espessura passou de 0,099 mm para 0,124 e 0,147 mm, respectivamente, quando 10 e 20% de gelatina foram adicionados à mistura (Tabela 3). Para os bioplásticos elaborados com ácido mirístico, esse aumento foi de 59 e 66%, respectivamente, quando 10 e 20% de gelatina foram adicionados à mistura. Vários autores também observaram o acréscimo de espessura com o aumento da quantidade de gelatina adicionada na técnica de *casting*, entre eles, Fakhouri et al. (2003), Bertan (2003), Sobral (1999), entre outros.

Tabela 3. Espessura, permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em água dos bioplásticos.

* Bioplásticos	Espessura (mm)	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) gmm/m^{2}dkPa	Solubilidade em água (%)
SORB (S1)	--------	----------	----------
SORB/10GEL (S2)	--------	----------	33,1 ± 1,0 ^{b}
SORB/20 GEL (S3)	---------	----------	33,8 ± 1,3 ^{b}
GLI (A1)	0,099	16,4 ± 0,2^{a}	----------
GLI/10GEL (A2)	0,124	6,6 ± 0,2 ^{c}	33,2 ± 1,8 ^{b}
GLI/20GEL (A3)	0,147	7,0 ± 0,61 ^{c}	33,7 ± 0,8 ^{b}
GLI/MIR (B1)	0,101	16,5 ± 0,67 ^{a}	----------
GLI/MIR/10GEL (B2)	0,245	12,6 ± 1,64 ^{b}	37,6 ± 0,8 ^{a}
GLI/MIR/20GEL (B3)	0,292	10,5 ± 1,11 ^{b}	34,3 ± 0,2 ^{ab}

* SORB= sorbitol; GEL= gelatina; GLI= glicerol; MIR=ácido graxo mirístico.

** Médias e desvio-padrão de três replicatas.

$^{a-c}$ Médias nas mesmas colunas com letras diferentes são diferentes significativamente ($p \leq 0,05$).

As espessuras encontradas para esses bioplásticos foram menores que as encontradas por Park et al. (2008) em biofilmes de gelatina extrudados, plastificados com sorbitol, glicerol ou a combinação de ambos. As espessuras encontradas para os filmes destes autores foram 0,278; 0,273 e 1,059 mm, respectivamente, quando glicerol, mistura de glicerol e sorbitol e somente sorbitol foram utilizados.

As espessuras médias encontradas neste estudo, porém, são semelhantes às encontradas por Thunwall et al. (2008), em biofilmes extrudados de amido de batata modificado, 22 % de glicerol e 9% de água. As espessuras encontradas por esses autores variaram de 0,10 a 0,15mm.

Não houve diferença significativa na solubilidade em água dos filmes, plastificados com sorbitol e com glicerol. Um aumento foi observado, unicamente na formulação B2, quando foi adicionado ácido graxo à mistura. As amostras contendo apenas amido e plastificante não puderam ser recuperadas ao final do teste de solubilidade pois se quebraram em minúsculos fragmentos. Como observados em trabalhos anteriores, para os biofilmes elaborados por *casting*, plastificados com sorbitol, a adição de gelatina também provocou um aumento na solubilidade em água (de 22,20 para 33,35%).

As propriedades mecânicas dos bioplásticos foram obtidas nos sentidos longitudinal e transversal. Não foi possível obter dados para os filmes plastificados com sorbitol, pois estes, após o condicionamento a 25℃ e 50% UR, apresentaram-se muito quebradiços. No estudo citado anteriormente, sobre

bioplásticos extrudados de gelatina, Park et al. (2008) concluíram que o glicerol é melhor plastificante que o sorbitol em bioplásticos à base de gelatina extrudados devido à baixa fluidez do material durante o processo de extrusão quando o sorbitol é utilizado.

Maior diferença na resistência à tração entre os sentidos longitudinal e transversal foi observada para os bioplásticos simples de amido (Figura 4). Esse efeito também foi observado para biofilmes de amido de batata modificado, plastificados com glicerol (THUNWALL et al., 2008).

A adição de gelatina provocou um aumento na resistência à tração nos dois sentidos de análise para os filmes elaborados com e sem ácido mirístico (Figuras 4 e 5), fato também observado quando os biofilmes foram obtidos pela técnica de *casting* em estudos anteriores.

Os valores de resistência à tração, observados para os filmes compostos de amido e glicerol, foram semelhantes aos encontrados por Thunwall et al. (2008) que estudaram biofilmes de amido de batata modificado plastificado com 22% de glicerol. Para esse bioplástico, o valor da resistência à tração variou entre 10-12 MPa no sentido longitudinal e entre 7,0 e 8,0 MPa no sentido transversal (sentido do diâmetro do balão).

Quando gelatina foi adicionada, os valores de resistência à tração obtidos para os bioplásticos produzidos no presente trabalho (A2 e A3) passaram a ser maiores que os encontrados por Thunwall et al. (2008). Os valores obtidos também são superiores aos encontrados por Liu et al. (2006), em seu estudo

sobre filmes elaborados com mistura de pectina, alginato de sódio, com e sem adição de óleo de milho e de oliva, cujos valores variaram entre 1,03 e 7,26 MPa.

Os valores encontrados para os filmes sem ácido graxo (A1, A2 e A3) foram maiores que os observados por Padua e Wang (2003), que avaliaram filmes de zeína plastificados com ácido oléico (3,1 a 7,1 MPa). No entanto, os valores encontrados por estes autores são semelhantes ao encontrados nesse trabalho para filmes elaborados com ácido mirístico (B1, B2 e B3).

Em relação à elongação, os mesmos autores observaram valores de 50 a 120 %. Esses valores foram maiores que os encontrados aqui para os biofilmes simples de amido e os compostos de amido e gelatina plastificados com glicerol, onde a elongação não chegou a 2,5% (Figuras 4 e 5). Os valores de elongação para os bioplásticos de amido e gelatina, com ou sem adição de ácido mirístico, foram menores que os observados por Liu et al. (2006), que variaram de 24,57 a 57,93%.

A adição de ácido mirístico provocou uma diminuição nas propriedades mecânicas dos bioplásticos. Enquanto que nos filmes compostos, os valores de resistência à tração variaram aproximadamente de 13 a 25 MPa, os filmes elaborados com ácido mirístico apresentou valores entre 2 e 5 MPa. A adição de gelatina nesses bioplásticos causou um aumento de elongação de 57% no sentido longitudinal e 63% no sentido transversal ao balão.

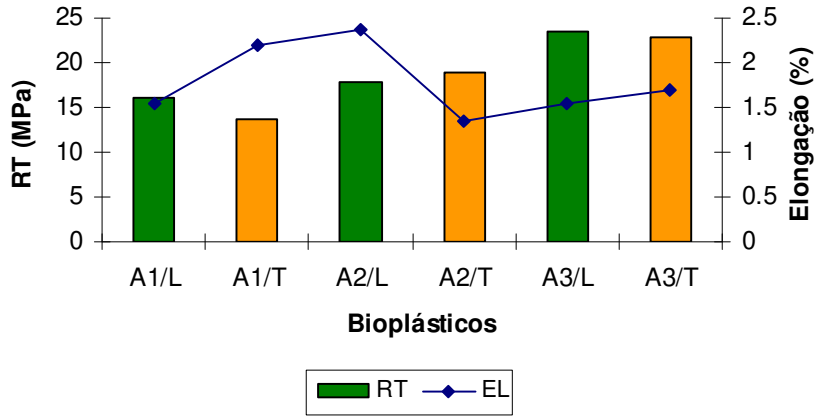


Figura 4. Propriedades mecânicas dos bioplásticos de amido lipofílico e gelatina,plastificado com glicerol. Onde: RM = resistência à tração; EL = elongação; L = sentido longitudinal e T = sentido transversal.

