



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE TERMOFLUIDODINÂMICA**

**Influência de Características Físicas e Químicas de Plastificantes  
na Confeção e no Comportamento Estrutural e Higroscópico de  
Filmes de Alginato de Cálcio.**

**Dissertação de Mestrado apresentada  
à Faculdade de Engenharia Química,  
da Universidade Estadual de  
Campinas, como parte dos requisitos  
exigidos para a obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Química.**

**Autora:** Audirene Amorim Santana

**Orientador:** Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

**Campinas, 2010**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Santana, Audirene Amorim  
Sa59i      Influência de características físicas e químicas  
de plastificantes na confecção e no comportamento  
estrutural e higroscópico de filmes de alginato de cálcio /  
Audirene Amorim Santana. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Theo Guenter Kieckbusch.  
Dissertação de Mestrado - Universidade  
Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia  
Química.

1. Biofilme. 2. Alginato. 3. Plastificante. 4.  
Transição vítrea. 5. Polióis. I. Kieckbusch, Theo  
Guenter. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Influence of physical and chemical characteristics of plasticizers in  
the manufacturing and on the structural behavior and  
hygroscopic of films of calcium alginate

Palavras-chave em Inglês: Biofilm, Alginate, Plasticizer, Glass transition, Polyols

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Carlos Raimundo Ferreira Grosso, Fernanda Collares

Data da defesa: 26/02/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Audirene Amorim Santana e aprovada em 26 de fevereiro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch – Orientador  
(FEQ/UNICAMP)



---

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso – (Titular)  
(FEA/UNICAMP)



---

Prof. Dra. Fernanda de Paula Collares – (Titular)  
(FEQ/UNICAMP)

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química,  
defendida por Audirene Amorim Santana e aprovada pela comissão julgadora em 26 de  
fevereiro de 2010.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'T. Guenter Kieckbusch', positioned above a horizontal dashed line.

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch (Orientador)

# **DEDICATÓRIA**

**Aos meus pais Anísio Santana da Silva e  
Antonia Amorim Santana, pelo amor,  
dedicação e apoio em todos os momentos.**

# AGRADECIMENTOS

À Deus, minha fortaleza, guia e companheiro fiel de todos os momentos, pelo dom da vida.

Aos meus pais, por minha educação e formação, e ao incentivo sempre dado sem nunca medir esforços.

Aos meus irmãos e a todos os meus familiares, pelo convívio, compreensão, companheirismo e auxílio.

Ao Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch, pela orientação, pela confiança, pela paciência em todos os momentos, permitindo um amadurecimento profissional constante.

À FAPESP, pela concessão da bolsa de mestrado e reserva técnica que permitiram a realização deste projeto.

Ao Prof. Dr. Carlos R. F. Grosso, pelas dicas que muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e para a formação profissional.

Ao Prof. Dr. Antônio Luz Lisboa, pelos ensinamentos adquiridos.

Aos meus grandes amigos: Juan Carlos, Danilo, Felix, Igor, Luana, Rafaela, Marquinho, César, Andréa Bierhalz, Andréa Sánchez, Lady, Roger, Diego, Flávio, Victor, Lisa, Grace, Anzai, Alexandre, Fernando, José Luís, Anita, Margarita e Tiago, que estiveram junto a mim no momento que mais precisei, muito obrigada.

Aos meus amigos Louryval e Adilto, pessoas maravilhosas que entraram na minha vida, muito obrigada.

À minha querida amiga Rosalinda, pela amizade e pela disposição em me ajudar sempre.

Ao Prof. Dr. Aroldo Arévalo Pinedo, da Universidade Federal do Tocantins, pela amizade e bons ensinamentos.

À Louise e Renata (FEA/UNICAMP), pela disposição em me ajudar, muito obrigada.

Ao técnico Disney e aos estagiários Carlos Eduardo e Flávia do Laboratório de Polímeros da FEQ, pela ajuda incondicional na análise de Temperatura de Transição Vítrea.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Fernanda Collares, pela ajuda e disposição em me ajudar

Aos funcionários e estagiários da FEQ/UNICAMP, pela amizade e companheirismo.

A todos, que diretamente ou indiretamente, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

*“O propósito do aprendizado  
é crescer, e nossas mentes,  
diferentes de nossos corpos,  
podem continuar crescendo  
enquanto continuamos a viver”.*

*(Mortimer Adler)*

# SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>xii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>xvi</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>xix</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xxi</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xxii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>5</b>
2.1 Objetivos gerais.....	5
2.2 Objetivos específicos .....	5
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
3.1 Filmes biodegradáveis.....	7
3.2 Alginato.....	9
3.2.1 Características físico-químicas .....	9
3.2.2 Obtenção de filmes e recobrimentos a partir de alginato .....	12
3.2.3 Aplicações e vantagens do alginato.....	16
3.3 Plastificantes .....	18
3.4 Reticulação x Plastificação .....	24
3.5 Atributos de filmes biodegradáveis.....	25
3.5.1 Espessura .....	26
3.5.2 Textura ou homogeneidade .....	26
3.5.3 Cor e opacidade .....	27
3.5.4 Sabor e aroma .....	27
3.5.5 Propriedades de barreira .....	28
3.5.6 Propriedades mecânicas.....	29
3.5.7 Solubilidade em água.....	30
3.5.8 Grau de intumescimento.....	31
3.5.9 Isotermas de sorção .....	31

3.5.10	Observações microscópicas .....	33
3.5.11	Temperatura de Transição Vítreas .....	34
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
4.1	Materiais.....	36
4.1.1	Matéria-prima .....	36
4.1.2	Plastificantes .....	36
4.1.3	Agente reticulante .....	37
4.2	Elaboração dos filmes - Ensaios de definição da metodologia.....	37
4.3	Elaboração dos filmes .....	41
4.3.1	Plastificantes avaliados.....	41
4.3.2	Pré-reticulação (1º Estágio) .....	42
4.3.3	Reticulação complementar (2º Estágio).....	42
4.4	Caracterização dos filmes .....	44
4.4.1	Aspecto visual.....	45
4.4.2	Conteúdo de umidade ( $\omega$ ).....	45
4.4.3	Massa solubilizável (S).....	46
4.4.4	Espessura ( $\delta$ ).....	46
4.4.5	Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	47
4.4.6	Grau de Intumescimento (GI).....	48
4.4.7	Propriedades mecânicas.....	49
4.4.8	Microestrutura.....	50
4.4.9	Cor e opacidade .....	51
4.4.10	Isotermas de sorção.....	52
4.4.11	Temperatura de Transição Vítreas ( $T_g$ ) .....	53
4.5	Análise estatística dos dados.....	53
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>54</b>
5.1	Filmes de alginato obtidos no 1º Estágio .....	54
5.1.1	Definição do conteúdo de cálcio.....	54
5.1.2	Seleção preliminar de plastificantes .....	55
5.1.3	Conteúdo de umidade e massa solubilizável em água.....	57
5.1.4	Espessura e Permeabilidade ao Vapor de Água .....	60

5.1.5	Tensão na ruptura e Alongamento na ruptura.....	63
5.1.6	Cor e Opacidade .....	66
5.1.7	Microestrutura dos pré-filmes.....	70
5.1.8	Isotermas de sorção.....	75
5.1.9	Temperatura de Transição Vítreá dos pré-filmes .....	81
5.2	Filmes de alginato obtidos após reticulação complementar (2º Estágio).....	86
5.2.1	Otimização do tempo de reticulação: Formulação F .....	86
5.2.2	Confirmação dos resultados.....	87
5.2.2.1	Aspecto visual .....	87
5.2.2.2	Conteúdo de umidade e Massa solubilizável em água .....	88
5.2.2.3	Espessura e Permeabilidade ao Vapor de Água .....	90
5.2.2.4	Tensão na ruptura e Alongamento na ruptura .....	93
5.2.2.5	Grau de Intumescimento.....	94
5.2.2.6	Cor e Opacidade .....	98
5.2.2.7	Microestrutura .....	102
5.2.2.8	Isotermas de sorção .....	108
5.2.2.9	Temperatura de Transição Vítreá .....	113
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>118</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>121</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>138</b>
	<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>140</b>
	<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>144</b>
	<b>APÊNDICE D .....</b>	<b>151</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> - Fotografias de algas Phaeophyceae. ....	10
<b>Figura 3.2</b> - Estrutura do ácido $\beta$ -D-manurônico (a), $\alpha$ -L-gulurônico (b) e alginato (c) (Ertesvág e Valla, 1998). ....	11
<b>Figura 3.3</b> - Representação esquemática da transição sol-gel para alginato, envolvendo zonas de junção tipo “caixa de ovos” (Bryce <i>et al.</i> ,1974). ....	14
<b>Figura 3.4</b> - Variação da Tg com conteúdo de glicerol e umidade, em filmes de amido de batata (Fonte: Lourdin <i>et al.</i> , 1997). ....	23
<b>Figura 4.1</b> - Fluxograma padrão da confecção de filmes de alginato (adaptado de Zactiti e Kieckbusch, 2005). ....	38
<b>Figura 4.2</b> - Secador tipo túnel. (TIRAR OUTRA FOTO) ....	40
<b>Figura 4.3</b> - Fotografia da célula de acrílico (a) e do recipiente hermético (b) utilizados para a determinação do P VA. ....	48
<b>Figura 4.4</b> - Fotografia do texturômetro utilizado nas determinações das propriedades mecânicas. ....	50
<b>Figura 5.1</b> - Opacidade no modo transmitância dos filmes de alginato de cálcio. ....	69
<b>Figura 5.2</b> - Micrografias de filmes de alginato plastificados com glicerol: placa de 40 g – (A) superfície e (B) secção transversal; placa de 50 g – (C) superfície e (D) secção transversal; placa de 60 g – (E) superfície e (F) secção transversal. Onde: f = fita de carbono, r = fragmento de filme que ficou do corte. ....	71
<b>Figura 5.3</b> - Micrografias de filmes de alginato plastificados com xilitol: placa de 40 g – (A) superfície e (B) secção transversal; placa de 50 g – (C) superfície e (D) secção transversal; placa de 60 g – (E) superfície e (F) secção transversal. Onde: f = fita de carbono, r = fragmento de filme que ficou do corte. ....	72
<b>Figura 5.4</b> - Micrografias de filmes de alginato plastificados com manitol: placa de 40 g – (A) superfície e (B) secção transversal; placa de 50 g – (C) superfície e (D) secção transversal; placa de 60 g – (E) superfície e (F) secção transversal. ....	73

<b>Figura 5.5</b> - Micrografias de filmes de alginato plastificados com citrato de tributílica e com mistura de citrato de tributílica e glicerol: CT 100% – (A) superfície e (B) secção transversal; CT 70% + glicerol 30% – (C) superfície e (D) secção transversal; CT 50% + glicerol 50% – (E) superfície e (F) secção transversal.....	74
<b>Figura 5.6</b> - Tipos de isotermas de sorção (Brunauer, Emmett e Teller, 1938). .....	77
<b>Figura 5.7</b> - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com glicerol (1º Estágio). .....	78
<b>Figura 5.8</b> - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com xilitol (1º Estágio). .....	78
<b>Figura 5.9</b> - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com manitol (1º Estágio). .....	79
<b>Figura 5.10</b> - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com citrato de tributílica (1º Estágio). .....	79
<b>Figura 5.11</b> - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com 70% de citrato de tributílica e 30% de glicerol (1º Estágio). .....	80
<b>Figura 5.12</b> - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com 50% de citrato de tributílica e 50% de glicerol (1º Estágio). .....	80
<b>Figura 5.13</b> - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com glicerol (1º Estágio). .....	82
<b>Figura 5.14</b> - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com xilitol (1º Estágio). .....	82
<b>Figura 5.15</b> - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com manitol (1º Estágio). .....	83
<b>Figura 5.16</b> - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com CT puro (1º Estágio). .....	83
<b>Figura 5.17</b> - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com CT 70% + Glicerol 30% (1º Estágio). .....	84
<b>Figura 5.18</b> - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com CT 50% + Glicerol 50% (1º Estágio). .....	84
<b>Figura 5.19</b> - Grau de intumescimento de filmes de alginato de cálcio com plastificante glicerol confeccionados com 40, 50 e 60 g de solução filmogênica no 1º Estágio. ....	96

<b>Figura 5.20</b> - Grau de intumescimento de filmes de alginato de cálcio com plastificante xilitol confeccionados com 40, 50 e 60 g de solução filmogênica no 1º Estágio. ....	96
<b>Figura 5.21</b> - Grau de intumescimento de filmes de alginato de cálcio com plastificante manitol confeccionados com 40, 50 e 60 g de solução filmogênica no 1º Estágio. ....	97
<b>Figura 5.22</b> - Grau de intumescimento de filmes de alginato de cálcio com plastificante citrato de tributíla (CT) e mistura de CT e glicerol confeccionados com 40 g de solução filmogênica no 1º Estágio. ....	97
<b>Figura 5.23</b> - Opacidade no modo transmitância dos filmes de alginato de cálcio. ....	102
<b>Figura 5.24</b> - Micrografias de filmes de alginato plastificados com glicerol: placa de 40 g – (A) superfície e (B) secção transversal; placa de 50 g – (C) superfície e (D) secção transversal; placa de 60 g – (E) superfície e (F) secção transversal. Onde: e = estrias, f = fita de carbono, r = fragmento de filme que ficou do corte. ....	104
<b>Figura 5.25</b> - Micrografias de filmes de alginato plastificados com xilitol: placa de 40 g – (A) superfície e (B) secção transversal; placa de 50 g – (C) superfície e (D) secção transversal; placa de 60 g – (E) superfície e (F) secção transversal. Onde: f = fita de carbono. ....	105
<b>Figura 5.26</b> - Micrografias de filmes de alginato plastificados com manitol: placa de 40 g – (A) superfície e (B) secção transversal; placa de 50 g – (C) superfície e (D) secção transversal; placa de 60 g – (E) superfície e (F) secção transversal. ....	106
<b>Figura 5.27</b> - Micrografias de filmes de alginato plastificados com citrato de tributíla e com mistura de citrato de tributíla e glicerol: CT 100% – (A) superfície e (B) secção transversal; CT 70% + glicerol 30% – (C) superfície e (D) secção transversal; CT 50% + glicerol 50% – (E) superfície e (F) secção transversal. ....	107
<b>Figura 5.28</b> - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com glicerol (2º Estágio). ....	109
<b>Figura 5.29</b> - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com xilitol (2º Estágio). ....	110
<b>Figura 5.30</b> - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com manitol (2º Estágio). ....	110
<b>Figura 5.31</b> - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com citrato de tributíla puro (2º Estágio). ....	111

<b>Figura 5.32</b> - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com 70% de citrato de tributílica e 30% de glicerol (2º Estágio). .....	111
<b>Figura 5.33</b> - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com 50% de citrato de tributílica e 50% de glicerol (2º Estágio). .....	112
<b>Figura 5.34</b> - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com glicerol (2º Estágio). .....	113
<b>Figura 5.35</b> - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com xilitol (2º Estágio). .....	114
<b>Figura 5.36</b> - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com manitol (2º Estágio). .....	114
<b>Figura 5.37</b> - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com CT puro (2º Estágio). .....	115
<b>Figura 5.38</b> - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com CT 70% + Glicerol 30% (2º Estágio). .....	115
<b>Figura 5.39</b> - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com CT 50% + Glicerol 50% (2º Estágio). .....	116

# ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Propriedades químicas ( $X_G$ e $X_M$ ) e físicas ( $\mu$ , $M_n$ , $d_p$ ) do alginato (Clementi <i>et al.</i> , 1999).....	12
<b>Tabela 3.2</b> - Solubilidade em água (S) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes tratados com diferentes soluções de cálcio (Zactiti, 2004).....	18
<b>Tabela 3.3</b> - Ganho de água e solubilidade em água para polióis.....	21
<b>Tabela 4.1</b> - Propriedades físicas dos compostos pré-selecionados para serem testados na pesquisa. ....	41
<b>Tabela 4.2</b> - Porcentagem de plastificantes e cloreto de cálcio e o tempo de imersão na solução reticuladora do 2º Estágio nas formulações para filmes de alginato. ....	43
<b>Tabela 4.3</b> - Porcentagem de plastificantes citrato de tributíla e glicerol nos pré-filmes de alginato de cálcio. ....	44
<b>Tabela 4.4</b> - Valores de atividade de água ( $a_w$ ) para soluções salinas saturadas utilizadas (Sá <i>et al.</i> , 1999).....	52
<b>Tabela 5.1</b> - Conteúdo de umidade ( $\omega$ ) e solubilidade em água (S) de pré-filmes de alginato contendo plastificantes glicerol, xilitol, manitol, sorbitol e etanolamina. ....	57
<b>Tabela 5.2</b> - Conteúdo de umidade ( $\omega$ ) e solubilidade em água (S) de pré-filmes de alginato contendo plastificantes citrato de tributíla (CT) e mistura de CT com glicerol confeccionados com 40 g de solução filmogênica. ....	59
<b>Tabela 5.3</b> - Variação na umidade de pré-filmes em equilíbrio com UR de 52% e 75%. ....	60
<b>Tabela 5.4</b> - Espessura ( $\delta$ ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de alginato contendo plastificantes glicerol, xilitol, manitol, sorbitol e etanolamina. ....	61
<b>Tabela 5.5</b> - Espessura ( $\delta$ ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes confeccionados com alginato contendo plastificantes CT e mistura de CT com glicerol. ....	63
<b>Tabela 5.6</b> - Tensão na ruptura (TR) e alongamento na ruptura (AL) de filmes confeccionados com alginato contendo plastificantes glicerol, xilitol, manitol, sorbitol e etanolamina. ....	64
<b>Tabela 5.7</b> - Tensão de ruptura (TR) e alongamento (AL) de filmes confeccionados com alginato contendo plastificantes citrato de tributíla (CT) e com mistura de CT e glicerol. ....	65

<b>Tabela 5.8</b> - Parâmetros de cor ( $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ ) em filmes com diferentes plastificantes, confeccionados com 40, 50 e 60 g de solução filmogênica no 1º Estágio. ....	67
<b>Tabela 5.9</b> - Parâmetros de cor ( $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ ) em filmes com diferentes plastificantes, confeccionados a 40 g de solução filmogênica no 1º Estágio. ....	67
<b>Tabela 5.10</b> - Diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) em filmes com diferentes plastificantes, confeccionados com alginato de cálcio de 40, 50 e 60 g de solução filmogênica no 1º Estágio. ....	68
<b>Tabela 5.11</b> - Diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) em filmes com diferentes plastificantes, confeccionados a 40 g de solução filmogênica no 1º Estágio. ....	68
<b>Tabela 5.12</b> - Parâmetros de ajuste da isoterma de filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica e mistura de citrato de tributílica e glicerol, antes da aplicação da reticulação complementar. ....	76
<b>Tabela 5.13</b> - Temperatura de Transição Vítreia ( $T_g$ ) de filmes de alginato de plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica e mistura de citrato de tributílica e glicerol, antes da aplicação da reticulação complementar. ....	85
<b>Tabela 5.14</b> - Conteúdo de umidade ( $\omega$ ) e solubilidade em água ( $S$ ) de filmes de alginato contendo plastificantes glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica (CT) e misturas de CT e glicerol. ....	89
<b>Tabela 5.15</b> - Umidade de equilíbrio a 52% e a 75% a UR dos filmes. ....	90
<b>Tabela 5.16</b> - Espessura ( $\delta$ ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de alginato contendo plastificantes glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica (CT) e misturas de CT e glicerol. ....	91
<b>Tabela 5.17</b> - Classificação da permeabilidade ao vapor de água (PVA), tensão de ruptura (TR) e alongamento na ruptura (AL) (Krochta e De Mulder-Johnston, 1997). ....	92
<b>Tabela 5.18</b> - Tensão na ruptura (TR) e alongamento na ruptura (AL) de filmes de alginato contendo plastificantes glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica (CT) e misturas de CT e glicerol. ....	94
<b>Tabela 5.19</b> - Relação entre as espessuras final e inicial no ensaio de intumescimento ( $\delta_f/\delta_i$ ) de filmes de alginato contendo plastificantes glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica (CT) e misturas de CT e glicerol. ....	98