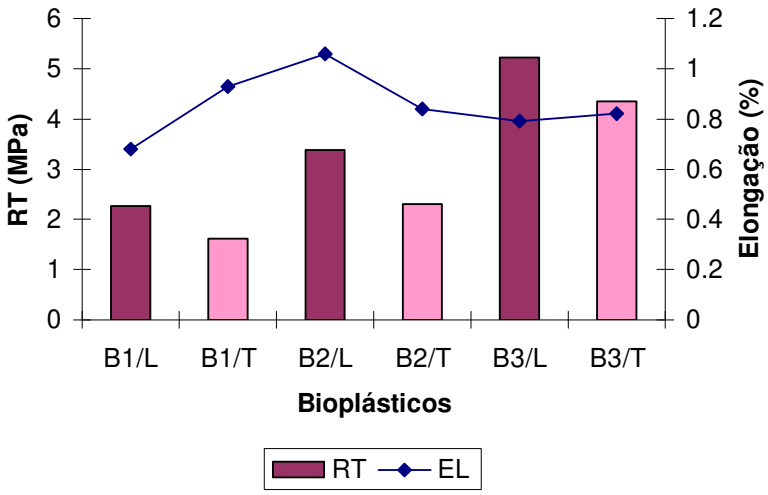


Figura 5. Propriedades mecânicas dos bioplásticos de amido lipofílico e gelatina, contendo ácido mirístico, plastificado com glicerol. Onde: RM = resistência à tração; EL = elongação; L = sentido longitudinal e T = sentido transversal.

Os valores de resistência à tração e elongação dos bioplásticos extrudados foram menores que os observados para os filmes obtidos por *casting*, onde os valores de resistência à tração variaram de 81,61 a 118,30 MPa e a elongação variou de 3,9 a 5,52% com adição de gelatina na mistura. Park et al. (2008), estudando filmes de gelatina plastificados com sorbitol, glicerol e a mistura de ambos, também encontraram maiores valores de resistência à tração para os biofilmes elaborados pela técnica de *casting*.

Os bioplásticos elaborados pela técnica de extrusão termoplástica apresentaram um valor elevado de opacidade quando comparados ao filme sintético de polipropileno. Pela Figura 6, pode-se observar uma tendência de diminuição desse valor com a adição de gelatina.

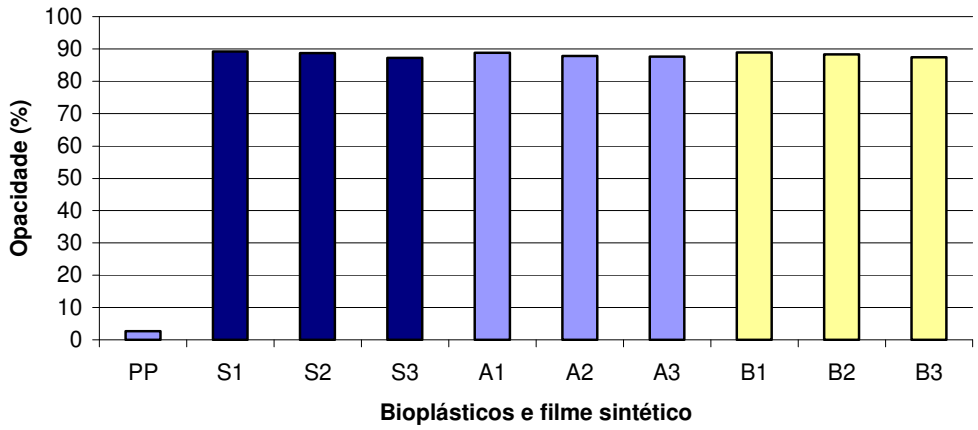


Figura 6. Opacidade dos bioplásticos e do filme sintético de polipropileno (PP).

Nas Figuras 7 e 8, observam-se, respectivamente, os resultados das análises de DSC dos bioplásticos de amido e gelatina (série A) e de amido, gelatina e ácido graxo (série B).

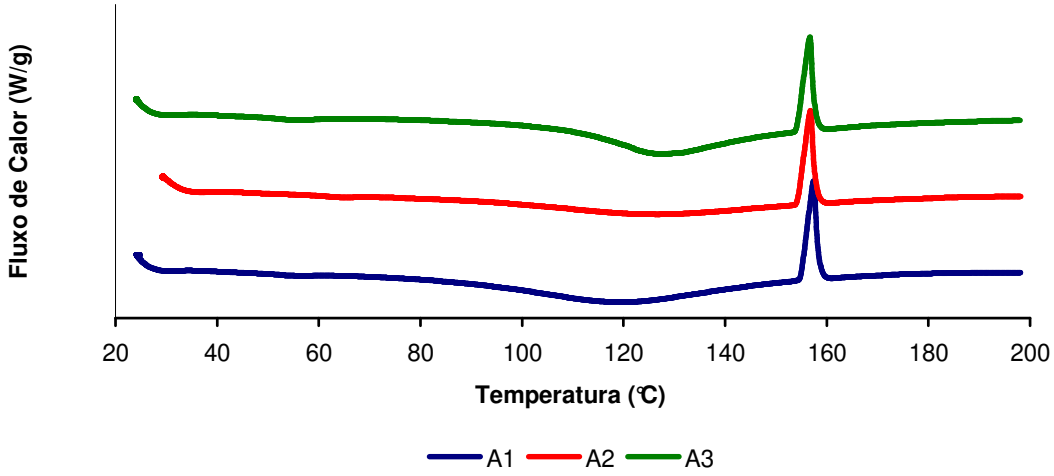


Figura 7: Termogramas dos bioplásticos de amido com diferentes concentrações de gelatina, obtidos em DSC.

Nos termogramas dos bioplásticos da série A (Figura 7), obtidos em DSC, foram observadas transições vítreas ao redor de 50 a 60 ºC e uma transição endotérmica larga próxima dos 100 ºC, que são características de bioplásticos de amido. Próximo à região de 160 ºC, foram observados picos exotérmicos que podem apontar para alguma reestruturação molecular.

Os bioplásticos da série B apresentaram na região de 50 a 60º C um pico endotérmico bem definido que podem ser atribuídos a uma provável fusão do ácido graxo. Bertan (2003), analisando filmes de gelatina emulsionados com ácidos graxos de cadeia longa, observou na mesma região este tipo de transição endotérmica e também atribuiu o fenômeno à fusão dos ácidos graxos. Este efeito também foi observado por Pommet et al. (2003), em filmes de glúten

emulsionados com ácidos graxos. Estes autores identificaram claramente picos de fusão quando os biofilmes de glúten foram emulsionados com ácidos graxos de cadeias maiores (láurico, mirístico e palmítico) enquanto que ao emulsionarem os filmes com ácidos graxos de cadeias curtas os picos foram de difícil visualização, indicando maior homogeneidade das amostras.

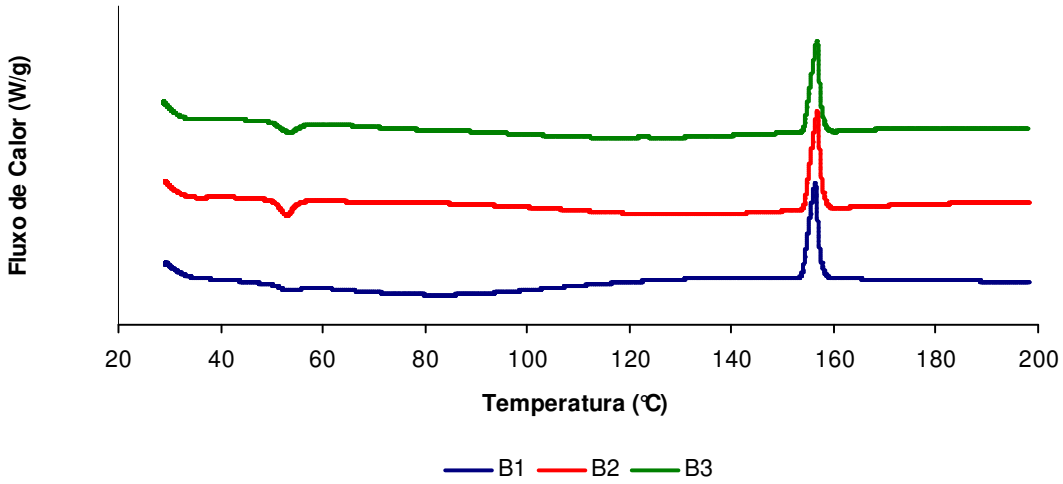


Figura 8: Termogramas dos bioplásticos de amido, diferentes concentrações de gelatina e adição de ácido graxo, obtidos em DSC.

A transição endotérmica larga observada nos filmes da série A foi observada também nos filmes da série B, entretanto, para o filme B1 este fenômeno ocorreu em temperaturas mais baixas. Sebio (2003) observou, em seus materiais plásticos à base de amido e gelatina, plastificados com glicerol, transições endotérmicas largas na mesma faixa de temperatura observada nos filmes da série A e nos filmes B2 e B3. Entretanto, para o material controle (amido

e água) esta transição larga foi difícil de visualizar, mas aparentemente se iniciou em temperaturas ao redor de 80 ºC, como no filme B1.

Em temperaturas elevadas, nos termogramas dos filmes da série B, foi identificada, como nos filmes da série A, uma transição exotérmica bem definida que sugere um processo de reorganização estrutural no material. Uma observação a ser feita a respeito deste fenômeno é que durante o processamento na extrusora notou-se que em temperaturas acima de 140 ºC não ocorreu a formação de filme, o material converteu-se em uma massa disforme de alta viscosidade tornando o composto não processável.

A partir das análises dos gráficos de DSC, apresentados nas Figuras 7 e 8, foram obtidos os gráficos das Figuras 9, 10, 11, 12 e 13 e também a Tabela 4.

Tabela 4: Temperaturas de transição vítrea e de fusão e variações de entalpia para os bioplásticos com e sem a adição de ácidos graxos, plastificados com glicerol.

Biofilme	Transição Vítrea			Fusão		Iº Transição Endotérmica		IIº Transição Exotérmica	
	Tg i (ºC)	Tg (ºC)	Tg f (ºC)	Tf (ºC)	ΔH (J/g)	T (ºC)	ΔH (J/g)	T (ºC)	ΔH (J/g)
A1	43,93	51,98	54,16			118,79	3572	157,37	797,6
A2	57,69	61,85	64,06			124,13	1649	156,70	814,4
A3	46,78	52,00	55,13			126,83	2395	156,64	752,6
B1	49,93	51,70	52,66			85,62	1403	156,32	795,3
B2				52,89	18,64	126,12	1080	156,75	796,6
B3				53,33	15,14	117,46	1069	156,65	693,1

A1=filme de amido de milho lipofílico e glicerol, A2= filme de amido de milho lipofílico, 10g de gelatina e glicerol, A3= filme de amido de milho lipofílico, 20g de gelatina e glicerol, B1=filme de amido de milho lipofílico, ácido mirístico e glicerol, B2= filme de amido de milho lipofílico, 10g de gelatina, ácido mirístico e glicerol, B3= filme de amido de milho lipofílico, 20g de gelatina, ácido mirístico e glicerol.

Na Figura 9, são apresentados os dados de temperatura de transição vítrea (Tg) para os bioplásticos estudados. Como já observado na Figura 8, os biofilmes não apresentaram esta transição, que provavelmente existe, porém ficou encoberta pelo fenômeno de sobreposição de transições na qual uma transição de primeira ordem (fusão dos ácidos graxos) se sobrepõe a uma transição de segunda ordem (transição vítrea).

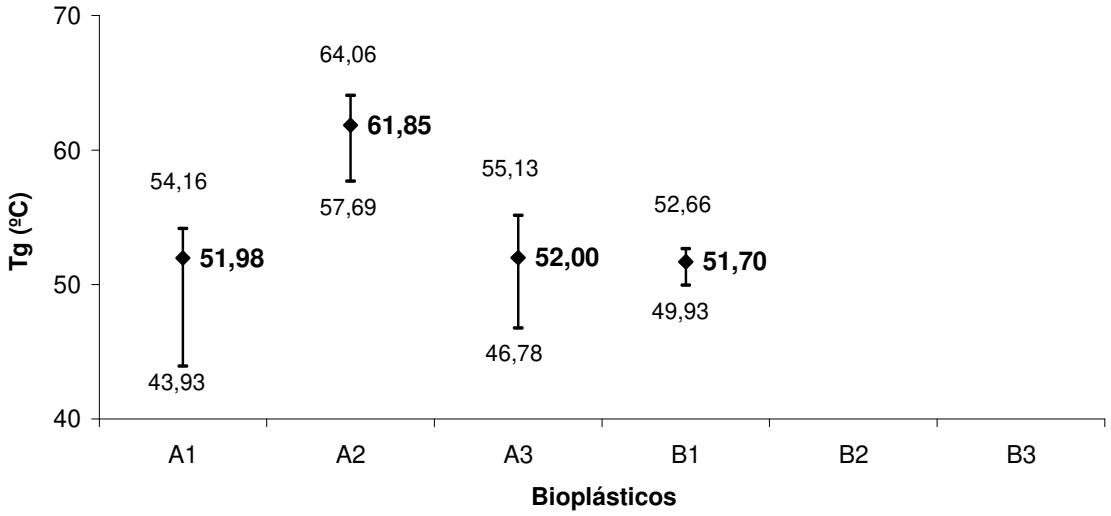


Figura 9: Temperatura de transição vítrea dos bioplásticos obtidas em DSC.

Na Figura 10, estão mostrados os valores de temperatura na qual se observaram os valores máximos das transições endotérmicas dos bioplásticos na análise executada em DSC. Na Figura 11, estão representados os valores de entalpia destas transições.

Bem como visto por Sebio (2003), materiais plásticos de amido e gelatina apresentam transições largas na região de 120 ºC enquanto o amido puro apresenta esta transição em temperaturas mais baixas.

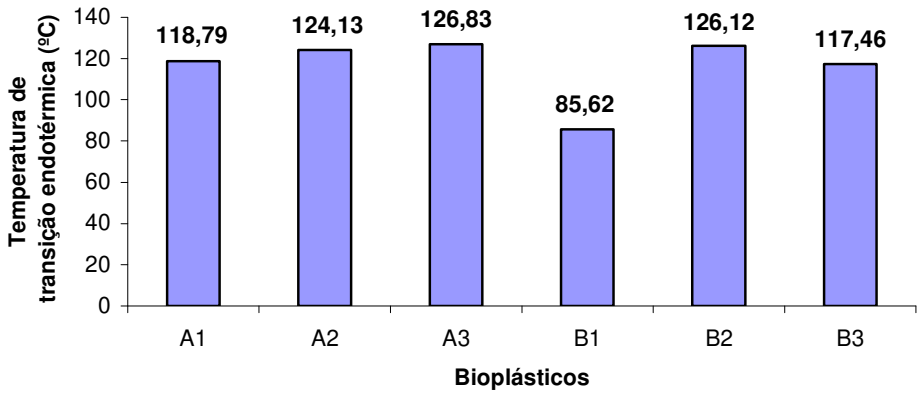


Figura 10. Temperatura da transição endotérmica dos bioplásticos, obtida em DSC.

Foi observado também que os valores de entalpia destas transições são maiores para os filmes da série A quando comparados com os filmes da série B. Isto faz sentido considerando que a quantidade em massa de gelatina e amido é maior para os filmes da série A, enquanto que na série B existe a presença de lipídios.