<b>Tabela 5.20</b> - Parâmetros de cor ( $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ ) em filmes de alginato plastificados com glicerol, xilitol e manitol após à aplicação da solução reticuladora. ....	99
<b>Tabela 5.21</b> - Parâmetros de cor ( $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ ) em filmes de alginato plastificados com citrato de tributíla e misturas de citrato de tributíla e glicerol, após a aplicação da solução reticuladora. ....	100
<b>Tabela 5.22</b> - Diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) em filmes em filmes de alginato plastificados com glicerol, xilitol e manitol após à aplicação da solução reticuladora. ....	100
<b>Tabela 5.23</b> - Diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) em filmes de alginato plastificados com citrato de tributíla e misturas de citrato de tributíla e glicerol, após a aplicação da solução reticuladora. ....	100
<b>Tabela 5.24</b> - Parâmetros de ajuste da isoterma de filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributíla e mistura de citrato de tributíla e glicerol, após a aplicação da reticulação complementar. ....	108
<b>Tabela 5.25</b> - Temperatura de Transição Vítea ( $T_g$ ) de filmes de alginato de plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributíla e mistura de citrato de tributíla e glicerol, após a aplicação da reticulação complementar. ....	116

# NOMENCLATURA

$A$	Área da seção transversal do filme	$m^2$
$A_e$	Área da superfície exposta do filme	$m^2$
$AL$	Alongamento na ruptura	%
$a_w$	Atividade de água	-
$C$	Constante da equação de BET	-
$C_{GAB}$	Constante de adsorção da equação de GAB	-
$CT$	Citrato de tributílica	-
$d_i$	Distância inicial de separação	cm
$d_r$	Distância no momento da ruptura	cm
$DRM$	Desvio relativo médio	%
$E'$	Módulo de armazenamento	-
$E''$	Módulo de perda	-
$F$	Fator de correção que leva em conta a resistência adicional a transferência de massa do vapor d'água através do filme estagnado de ar entre a superfície da camada de cloreto de cálcio e o filme	-
$F_m$	Força máxima no momento da ruptura	N
$G$	Coeficiente angular da reta de ajuste aos pontos experimentais em um gráfico da massa <i>versus</i> tempo	g/dia
$GI$	Grau de intumescimento	%
$K_{GAB}$	Constante de adsorção da equação de GAB	-
$L^*$ , $a^*$ e $b^*$	Parâmetros de cor do filmes	-
$L_p^*$ , $a_p^*$ e $b_p^*$	Parâmetros de cor do filme padrão	-
$m_i$	Massa seca inicial da amostra	g
$m_f$	Massa seca final da amostra	g

$m_s$	Massa seca do filme	g
$m_u$	Massa total inicial da amostra de filme	g
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura	-
$N$	Número de pontos experimentais	-
<i>PVA</i>	Permeabilidade de vapor de água do filme	(g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa)
$S$	Massa solubilizável	%
$\tan \delta$	Ângulo de perda	-
$T_g$	Temperatura de transição vítrea	°C
<i>TR</i>	Tensão na ruptura	Pa
<i>URE</i>	Umidade Relativa de Equilíbrio	-
$V_i$	Valores observados experimentalmente	g
$V_p$	Valores preditos pelo modelo	g
$X_m$	Umidade na monocamada molecular	g água/ g sólido seco
$Y$	Opacidade no modo transmitância dos filmes	%
$Y_b$	Opacidade do filme sobreposto a um fundo branco	%
$Y_p$	Opacidade do filme sobreposto a um fundo preto	%
$\delta$	Espessura do filme	mm
$\delta_i$	Espessura inicial	mm
$\delta_f$	Espessura final	mm
$\Delta E^*$	Diferença total de cor	-
$\Delta P_\omega$	Diferença de pressão parcial através do filme	kPa
$\omega$	Conteúdo de umidade	%

# RESUMO

O consumidor consciente tem dado preferência a alimentos processados de melhor qualidade nutricional e com vida de prateleira prolongada, sempre com a devida preocupação com os efeitos prejudiciais acumulativos ao meio ambiente do descarte de subprodutos. Filmes biodegradáveis estão inseridos neste contexto. Eles são produzidos a partir de polímeros naturais, principalmente polissacarídeos e proteínas, com potencial aplicação na indústria farmacêutica e alimentícia. O alginato é um polissacarídeo que tem extensa aplicação em biotecnologia devido a sua habilidade de formar géis fortes e insolúveis ao ser reticulado com  $\text{Ca}^{++}$ . Essa reação é tão rápida e localizada, impedindo a posterior moldagem do gel em forma de filmes. Para a confecção de filmes insolúveis é necessário primeiro fabricar um filme de alginato de sódio de baixa reticulação com cálcio, já contendo plastificante, que é então exposto a uma solução contendo cálcio para completar a reticulação por difusão. Nesse contato, entretanto, a solução reticuladora pode solubilizar o plastificante e o filme formado não apresenta uma flexibilidade desejável. Assim, o objetivo deste estudo foi selecionar formulações para a confecção de filmes de alginato de cálcio estruturados com plastificantes que apresentem baixa tendência de lixiviação/solubilização em meios aquosos. O estudo enfocou primeiramente plastificantes convencionais (glicerol, manitol, xilitol, sorbitol, maltitol e poli-etileno glicol-300). Também foram considerados os açúcares simples (frutose, lactose e sacarose), ácido graxo de cadeia curta (ácido hexanóico), surfactante não-iônico (*Tween 20*) e solutos não-convencionais (etanolamina, lactato de sódio, triacetina e citrato de tributíla). Apenas formulações que produziam filmes transparentes de boa manuseabilidade foram consideradas, e esse critério eliminou os filmes plastificados com poli-etileno glicol-300, maltitol, lactose, sacarose, frutose, etanolamina, lactato de sódio, *Tween 20*, triacetina e ácido hexanóico. A seleção definitiva de plastificantes considerou, o aspecto visual, conteúdo de umidade, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água, grau de intumescimento, resistência à tração e alongamento dos filmes formados. Os plastificantes que produziram filmes que satisfizeram requisitos mínimos para esses atributos foram glicerol, xilitol, manitol e citrato de tributíla. Filmes com esses plastificantes foram submetidos à determinação de observações microscópicas de sua estrutura (MEV) e de isotermas de sorção, cor e opacidade e temperatura de transição vítrea. Os resultados confirmaram a excelente ação plastificante do glicerol e um comportamento similar do xilitol. O manitol e o citrato de tributíla formam filmes de baixa higroscopicidade, mas são pouco flexíveis. Um compromisso entre alta resistência mecânica, boa aparência e baixa solubilidade em água pode ser obtido usando uma mistura de citrato de tributíla e glicerol.

**Palavras chave:** biofilme, alginato, plastificante, transição vítrea, polióis, citrato de tributíla.

# ABSTRACT

Responsible consumers are looking for processed food with higher nutritional value and extended shelf life, without disregarding the damaging cumulative effects of sub products discharge on the environment. Biodegradable films are part of this concept. They are produced from natural polymers, mainly saccharides and proteins, with potential applications in the pharmaceutical or food industries. Alginates are polysaccharides with large applications in biotechnology due to their ability to form strong and insoluble gels when crosslinked with  $\text{Ca}^{++}$ . This reaction is fast and localized, preventing subsequent casting of the gel in the form of a film. In order to produce smooth and insoluble films, a weakly reticulated film already containing the plasticizer is confectioned first, and then exposed to a calcium solution and the reticulation is complemented by diffusion. During the contact period, however, the solution is prone to leach the plasticizer, and the resulting film will not present the required flexibility. The objective of this study was to select calcium alginate film forming formulations structured with plasticizers that show low solubilization/leaching susceptibilities in aqueous environments. The study examined initially the more conventional plasticizers (glycerol, mannitol, xylitol, sorbitol, maltitol, polyethylene glycol (PEG 300)). Consideration was then given to the simpler sugars (like fructose, lactose and sucrose), short chain fatty acids (hexanoic acid), non ionic surfactant (*Tween 20*) and non conventional solutes like ethanolamine, sodium lactate, triacetin and tributyl citrate. The final selection of adequate plasticizers was based on visual aspect, moisture content, solubility in water, water vapor permeability, degree of swelling in water, tensile strength and elongation of the films. The plasticizers that produced films with an adequate compromise within these attributes were glycerol, xylitol, mannitol and tributyl citrate. Films containing these plasticizers were submitted to microscopic observations of their structure (MEV), and their sorption isotherms, color and transparency, and glass transition temperature were determined. The results confirmed the excellent and powerful plasticizing effect of glycerol and a similar behavior of xylitol. Mannitol and tributyl citrate form films with lower hygroscopicity, but are less flexible. A compromise between high mechanical resistance, attractive appearance and low solubility in water can be obtained with a mixture of tributyl citrate and glycerol.

**Key words:** biofilm, alginate, plasticizer, glass transition, polyols, tributyl citrate.

# 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem-se observado crescente conscientização em minimizar os problemas ambientais causados pelo descarte dos plásticos sintéticos tradicionais, que ainda hoje são utilizados como material de embalagem, substituindo-os por materiais biodegradáveis. O consumidor tem buscado, cada vez mais, alimentos de maior qualidade e com vida de prateleira prolongada, sem desconsiderar os efeitos tóxicos ou prejudiciais do descarte do produto no meio ambiente.

Inúmeras são as técnicas utilizadas na conservação dos alimentos processados, como os processos físicos (esterilização, pasteurização, refrigeração, congelamento e secagem), os processos químicos (salga, uso de aditivos químicos, desidratação osmótica e defumação) e a combinação deles, sendo ainda necessária uma proteção física do alimento através de uma embalagem adequada.

As embalagens apresentam função protetora e facilitadora durante o manuseio no processamento, armazenamento e uso pelo consumidor, além de funcionar como veículo de propaganda. Os materiais usados na embalagem de alimentos podem ser divididos em materiais rígidos como vidros, metais e materiais flexíveis, como papel, papelão, plásticos, filmes metálicos e cortiça.

As embalagens rígidas, como latas metálicas ou recipientes de vidro possuem excelentes propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água e gases, garantindo uma proteção estrutural (mecânica). Também é comum o uso de filmes (plásticos) flexíveis, em geral os sintéticos. Esse tipo de embalagem, apesar de garantir uma proteção desejada para diversos produtos, tem o inconveniente de não ser biodegradável e ser de difícil reciclagem, acarretando sérios problemas ambientais. Várias pesquisas procurando o desenvolvimento de filmes comestíveis e/ou biodegradáveis (biofilmes), que possam ser utilizados em embalagens ou diretamente como coberturas dos produtos, estão em andamento.

O biofilme é um filme fino preparado a partir de materiais biológicos que pode atuar como barreira a elementos externos (fatores como umidade, óleo e gases) e, conseqüentemente, protege o produto, aumentando a sua vida de prateleira. Os filmes também

podem ajudar a manter características de qualidade desejáveis aos alimentos, como cor, aroma, acidez, doçura, teor de tempero ou sal, etc. Algumas possíveis propriedades funcionais dos biofilmes são: retardar a migração de umidade, de gases ( $O_2$  e  $CO_2$ ), de óleo ou gordura, de outros solutos; oferecer uma integridade estrutural adicional aos alimentos; reter compostos aromáticos e funcionar como suporte para aditivos. Além disso, podem prover nutrientes, melhorar as características sensoriais do produto e incorporar aromas, pigmentos ou outros aditivos, incluindo agentes antioxidantes e antimicrobianos. Os biofilmes podem funcionar como embalagens ativas porque podem interagir diretamente com os alimentos, controlando suas mudanças fisiológicas, microbiológicas e físico-químicas para preservar e estender a sua vida de prateleira. Isso é obtido através do controle da troca de gás com o alimento e da modificação e controle das condições da superfície dos alimentos (Debeaufort *et al.*, 1998).

Dentre os diversos materiais pesquisados para a produção de filmes biodegradáveis, o alginato é um polissacarídeo que se destaca dos demais em virtude de sua natureza termoestável e característica reológica ajustável. O alginato de sódio é um polissacarídeo linear obtido a partir de algas ou bactérias e é composto por resíduos dos ácidos  $\beta$ -D-manurônico (M) e do ácido  $\alpha$ -L-gulurônico (G), unidos por ligações glicosídicas (1-4) e distribuídos em diferentes proporções ao longo da cadeia. Características como a ação gelificante e espessante, biodegradabilidade, biocompatibilidade e ausência de toxidez tornam o alginato de sódio um material interessante para inúmeras aplicações nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, têxteis, biomédicos, papel e no tratamento de resíduos industriais (Mancini *et al.*, 1996).

A reticulação da estrutura polimérica com cálcio reduz consideravelmente a solubilidade em água dos filmes de alginato assim como sua flexibilidade, quantificável através da medida de seu alongamento. Filmes que são vítreos na temperatura de utilização (duros, resistentes à compressão, mas quebradiços) precisam ser reformulados para aumentar sua plasticidade e, para isso, devem conter aditivos que abaxiem sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Os plastificantes promovem uma redução da friabilidade, melhoram o escoamento e aumentam a flexibilidade, tenacidade, tração e resistência ao impacto (Lima *et al.*, 2007).

A escolha do plastificante a ser adicionado aos filmes depende da compatibilidade deste com o polímero e o solvente utilizados, isto é, deve ser miscível no polímero e no solvente, de forma a evitar a separação prematura no decorrer do processo de secagem. A

concentração de plastificante usado na elaboração de filmes geralmente varia de 10 a 60g/100g de matéria seca de polímero, dependendo da flexibilidade desejável no filme (Guilbert *et al.*, 1996). Os plastificantes mais efetivos geralmente têm uma estrutura molecular próxima a do polímero que devem plastificar. No caso de carboidratos, os plastificantes mais usados são polióis (sobretudo, sorbitol ou glicerol), pois eles reduzem as pontes de hidrogênio entre as cadeias, aumentando o volume molecular. Outros polióis como monossacarídeos (principalmente a frutose), dissacarídeos, poli-etileno glicóis (PEG), além de lipídios e derivados (ácidos graxos, monoglicerídeos, derivados de éster), são exemplos de outros plastificantes.

O aumento do volume livre que o plastificante promove na estrutura macromolecular do filme, além de aumentar a flexibilidade, aumenta também a permeabilidade a gases e a solutos (antimicóticos e fármacos). Como a permeabilidade depende da difusividade na matriz (afetada pelo grau de reticulação e pelo volume molar) e da solubilidade (afetada pelo conteúdo de umidade), plastificantes menos hidrofílicos devem ser os preferidos.

Um problema adicional de plastificantes muito solúveis é sua lixiviação quando em contato com soluções aquosas. Esse problema tem recebido pouca atenção, mas pode resultar em filmes com características inadequadas (Gruetzmann e Wagner, 2005). Essa situação é recorrente em filmes de alginato de cálcio, pois, conforme Zactiti e Kieckbusch (2005), um protótipo de filme contendo o plastificante é inicialmente formado e que é então reticulado em contato com uma solução de cálcio. A fim de minimizar as perdas de plastificante por lixiviação, a solução de cálcio no 2º Estágio também deve conter o plastificante.

Dentre os plastificantes utilizados em biofilmes de alginato, o glicerol provou ser o mais prático e eficiente, sobretudo por que outros plastificantes (sorbitol e triacetina) demonstraram ter menor capacidade de incorporação na estrutura polimérica (Carulo, 2005).

A principal limitação técnica do uso do glicerol é sua alta higroscopicidade, sendo ainda mais hidrofílico do que a matriz polissacarídea. Como consequência, filmes com conteúdos crescentes de glicerol, em ambientes úmidos, absorvem massas crescentes de umidade. A água é, reconhecidamente, o mais poderoso dos plastificantes de estruturas amorfas formadas por biomoléculas (Collares *et al.*, 2002). Desta maneira, promove-se um aumento do volume livre molecular com um afastamento entre as cadeias poliméricas e essa estrutura facilitará a migração de solutos (no caso da liberação controlada) e da própria água.

Como consequência direta, haverá um aumento exponencial da PVA, justamente a característica mais comprometedora e negativa dos biofilmes frente aos filmes plásticos tradicionais, como os de polietileno.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos gerais**

Essa pesquisa tem como objetivo geral, selecionar formulações e procedimentos para a confecção de filmes de alginato de cálcio estruturados com plastificantes que apresentem baixa tendência de lixiviação/solubilização em meios aquosos e, se possível, baixa higroscopicidade. Estes filmes, como consequência, mantêm sua flexibilidade após contato com água, são pouco solúveis em água e, provavelmente, terão baixa higroscopicidade. A substituição do glicerol por plastificantes com essas características produzirá, pela metodologia desenvolvida no Laboratório de Engenharia de Produtos e Processos em Biorrecursos – LEPPbio/FEQ/UNICAMP filmes de qualidade superior e mais estáveis durante o armazenamento.

### **2.2 Objetivos específicos**

São objetivos específicos dessa pesquisa:

- a) Estudar o efeito do tipo e da concentração de polióis (simples ou em misturas binárias) como plastificantes sobre características funcionais básicas (aparência, conteúdo de umidade, solubilidade, intumescência, permeabilidade ao vapor d'água – PVA e resistência mecânica de filmes de alginato de cálcio.
- b) Estudar o efeito da concentração e do tamanho da cadeia de ácidos graxos como plastificantes sobre características funcionais básicas (aparência, conteúdo de umidade, solubilidade, intumescência, PVA e resistência mecânica) de filmes de alginato de cálcio.

- c) Estudar o efeito de substâncias tenso-ativas não-iônicas como plastificantes sobre características funcionais básicas (aparência, conteúdo de umidade, solubilidade, intumescência, PVA e resistência mecânica) de filmes de alginato de cálcio.
- d) Estudar o efeito do tipo e da concentração de plastificantes não-convencionais sobre características funcionais básicas (aparência, conteúdo de umidade, solubilidade, intumescência, PVA e resistência mecânica) de filmes de alginato de cálcio.
- e) Avaliar efeitos sinérgicos de misturas binárias de plastificantes utilizados em 2.2a – d.
- f) Determinar características complementares (Tg, morfologia por MEV e higroscopicidade) de filmes confeccionados em 2.2a – 2.2d que apresentaram melhor desempenho.
- g) Sugerir formulações otimizadas que produzam filmes transparentes e cujas características representem um adequado compromisso entre flexibilidade, solubilidade e PVA.

# 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 3.1 Filmes biodegradáveis

Filmes e recobrimentos biodegradáveis são aqueles formados a partir de polímeros de origem animal ou vegetal, como polissacarídeos, lipídios e proteínas e que quando descartados no meio ambiente, são convertidos em compostos simples, mineralizados, que, redistribuídos através dos ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre não agredem o biossistema. Em síntese, a biodegradação de um polímero é o processo intrínseco pelo qual microrganismos e suas enzimas consomem este polímero como fonte de nutrientes, em condições normais de umidade, temperatura e pressão; os polímeros melhor adaptados à biodegradação completa são os naturais, aqueles hidrolisáveis a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ou a  $\text{CH}_4$  e os polímeros sintéticos que possuem estruturas próximas aos naturais (Lima, 2004).

Existem alguns requisitos específicos para o seu uso, tais como: boa aceitabilidade sensorial, propriedades de barreira e mecânicas adequadas, estabilidade bioquímica, físico-química e microbiológica, ser inócuo, não-poluente, de processamento simples e de baixo custo (Debeaufort *et al.*, 1998). Esses filmes também devem ser, de preferência, transparentes, ter consistência suficiente para serem facilmente removíveis no manuseio e não introduzir alterações no sabor.

Segundo Gennadios e Weller (1990) os filmes comestíveis apresentam algumas vantagens em relação aos filmes sintéticos:

- ❖ Os filmes podem ser consumidos juntamente com o produto, representando assim, a embalagem ideal sob o ponto de vista ambiental;
- ❖ Mesmo se não forem consumidos com o produto, ainda estarão contribuindo para a redução da poluição ambiental;
- ❖ Os filmes comestíveis podem aumentar as propriedades organolépticas do produto embalado através da incorporação de vários componentes;

- ❖ Podem servir como suplemento nutricional, particularmente, quando os filmes forem formados a partir de proteínas;
- ❖ Podem ser utilizados como embalagens individuais para pequenas porções de alimentos ou para frutos, hortaliças ou amêndoas;
- ❖ Os filmes comestíveis podem localizar-se na superfície ou compartimentalizar alimentos heterogêneos, prevenindo interações entre as fases, como a migração de umidade e solutos;
- ❖ Podem funcionar como condutores de agentes antimicrobianos e antioxidantes;
- ❖ Podem servir como microencapsuladores de aromas e sabores;
- ❖ Podem ser aplicados em embalagens multicamadas, juntamente com filmes sintéticos, sendo que o filme comestível ficaria no lado interno da embalagem em contato com o alimento.

A aceitabilidade de materiais para formarem filmes ou coberturas comestíveis segue os mesmos requerimentos de materiais destinados para a formulação de alimentos. Para isto, o polímero comestível deverá ser geralmente reconhecido como seguro (GRAS – *Generally Recognized as Safe*), estar de acordo com as boas práticas de fabricação e dentro das exigências especificadas pela FDA (Krochta e De Mulder-Johnston, 1997).

Os filmes biodegradáveis são preparados geralmente pelo método *casting* que envolve uma primeira etapa de solubilização da macromolécula em um solvente (água, etanol, ácido acético, etc.) ao qual podem ser incorporados diversos aditivos (plastificantes, agentes reticulantes, etc.). Posteriormente, esta solução filme-formadora é vertida sobre um suporte e, usualmente, submetida à secagem (Cuq *et al.*, 1995). A formação do filme envolve ligações inter e intramoleculares, ou a reticulação das cadeias dos polímeros, formando assim uma rede tridimensional semi-rígida que retém e imobiliza o solvente. O grau de coesão depende da estrutura do polímero, do solvente usado, da temperatura e a presença de outras moléculas, como os plastificantes (Jiménez, 2007). Dentre os plastificantes mais utilizados atualmente estão o glicerol (Sobral *et al.*, 2005); o sorbitol (Thomazine *et al.*, 2005); o propileno glicol e o polietileno glicol (Vanin *et al.*, 2005). Entretanto, todos esses plastificantes apresentam caráter hidrofílico o que contribui para o aumento da susceptibilidade destes materiais a condições ambientais.

As características finais dos filmes comestíveis e/ou biodegradáveis são resultantes de inúmeros parâmetros, tais como: tipo e concentração da macromolécula e demais constituintes (solvente, plastificante, etc.), pH, condições de secagem e condições ambientais (temperatura e umidade).

As propriedades das macromoléculas influenciam diretamente nas características finais dos filmes e/ou coberturas comestíveis. Filmes baseados em macromoléculas com características hidrofílicas apresentam razoáveis propriedades de barreira ao oxigênio e ao gás carbônico, enquanto filmes baseados em lipídeos possuem boas propriedades de barreira ao vapor d'água, mas apresentam propriedades mecânicas indesejáveis (Park *et al.*, 1994).

## **3.2 Alginato**

### **3.2.1 Características físico-químicas**

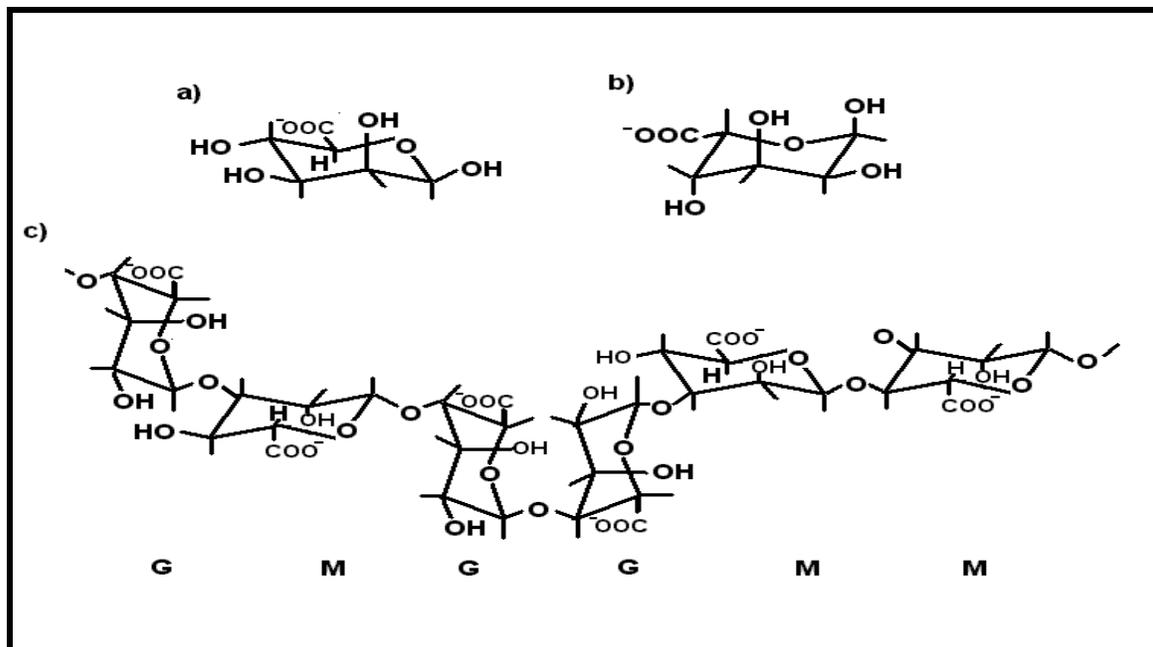
Alginatos são biopolímeros de grande interesse como potencial componente estrutural de filmes e coberturas por causa de suas propriedades coloidais únicas, como compactação, estabilização, suspensão, formação do filme, produção do gel, e estabilização de emulsões (Moe *et al.*, 1995). Ele é um carboidrato coloidal hidrofílico extraído de várias espécies de algas *Phaeophyceae* usando álcalis diluídos (Figura 3.1).



**Figura 3.1** - Fotografias de algas Phaeophyceae.

Em termos moleculares, o alginato pertence à classe de copolímeros binários, sendo composto por ligações 1-4 de ácido  $\beta$ -D-manurônico (M) e ácido  $\alpha$ -L-gulurônico (G), de larga variação na composição e estrutura seqüencial (Moe *et al.*, 1995). Estes monômeros são organizados em blocos ao longo da cadeia, que podem ser compostos por blocos de homopolímeros (GG e MM) junto com blocos alternados (MG) na mesma molécula, como pode ser visto na Figura 3.2. A diferença na seqüência e no conteúdo de blocos determinará a flexibilidade da cadeia, influenciando na solubilidade e estabilidade do gel que será formado, sendo que a estabilidade do gel está diretamente relacionada ao conteúdo de blocos G (Smidsrød, 1974).

O ácido algínico é o único polissacarídeo que contém, naturalmente, grupos carboxílicos em cada constituinte residual, fato que lhe confere várias habilidades funcionais (Ikeda *et al.*, 2000). A propriedade mais usada e única em alginatos é sua habilidade de reagir com cátions polivalentes, especialmente íons cálcio, para produzir géis fortes ou polímeros insolúveis (Smidsrød, 1974).



**Figura 3.2** - Estrutura do ácido  $\beta$ -D-manurônico (a),  $\alpha$ -L-gulurônico (b) e alginato (c) (Ertesvág e Valla, 1998).

Sais formados por íons monovalentes (sódio, potássio, amônio) formam alginatos solúveis em água e por íons multivalentes (cálcio, cromo, bário, alumínio), insolúveis em água.

O alginato de sódio em pó pode ser caracterizado através da determinação da porcentagem de blocos manurônicos (M) e gulurônicos (G) utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) e a viscosidade intrínseca  $[\mu]$  em NaCl 0,1 M.

A viscosidade de soluções de alginato depende dos arranjos dos blocos M e G e a Tabela 3.1 apresenta características de alginatos obtidos dos dois principais tipos de algas, uma rica em grupos M e outra em grupos G. Comercialmente eles são divididos em três classes de acordo com a viscosidade: baixa viscosidade (LV), média viscosidade (MV) e alta viscosidade (HV).

**Tabela 3.1** - Propriedades químicas ( $X_G$  e  $X_M$ ) e físicas ( $\mu$ ,  $M_n$ ,  $d_p$ ) do alginato (Clementi *et al.*, 1999).

Alga	Composição	Reologia	$X_G$	$X_M$	$\mu$ [dL/g]	$M_n$ [kDa]	$d_p$
<i>Macrocystis pyrifera</i>	Alto-M	LV	0,38	0,62	5,9	72,7	367
		MV	0,35	0,65	9,6	119,9	606
		HV	0,37	0,63	10,7	134,5	679
<i>Laminaria hyperborea</i>	Alto-G	LV	0,63	0,37	5,9	73,1	369
		MV	0,57	0,43	6,8	84,6	427
		HV	0,63	0,37	17,0	217,7	1099

$X_G$  é a fração de ácidos gulurônicos (G);  $X_M$  é a fração de ácidos manurônicos (M);  $\mu$  (dL/g) é a viscosidade intrínseca em NaCl 0,1 M;  $M_n$  (kDa) é a massa molecular média;  $d_p$  é o grau de polimerização.

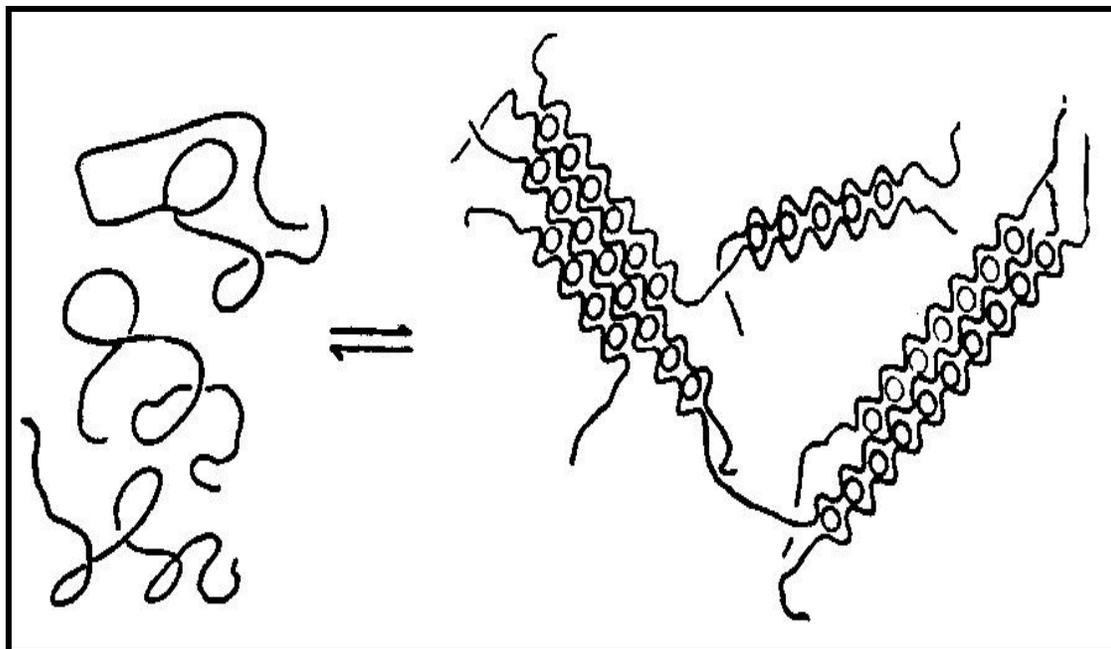
Conforme apresentado na Tabela 3.1, a composição molecular específica de uma amostra de alginato depende da alga de onde a mesma é extraída, podendo ocorrer variações nas porcentagens de ácido manurônico (M) e gulurônico (G).

A estrutura do gel de alginato é governada não somente pela concentração e estrutura química do material do gel, mas também pela cinética de formação do mesmo, que depende da concentração de cátions, da força iônica e do pH.

### 3.2.2 Obtenção de filmes e recobrimentos a partir de alginato

A confecção de filmes ou coberturas de alginato de cálcio exige, primeiro, a formação de um gel. A formação do gel de alginato de cálcio é uma operação complexa e

depende do tipo de alginato utilizado, do grau de associação entre o alginato e o cálcio, da fonte de íons de cálcio (cloreto, fosfato, lactado ou acetato de cálcio) e dos métodos de preparação. O alginato reage rapidamente com diversos cátions polivalentes para formar géis, que serão utilizados na formação de recobrimentos e filmes. Allen *et al.* (1963) classificaram o cloreto de cálcio como o agente gelificante mais efetivo, tendo a função de estabelecer a associação cooperativa dos segmentos poliméricos M e G, formando estruturas agregadas. O efeito desses íons é estabelecer ligação entre as cadeias de alginato através de interações iônicas, após terem ocorrido as ligações de hidrogênio entre as mesmas. A ligação seletiva do íon de cálcio está diretamente relacionada ao conteúdo de blocos G, ou mais precisamente, ao comprimento destes blocos. O aumento das ligações iônicas e, portanto, da rigidez mecânica, é verificado em alginatos com alto conteúdo de blocos G (Smidsrød, 1974). O mecanismo de formação do gel de alginato pode ser explicado pelo modelo “caixa de ovos”, para as interações de segmentos G com íons de cálcio. As regiões de blocos G são alinhadas lado a lado, resultando na formação de uma cavidade, onde os íons cálcio fazem a junção entre as cadeias, semelhante ao ovo numa embalagem de ovos, formando uma rede tridimensional (Figura 3.3). Essa estrutura reticulada tridimensional formada tem uma grande capacidade de reter água, formando assim um gel muito estável.



**Figura 3.3** - Representação esquemática da transição sol-gel para alginato, envolvendo zonas de junção tipo “caixa de ovos” (Bryce *et al.*,1974).

A resistência do gel está diretamente relacionada com a quantidade de zonas de junção e a natureza das associações envolvidas nestas zonas. A resistência e a permeabilidade do filme podem ser alteradas pela concentração do cátion polivalente, assim como pela taxa de sua adição e tempo de exposição, pH, temperatura, e a presença de outros constituintes (Kester e Fennema, 1986).

Quando o cálcio ionizado entra em contato com o alginato em solução, um gel desenvolve-se instantaneamente na interface. Existem três métodos muito utilizados para a gelificação do alginato de sódio com cálcio. O método mais simples é por resfriamento de uma solução de alginato contendo  $Ca^{++}$ . Devido ao alto poder gelificante do cálcio, apenas uma quantidade limitada de  $Ca^{++}$  pode ser incorporada e o gel formado é solúvel em água. Um segundo método de formação de géis de alginato envolve a difusão de íons de cálcio para o interior da solução ou de um gel fraco. A gelificação prossegue quando os íons de cálcio difundem através da interface gel-membrana. Em um terceiro método, íons de cálcio são homogeneamente liberados dentro de uma solução de alginato para causar gelificação uniforme. O controle de liberação pode ser alcançado através da dispersão prévia de um sal de cálcio de baixa solubilidade ou a dissolução desse através de mudança de pH (ISP, 2007).

A fabricação de filmes de alginato, desenvolvido no LEPPbio/FEQ faz uso dos dois primeiros métodos e o fluxograma está apresentado na Figura 3.4. As quantidades de constituintes indicadas na figura correspondem à formulação de um filme padrão (Zactiti e Kieckbusch, 2005). O processo deve ser conduzido em duas etapas, pois, conforme já mencionado, a rápida reação com cálcio forma géis que não podem mais ser moldados em forma de filmes homogêneos. No 1º estágio parte-se de uma solução filmogênica com baixa concentração de íons cálcio que é vertida em um molde e a pré-gelatinização ocorre por resfriamento. Após secagem, produz-se um filme de baixo grau de reticulação. Esse filme é manuseável, tem certa resistência mecânica, mas é solúvel em água e precisa sofrer uma reticulação complementar. O filme recebe então um excesso de  $\text{Ca}^{++}$  que se distribui no mesmo por difusão e é novamente submetido à secagem (2º estágio).

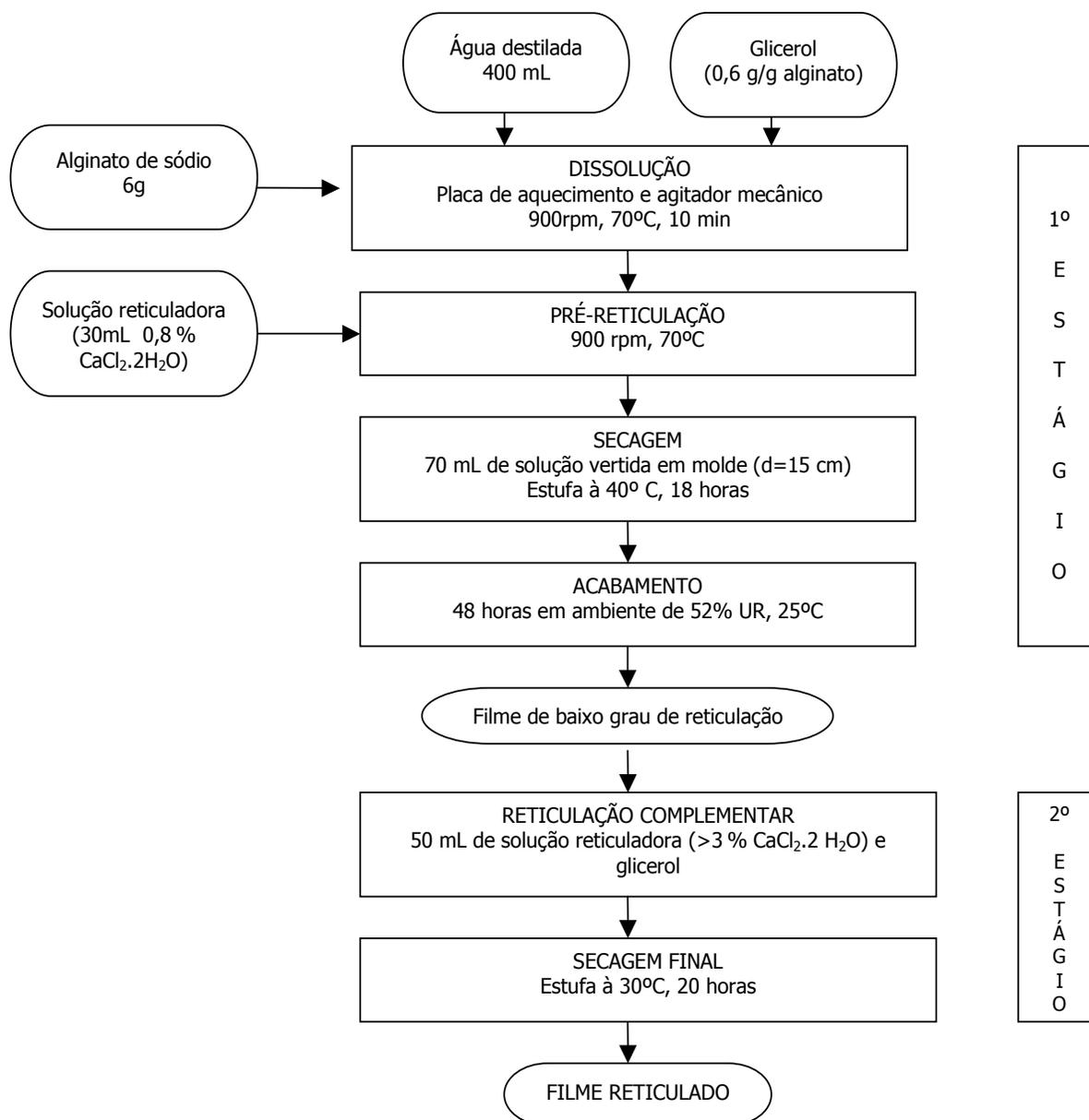


Figura 3.4 - Fluxograma da confecção de filmes de alginato (Zactiti e Kieckbusch, 2005).