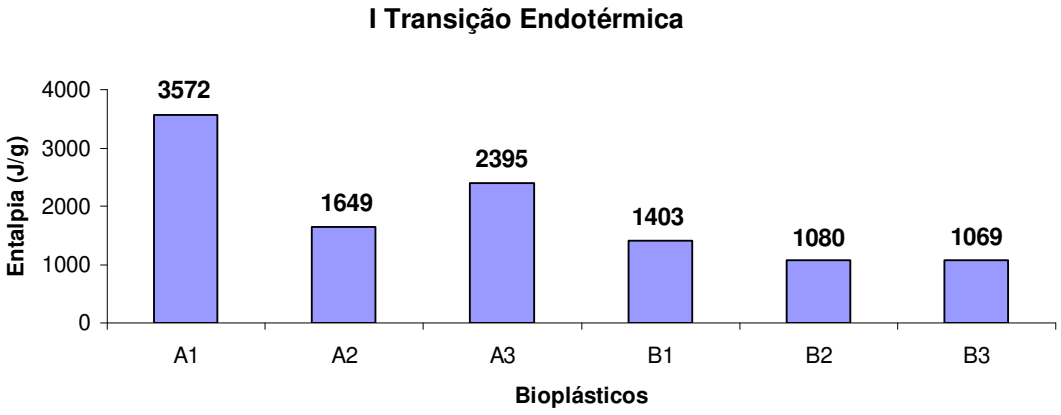


Figura 11: Variação de entalpia da transição endotérmica dos bioplásticos, obtida em DSC.

Pela Figura 12 e 13, observam-se os valores de temperatura de transição exotérmica e de entalpia dos bioplásticos investigados por DSC. De maneira geral, para todos os filmes, os valores de temperatura ficaram contidos na faixa de 156 a 158 ºC, uma faixa bastante estreita para análises de DSC.

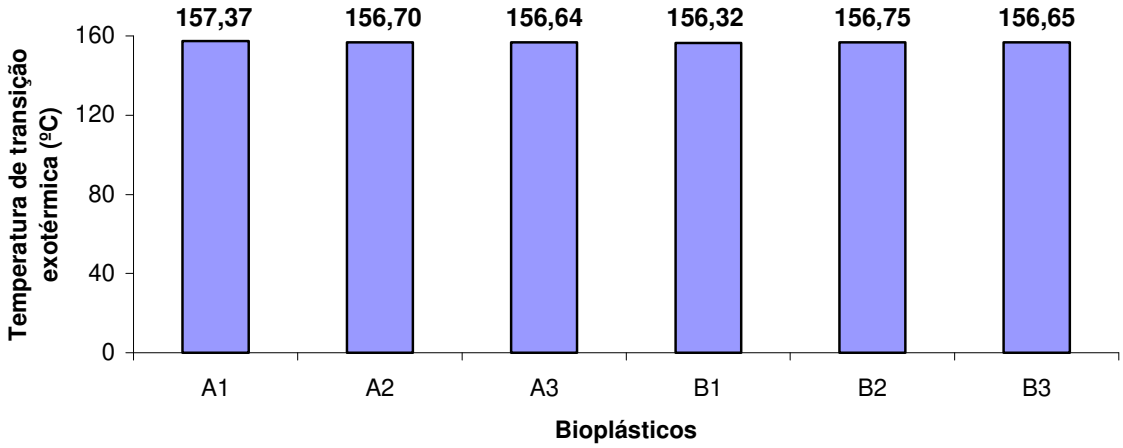


Figura 12: Temperatura da transição exotérmica dos bioplásticos, obtida em DSC.

Observa-se na Figura 13 que os valores de entalpia desta transição também são homogêneos (690 a 820 J/g), apontando desta forma para uma transição bem definida.

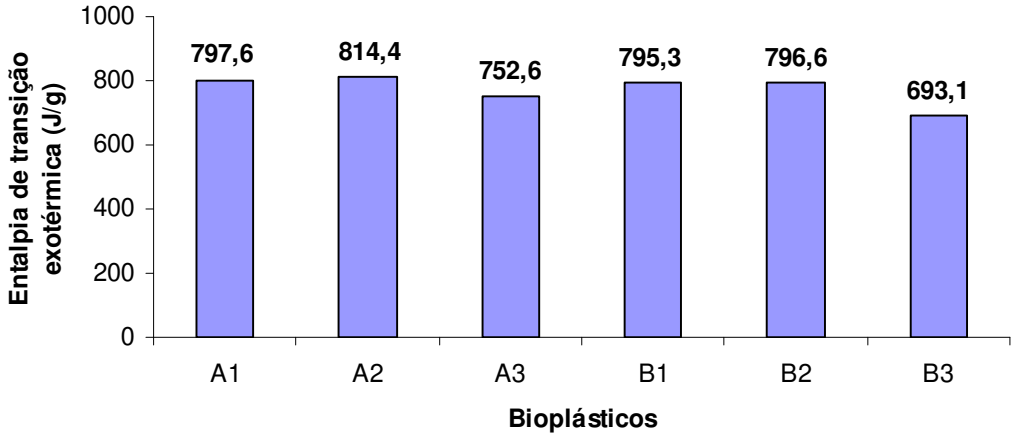


Figura 13: Entalpia de transição exotérmica dos bioplásticos, obtida em DSC.

Na Figuras 14 está apresentado o gráficos de tangente do ângulo delta (Tan δ) dos bioplásticos da série A, obtidos nos ensaios em DMTA.

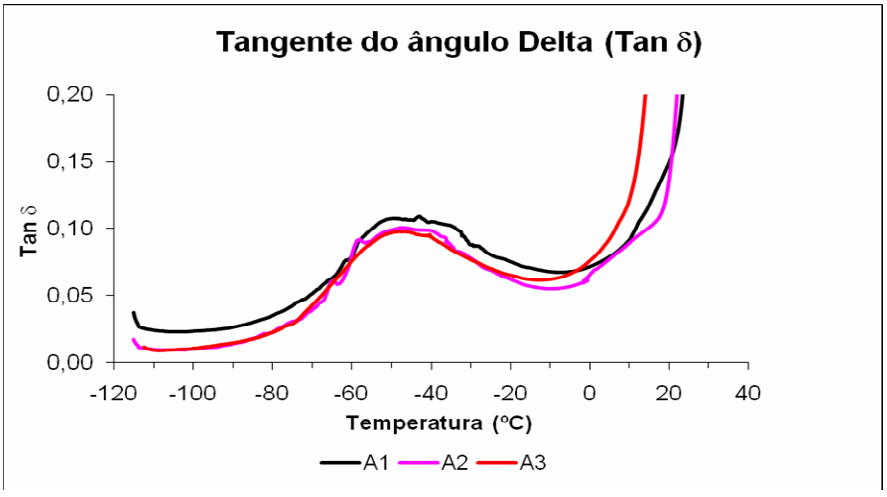


Figura 14. Tan δ dos bioplásticos de amido e gelatina.

De uma forma geral, observou-se que a tan δ dos bioplásticos da série A apresentaram uma única transição na região de -80 a -20 ºC, sendo o valor máximo em torno de -45 ºC.

Os comportamentos viscoelásticos dos bioplásticos da série B foram observados através do acompanhamento de Tan δ (Figura 15), em ensaios de DMTA. O mesmo comportamento dos filmes da série B foi observado nos filmes da série A. A mesma faixa de temperatura para a única transição (-80 a -20 ºC) fora observada. O valor de Tan δ é praticamente o mesmo para os três filmes da série B, o que indica uma deformabilidade similar para todos os materiais.

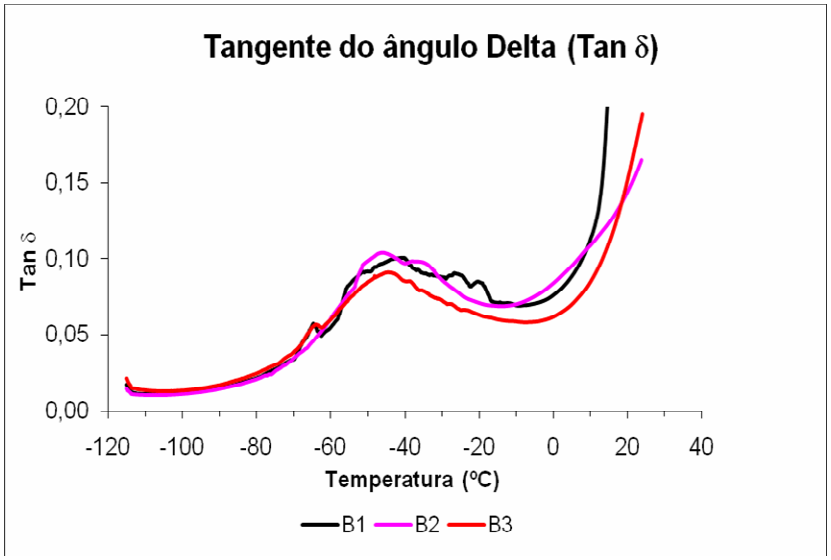


Figura 15. Tan δ dos bioplásticos de amido, gelatina e ácido mirístico.

Na Tabela 5, pode-se observar os valores da tangente do ângulo delta (Tan δ) para os filmes obtidos.

Tabela 5. Dados de Tan δ obtidos pelo ensaio de DMTA.

Biofilme*	**Tangente do Ângulo δ (Tan δ)**	
	T (ºC)	Tan δ
A1	-42,97	0,10930
A2	-45,32	0,09964
A3	-47,15	0,09757
B1	-42,08	0,11790
B2	-45,90	0,10350
B2 Ombro	-35,97	0,09780
B3	-44,29	0,09050

*A1=filme de amido de milho lipofílico e glicerol, A2= filme de amido de milho lipofílico, 10g de gelatina e glicerol, A3= filme de amido de milho lipofílico, 20g de gelatina e glicerol, B1=filme de amido de milho lipofílico, ácido mirístico e glicerol, B2= filme de amido de milho lipofílico, 10g de gelatina, ácido mirístico e glicerol, B3= filme de amido de milho lipofílico, 20g de gelatina, ácido mirístico e glicerol.

Com os dados apresentados na Tabela 5, foram construídos os gráficos apresentados nas Figuras 16 e 17.

Na Figura 16, observaram-se os valores da temperatura da Tg segundo o sinal máximo local da tangente de delta. Os valores foram muito próximos para todos os filmes, em torno de -45ºC. Isto sugere que o comportamento de transição vítrea destes bioplásticos são muito similares, independentemente do teor de amido, proteína e presença de lipídios.

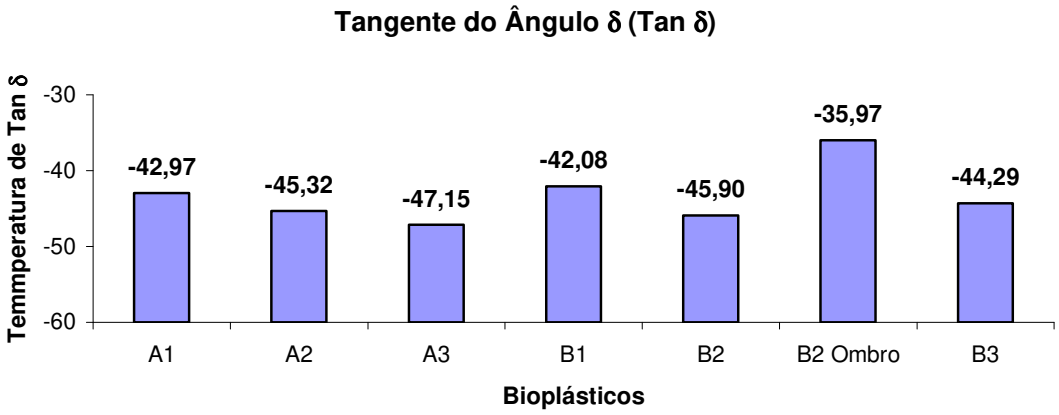


Figura 16: Temperatura de transição vítrea (Tg).

Pelos valores de intensidade de Tan δ para os bioplásticos observou-se que para filmes com maiores quantidades de amido, maior é o valor de Tan δ (Figura 17). Aparentemente, há uma discreta tendência de aumento na intensidade de Tan δ para os filmes com lípidio.

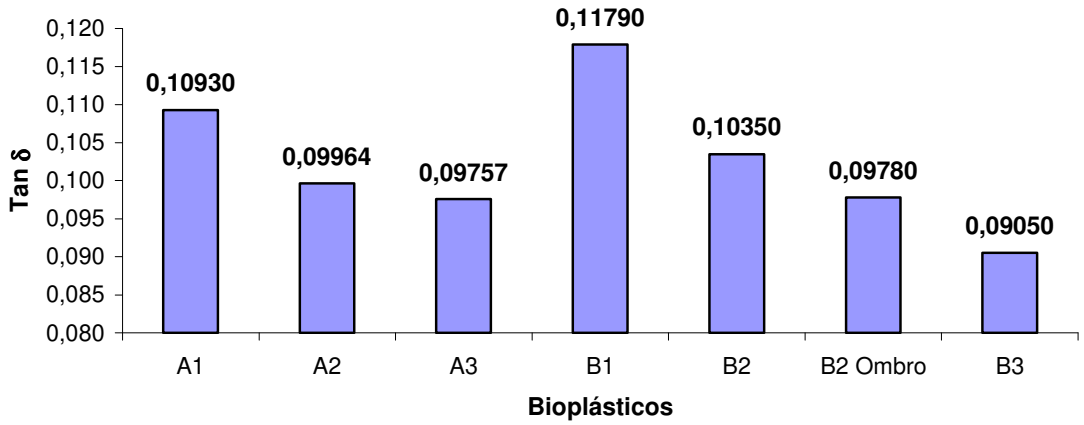


Figura 17: Valores de intensidade de Tan δ.

Nas Figuras 18 e 19, observam-se, respectivamente, os termogramas do bioplásticos das séries A e B obtidos por TGA.

De uma forma geral, os termogramas dos filmes A1, A2 (ANEXO 2) e A3 são muito similares indicando uma pequena perda de material volátil na região entre 80 e 120°C, que pode ser atribuída à perda de moléculas de água. O início de degradação dos materiais ocorre ao redor de 230°C. Aparentemente, a degradação para todos os filmes ocorre em uma única etapa e se estabiliza ao redor de 400 °C (Figura 18).