### 3.2.3 Aplicações e vantagens do alginato

Alginato é muito utilizado e consumido por ser uma substância natural, sustentável, de origem vegetal, renovável e biodegradável. A principal aplicação comercial do alginato é na forma de sal, sendo largamente utilizado nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, têxteis

e de papel e em processos para tratamento de água (Mancini *et al.*, 1996; Ertesvág e Valla, 1998). Derivados de alginato também são usados na indústria de processamento de alimentos para a produção de produtos de carnes, anéis de cebola, recheios de azeitona, *sticks* de caranguejo e aperitivos de lagosta (Moe *et al.*, 1995) e na indústria de biotecnologia para produção de pérolas para imobilização de células e enzimas (Brodelius, 1984). Uma aplicação crescente de alginatos é como seqüestrante de metais, no tratamento de resíduos aquosos.

Alginato de sódio pode ser dissolvido em água, com ou sem aquecimento, resultando em soluções com uma grande faixa de viscosidade e diferentes perfis reológicos. Em contato com cátions multivalentes ocorre uma transição sol/gel.

A principal vantagem do gel de alginato é a sua habilidade de ser termoestável podendo ser armazenado à temperatura ambiente. Uma vez formado, o gel de alginato mantém sua forma e propriedades reológicas durante o processamento térmico, incluindo todo tipo de cozimento, congelamento e descongelamento, uma propriedade desejável em muitos alimentos. Essas características, combinadas ao fato do alginato ser um produto muito bem caracterizado quimicamente e ter seu comportamento físico-químico conhecido, tanto em soluções líquidas como na fase gel, fazem desse biopolímero um material de trabalho único, comparado aos outros polissacarídeos. Somente a pectina se assemelha ao alginato no que se refere ao comportamento de transição sol/gel, mas este sistema não está tão bem conhecido como acontece com alginatos.

A literatura técnica registra vários trabalhos sobre filmes de alginato. Os filmes de alginato de sódio são de fabricação fácil (Parris *et al.*, 1995), porém são completamente solúveis (Zactiti, 2004). Foram utilizados também vários tipos de cátions divalentes para reticular filmes de ácido algínico, e concluíram que zinco e cálcio são capazes de formar filmes insolúveis em água (Paviath *et al.*, 1999). Diferentes técnicas para reticulação com cálcio também são sugeridas (Rhim, 2004; Zactiti, 2004). Zactiti (2004) potencializou o grau de reticulação através do contato com soluções de  $\text{CaCl}_2$  a diferentes concentrações. Um resumo das características dos filmes encontrados está apresentado na Tabela 3.2. Esses filmes usaram glicerol como plastificante.

**Tabela 3.2** - Solubilidade em água (S) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes tratados com diferentes soluções de cálcio (Zactiti, 2004).

Filme	Espessura [mm]	S [%]	PVA [g.mm/m <sup>2</sup> .dia.Kpa]
2% CaCl <sub>2</sub>	0,095	4,74	11,18
3% CaCl <sub>2</sub>	0,093	4,80	6,46
4% CaCl <sub>2</sub>	0,087	4,70	6,65
5% CaCl <sub>2</sub>	0,090	4,69	6,46
7% CaCl <sub>2</sub>	0,089	4,37	6,55

### 3.3 Plastificantes

Na fabricação de filmes biodegradáveis por *casting*, o gel submetido à secagem apresenta uma alta coesividade que está diretamente ligada à estrutura do polímero, processo e parâmetros de fabricação (temperatura, tipo de solvente utilizado, técnica de aplicação e evaporação, entre outros) e da presença de aditivos (Guilbert, 1986). Com a secagem do gel, o filme está formado e sua flexibilidade será função da interação entre as cadeias do polímero. Filmes mais rígidos são aqueles que apresentam mais fortes interações e como consequência disso, são menos permeáveis a gases, vapor de água e líquidos (Kester e Fennema, 1986). As transformações que ocorrem durante esse processo podem ser interpretadas a luz do conceito de transição vítrea de biopolímeros amorfos ou parcialmente cristalinos (Collares *et al.*, 2002). O gel, rico em água, está no estado borrachudo e suas moléculas possuem ampla mobilidade e reatividade. Com a evaporação, diminui o volume molar livre e as atrações químicas, ainda fracas, o transformam em um plástico flexível, mas à medida que se desidrata (ou sua temperatura é diminuída) as interações moleculares enrijecem sua estrutura, inibem a mobilidade das cadeias poliméricas e, se não houver possibilidade de formar cristais, ele pode apresentar o comportamento de um vidro quebradiço e impenetrável.

Para atenuar a alta rigidez é necessário adicionar ao filme um plastificante, que o tornará mais manuseável, menos quebradiço e mais flexível (Gontard *et al.*, 1993). Segundo os conceitos da transição vítrea, isto significa diminuir sua Temperatura de Transição Vítrea,  $T_g$ , a um valor baixo da temperatura de utilização e com isso diminuir as forças de atração intermoleculares, causando um aumento do volume livre ou da mobilidade molecular do polímero (Bodmeier e Paeratakul, 1997).

Os plastificantes são definidos como substâncias com alto ponto de fusão e baixa volatilidade que, quando adicionados a outro material provocam certas mudanças nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Além disso, em sua maioria, apresentam caráter hidrofílico, e, por serem normalmente moléculas pequenas, são facilmente acoplados entre as cadeias poliméricas devido à sua habilidade em reduzir a formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias. A incorporação de plastificante em biopolímeros modifica a organização molecular tridimensional da rede polimérica, diminuindo as forças de atração intermoleculares causando um aumento do volume livre ou da mobilidade molecular do polímero (Bodmeier e Paeratakul, 1997). Conseqüentemente, a rede torna-se menos densa com o decréscimo das forças, melhorando a flexibilidade e extensibilidade dos filmes (Sothornvi e Krochta, 2000). Em termos práticos, segundo Debeaufort e Volley (1997) e Lima *et al.* (2007), os plastificantes promovem uma redução da friabilidade, agem como lubrificante da cadeia de biopolímeros melhorando o escoamento e aumentando a flexibilidade, tenacidade, alongamento e resistência ao impacto.

A escolha do plastificante a ser adicionado à formulação depende da compatibilidade deste com o polímero e o solvente utilizados, isto é, deve ser miscível no polímero e no solvente, de forma a evitar a separação prematura no decorrer do processo de secagem. A concentração de plastificante usado na elaboração de filmes geralmente varia de 10 a 60g/100g de matéria seca de polímero, dependendo da flexibilidade desejável (Guilbert *et al.*, 1996). Os plastificantes mais efetivos geralmente têm uma estrutura molecular próxima a do polímero que devem plastificar. Polióis (glicerol, sorbitol, derivados de glicerina, entre outros), monossacarídeos (principalmente a frutose), dissacarídeos, lipídeos e derivados (ácidos graxos, monoglicerídeos, derivados de éster, entre outros), são exemplos de plastificantes.

A literatura registra o uso de vários tipos de plastificantes utilizados na elaboração de filmes e coberturas comestíveis. Os mais recorrentes são os polióis, sobretudo o glicerol

(Gontard *et al.*, 1994; Gontard *et al.*, 1995; Fama *et al.*, 2006; Flores *et al.*, 2007) e o sorbitol (Carvalho, 1997; Sobral, 1999; Anker *et al.*, 2000; Martelli *et al.*, 2006; Lima *et al.*, 2007) ou misturas de glicerol, xilitol e sorbitol (Mali *et al.*, 2005; Talja *et al.*, 2007a; Talja *et al.*, 2007b), a triacetina (Lin *et al.*, 2000). Vários poli-etileno glicóis (PEG 200 a 3400), dietanolamina e trietanolamina e muitos outros compostos foram avaliados por Irissin-Mangata *et al.*, (2001), que recomendaram as etanolaminas como equivalentes ao glicerol. Em outros estudos vários glicóis e uréia foram usados (Lourdin *et al.*, 1997) ou se testaram vários outros polióis (Jangchud e Chinnan, 1999b; Aydinli e Tutas, 2000; Sothornvit e Krochta, 2001).

O uso de ácidos graxos de cadeia curta é limitado pela solubilidade na matriz polimérica (Pommet *et al.*, 2003). Nesses casos pode ser necessário usar etanol como solvente ou adicionar surfactantes.

Açúcares simples ou seus derivados tem sido amplamente utilizados, sendo o mais comum, a frutose (Ghanbarzadeh *et al.*, 2007). Ela mostra excelente comportamento em filmes de alginato (Olivas e Barbosa-Cánovas, 2007) e sacarose ou açúcar invertido (Veiga-Santos *et al.*, 2007). O lactato de sódio mostrou excelente ação sobre o alongamento de filmes de alginato (Parris *et al.*, 1995).

A literatura sobre o uso de surfactantes não-iônicos como plastificante é mais limitada e geralmente está associado a plastificantes pouco solúveis em água. *Tween 20* ou *Span 80* são os mais usados (Rodríguez *et al.*, 2006).

Finalmente existe uma classe de plastificantes não-convencionais, pouco solúveis em água e que está merecendo muita atenção, sobretudo na pesquisa sobre filmes protetores de fármacos. Os citratos estão sendo muito citados como referência, mas sabe-se que eles sequestram o cálcio. Pesquisa na Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA-UNICAMP) (Andreuccetti, 2007) recomenda apenas o citrato de tributílica e o citrato de o-acetiltributílica como plastificantes. Triacetina, ftalatos e alguns citratos são recomendados por Johnson *et al.*, (1991); Lin *et al.*, (2000) e Bonacucina *et al.*, (2006).

Os efeitos do tipo de plastificante, bem como a escolha de sua concentração, são processos complexos, pois o mesmo interfere diretamente nas características do filme. A habilidade destes plastificantes em mudar as propriedades físicas e de permeabilidade à água

do filme dependerá da sua estrutura química (massa molecular, configuração e o número total de grupos hidroxil funcional) e compatibilidade com o polímero (Chambi, 2004).

No caso de alginatos, os plastificantes mais usados são polióis (sobretudo sorbitol ou glicerol. Outros polióis (PEGs) monossacarídeos (principalmente a frutose), dissacarídeos, lipídios e derivados (ácidos graxos, monoglicerídeos, derivados de éster, entre outros), também são utilizados. Os polióis apresentaram variação em solubilidade em água e em higroscopicidade. A Tabela 3.3 extraída de Cohen *et al.* (1993), apresenta valores de ganho de água e solubilidade em água (a determinadas temperaturas) de uma série destes compostos, e que poderão servir de guia para a seleção. Observa-se que o glicerol apresenta um ganho de água superior aos outros polióis e que o manitol praticamente não se associa à água. Em termos de solubilidade e, portanto, tendência a ser lixiviado pela água, o manitol seria o indicado por ser o menos solúvel.

**Tabela 3.3** - Ganho de água e solubilidade em água para polióis.

Compostos	Ganho de água <sup>1</sup> [%]	Solubilidade g [100 g H <sub>2</sub> O] <sup>-1</sup>
Glicerol	51,5	∞ (20 °C)
Xilitol	35,9	179 (94,5 °C)
Manitol	Cerca de zero	22 (166 °C)
Dietileno glicol	43	∞ (-8 °C)
PEG 200	36,7	-
PEG 300	33	-
PEG 400	27,5	-

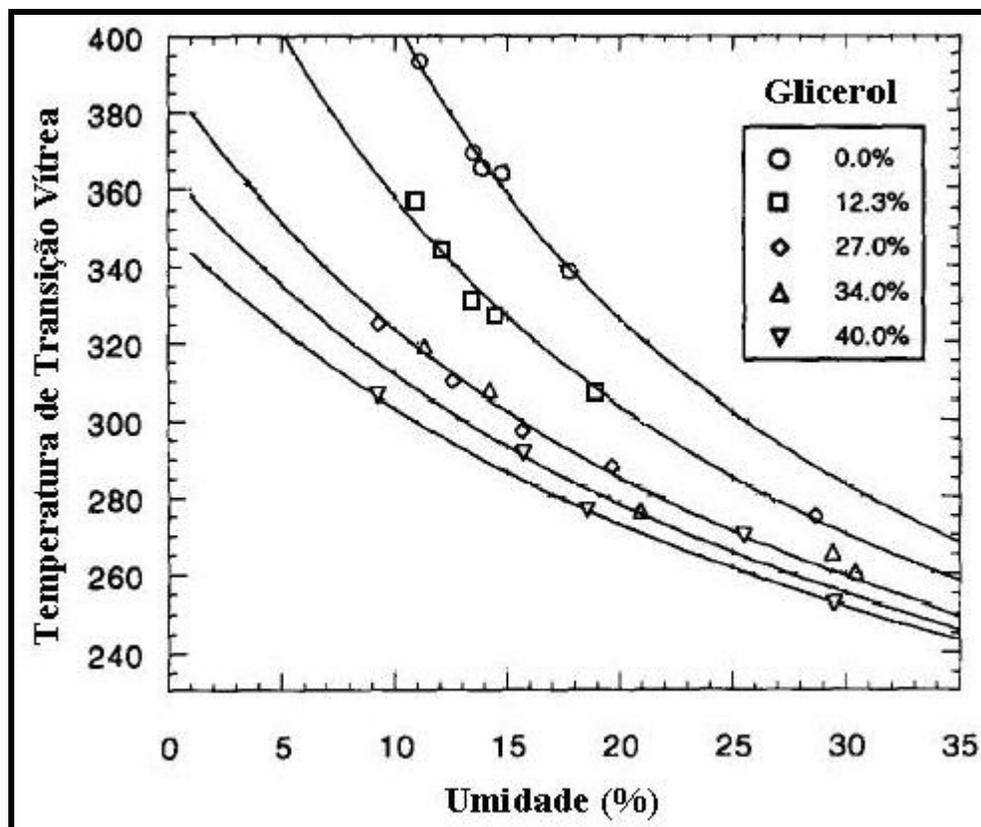
<sup>1</sup> – Ganho de água de polióis a 35 °C e 75% de umidade relativa.

As propriedades de filmes a base de amido foram estudadas por Shimazu *et al.*, (2007) utilizando plastificantes como glicerol e sorbitol; filmes a base de amido carboximetilado em função de diferentes plastificantes (glicerol, sorbitol, xilitol e manitol)

foram avaliados por Kim *et al.*, (2003). Nestes filmes, a tensão de ruptura e o alongamento aumentaram com a maior concentração de sorbitol. A permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi reduzida com o aumento da concentração de manitol, xilitol ou glicerol usados como plastificantes.

Um estudo sobre a influência do tipo de plastificante sobre as propriedades de permeabilidade ao vapor de água e sobre a resistência mecânica em filmes de alginato de cálcio revela que os filmes preparados com sorbitol (6,3 g.mm/Kpa.dia.m<sup>2</sup>) apresentam valores mais baixos de permeabilidade ao vapor de água do que com glicerol (11,1 g.mm/Kpa.dia.m<sup>2</sup>) (Parris *et al.*, 1995). A permeabilidade ao vapor de água pode ser alterada utilizando formulações contendo lipídeos e um tenso-ativo adequado.

A caracterização de biofilmes através da análise de suas propriedades físicas em função de diferentes tipos de plastificantes (glicerol, xilitol e sorbitol) foi recentemente realizada. O aumento da flexibilidade do filme com o conseqüente aumento do teor de plastificante é acompanhado da diminuição da temperatura de transição vítrea e do aumento da umidade (Shaw *et al.*, 2002). A seleção de um plastificante adequado poderia ser realizada através de correlações de Tg para misturas binárias como, por exemplo, a Equação de Gordon-Taylor (Collares *et al.*, 2002). Infelizmente, entretanto, a natureza hidrofílica da maioria dos plastificantes afeta consideravelmente a higroscopicidade do filme e a água é também um poderoso plastificante de biopolímeros. Um exemplo pode ser visto na Figura 3.5, que apresenta valores de Tg em função do conteúdo de glicerol e da umidade no filme (Lourdin *et al.*, 1997). As curvas da figura indicam que o filme confeccionado com 40% de glicerol e com mais de 15% de umidade se encontra plastificado à temperatura ambiente, mas se vitrificaria se colocado em geladeira doméstica.



**Figura 3.4** - Variação da Tg com conteúdo de glicerol e umidade, em filmes de amido de batata (Fonte: Lourdin *et al.*, 1997).

As propriedades mecânicas e físicas de biofilmes à base de glúten de trigo plastificados com glicerol e submetidos a diferentes temperaturas de secagem e umidade relativa, também refletiram efeitos da transição vítrea. Observou-se que a maioria das propriedades mecânicas foi alterada pela diminuição da umidade relativa. O efeito da temperatura de secagem, entretanto, foi mais pronunciado do que o efeito de umidade relativa. Na umidade relativa de 35%, a tensão de ruptura do filme aumentou com o aumento da temperatura de secagem. Entretanto, na umidade relativa de 70%, a tensão de ruptura diminuiu com o aumento da temperatura de secagem. A espessura dos filmes também diminuiu com o aumento da temperatura de secagem (Kayserilioglu *et al.*, 2003).

Como consequência desta relação sinérgica entre os dois plastificantes (água e soluto orgânico) a transição vítrea tem sido usada para confirmar resultados de pesquisa, mas ainda

não está sendo capaz de predizê-los (Arvanitoyannis *et al.*, 1998; Wu *et al.*, 1999; Lin *et al.*, 2000; Vanin *et al.*, 2005; Talja *et al.*, 2007a).

O aumento do volume livre que o plastificante promove na estrutura macromolecular do filme, além de aumentar a flexibilidade, aumenta também a permeabilidade a gases e a solutos (antimicóticos, fármacos). Como a permeabilidade depende da difusividade na matriz (afetada pelo grau de reticulação e pelo volume molar) e da solubilidade (afetada pelo conteúdo de água), plastificantes menos hidrofílicos devem ser os preferidos.

Um problema adicional de plastificantes muito solúveis é sua lixiviação quando em contato com soluções aquosas. Esse problema tem recebido pouca atenção, mas pode resultar em filmes com características inadequadas (Gruetzmann e Wagner, 2005). Essa situação é recorrente em filmes de alginato de cálcio, pois conforme indicado na Figura 3.4 um protótipo de filme contendo o plastificante é inicialmente formado e que é então reticulado em contato com uma solução de cálcio. A fim de minimizar as perdas de plastificante, o pré-filme, no caso de alginato de sódio, pode ser contactado por um período de tempo muito curto (1 minuto) com uma solução mais concentrada de cálcio (Rhim, 2004; Al-Musa *et al.*, 1999). Se essa última opção for adotada, poderá se formar um filme com uma estrutura heterogênea, com uma intensa reticulação na superfície. A perda de plastificante também pode ocorrer devido a lavagem do filme, para eliminar solutos indesejáveis como foi feito por Zactiti (2004) e por Lima *et al.* (2007).

### **3.4 Reticulação x Plastificação**

As características funcionais de um filme biodegradável resultam de um equilíbrio entre o grau de reticulação e a ação de plastificantes. A reticulação do alginato além da natureza do soluto usado e sua concentração, dependerá também do arranjo entre os grupos G e os grupos M na cadeia polimérica. A literatura técnica sobre géis recomenda o uso de alginatos ricos em G, devido ao seu maior poder gelificante. Em filmes, a estrutura mais rígida, obtida com alginato ricos em G poderá ficar comprometida pela necessidade de uma maior concentração de plastificante.

O único trabalho que compara filmes elaborados com alginatos de duas fontes foi publicado recentemente (Olivas e Barbosa-Cánovas, 2007). Infelizmente, entretanto, o estudo se limita a comparar a permeabilidade ao vapor d'água, usando o mesmo conteúdo de plastificante (40% em relação à massa de alginato). Observou-se que o PVA de filmes de alginato com uma relação G/M de 2,2 era a metade do PVA de filmes com G/M igual a 0,67.

Uma situação peculiar pode se desenvolver na confecção de filmes de alginato de cálcio, quando o mesmo aditivo funciona como agente reticulante e como plastificante. Essa situação foi investigada por Turbiani (2007), que usou sorbato de cálcio. O  $\text{Ca}^{++}$  deslocou o  $\text{Na}^+$  do alginato e o íon sorbato, associado ao  $\text{Na}^{++}$ , funcionou como plastificante.

Da mesma forma, o lactato de sódio mostrou ser bom plastificante de filmes de alginato (Parris *et al.*, 1995) e a dupla atividade poderia ser obtida com a adição de lactato de cálcio, que tem sido recomendado como agente gelificante.

Os filmes preparados a partir de polissacarídeos têm sido submetidos a processos de reticulação visando diminuir a solubilidade em água. Filmes de alginato de sódio reticulados por imersão em diferentes concentrações de solução aquosa de  $\text{CaCl}_2$ , mostraram-se insolúveis em água, mas permeáveis a vapores de água (Lima *et al.*, 2007).

### **3.5 Atributos de filmes biodegradáveis**

Os filmes comestíveis e/ou biodegradáveis possuem várias características que estão envolvidas na sua produção as quais indicam parâmetros de qualidade, como espessura, homogeneidade, cor e opacidade, sabor e aroma, propriedades de barreira, propriedades mecânicas, solubilidade em água, grau de intumescimento, isoterma de sorção, microscopia, temperatura de transição vítrea.

Esses atributos finais dos filmes são resultantes das características das macromoléculas utilizadas, das interações entre os constituintes envolvidos na formulação (macromolécula, solventes, plastificante e outros aditivos), do processo de produção, do processo de dispersão da solução filmogênica (pulverização, espalhamento, etc.) e das condições de secagem.

### **3.5.1 Espessura**

A espessura dos filmes é definida segundo as necessidades de utilização como embalagem, considerando-se a natureza, o volume e peso do alimento a ser embalado e as condições de armazenamento. Segundo Gennadios *et al.*, (1993), o controle da espessura dos filmes é importante para sua uniformidade, repetitividade das medidas de suas propriedades funcionais e validade das comparações entre as propriedades dos filmes. Uma não uniformidade na espessura dos filmes pode causar problemas mecânicos e de conservação. A espessura deve ser estabelecida levando-se em conta a utilização final do filme, que vai depender do tipo de alimento que será embalado (Sarmiento, 1999).

A espessura dos filmes é uma das características mais importantes, pois influencia na permeabilidade ao vapor de água (Sobral, 2000). O controle da espessura é difícil, sobretudo nos processos de produção do tipo *casting*. Park e Chinnan (1995) e Sobral (2000) afirmam ainda que a permeabilidade ao vapor de água, ao oxigênio e ao gás carbônico diminuíam conforme a espessura dos filmes aumentava.

Quando se controla a espessura, seja fixando-se a gramatura, seja fixando-se o volume da solução no suporte, deve-se levar em consideração as características das formulações (Sobral, 1999). Cuq *et al.*, (1996) observaram um aumento linear na resistência mecânica dos biofilmes com o aumento da espessura.

### **3.5.2 Textura ou homogeneidade**

A textura ou homogeneidade está relacionada com a aparência do filme e pode ser avaliada por observações visuais e tácteis.

Os filmes após o processo de secagem devem ter uma superfície contínua e homogênea, ou seja, não apresentar rupturas, ausência de partículas insolúveis, poros abertos, zonas de opacidade ou diferenças de coloração (Carvalho, 1997).

### **3.5.3 Cor e opacidade**

Para um bom aspecto visual do filme, ele deve apresentar opacidade e coloração atrativas e não deve sofrer alteração de cor com o tempo de armazenamento, para não prejudicar a aceitabilidade do produto acondicionado. A transparência e a opacidade do polímero é consequência da morfologia ou estrutura química relacionada à massa molecular do material (Chen, 1995). Quando a transparência é um ponto essencial na visualização de um produto, filmes feitos de material lipídico, como cera de carnaúba ou cera de abelha, devem ser evitados (Gontard *et al.*, 1994). A adição de lipídeos muda a aparência dos filmes de hidrocolóides, tornando-os mais opacos (Kester e Fennema, 1986). Trabalhando com filmes emulsionados de metilcelulose com cera de parafina, Gallo *et al.*, (2000), observaram que estes filmes eram cinco vezes menos transparentes que o mesmo filme sem a adição do lipídeo.

### **3.5.4 Sabor e aroma**

O sabor e aroma dos biofilmes é um aspecto importante, pois uma vez que estes estarão em contato com o alimento, é desejável que os mesmos apresentem características sensoriais neutras, de modo que não altere os atributos sensoriais dos alimentos. Em algumas situações, pode haver interesse tecnológico em adicionar componentes que promovam sabor e/ou aroma nos biofilmes que serão aplicados nos alimentos. Filmes a base de hidrocolóides geralmente apresentam características mais neutras do que os filmes formados de lipídeos e seus derivados, pois estes podem apresentar sabor residual (Gontard e Guilbert, 1996), podendo haver alteração nas características naturais dos alimentos que serão embalados.

### **3.5.5 Propriedades de barreira**

As propriedades de barreira são características de grande importância para os filmes comestíveis e/ou biodegradáveis, que podem atuar como barreira ao vapor de água, aos gases, solutos, óleos, gorduras e aromas.

As propriedades de barreira dos biofilmes dependem principalmente do tipo de produto alimentício que será embalado (Debeaufort *et al.*, 1998).

#### **1) Propriedades de barreira ao vapor de água**

A migração de vapor de água é um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial e da estabilidade da estocagem (Gontard e Guilbert, 1994).

A permeabilidade é definida como uma propriedade do par filme/permeado (vapor de água, oxigênio, gás carbônico, etc.), em condições bem definidas de temperatura, umidade relativa, espessura e diferença de pressão parcial do soluto em questão. No caso da PVA, o ganho de peso de uma célula utilizada para a determinação da permeabilidade ao vapor de água é registrado a partir da passagem de vapor de água através do filme. Permeabilidade, entretanto, não deve ser confundida com transporte através de poros, uma vez que a mesma consiste num processo de dissolução e difusão, isto é, o permeante se dissolve em um lado do filme e difunde até o outro lado do mesmo (McHugh e Krochta, 1994a).

Dentre os principais fatores que afetam a permeabilidade ao vapor de água, pode-se destacar (McHugh e Krochta, 1994b): natureza química da macromolécula, característica estrutural da matriz polimérica, natureza do permeante e condições ambientais.

A natureza química da macromolécula interfere nas propriedades de barreira dos filmes comestíveis ou biodegradáveis. Macromoléculas altamente polares (polissacarídeos e proteínas) contêm grupos hidrofílicos, resultando em filmes com alta permeabilidade ao vapor de água. Normalmente, o grupo funcional das macromoléculas polares, interage com a água através de pontes de hidrogênio, resultando na adsorção/absorção de água em altas umidades relativas. Assim, os altos coeficientes de solubilidade e absorção em água (rompimento de interações intermoleculares que leva a um aumento do coeficiente de difusão) são responsáveis pelas altas taxas de permeabilidade ao vapor de água. A natureza química dos

aditivos presentes na formulação dos filmes também exerce influência nas propriedades de barreira (McHugh e Krochta, 1994a).

As condições da realização dos ensaios experimentais influenciam a permeabilidade dos filmes comestíveis. Dentre as condições experimentais, temperatura e umidade relativa apresentam maior efeito sobre a permeabilidade e esses parâmetros nem sempre estão explicitados em dados apresentados na literatura. Na prática, para a maioria dos filmes comestíveis, a permeabilidade ao vapor de água depende da diferença de pressão de vapor entre o meio interno e externo ao filme. De uma maneira geral, a permeabilidade aumenta com o aumento da diferença de pressão uma vez que grandes diferenças exigem valores altos de UR em uma das faces do filme aumentando a umidade de equilíbrio nessa superfície (McHugh e Krochta, 1994a). Segundo Sobral (2000), a permeabilidade ao vapor de água também é afetada pela espessura, sendo que a mesma aumenta à medida que a espessura é aumentada.

## **2) Propriedades de barreira a gás**

A permeabilidade de gases e vapores em filmes comestíveis e/ou biodegradáveis pode ocorrer por dois mecanismos: difusão capilar e difusão molecular. A difusão capilar é dominante em materiais porosos ou com imperfeições. A difusão molecular envolve a solubilidade do gás permeante no filme, difusão através do filme e dessorção do outro lado do filme. O processo de difusão em sistema polímero/solvente depende do tamanho, natureza química, configuração e polaridade da molécula penetrante. Os fatores que afetam os movimentos das cadeias de polímeros incluem forças de atração entre as cadeias como pontes de hidrogênio e interações tipo Van der Waals, grau de interação molecular e taxa de cristalização (Kerter e Fennema, 1986).

### **3.5.6 Propriedades mecânicas**

As principais propriedades mecânicas dos biofilmes comestíveis e/ou biodegradáveis são a tensão de ruptura e alongamento. A tensão de ruptura é a máxima força suportada pelo filme até o momento da quebra. O alongamento é a habilidade do filme em se estender

(elasticidade). Os filmes obtidos devem ser resistentes a ruptura e a abrasão, fazendo com que o alimento não perca sua integridade e proteção por manuseio e transporte. Além disso, ele deve possuir flexibilidade suficiente para se adaptar a eventuais deformações no alimento, sem dano mecânico (Gontard *et al.*, 1994).

As propriedades mecânicas dos filmes dependem da natureza do material filmogênico utilizado, como também da coesão estrutural da matriz polimérica deste filme. A coesão está relacionada com a aptidão do polímero para formar fortes e/ou numerosas ligações entre duas cadeias poliméricas, que dificultam sua separação, quando submetidas a forças mecânicas (Gontard, 1991). Macroscopicamente, as propriedades mecânicas dos filmes comestíveis, dependem da formulação (macromolécula, solvente, plastificante, etc.), do processo de obtenção e modo de aplicação (pulverização no caso de coberturas, suspensão fundida, etc.).

Filmes biodegradáveis preparados à base de hidrocolóides possuem elevada resistência, enquanto que os filmes de lipídeos caracterizam-se por apresentarem baixa resistência mecânica (Kerter e Fennema, 1986). Alguns lipídeos, como acetoglicerídios, ácidos graxos, monoglicerídeos são utilizados para aumentar a flexibilidade dos filmes poliméricos, pois apresentam forças intermoleculares fracas entre as cadeias poliméricas adjacentes. A desvantagem é que a adição de material hidrofóbico aos filmes pode aumentar sua permeabilidade a gases (Callegarin *et al.*, 1997).

### **3.5.7 Solubilidade em água**

A solubilidade em água é uma propriedade de suma importância dos filmes biodegradáveis, no que se referem as suas aplicações, pois algumas delas requerem insolubilidade em água para manter a integridade do alimento, como na proteção dos alimentos onde a atividade de água é alta ou ainda quando o filme entra em contato com a água durante o processamento do alimento embalado (Gontard *et al.*, 1992; Pérez-Gag e Krochta, 2001). Mas, segundo Pérez-Gag e Krochta (2001), em alguns casos, a solubilidade em água é requerida, como nos casos em que alimentos desidratados devam sofrer hidratação prévia ao consumo (sopas instantâneas, arroz semi-prontos, entre outros), dispensando o uso de embalagens.

A solubilidade em água também influencia as propriedades de barreira ao vapor de água dos filmes. Então, para se obter uma baixa permeabilidade ao vapor de água (dentro de uma grande faixa de umidade relativa), é necessário utilizar-se um material insolúvel ou pouco solúvel em água.

### **3.5.8 Grau de intumescimento**

Segundo Lucas *et al.* (2001), o grau de intumescimento de filmes é o resultado da difusão de moléculas de solventes para o interior dos mesmos e que se acomodam na estrutura polimérica promovendo sua relaxação. Essa retenção de moléculas ocorre, inicialmente, nos espaços vazios. O intumescimento, entretanto, envolve inevitavelmente uma mudança no arranjo espacial das cadeias poliméricas resultando em um aumento de volume da amostra que pode chegar ao colapso da estrutura.

### **3.5.9 Isotermas de sorção**

As isotermas de sorção interrelacionam o conteúdo de água do alimento (g água/g de massa seca), com a atividade de água a uma temperatura constante (Fennema, 1996). A atividade de água ( $a_w$ ) é um parâmetro físico-químico definido como a “pressão de vapor no alimento ( $P$ ) a uma temperatura definida dividido pela pressão de vapor de água pura ( $P_o$ ) na mesma temperatura constante”, de acordo com a Equação [3.1].

$$a_w = \frac{p}{p_o} = \frac{URE}{100} \quad [3.1]$$

Onde:  $URE$  é a Umidade Relativa de Equilíbrio.

Em produtos alimentícios as isotermas de sorção geralmente podem ser divididas em três regiões. A primeira região está localizada na faixa de atividade de água ( $a_w$ ) de 0 – 0,35 e

representa a adsorção de água na monocamada; a segunda região com atividade de água entre 0,35 – 0,60, representa a adsorção nas demais camadas após a monocamada, e a terceira região, que corresponde a uma atividade de água superior a 0,60, representa a região onde a água é inicialmente condensada no interior dos poros e depois na superfície, causando a dissolução de materiais solúveis presentes (Lomauro *et al.*, 1985).

Para a determinação experimental de umidade de equilíbrio torna-se necessário um ambiente com umidade relativa constante e controlada. O método de controle de umidade mais usado é o que utiliza soluções aquosas de ácido sulfúrico e soluções saturadas de sais.

Várias equações são utilizadas para representar as curvas de sorção de alimentos. Os modelos de GAB (Guggenheim-Anderson-De Bôer) e de BET (Brunauer-Emmett-Tetter) são preferidos porque tem bases físico-químicas mais sólidas. O modelo GAB abrange uma faixa de atividade de água entre 0,1 – 0,9, enquanto o modelo BET fornece um bom ajuste para uma variedade de alimentos na região de água entre 0,05 – 0,45 (Rizvi, 1995).

O Modelo de BET (Brunauer, Emmett e Teller, 1938) se baseia na suposição de que a água é adsorvida na forma de camadas. A primeira se fixa por adsorção sobre pontos uniformemente localizados enquanto que as camadas seguintes se fixam entre si mediante pontes de hidrogênio, sendo que o fator que limita o número de camadas adsorvidas é o diâmetro dos capilares. A equação BET, é escrita da seguinte forma.

$$X = \frac{X_m C a_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]} \quad [3.2]$$

Onde:  $X_m$  é a umidade na monocamada molecular (g água/ g sólido seco);

$C$  é uma constante.

Uma detalhada pesquisa na literatura (Van Der Berg e Bruin, 1981) indicou que a equação mais eficiente para a predição das isotermas de sorção é a equação de GAB. Ela é um modelo relativamente simples com um pequeno número de parâmetros que têm significado físico, e pode ser aplicada a uma grande faixa de atividade de água.

O Modelo de GAB (Guggenheim, Anderson e De Bôer) estendeu as teorias de adsorção física de BET, resultando numa equação tripamétrica, que permite um melhor

ajuste dos dados de sorção dos alimentos até a atividade de água de 0,9 (Van der Berg e Bruin, 1981).

A equação de GAB é escrita como:

$$X = \frac{X_m C_{GAB} K_{GAB} a_w}{(1 - K_{GAB} a_w)(1 - K_{GAB} a_w + C_{GAB} K_{GAB} a_w)} \quad [3.3]$$

Onde:  $C_{GAB}$  e  $K_{GAB}$  são constantes de adsorção relacionadas com as interações energéticas entre as moléculas da monocamada e as subseqüentes, em um do sítio de sorção.

Quando  $K_{GAB} = 1$ , a equação GAB fica reduzida a equação BET.

### 3.5.10 Observações microscópicas

A caracterização dos filmes biodegradáveis através da microscopia é de grande importância, quando se deseja obter uma melhor compreensão do comportamento dos filmes. A análise de microscopia mais utilizada para avaliar a microestrutura de filmes biodegradáveis é a microscopia eletrônica de varredura. Entretanto, se o filme for diretamente submetido ao feixe de luz, ele será degradado. Uma alternativa é utilizar um feixe de luz de intensidade bem baixa, 5 a 10 kV. Para melhor visualização da imagem é necessário metalizar a amostra com uma fina camada de ouro, já que a maioria dos materiais biodegradáveis é a base de carbono.

A microscopia é extremamente eficaz para avaliar a superfície dos filmes, e para investigar a estrutura interna do material é necessário fazer uma fratura na amostra e observar o perfil do corte no microscópio. Para que ocorra o mínimo de alteração na estrutura do material, recomenda-se uma fratura crioscópica, geralmente utilizando-se nitrogênio líquido. O corte feito simplesmente com um instrumento cortante como tesoura ou estilete pode mascarar eventuais falhas/defeitos na estrutura do filme.

Veiga-Santos *et al.* (2007), investigaram a microestrutura de filmes biodegradáveis por observação direta em microscópio óptico de lente polarizada, sem preparo prévio, através

de transmitância. Para essa metodologia foi possível observar heterogeneidades e a formação de cristalização.

A utilização da microscopia óptica para observar materiais biodegradáveis é uma ferramenta útil, rápida e de relativo baixo custo.

### **3.5.11 Temperatura de Transição Vítreo**

A transição vítreo ( $T_g$ ) refere-se à temperatura na qual ocorre uma mudança estrutural de segunda ordem nos materiais amorfos (Perez, 1994). A determinação dessa temperatura tem despertado um grande interesse nos últimos anos, entre os cientistas de alimentos, pois ajuda a explicar o comportamento químico e físico dos sistemas alimentícios (Kumagai *et al.*, 2000; Collares *et al.*, 2002).

A transição vítreo é específica para cada material e corresponde a uma transição de ordem estrutural, levando a uma mudança da mobilidade e flexibilidade molecular (Perez, 1994).

O valor da  $T_g$  é governado primeiramente pela composição química e pela presença de plastificantes e, secundariamente pelas características estruturais, como: ramificações da cadeia, ligações cruzadas e cristalinidade (Rogers, 1985). Nessa temperatura o sistema passa de um estado vítreo para o estado gomoso. O estado vítreo é caracterizado por alta viscosidade, rigidez e estabilidade, dada por uma baixa mobilidade molecular, onde os movimentos moleculares estão restritos a movimentos rotacionais e movimentos de extremidade de fraca amplitude. Enquanto o estado gomoso a viscosidade diminui bruscamente e aumenta a mobilidade das cadeias de macromoléculas (Souza, 2001). Desta maneira, a  $T_g$  pode resultar em um índice para o comportamento físico e físico-químico de um produto alimentício, o que vem despertando muita atenção devido às conseqüências no processamento e vida de prateleira dos mesmos (Ross, 1995).

A temperatura de transição vítreo é fortemente influenciada pela adição de plastificante, de modo que, quanto mais plastificante existir no material, menor deverá ser seu valor. A água age como plastificantes em materiais alimentícios amorfos, e o conteúdo de água

define a localização de  $T_g$ . A plastificação pela água é típica de carboidratos de baixo peso molecular, oligossacarídeos, polissacarídeos e proteínas (Ross, 1995).

As propriedades mecânicas e de barreira dos polímeros também estão relacionadas com a  $T_g$ . Dessa forma, o conhecimento da temperatura de transição vítrea dos filmes comestíveis e/ou biodegradáveis ajuda a escolher as melhores condições de armazenamento, sendo esperado que a permeação a gases e ao vapor de água através dos filmes seja maior acima da  $T_g$ , onde as cadeias de polímeros estão em maior movimento (Rogers, 1985).

Segundo Canevarolo (2004), para se conhecer as características termo-dinâmico-mecânicas de uma amostra, é necessário varrer uma faixa de temperatura na qual se espera encontrar um fenômeno. Normalmente, na tecnologia de filmes comestíveis, o fenômeno de interesse é a transição vítrea.