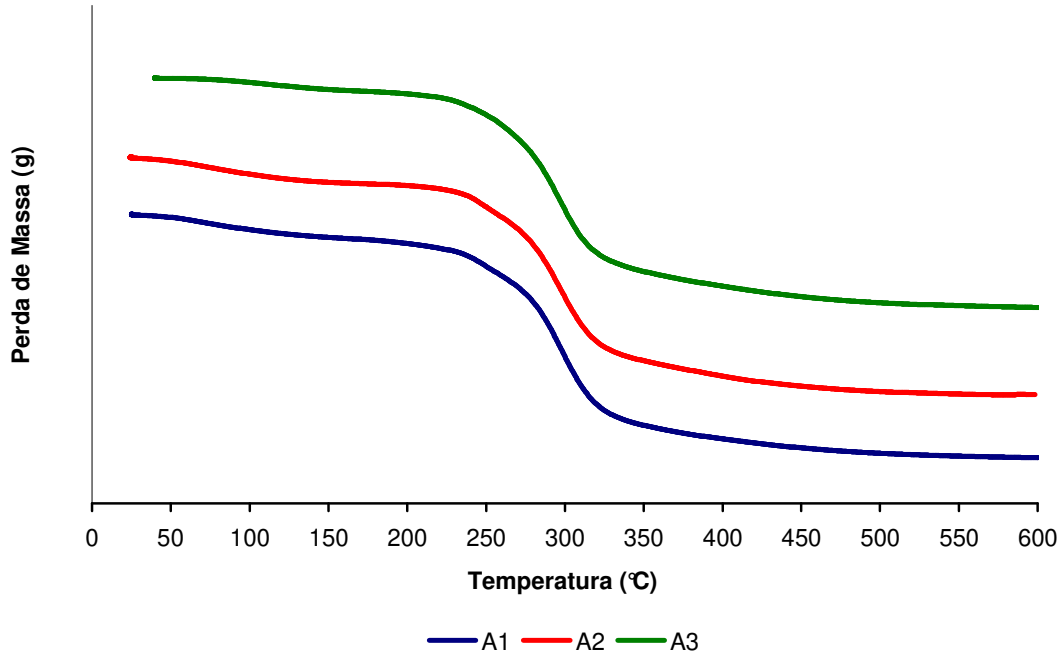


Figura 18: Termogramas obtidos nas análises em TGA para os bioplásticos de amido e gelatina.

Para os filmes B2 e B3 (Figura 19) observaram-se termogramas muito similares entre si. Diferentemente dos termogramas da série A1 (Figura 18), não

foram observadas regiões de perda de volátil ao redor de 100°C, entretanto, a degradação térmica ocorreu na mesma região de 230 a 400°C em uma única etapa aparente.

Para o termograma do filme B1 (Figura 19) observou-se uma leve perda de voláteis na região de 100°C, e duas etapas de degradação, a primeira e mais intensa ocorre entre 230 e 330 °C; a segunda, menos intensa, entre 330 a 450 °C. Este comportamento pode indicar uma não homogeneidade no material.

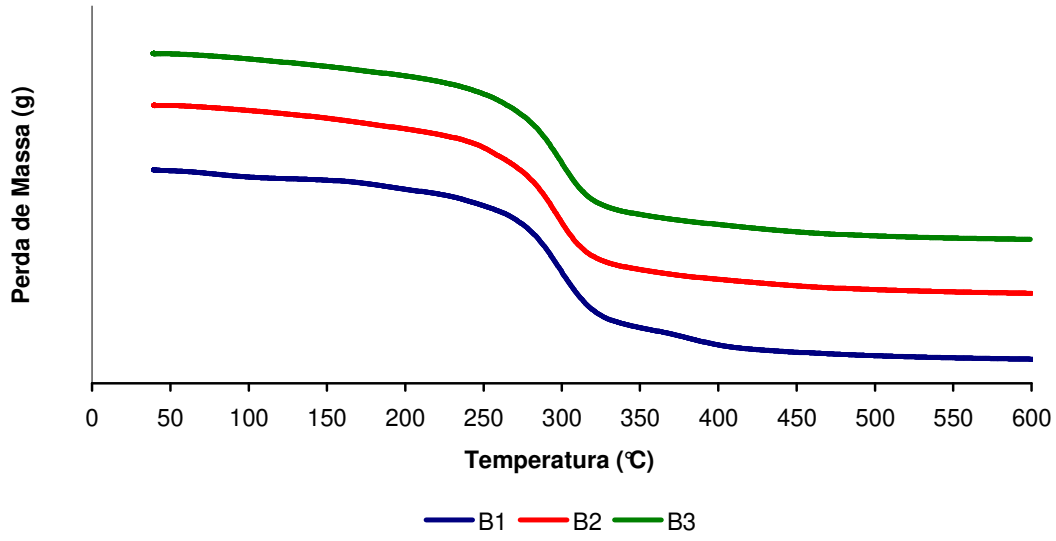


Figura 19: Termogramas obtidos nas análises em TGA para os bioplásticos de amido, gelatina e ácido mirístico.

Os difratogramas de raios x das séries A e B estão dispostos nas Figuras 20 e 21.

No difratograma de raios-x do filme A1, observado na Figura 20, é possível observar três picos cristalinos bem definidos nas regiões de 2θ

aproximadamente iguais a 8,6° 22° e 24,5°. indicando que este filme aparentemente possui regiões cristalinas mais definidas do que nos outros filmes da série A que apresentam apenas algumas deformações largas e pouco intensas em seus difratogramas observados na Figura 29 nas regiões de 2θ aproximadamente igual a 15° 17,8° 23°.

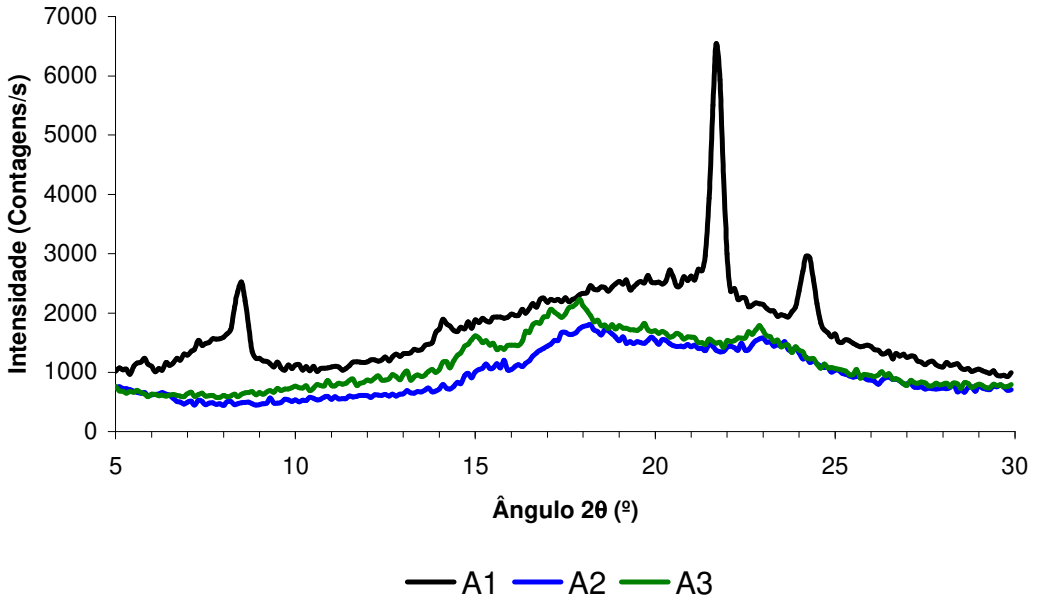


Figura 20: Difratogramas dos bioplásticos de amido e gelatina.

No difratograma do filme B1, apresentado na Figura 21, não se observam picos bem definidos, mas apenas uma certa cristalinidade no material, entretanto, para os filmes B2 e B3 são observados dois picos bem intensos (8,6 e 22°) e cinco picos menos intensos (15, 18, 20, 23 e 24 °), porém bem definidos indicando cristalinidade nestes dois materiais.