O emprego de agentes plastificantes é necessário para evitar o caráter quebradiço do filme comestível. Além disso, esse componente, normalmente um poliol, reduz a temperatura de transição vítrea do sistema. Em temperaturas abaixo da  $T_g$ , o filme se comportará como vidro frágil, mas em temperatura acima da  $T_g$ , o material existirá em um estado borrachento, mais macio (Mendieta-Taboada, 2008 e Roos, 1995).

# 4 MATERIAL E MÉTODOS

## 4.1 Materiais

### 4.1.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada foi o alginato de sódio obtido de algas *Macrocystis Pyrifera* (Sigma, USA), como componente matricial para a formação da estrutura tridimensional. O alginato obtido desse tipo de alga possui alto conteúdo de blocos manurônico (M) e excelentes propriedades de formação dos filmes (ver Tabela 3.1).

### 4.1.2 Plastificantes

Os compostos orgânicos utilizados como plastificantes (em grau de pureza PA) foram:

- Glicerol (Synth, Brasil);
- Poli-etileno glicol – 300 (Synth, Brasil);
- Sorbitol (Vetec, Brasil);
- Manitol (Vetec, Brasil);
- Xilitol (Acros, USA);
- Maltitol (Getec, Brasil);
- Lactose (Ecibra, Brasil);
- Sacarose (Synth, Brasil);
- Frutose (Synth, Brasil);

- Etanolamina (Vetec, Brasil);
- Lactato de sódio (Synth, Brasil);
- *Tween* 20 (Synth, Brasil);
- Triacetina (Synth, Brasil);
- Ácido hexanóico (Vetec, Brasil);
- Citrato de tributíla (Acros, USA).

### **4.1.3 Agente reticulante**

Foi utilizado o cloreto de cálcio dihidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), obtido da Merck, como agente reticulante.

## **4.2 Elaboração dos filmes - Ensaios de definição da metodologia**

Ensaios preliminares foram realizados para promover a familiarização com a metodologia e a confecção dos filmes.

A elaboração dos filmes seguiu o fluxograma indicado na Figura 4.1 que é uma adaptação da Figura 3.4. A diferença entre os dois processos de confecção se resume a uma etapa de enxágüe após o banho da reticulação complementar, uma tentativa frustrada de melhorar o aspecto do filme, como será comentado abaixo. Os valores dados na Figura 4.1 correspondem a um filme padrão que tem glicerol como plastificante e as concentrações das duas soluções reticulantes foram definidas conforme será descrito no Item 4.3.

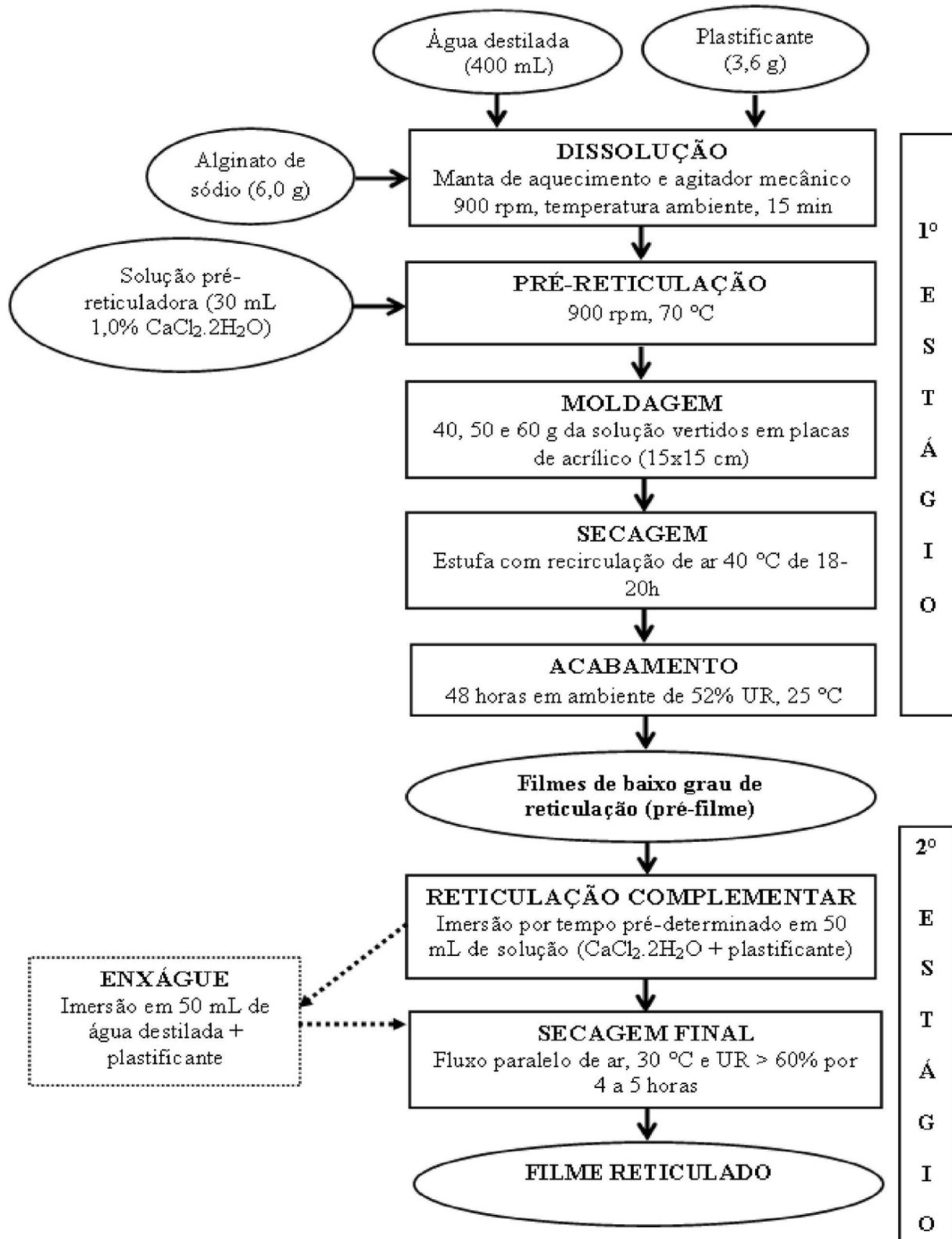


Figura 4.1 - Fluxograma padrão da confecção de filmes de alginato (adaptado de Zactiti e Kieckbusch, 2005).

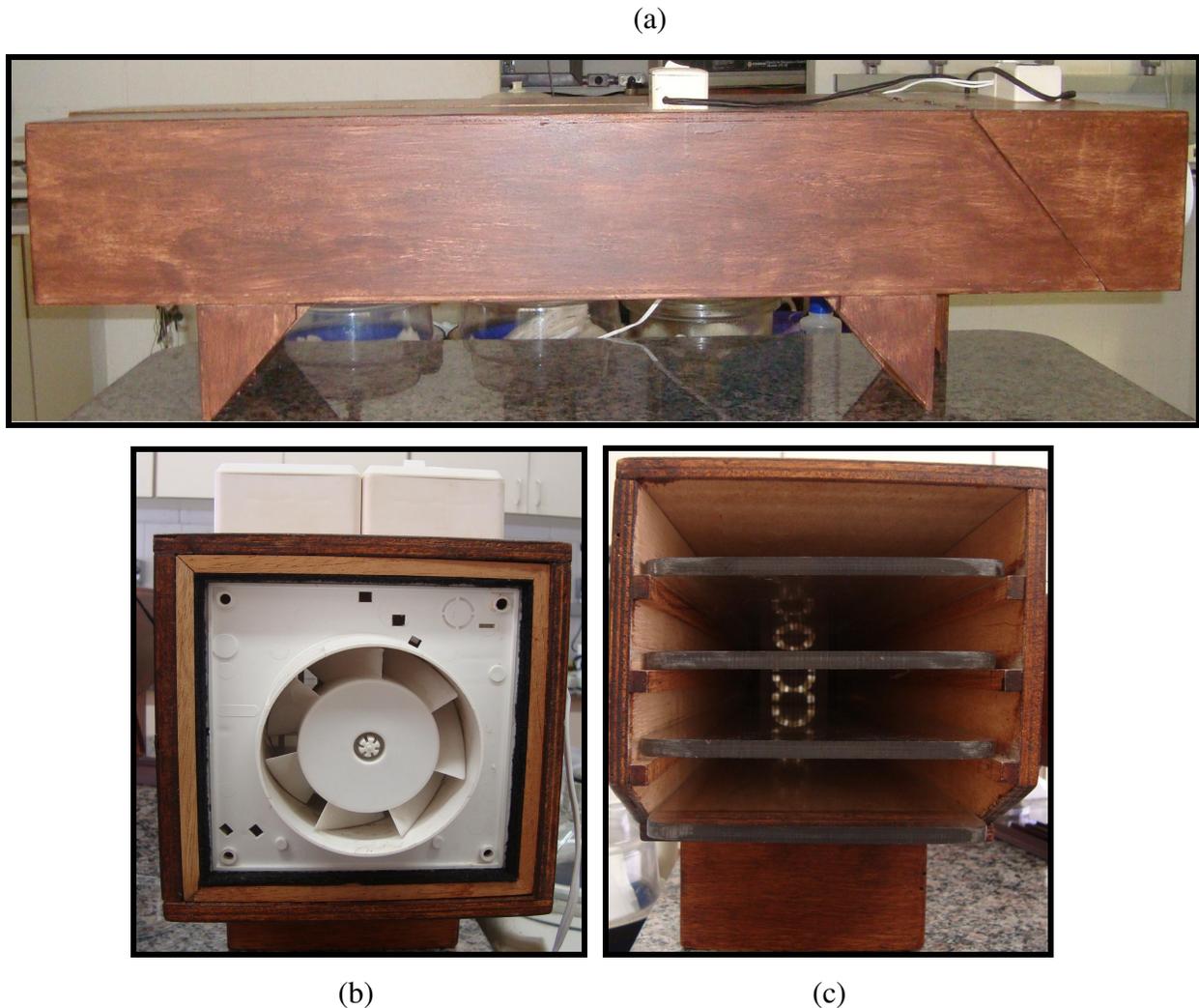
Em termos gerais, no 1º Estágio, o alginato de sódio (6,0 g) era dissolvido em 400 mL de água destilada, em um *becker* de 600 mL, sob agitação magnética constante. Em seguida era adicionado o plastificante. Nos ensaios definitivos, a massa de plastificante era 3,6 g, mas em alguns estudos, usou-se uma quantidade menor dos mesmos. A solução era aquecida a 70 °C usando uma manta aquecedora (Fisaton, modelo 67, Brasil) e, na seqüência, adicionava-se 30 mL da solução pré-reticuladora, mantendo a temperatura em 70 °C, sob intensa agitação. Ensaios preliminares, nos quais se variou a quantidade de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de 0,6 a 1,2% nessa solução, indicaram que a concentração de 1,0% de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  produzia uma pré-reticulação adequada e a solução mantinha uma consistência que permitia seu manejo sem a retenção de bolhas de ar. Devido à rápida reação de reticulação com  $\text{Ca}^{++}$ , esta solução reticuladora deve ser adicionada lentamente à solução de alginato, através de uma bomba peristáltica (Masterflex, modelo 77120-70, USA) em uma vazão máxima de 0,6 mL/min para evitar gelificação localizada. Os filmes foram obtidos pela técnica *casting*, isto é, alíquotas de 40, 50 ou 60 g da solução foram vertidas em placas (bandejas quadradas, 15x15 cm) de acrílico (área = 225 cm<sup>2</sup>) que foram secados a 40 °C em estufa com recirculação de ar (Fanem, modelo 099EV, Brasil) durante 18 a 20 horas. Após a secagem, os filmes foram removidos do suporte e armazenados a uma UR de 52% e temperatura de 25 °C por 48 horas.

No 2º Estágio, esses pré-filmes são submetidos a um tratamento por imersão em 50 mL de uma solução aquosa de cloreto de cálcio contendo os plastificantes, em diferentes concentrações, a temperatura ambiente para uma reticulação complementar. Os filmes assim tratados eram retirados do banho, deixados escorrer e colocados sobre uma placa de acrílico, com as bordas dos filmes fixadas pelo peso de uma moldura feita com tubo de aço inoxidável para evitar o enrugamento. Na seqüência, essas placas contendo até 7 filmes eram inseridas em um secador tipo túnel (Figura 4.2). Os filmes são submetidos a um fluxo paralelo de ar, a uma temperatura de 30 °C e UR acima de 60% por 4 a 5 horas.

Nos primeiros ensaios, esse procedimento gerava filmes com manchas em forma e aparência de lentes bem definidas na superfície dos mesmos. Não foi possível constatar se essas manchas interferiam nas características como PVA e resistência mecânica. Após tentar várias alternativas para sanar esse problema, observou-se que um simples enxágüe do filme eliminava a maior parte dessas imperfeições. Portanto, essa etapa adicional passou a ser utilizada, conforme o esquema alternativo da Figura 4.1 destacado com seta pontilhada.

Os valores das propriedades físicas medidas, entretanto, tendiam a ser muito semelhantes entre si, não refletindo tendências que haviam sido encontrados antes da introdução da etapa de enxágüe. Essa rápida lavagem, portanto, mostrou ter uma influência atenuante sobre as variações dos valores das propriedades, fato mais negativo do que a presença das manchas, pois conseguia extrair solutos (sobretudo plastificante) do filme.

Finalmente, após várias outras tentativas, descobriu-se, por acaso, que se o filme retirado do banho de reticulação era imediatamente colocado sobre a placa de acrílico (sem deixar escorrer), a ocorrência de manchas desaparecia. Desta forma, eliminou-se a etapa de enxágüe no processo de confecção de filmes e tornou-se a utilizar o fluxograma convencional da Figura 4.1 na confecção dos filmes.



**Figura 4.2** - Secador tipo túnel: (a) – vista frontal, (b) e (c) – vistas laterais.

### 4.3 Elaboração dos filmes

#### 4.3.1 Plastificantes avaliados

Conforme já mencionado na Revisão Bibliográfica, a literatura registra uma série de compostos que apresentam características plastificantes em biofilmes de polissacarídeos ou de proteínas. A Tabela 4.1 lista os compostos que foram pré-selecionados para serem testados nesta pesquisa, juntamente com algumas propriedades físicas.

**Tabela 4.1** - Propriedades físicas dos compostos pré-selecionados para serem testados na pesquisa.

Nome	Fórmula química	Massa molecular [g.mol <sup>-1</sup> ]	Ponto de fusão [°C]	Solubilidade em água [g/100mL]
Glicerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92,1	18,1	∞
PEG - 300	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)n.H <sub>2</sub> O	-	-	Alta
Sorbitol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	182,2	110-112	220 à 20 °C
Manitol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	182,2	166-170	213 à 25 °C
Xilitol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	152,2	92-96	63 à 20 °C
Maltitol	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>11</sub>	344,3	145	Muito solúvel
Lactose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342,3	223	21,6 à 20 °C
Sacarose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342,3	186	200 à 25 °C
Frutose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180,2	103	Muito solúvel
Etanolamina	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO	61,1	10,5	Muito solúvel
Lactato de sódio	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>3</sub>	112,1	17	-
<i>Tween 20</i>	C <sub>58</sub> H <sub>114</sub> O <sub>28</sub>	1227,5	252,6	Muito solúvel
Triacetina	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	218,2	- 78	7,0 à 25 °C
Ácido hexanóico	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116,2	- 3,4	1,1 à 20 °C
Citrato de tributila	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>7</sub>	360,4	-	-

A literatura sugere que o potencial plastificante de compostos deve ser comparado em função de sua concentração molar. Os primeiros ensaios procuraram seguir essa proporção, baseando-se na formulação do filme padrão, que usa 3,6 g (isto é, 0,039 mols) de glicerol para 6 g de alginato de sódio. Ensaios com essa proporção, usando moléculas maiores como sacarose e frutose, entretanto, geravam solução filme formadoras difíceis de trabalhar, produzindo filmes irregulares e com uma aparente macro-estrutura cristalina.

Como conseqüência, estabeleceu-se um procedimento padrão, que usa 0,6 g de plastificante/ g de alginato. Quando havia indicação que o filme produzido era prejudicado pelo excesso de plastificante, novos filmes eram confeccionados com uma proporção menor dos mesmos.

#### **4.3.2 Pré-reticulação (1º Estágio)**

O filme produzido no 1º Estágio (mais adequadamente denominado de pré-filme) deve ter uma resistência mecânica suficiente para permitir seu manuseio. Ensaios preliminares, usando glicerol como plastificante, procuraram definir a concentração de cálcio na solução pré-reticuladora (30 mL) para alcançar esse grau de manuseabilidade, sem prejuízo da aparência do pré-filme.

Foram confeccionados filmes segundo a metodologia da Figura 3.4, usando 0,6%, 0,7%, 0,8%, 0,9%, 1,0% e 1,2% de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nos 30 mL de solução pré-reticuladora.

#### **4.3.3 Reticulação complementar (2º Estágio)**

A reticulação complementar é realizada pela imersão do pré-filme em uma solução contendo  $\text{Ca}^{++}$  e plastificante. As pesquisas no LEPPbio indicam que o tempo de imersão, a concentração de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e do plastificante estão interligados e dependem da função a que se destina o filme.

Com a finalidade de otimizar e uniformizar uma sistemática para a produção de filmes, foram confeccionados filmes pela reticulação complementar a partir de pré-filmes

contendo glicerol, xilitol, manitol, sorbitol e etanolamina, conforme as variantes indicadas pelas Formulações A a G, da Tabela 4.2. Estes filmes tiveram suas principais características determinadas conforme o item 4.4. A Formulação G é a otimização dos melhores resultados das demais formulações.

**Tabela 4.2** - Porcentagem de plastificantes e cloreto de cálcio e o tempo de imersão na solução reticuladora do 2º Estágio nas formulações para filmes de alginato.

<b>Formulação</b>	<b>% Plastificantes</b>	<b>CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O</b>	<b>Tempo [min]</b>
<b>A</b>	0	5	2 e 5
<b>B</b>	2	5	2 e 5
<b>C</b>	5	5	2 e 5
<b>D</b>	3	2	2 e 5
<b>E*</b>	3	3	3
<b>F</b>	3	3	3, 15 e 30
<b>G</b>	3	3	15

\* Na Formulação E, foi introduzido uma etapa de enxágüe (1 minuto em água destilada).

Alguns resultados obtidos com as Formulações A até E já foram divulgados em congressos (Santana e Kieckbusch, 2008a; Santana e Kieckbusch, 2008b e Santana e Kieckbusch, 2009) e devem ser considerados como preliminares.

A Secção 5.2, de RESULTADOS E DISCUSSÃO, apresenta a devida consideração aos resultados obtidos com a Formulação F, que indicaram o tempo de 15 minutos de imersão como o mais indicado para otimizar os atributos físicos dos filmes. Todos os demais resultados correspondem à Formulação G.

Após a seleção da melhor formulação, foi testado também a mistura em diferentes proporções dos plastificantes citrato de tributila e glicerol (Tabela 4.3) nos filmes de alginato de cálcio.

**Tabela 4.3** - Porcentagem de plastificantes citrato de tributílica e glicerol nos pré-filmes de alginato de cálcio.

<b>% Citrato de tributílica</b>	<b>% Glicerol</b>
100	0
70	30
60	40
50	50
30	70
10	90

Essa pesquisa deu especial consideração também aos filmes produzidos no 1º Estágio. Esse pré-filme reflete melhor o efeito dos plastificantes, uma vez que não há uma possível influência da solução de reticulação do 2º Estágio. O comportamento desses pré-filmes também serviu para descartar algumas formulações. Na Secção 5.1 são mostrados os resultados de caracterização de filmes do 1º Estágio e na Secção 5.2, os de filmes submetidos aos dois estágios.

Apenas formulações que produziram filmes homogêneos, contínuos, flexíveis e de fácil desprendimento do molde de acrílico foram consideradas. Todos os filmes foram acondicionados em dessecador à temperatura ambiente e umidade relativa de 52% durante 3 dias para uniformização, antes da realização dos ensaios de caracterização.

#### **4.4 Caracterização dos filmes**

Os filmes foram caracterizados, inicialmente, quanto ao aspecto visual, conteúdo de umidade, solubilidade em água, espessura, permeabilidade ao vapor de água, grau de intumescimento e resistência mecânica. Após a seleção de filmes mais adequados, foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura, cor e opacidade, isotermas de sorção e temperatura de transição vítrea. O pH dos filmes foi monitorado, mas não controlado.

Os procedimentos de análise destas características são apresentados, as seguir, nas seções 4.4.1 a 4.4.11.

#### **4.4.1 Aspecto visual**

Foi realizada uma avaliação subjetiva pelas observações visual e tátil, visando utilizar apenas filmes homogêneos (ausência de partículas insolúveis e coloração uniforme), contínuos (sem a presença de rupturas ou zonas quebradiças), com uma superfície lisa, que facilite o manuseio (facilidade de desprendimento do suporte) e que apresentem boa flexibilidade. Os filmes que não apresentaram tais características foram descartados.

#### **4.4.2 Conteúdo de umidade ( $\omega$ )**

O conteúdo de água de filmes equilibrados em ambientes a 52% UR a 25 °C foi determinado por gravimetria usando estufa a vácuo a 105 °C durante 24 h. O cálculo da umidade foi realizado pela Equação [4.1], e expresso em fração de massa.

$$\omega = \left( \frac{m_u - m_s}{m_u} \right) \quad [4.1]$$

Onde:  $\omega$  é a fração de massa de umidade do filme;

$m_u$  é a massa total inicial da amostra de filme (g);

$m_s$  é a massa seca do filme (g).

Foi determinada também a umidade de equilíbrio a 75% de UR dos filmes otimizados, pois uma variação excessiva entre os dois valores é uma boa indicação da higroscopicidade do filme.

#### 4.4.3 Massa solubilizável (S)

A massa solubilizável em água dos filmes (S) foi determinada segundo metodologia proposta por Irissin-Mangata *et al.* (2001). A massa ( $m_i$ ) de uma amostra do filmes foi quantificada e imersa em 50 mL de água destilada sob agitação (175 rpm) à 25 °C por 24 h, utilizando-se um *Shaker Bath Orbit* (Lab-Line, EUA). Após esse tratamento o filme foi levado à estufa para a determinação da massa seca final,  $m_f$ . A matéria solubilizada foi expressa em função da massa seca inicial, sendo os valores obtidos por aplicação da Equação [4.2]:

$$S = [m_i(1 - \omega) - m_f] / [m_i(1 - \omega)] \quad [4.2]$$

#### 4.4.4 Espessura ( $\delta$ )

Ensaio preliminares indicaram que a espessura do filme influencia consideravelmente a permeabilidade ao vapor de água e a tensão na ruptura. A fim de dar a devida consideração a esse parâmetro, procurou-se trabalhar com três níveis de espessura diferentes. Para tanto, vertia-se quantidades diferentes (40, 50 e 60 g) da solução filme-formadora nos moldes quadrados de acrílico.

A espessura foi medida com um micrômetro digital (Mitutoyo, modelo MDC-25S, resolução 0,001 mm, Japão). A espessura final foi calculada pela média aritmética de quinze medidas aleatórias sobre uma área de 50,3 cm<sup>2</sup> (diâmetro igual a 8 cm), para os ensaios de permeabilidade ao vapor de água, e a média de dez medidas aleatórias sobre uma área de 25 cm<sup>2</sup> (10 x 2,5 cm), para os ensaios mecânicos. Essas medidas foram obtidas após o período de acondicionamento dos filmes (52% UR à 25 °C ± 1 °C).

#### 4.4.5 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A PVA foi determinada gravimetricamente, em ambiente a  $25\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ , de acordo com o método E95-96 (ASTM, 1995a), utilizando uma pequena célula de acrílico com uma tampa, dotada de uma abertura central, na qual se fixou o filme. O fundo da célula foi preenchido com cloreto de cálcio granulado (Ecibra, Brasil) para mantê-lo a 0% de UR. Essa célula foi colocada dentro de outro recipiente de acrílico, hermeticamente fechado (ver Figura 4.3). O fundo desse segundo recipiente contém uma solução saturada de NaCl (Synth, Brasil) para manter o ambiente a 75% de UR, obtendo-se assim uma diferença constante de pressão de vapor d'água,  $\Delta P_w$ . O aumento de massa total da célula, que foi monitorada ao longo do tempo (cerca de 72 horas), corresponde à taxa de água que permeou pelo filme ( $G$ ) e que foi introduzida na Equação [4.3] para calcular a PVA:

$$PVA = [G\delta / A_e \Delta P_w] F \quad [4.3]$$

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

$\delta$  é a espessura do filme (mm);

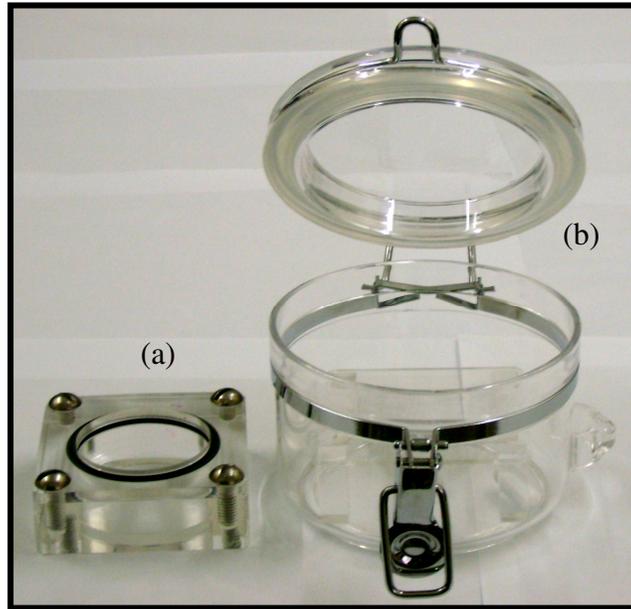
$A_e$  é a área da superfície exposta do filme (=  $46,24 \times 10^{-4}\text{ m}^2$ );

$\Delta P_w$  é a diferença de pressão parcial através do filme, em kPa;

$G$  é o coeficiente angular da reta de ajuste aos pontos experimentais em um gráfico da massa *versus* tempo (g/dia).

$F$  é um fator de correção que leva em conta a resistência adicional à transferência de massa do vapor d'água através do filme estagnado de ar entre a superfície da camada de cloreto de cálcio e o filme (McHugh *et al.*, 1993).

Na metodologia usada, essa correção era muito próxima de 1,0 e foi desconsiderada.



**Figura 4.3** - Fotografia da célula de acrílico (a) e do recipiente hermético (b) utilizados para a determinação do P VA.

#### 4.4.6 Grau de Intumescimento (GI)

O GI foi determinado segundo a metodologia proposta por Xu *et al.* (2003). A massa total inicial ( $m_i$ ) de uma amostra de filme foi quantificada e a amostra imersa em água destilada. Em períodos pré-determinados de tempo, o filme foi retirado, levemente comprimido entre papel de filtro (para retirar o excesso de umidade da superfície), pesado e retornado ao banho de água. O grau de intumescimento (GI) foi calculado em função da massa total inicial da amostra pela Equação [4.4].

$$GI = \left( \frac{m_u - m_i}{m_i} \right) \quad [4.4]$$

Onde:  $m_i$  é a massa inicial do filme (g);

$m_u$  é a massa úmida do filme (g).

Paralelamente, também foi determinado o aumento da espessura dos filmes pela razão entre a média das medidas de espessura final  $\delta_f$  e espessura inicial  $\delta_i$ .

#### **4.4.7 Propriedades mecânicas**

As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas pelo ensaio de tração utilizando-se um texturômetro TA.XT2 (Stable Micro Systems SMD, Inglaterra) (Figura 4.4) dotado de acessório (Tensile Grips A/ATG). Amostras de 10 cm de comprimento x 25 mm de largura foram fixadas nas garras do equipamento (separação inicial das garras de 50 mm), sendo a velocidade do teste fixada em 1 mm/s. O alongamento na ruptura (AL) e a tensão na ruptura (TR) foram determinados de acordo com as normas ASTM D882 (ASTM, 1995b). Foram realizadas quinze repetições para cada formulação.

A tensão de ruptura (TR) é calculada utilizando-se a Equação [4.5], onde a força máxima de rompimento do filme é dividida pela área da seção transversal inicial da amostra de filme. O alongamento na ruptura (AL) foi determinado pela Equação [4.6], na qual a distância final de separação da garra é dividida pela distância inicial de separação.

$$TR = \frac{F_m}{A} \quad [4.5]$$

Onde: TR é a tensão na ruptura (Pa);

$F_m$  é a força máxima no momento da ruptura (N);

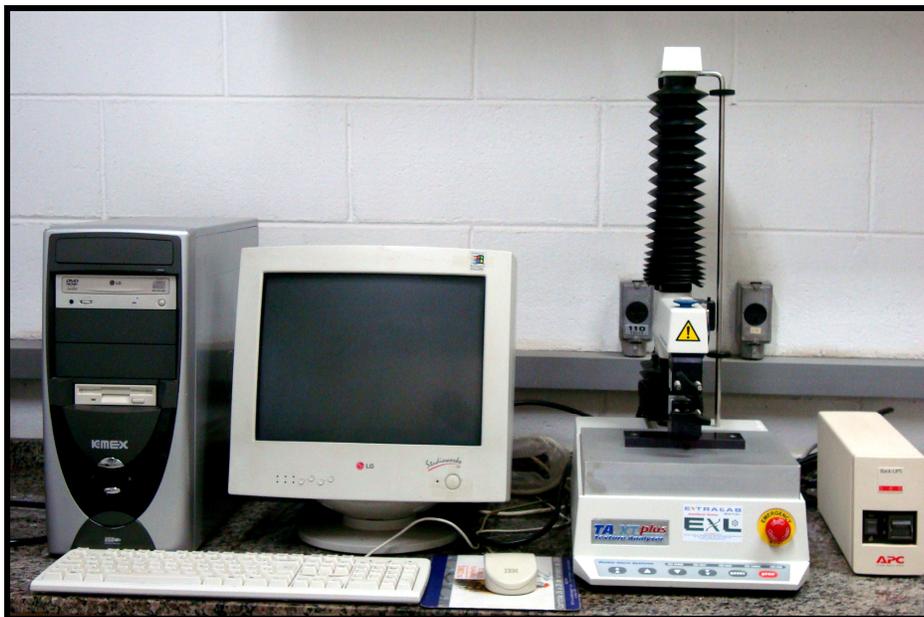
A é a área da seção transversal do filme (m<sup>2</sup>).

$$AL = \frac{(d_r - d_i)}{d_i} \times 100 \quad [4.6]$$

Onde: AL é o alongamento na ruptura (%);

$d_r$  é a distância no momento da ruptura (cm);

$d_i$  é a distância inicial de separação (cm).



**Figura 4.4** - Fotografia do texturômetro utilizado nas determinações das propriedades mecânicas.

#### 4.4.8 Microestrutura

A microestrutura dos filmes foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se um microscópio (LEICA, modelo DMLM, EUA) acoplado ao computador LEICA Q500IW, disponível no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da FEQ/UNICAMP.

Com a técnica de MEV é possível obter informações sobre a superfície dos filmes e também da qualidade da emulsão no interior do filme (microscopia após crio-fratura da amostra) (Carulo, 2005).

Os filmes foram armazenados em dessecador à temperatura ambiente ( $25\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ ) e umidade relativa de 52% durante 3 dias, antes da realização da análise.

Foram realizadas observações na superfície dos filmes e também em seu interior (após serem fraturados).

#### 4.4.9 Cor e opacidade

A cor dos filmes expressa como a diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ), foi determinada no Laboratório de Apoio – Instrumentação da FEA/UNICAMP, utilizando-se um colorímetro Hunterlab (Colorquest II), de acordo com Sobral *et al.* (2001). Foram quantificados os seguintes parâmetros de cor CIELab:  $L^*$ , de preto (0) até branco (100);  $a^*$ , de verde (-) até vermelho (+); e  $b^*$ , de azul (-) até amarelo (+). Os filmes foram dispostos em uma superfície padrão branca e os parâmetros de cor foram determinados pelo *software* do equipamento.

A diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) foi determinada de acordo com a Equação [4.7] (Jangchud e Chinnan, 1999a).

$$\Delta E^* = \left[ (L^* - L_p^*)^2 + (a^* - a_p^*)^2 + (b^* - b_p^*)^2 \right]^{0,5} \quad [4.7]$$

Onde:  $L_p^*$ ,  $a_p^*$  e  $b_p^*$  são os parâmetros de cor do filme padrão (filme de alginato de cálcio plastificado com glicerol) no sistema padrão branco CIELab.

A opacidade no modo transmitância ( $Y$ ) dos filmes foi determinada segundo método Hunterlab utilizando-se o mesmo aparelho e programa de computador usado nas medidas de cor (Sobral, 1999). As determinações foram feitas em triplicata após a calibração do colorímetro com um fundo padrão branco e um fundo padrão preto. A opacidade foi calculada automaticamente pelo *Universal Software 3.2* (Hunterlab Associates Laboratory), utilizando-se a Equação [4.8].

$$Y = \left( \frac{Y_p}{Y_b} \right) \quad [4.8]$$

Onde:  $Y_p$  é a opacidade do filme sobreposto a um fundo preto;

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

#### 4.4.10 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção dos filmes foram determinadas por meio do método gravimétrico, utilizando-se soluções saturadas de nove sais em água destilada, que forneceram uma faixa de umidade relativa ou atividade de água de 0,11 a 0,90 conforme a metodologia descrita por Spiess e Wolf (1983) (Tabela 4.4). As medidas foram realizadas a temperatura ambiente 25 °C ( $\pm 1$  °C).

As amostras em triplicata foram colocadas em pesa-filtros (10 mL) contendo aproximadamente 0,5 g de material cada um. Os pesa-filtros foram colocados em suportes no interior de pequenos potes de plástico com fechamento hermético, contendo em seu fundo as soluções de sais super-saturadas (30 mL de soluções saturadas).

As amostras foram pesadas em intervalos de tempo de 30 dias em balança analítica até obter o peso constante.

**Tabela 4.4** - Valores de atividade de água ( $a_w$ ) para soluções salinas saturadas utilizadas (Sá *et al.*, 1999).

Soluções Salinas Saturadas	$a_w$ à 25°C
Cloreto de lítio (LiCl)	0,113
Acetato de potássio (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> KO <sub>2</sub> )	0,226
Cloreto de magnésio (MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	0,332
Carbonato de potássio (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	0,438
Nitrato de magnésio (MgNO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	0,529
Cloreto de sódio (NaCl)	0,753
Sulfato de amônio [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	0,802
Cloreto de potássio (KCl)	0,843
Cloreto de bário (BaCl <sub>2</sub> )	0,903

O conteúdo de umidade de equilíbrio foi determinado em estufa a 105 °C por 24 horas. Os pontos experimentais foram ajustados pelo modelo de Guggenheim-Anderson-De Bøer (GAB) já apresentado no CAPÍTULO 3.

#### **4.4.11 Temperatura de Transição Vítreia ( $T_g$ )**

A temperatura de transição vítrea foi determinada utilizando-se um DMA (TA Instruments, modelo 2980, EUA). O equipamento foi utilizado em modo de tensão e com frequência de 1Hz, sendo as amostras fixadas por uma garra tipo filme. A taxa de aquecimento utilizada foi de 2 °C/min em uma faixa de -70 a 105 °C. A força inicial utilizada foi de 0,5N e a amplitude de 10µm. As medidas de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e ângulo de perda ( $\tan \delta$ ) foram obtidos e plotados em função da temperatura para análise das transições térmicas do material. A temperatura de transição vítrea foi determinada no ponto de inflexão da curva do parâmetro  $\tan \delta$  em função da temperatura (Cherian *et al.*, 1995).

#### **4.5 Análise estatística dos dados**

Os ensaios de caracterização inicial de filmes, visando a seleção de plastificantes, e a caracterização dos filmes com formulações otimizadas foram realizadas, no mínimo, em 4 repetições. Assim, todas as regressões foram realizadas com o uso do *Software* Statistica V1.1.5, usando o método de Quasi-Newton. Análise de variância e o teste de Tukey foram utilizados para determinar diferenças significativas a um nível de probabilidade de 5 % ( $p < 0,05$ ) entre as médias.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Na primeira etapa dos ensaios, foram confeccionados filmes de alginato tendo como plastificantes os polióis, açúcares simples, surfactantes não-iônicos e alguns solutos não convencionais. As formulações que satisfizeram requisitos mínimos de aparência, solubilidade, PVA e flexibilidade foram selecionadas e submetidas a uma caracterização mais completa, envolvendo observações microscópicas de sua microestrutura (MEV), determinação da isoterma de sorção, cor e opacidade e a temperatura de transição vítrea.

Na apresentação a seguir, a Secção 5.1 mostra os resultados de caracterização de filmes do 1º Estágio e na Secção 5.2, os de filmes submetidos aos dois estágios.

### **5.1 Filmes de alginato obtidos no 1º Estágio**

#### **5.1.1 Definição do conteúdo de cálcio**

Os pré-filmes confeccionados com a solução de 1,0% de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  apresentaram uma aparência homogênea, excelente manuseabilidade e com uma resistência mecânica adequada para serem removidos dos moldes quando secos. Filmes com menor conteúdo de  $\text{Ca}^{++}$  eram frágeis e muito aderentes aos moldes enquanto que com 1,2% de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na solução, os filmes eram resistentes, mas heterogêneos na aparência devido a gelificações locais. Portanto, foi selecionado uma solução de 1,0% de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para a reticulação parcial dos pré-filmes.

### **5.1.2 Seleção preliminar de plastificantes**

Depois que a condição de pré-reticulação no 1º Estágio foi definida, estabeleceu-se uma sistemática para permitir uma rápida aferição do potencial de plastificação de cada composto a ser investigado. Observou-se que a aparência e a trabalhabilidade dos pré-filmes, apesar de serem atributos subjetivos, forneciam elementos suficientes para desqualificar algumas formulações. Em alguns casos, variou-se a concentração do plastificante.

Glicerol, xilitol, manitol, sorbitol e maltitol são polióis que apresentam muitas diferenças em higroscopicidade, conforme já apresentado na Tabela 3.3. Esse comportamento se refletiu nas propriedades dos pré-filmes, como apresentado a seguir.

Os filmes obtidos utilizando os plastificantes glicerol e xilitol eram transparentes, homogêneos, contínuos e flexíveis e facilmente retirados do molde de acrílico. Utilizando o plastificante sorbitol, os filmes eram transparentes, homogêneos, contínuos, porém eram difíceis de serem removidos do molde após serem retirados da estufa de secagem.

Os filmes confeccionados com o plastificante manitol apresentavam um aspecto esbranquiçado, eram rugosos e “secos” ao tato, semelhante a uma folha de papel. A microscopia confirmou a formação de cristais dentro da estrutura polimérica. Apesar dessa formulação produzir filmes opacos, o uso do manitol como plastificante não foi descartado, devido as características peculiares deste pré-filme. Foram elaborados também filmes com este plastificante em concentrações menores, mas os mesmos apresentaram-se muito difíceis de serem retirados do molde. Utilizando o plastificante maltitol, os filmes apresentavam-se transparentes, homogêneos, contínuos e uniformes, porém eram quebradiços e difíceis de retirar do molde.

Os filmes feitos com o plastificante lactose eram transparentes, homogêneos, contínuos e uniformes, porém eram quebradiços e difíceis de retirar do molde. Os filmes formulados com polietileno glicol (PEG 300) como plastificante apresentavam como característica positiva o desprendimento fácil do suporte de acrílico, mas não eram homogêneos, transparentes e nem flexíveis. Eles eram oleosos ao tato, opacos e enrugados. Já os filmes confeccionados com os plastificantes sacarose e frutose apresentaram-se transparentes, homogêneos e contínuos, porém eram difíceis de retirar do molde e possuíam ainda uma aparência áspera.