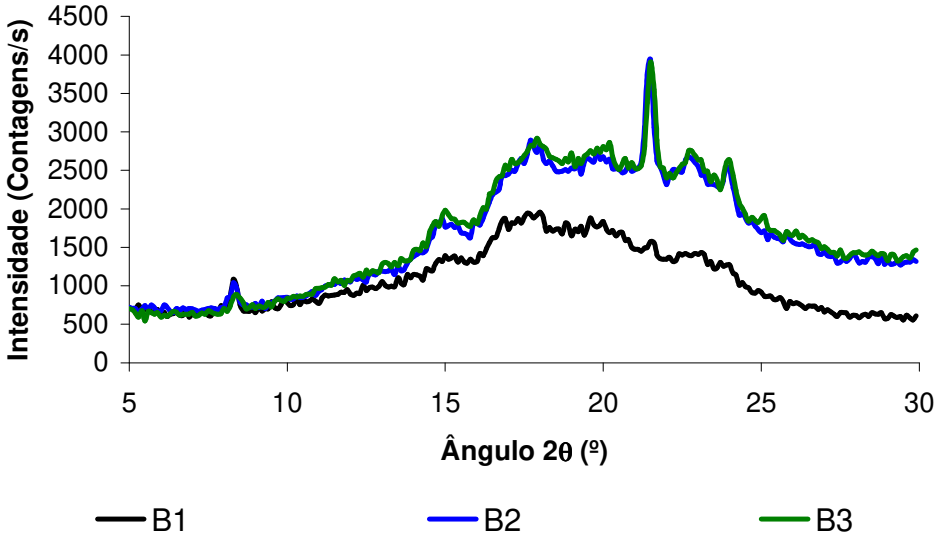


Figura 21: Difratogramas dos bioplásticos de amido, gelatina e ácido mirístico.

4. Conclusão

A produção de filmes flexíveis compostos à base de amido e gelatina, plastificados com sorbitol e com glicerol, pelo processo de extrusão termoplástica seguida de sopro é viável.

Filmes plastificados com sorbitol se apresentaram quebradiços após o condicionamento, mostrando que, para essa mistura e nas condições de processamento estudadas, o glicerol é mais efetivo como plastificante.

Com a adição de ácidos graxos, também foi possível a elaboração de filmes flexíveis pelo processo de extrusão. Porém, esta adição provocou diminuição na resistência à tração e aumento tanto da permeabilidade ao vapor de

água como na solubilidade em água dos bioplásticos. Pode ser que a quantidade de ácido mirístico adicionada (5%) tenha sido insuficiente para provocar um efeito benéfico na permeabilidade ao vapor de água dos bioplásticos produzidos.

Todos os bioplásticos apresentaram uma alta opacidade e a presença de regiões cristalinas.

Basicamente, nos termogramas obtidos por DSC para todos os filmes produzidos por extrusão, foram observadas transições vítreas na faixa de 50 a 60 ºC sugerindo uma pequena variação na Tg. Ao redor de 140 ºC os materiais apresentaram um pico exotérmico sugerindo uma reorganização estrutural dos materiais nesta temperatura.

Nas análises de DMTA, pode-se observar que os comportamentos das transições vítreas destes bioplásticos são muito similares, a faixa de temperatura na qual estas transições foram observadas é de -20 a -80 ºC.

Também foi observado que maiores valores de Tan δ (na região da transição vítrea) foram encontrados em filmes com maiores quantidades de amido.

Para os filmes estudados quanto maior a quantidade de gelatina, menores são os valores de Tan δ (na região da Tg), indicando que nesta região os filmes com maiores teores de amido possuem uma maior deformabilidade, tendo em vista que maiores valores de Tan δ implicam em maiores valores de E'' (componente viscosa e deformável do sistema) e menores valores de E' (componente elástica e não deformável do sistema).

De uma maneira geral, próxima à temperatura ambiente, observou-se que os valores de Tan δ são muito parecidos para todos os bioplásticos estudados, o que explicaria os valores próximos das propriedades mecânicas nestas temperaturas.

Referências Bibliográficas

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Method E-96: Standard test methods for water vapor transmission of materials. In: **Annual Book of ASTM Standards**. Conshohocken, PA, 1980.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Method D 882-83: Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. **In: Annual Book of ASTM Standards**. Conshohocken, PA, 1980.

BERTAN, L. C. **Desenvolvimento e caracterizacao de filmes simples e compostos a base de gelatina, acidos graxos e breu branco**, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

COSTA, D.L.M.G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).** Londrina, 2008. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

FAKHOURI F. M.; BATISTA J. A.; GROSSO C.R.F. Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Comestíveis de Gelatina, Triacetina e Ácidos Graxos, **Brazilian Journal of Food Technology**, vol6, n2, 301-308, jul/dez 2003.

GENNADIOS A., McHUGH T. H., WELLER, C. L., KROCHTA, J. M. Edible coatings and films based on proteins. In: KROCHTA, J. M., BALDWIN, E. A., NISPEROS-CARRIEDO, M. (eds). **Edible coatings and films to improve food quality**. Technomic Publishing Co, Inc. Lancaster USA, 1994.

GONTARD, N., DUCHEZ, C., CUQ, J. L., GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, **29**: 39-50, 1994.

HERNANDEZ-IZQUIERDO, V.M.; KROCHTA, J.M. Thermoplastic processing of proteins for film formation - A review. **Journal of Food Science**, 73(2): R30-R39 (2008).

HUNTERLAB. The color management company. Universal software, version 3.2. Reston, 1997.

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

LIU, L., KERRY, J. F., KERRY, J.P. Effect of food ingredients and selected lipids on the physical properties of extruded edible films/casings. **International Journal of Food Science and Technology**, 41, 295-302, 2006.

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

McHUGH T. H, KROCHTA, J. M. Permeability properties of edible films. In: KROCHTA, J. M., BALDWIN, E. A., NISPEROS-CARRIEDO, M. (eds). Edible coatings and films to improve food quality**. Technomic Publishing Co**, Inc. Lancaster USA, 1994.

PADUA,G. W., WANG, Y., Tensile properties of extruded zein sheets and extrusion blown films. **Macromol. Mater. Eng.** , 288, 886-893 , 2003.PARK, W.P.; WHITESITE, W.S.; CHO, S.Y. Mechanical and water vapor barrier properties of extrused and heat-pressed gelatin films. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, 41(4): 692–700, 2008.

POMMET, M., REDL, A., MOREL, M-H., GUILBERT, S. Study or wheat plasticization with fatty acids. **Polymer**, 44, 115-122, 2003.

SEBIO, L. **Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão: avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira**. Tese de Doutorado FEA- UNICAMP, 2003.

SOBRAL, P. L. J. Propriedades funcionais de gelatina em função da espessura. **Ciência e Engenharia (Science and Engineering Journal), 8**: 60-67, 1999.

THARANATHAN, R.N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, 14 (3) 71-81, 2003.

THUNWAL, M., KUTHANOVÁ, V., BOLDIZAR, RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic starch, **Carbohydrate Polymers** , 71 (4), 583-590 , 2008.

CONCLUSÕES

A área de bioplásticos possui grande potencial para a realização de estudos que visam a substituição de materiais provenientes de fontes não renováveis. Uma alternativa possível é a obtenção de filmes flexíveis extrudados e soprados à base de amido.

Filmes flexíveis e comestíveis elaborados com amido de milho (nativo, ceroso, ceroso modificado ou lipofílico) e gelatina bem como filmes elaborados com amido de mandioca (nativo ou modificado) plastificados com sorbitol ou glicerol, obtidos pela técnica de *casting,* se apresentaram visualmente transparentes e homogêneos. A adição de gelatina à mistura causou, de modo geral, uma diminuição na opacidade dos biofilmes. Por outro lado, essa adição gerou um aumento na resistência à tração, na permeabilidade ao vapor de água e na espessura dos mesmos.

A adição de ácidos graxos nos bioplásticos é positiva em relação à diminuição de sua permeabilidade ao vapor de água, esta adição porém causa um declínio na resistência à tração desses materiais. Em se tratando dos materiais estudados, a porcentagem de ácidos graxos a ser adicionada, em relação a massa do amido, para redução da permeabilidade ao vapor de água é de 25%, acima deste valor a adição não é mais efetiva. Os ácidos graxos estudados, em geral, também causaram um aumento na espessura e na opacidade dos bioplásticos.

Além da técnica de *casting,* foi também possível obter bioplásticos à base de amido e gelatina pelas técnicas de prensagem, prensagem seguida de sopro e extrusão seguida de sopro. Para que fossem obtidos, no entanto, filmes flexíveis extrudados e soprados, foi necessária uma mudança na quantidade de gelatina adicionada à mistura, uma vez que as porcentagens utilizadas nas demais técnicas formavam um filme menos flexível. Adicionalmente, o sorbitol foi descartado como plastificante para filmes obtidos por esta técnica, já que se tornaram quebradiços após o condicionamento.

Nas técnicas avaliadas, não foi observada, através da microscopia eletrônica de varredura, separação de fase entre amido, gelatina e plastificante, mostrando a existência de afinidade entre os componentes da formulação.

Filmes elaborados pela técnica de *casting* foram menos espessos e apresentaram maior resistência à tração e menor valor de permeabilidade ao vapor de água que as demais técnicas, porém para efeito de aplicação industrial apresenta desvantagens como maior tempo de secagem, maior espaço físico para sua elaboração e tempo mais elevado de processo de fabricação.

A produção de bioplásticos extrudados e soprados, plastificados com glicerol e adicionados ou não de ácido graxo, foi viável, sendo o processo de obtenção extremamente rápido e sem geração de resíduo. Os bioplásticos formados apresentaram-se homogêneos e flexíveis. Algumas pesquisas adicionais deverão ser efetuadas para melhorar a resistência à tração e diminuir a opacidade

(caso seja importante a visualização do produto a ser embalado) destes bioplásticos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo da incorporação de nanomateriais, fibras naturais ou sílica, e/ou outros polímeros naturais como quitosana, glúten de trigo e isolado protéico de soja, nos bioplásticos extrudados a fim de melhorar suas propriedades mecânicas e provocar uma diminuição no valor da permeabilidade ao vapor de água.

Avaliação do efeito da utilização de amidos modificados obtidos a partir de diferentes fontes visando diminuir a opacidade dos bioplásticos.

Desenvolvimento de uma técnica, ou utilização de aditivos, que permitam uma incorporação maior que 5% de ácidos graxos nos filmes extrudados.

ANEXOS

ANEXO 1

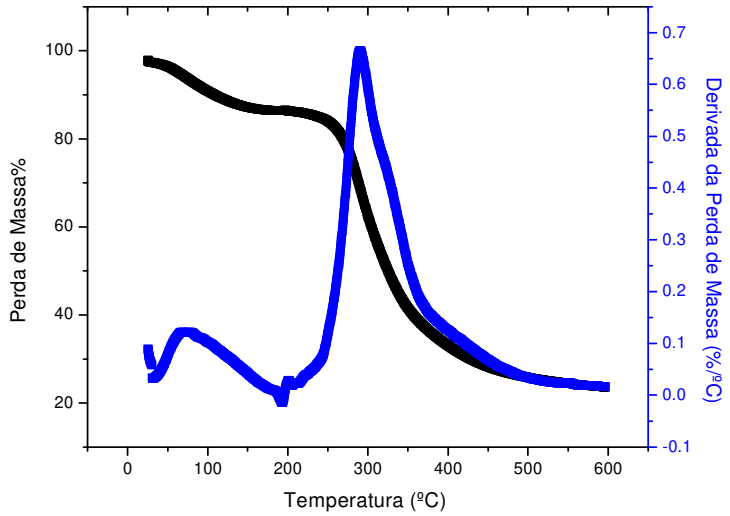


Figura 1. Perda de massa em função da temperatura com derivada para os biofilmes de amido e gelatina elaborados pela técnica de *casting.*

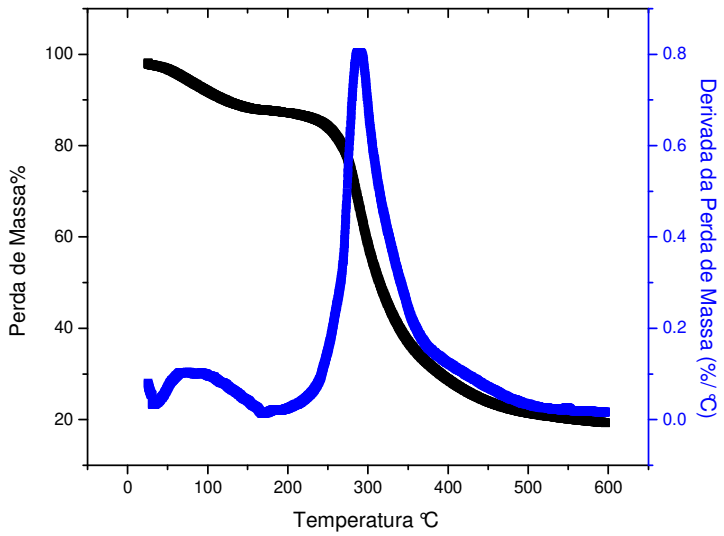


Figura 2. Perda de massa em função da temperatura com derivada para os biofilmes de amido e gelatina prensados.

ANEXO 2

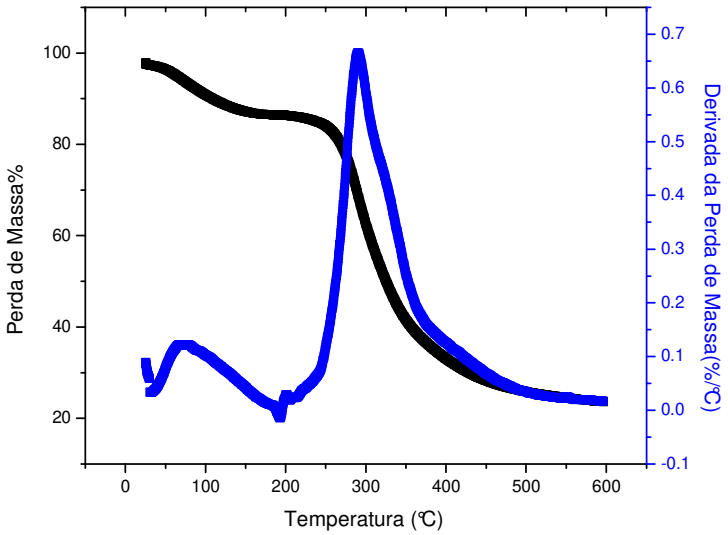


Figura 1. Perda de massa em função da temperatura com derivada para os biofilmes de amido lipofílico e glicerol.

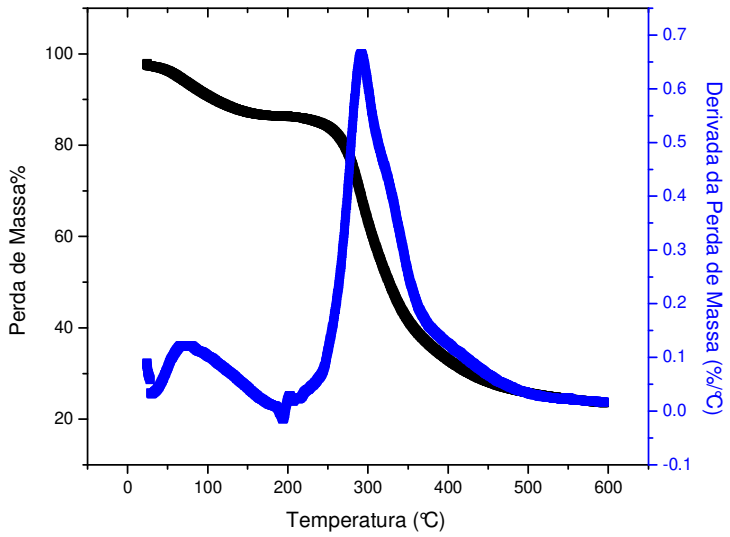


Figura 2. Perda de massa em função da temperatura com derivada para os biofilmes de amido lipofílico, 10% de gelatina e glicerol.