Os filmes confeccionados com o plastificante etanolamina apresentaram-se transparentes, homogêneos, contínuos e uniformes e facilmente retirados do molde de acrílico. Os filmes elaborados com a utilização dos plastificantes Tween 20 e triacetina formaram muita espuma no momento do preparo da solução, sendo necessário o auxílio de uma colher para transferi-la para os moldes. Quando secos eles eram homogêneos, mas apresentavam um formato desconfigurado e rompido como se tivesse havido um forte encolhimento. Esses filmes também apresentaram cor opaca e eram oleosos ao tato. Os filmes utilizando lactato de sódio como plastificante apresentaram transparentes, homogêneos, contínuos e uniformes e fáceis de retirar do molde de acrílico, mas quando eram armazenados (52% UR à 25 °C ± 1 °C), antes da realização do 2º Estágio, eles apresentavam um aspecto esbranquiçado que pode ser explicado pela formação de cristais de lactato de cálcio.

Os filmes obtidos com a utilização do ácido hexanóico exalavam um odor muito forte no momento da preparação, característico desse ácido; quando secos eles ainda emitiam o odor desagradável, porém eram homogêneos, transparentes, contínuos e fáceis de serem retirados do molde de acrílico. Os filmes feitos com a utilização do citrato de tributíla como plastificante formavam uma emulsão durante a preparação da solução; quando secos eles apresentavam separação de fases se mais de 40 g de solução era despejada na placa. Com placas de 40g de solução os filmes apresentavam-se homogêneos, opacos, contínuos e fáceis de serem retirados do molde de acrílico. A fim de avaliar meios de incorporar melhor esse composto hidrofóbico na estrutura polimérica, avaliou-se o efeito de mistura de diferentes proporções de glicerol e citrato de tributíla, com resultados promissores.

Filmes quebradiços ou difíceis de remover do molde são indicativos de falta de plastificante. Como os ensaios já contemplavam formulações no limite prático máximo desse ingrediente, esses plastificantes foram descartados nos ensaios subsequentes. É possível que a ação plastificante de alguns dos compostos investigados pudesse ser potencializada, ou sua incorporação na estrutura facilitada com a adição de outros aditivos. Com exceção da pesquisa com citrato de tributíla, ensaios com misturas de plastificantes não conseguiram eliminar as deficiências já constatadas.

Como consequência desta varredura inicial, o uso de maltitol, lactose, PEG 300, sacarose, frutose, lactato de sódio, Tween 20, triacetina e ácido hexanóico como plastificante foi descartado.

A seguir serão apresentados alguns resultados de caracterização de filmes obtidos com o uso dos plastificantes glicerol, xilitol, sorbitol, manitol, etanolamina, citrato de tributílica (CT) e misturas de citrato de tributílica e glicerol.

Para todos esses filmes testados, a quantidade de plastificantes usado foi de 60% em relação à massa de alginato.

### 5.1.3 Conteúdo de umidade e massa solubilizável em água

Os resultados de conteúdo de umidade ( $\omega$ ) e solubilidade em água (S) dos pré-filmes de alginato de cálcio obtidos com o uso de diferentes plastificantes hidrofílicos são apresentados na Tabela 5.1. Na Tabela 5.2, são apresentados os resultados de conteúdo de umidade ( $\omega$ ) e solubilidade em água (S) dos filmes de alginato de cálcio plastificados com citrato de tributílica (CT) e com mistura de CT e glicerol.

**Tabela 5.1** - Conteúdo de umidade ( $\omega$ ) e solubilidade em água (S) de pré-filmes de alginato contendo plastificantes glicerol, xilitol, manitol, sorbitol e etanolamina.

Plastificante	MS [g]	$\omega$ (UR: 52%) [%]	S [%]
Glicerol	40	14,87±0,01 <sup>a</sup>	100
	50	15,70±0,01 <sup>a</sup>	100
	60	17,63±0,03 <sup>a</sup>	100
Xilitol	40	12,70±0,01 <sup>a</sup>	100
	50	13,97±0,01 <sup>a</sup>	100
	60	15,66±0,01 <sup>a</sup>	100
Manitol	40	13,23±0,03 <sup>a</sup>	100
	50	16,77±0,02 <sup>a</sup>	100
	60	17,74±0,04 <sup>a</sup>	100
Sorbitol	40	13,70±0,01 <sup>a</sup>	100
	50	14,53±0,02 <sup>a</sup>	100
	60	15,80±0,04 <sup>a</sup>	100
Etanolamina	40	15,23±0,01 <sup>a</sup>	100
	50	17,31±0,004 <sup>a</sup>	100
	60	17,53±0,02 <sup>a</sup>	100

MS é massa de solução filmogênica vertida nas placas;

Média ± desvio padrão;

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

Pode-se observar que à medida que se aumenta a quantidade de solução filmogênica nas placas e conseqüentemente a espessura desses filmes, a umidade dos filmes aumenta, mas, estatisticamente não houve diferença significativa entre as placas e entre os plastificantes testados.

Comparando os filmes com diferentes plastificantes, observou-se que o conteúdo de umidade apresentou uma variação pequena entre eles. Os filmes plastificados com etanolamina se sobressaíram dos demais por serem ligeiramente mais úmidos, sendo uma desvantagem para a caracterização destes filmes. Para todos os plastificantes estudados, nas três quantidades de soluções filmogênicas testadas, as placas contendo 40 g de solução formaram filmes que apresentaram melhores resultados.

Normalmente, os polissacarídeos são altamente higroscópicos e se solubilizam rápida e totalmente em água (Shih, 1996). Em determinadas aplicações, essa taxa de solubilidade pode ser desejável. Os filmes de alginato plastificados com glicerol, xilitol, manitol, sorbitol e etanolamina, apresentaram-se totalmente solubilizados após serem submetidos a um tratamento por 24 horas de imersão em água destilada. Zactiti (2004), estudando filmes de alginato de sódio (sem pré-reticulação com cálcio) plastificados com glicerol, também obteve uma completa solubilização para estes filmes após 24 horas de imersão em água.

A Tabela 5.2, apresenta valores de conteúdo de umidade e solubilidade para os filmes plastificados com citrato de tributílica e com a mistura de citrato de tributílica e glicerol. Surpreendentemente, o conteúdo de umidade desses filmes é maior do que o de filmes confeccionados com plastificantes hidrofílicos (ver Tabela 5.1).

**Tabela 5.2** - Conteúdo de umidade ( $\omega$ ) e solubilidade em água (S) de pré-filmes de alginato contendo plastificantes citrato de tributílica (CT) e mistura de CT com glicerol confeccionados com 40 g de solução filmogênica.

Plastificante	$\omega$ (UR: 52%) [%]	S [%]
CT 100%	18,22±0,01 <sup>b</sup>	~ 70
CT 70%+Glicerol 30%	16,58±0,01 <sup>a</sup>	~ 80
CT 60%+Glicerol 40%	22,19±0,01 <sup>bc</sup>	~ 80
CT 50%+Glicerol 50%	15,58±0,03 <sup>a</sup>	~ 90
CT 30%+Glicerol 70%	24,36±0,01 <sup>c</sup>	~ 100
CT 10%+Glicerol 90%	24,12±0,02 <sup>c</sup>	~ 100

Média ± desvio padrão;

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

Os pré-filmes contendo citrato de tributílica não se solubilizaram totalmente apresentando fragmentos de filmes na água destilada após 24 horas de imersão. Esta pode ser uma característica atribuível ao citrato de tributílica que torna os filmes menos hidrofílicos e esse comportamento vai-se deteriorando à medida que o CT é substituído pelo glicerol. Quando 70% de glicerol e 30% de citrato é adicionado, o filme se solubiliza completamente.

Nas situações estudadas, os menores valores de conteúdo de umidade foram obtidos utilizando 40 g de solução filmogênica nas placas no 1º Estágio, com filmes plastificados com glicerol, xilitol e manitol, e para os filmes plastificados com CT 100%, CT 70% + glicerol 30% e CT 50% + glicerol 50%.

Para uma rápida medida da higroscopicidade, amostras destes filmes foram equilibradas em ambiente a 75% de UR a 25 °C ± 1 °C, e a umidade determinada está lançada na Tabela 5.3, juntamente com os valores da umidade a 52% de UR a 25 °C ± 1 °C.

**Tabela 5.3** - Variação na umidade de pré-filmes em equilíbrio com UR de 52% e 75%.

Plastificante	$\omega$ (UR: 52%) [%]	$\omega$ (UR: 75%) [%]	$\Delta\omega$
Glicerol	14,87±0,01 <sup>a</sup>	32,32±0,003 <sup>b</sup>	17,43
Xilitol	12,70±0,01 <sup>a</sup>	31,32±0,04 <sup>b</sup>	18,71
Manitol	13,23±0,03 <sup>a</sup>	23,36±0,04 <sup>a</sup>	10,11
CT 100%	18,22±0,01 <sup>b</sup>	22,08±0,01 <sup>a</sup>	3,86
CT70%+Glicerol 30%	16,58±0,01 <sup>ab</sup>	26,02±0,01 <sup>ab</sup>	9,44
CT50%+Glicerol 50%	15,58±0,03 <sup>ab</sup>	26,39±0,002 <sup>ab</sup>	10,81

Média ± desvio padrão;

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

Observa-se que para os filmes com citrato de tributíla puro a diferença entre as umidades foi de apenas 3,86%, o que confirma a baixa higroscopicidade deste plastificante.

Os filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol e xilitol foram os que se apresentaram mais higroscópicos em relação aos demais, apresentando uma diferença de umidade de 17,4% e 18,7%, respectivamente. Os filmes plastificados com manitol e os filmes plastificados com CT 70%+Glicerol 30% e CT 50%+Glicerol 50% apresentaram valores de aumento de umidade em torno de 10%, um valor intermediário aceitável, quando comparado com filme plastificado com glicerol.

Esse estudo da variação de umidade indica que a determinação do conteúdo de umidade em filmes equilibrados a 52% de UR não é um requisito suficiente para definir a higroscopicidade do material.

#### 5.1.4 Espessura e Permeabilidade ao Vapor de Água

Os valores de espessura ( $\delta$ ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes confeccionados com alginato de cálcio e diferentes plastificantes são apresentados na Tabela 5.4. A Tabela 5.5 apresenta os resultados dessas características para os filmes plastificados com citrato de tributíla (CT) e com mistura de CT e glicerol.

Uma determinação precisa da espessura dos filmes é importante, pois funciona como base para cálculo de várias propriedades funcionais dos filmes e é fundamental para a análise

da repetibilidade. A espessura exerce grande influência em propriedades de barreira de biofilmes, mas, geralmente, não tem sido considerada em vários estudos (Cuq *et al.*, 1996).

**Tabela 5.4** - Espessura ( $\delta$ ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de alginato contendo plastificantes glicerol, xilitol, manitol, sorbitol e etanolamina.

Plastificante	MS [g]	$\delta$ [mm]	PVA [(g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa)]
Glicerol	40	0,017±0,001 <sup>ab</sup>	6,80±0,1 <sup>c</sup>
	50	0,026±0,001 <sup>b</sup>	5,31±0,1 <sup>bc</sup>
	60	0,032±0,001 <sup>c</sup>	3,66±0,2 <sup>b</sup>
Xilitol	40	0,017±0,001 <sup>ab</sup>	3,78±0,1 <sup>b</sup>
	50	0,030±0,002 <sup>c</sup>	3,68±0,1 <sup>b</sup>
	60	0,034±0,001 <sup>c</sup>	2,32±0,1 <sup>a</sup>
Manitol	40	0,033±0,002 <sup>c</sup>	2,34±0,3 <sup>a</sup>
	50	0,036±0,004 <sup>cd</sup>	2,13±0,3 <sup>a</sup>
	60	0,046±0,003 <sup>d</sup>	1,88±0,2 <sup>a</sup>
Sorbitol	40	0,019±0,001 <sup>ab</sup>	3,31±0,2 <sup>b</sup>
	50	0,024±0,003 <sup>b</sup>	2,48±0,2 <sup>a</sup>
	60	0,034±0,002 <sup>c</sup>	2,10±0,1 <sup>a</sup>
Etanolamina	40	0,009±0,001 <sup>a</sup>	2,96±0,2 <sup>ab</sup>
	50	0,011±0,001 <sup>a</sup>	2,52±0,1 <sup>a</sup>
	60	0,014±0,001 <sup>a</sup>	2,17±0,2 <sup>a</sup>

MS é massa de solução filmogênica vertida nas placas;

Média ± desvio padrão;

Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo Teste de

Tukey.

A variação das espessuras com a massa de solução vertida nos moldes, conforme apresentado na Tabela 5.4, é maior do que o aumento dessa massa, indicando que os filmes mais espessos são menos denso.

Esse resultado concorda com os valores achados para a umidade (Tabela 5.1), que também aumentam com a espessura, sinalizando que, a estrutura molecular desse pré-filme não se estabeleceu completamente. O filme confeccionado com etanolamina é uma exceção a essa tendência; tem a estrutura mais densa, a variação de estrutura é proporcional a variação de MS e eles juntamente com o filme contendo manitol, tem os mais baixos valores de PVA.

Os valores da Tabela 5.4 indicam que dentre os diferentes tipos de plastificantes utilizados para a confecção dos filmes, o glicerol se diferenciou dos demais, apresentando valores superiores de permeabilidade ao vapor de água em relação aos demais.

Segundo Park e Chinnan (1995) e Sobral (2000), a taxa de permeabilidade ao vapor de água diminui linearmente com o aumento da espessura. De acordo com Chen (1995), a permeabilidade ao vapor de água varia com a variação da espessura segundo uma lei de potência, onde o expoente pode variar de 1,2 a 0,8 para filmes com espessuras entre 0,01 a 0,10 mm. A espessura dos filmes ainda é um desafio para a comercialização de biofilmes, pois enquanto os filmes de polietileno possuem espessura baixa e são resistentes à permeação do vapor de água, os filmes confeccionados com alginato, por exemplo, ainda deixam muito a desejar em relação a esta característica.

Estudando filmes de gelatina (0,10 g de gelatina/mL de solução), Carvalho (2002) encontrou permeabilidade ao vapor de água de  $4,9 \pm 0,17$  g.mm/m<sup>2</sup>.dia.KPa para filmes com uma espessura de  $0,08 \pm 0,004$  mm. Batista (2004) encontrou permeabilidade ao vapor de água para filmes de pectina (0,04 g de pectina/mL de solução) de  $6,80 \pm 0,12$  g.mm/m<sup>2</sup>.dia.KPa, quando a espessura era 0,07 mm.

Os valores de espessura e da permeabilidade ao vapor de água apresentados na Tabela 5.5, para os filmes plastificados com citrato de tributílica puro e com a mistura dele com glicerol, seguem a tendência encontrada para os filmes estudados utilizando os outros plastificantes (Tabela 5.4), mas os filmes tendem a ser ligeiramente mais espessos. Neste 1º Estágio, os filmes plastificados somente com citrato de tributílica apresentaram PVA mais alta em relação aos plastificados com a mistura citrato + glicerol. Isso pode ser explicado pela difícil incorporação do CT no biopolímero, desestruturando as cadeias e facilitando a passagem da água. O glicerol atenua a desestruturação. Andreucetti *et al.* (2009) estudaram filmes plastificados com citrato de tributílica em uma razão de 10 a 75 g / 100 g de gelatina e 10 a 60 g / 100 g de plastificantes, encontrando uma variação de permeabilidade ao vapor de água em torno de 4,32 a 8,16 g.mm/m<sup>2</sup>.dia.KPa, isto é, valores mais altos do que os filmes de alginato.

**Tabela 5.5** - Espessura ( $\delta$ ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes confeccionados com alginato contendo plastificantes CT e mistura de CT com glicerol.

Plastificante	$\delta$ [mm]	PVA [(g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa)]
CT 100%	0,023±0,002 <sup>a</sup>	6,23±0,2 <sup>c</sup>
CT 70%+Glicerol 30%	0,025±0,003 <sup>abc</sup>	4,34±1,0 <sup>abc</sup>
CT 60%+Glicerol 40%	0,024±0,002 <sup>ab</sup>	5,28±1,0 <sup>bc</sup>
CT 50%+Glicerol 50%	0,030±0,002 <sup>d</sup>	3,39±1,0 <sup>a</sup>
CT 30%+Glicerol 70%	0,027±0,003 <sup>cd</sup>	4,27±1,0 <sup>ab</sup>
CT 10%+Glicerol 90%	0,026±0,002 <sup>bc</sup>	4,37±1,0 <sup>abc</sup>

Média ± desvio padrão;

Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo Teste de

Tukey.

### 5.1.5 Tensão na ruptura e Alongamento na ruptura

A determinação da tensão na ruptura (TR) e alongamento na ruptura (AL) realizada para filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol, xilitol, manitol, sorbitol e etanolamina, são apresentados na Tabela 5.6.

Na Tabela 5.7, são apresentados os valores da tensão na ruptura (TR) e alongamento na ruptura (AL) para filmes de alginato de cálcio plastificados com citrato de tributila e com a mistura deste plastificante com glicerol.

A análise dos resultados da Tabela 5.6 deixa claro que, para cada plastificante, o aumento da espessura (isto é, aumento de MS) diminui a TR e aumenta o alongamento. Essa tendência se justifica pela menor compactação de filmes mais espessos, permitindo uma acomodação de sua estrutura. Uma exceção a esse comportamento são os filmes contendo glicerol, pois neles o efeito da espessura foi amortecido, e os valores de TR e de AL não se mostraram estatisticamente diferentes.

Por outro lado, filmes com maior TR tendem a desenvolver menor alongamento. Isso também é observado na Tabela 5.6, mas apenas quando se avalia as variações devido as espessuras, para cada plastificante usado.

A essência da ação do plastificante se reflete no seu efeito no alongamento. Sob esse aspecto, é difícil decidir qual é o melhor plastificante, mas os dados da Tabela 5.6 deixam claro que a etanolamina e o sorbitol tem dificuldades de plastificar o filme, pois apresentam alongamento em torno de 10%. Esses dois compostos também promovem os valores mais altos de TR.

Em média, os valores de AL dos filmes contendo manitol são os mais altos, mas é preciso lembrar que esses filmes são opacos e o alongamento pode ser causado por outras origem, como por exemplo o alto conteúdo de umidade e de cristais nestes filmes.

Os valores da Tabela 5.6 indicam, portanto, que o glicerol e o xilitol tem igual potencial de plastificação, sendo que o xilitol tem a vantagem de TRs maiores e PVA mais baixas.

**Tabela 5.6** - Tensão na ruptura (TR) e alongamento na ruptura (AL) de filmes confeccionados com alginato contendo plastificantes glicerol, xilitol, manitol, sorbitol e etanolamina.

Plastificante	MS [g]	TR [MPa]	AL [%]
Glicerol	40	33,75±5,0 <sup>a</sup>	13,40±1,6 <sup>b</sup>
	50	33,59±4,6 <sup>a</sup>	13,56±1,4 <sup>b</sup>
	60	33,56±3,6 <sup>a</sup>	13,59±2,8 <sup>b</sup>
Xilitol	40	49,43±3,6 <sup>bc</sup>	10,62±2,2 <sup>a</sup>
	50	45,42±3,0 <sup>b</sup>	13,71±2,4 <sup>b</sup>
	60	42,36±2,7 <sup>b</sup>	15,93±0,9 <sup>bc</sup>
Manitol	40	47,68±4,0 <sup>b</sup>	13,21±2,7 <sup>b</sup>
	50	46,64±2,3 <sup>b</sup>	15,11±2,8 <sup>bc</sup>
	60	46,03±2,1 <sup>b</sup>	17,31±2,8 <sup>c</sup>
Sorbitol	40	50,67±13,9 <sup>c</sup>	9,59±4,7 <sup>a</sup>
	50	50,20±4,6 <sup>c</sup>	11,93±5,2 <sup>a</sup>
	60	41,05±10,9 <sup>b</sup>	9,86±3,4 <sup>a</sup>
Etanolamina	40	70,71±7,5 <sup>d</sup>	10,25±4,3 <sup>a</sup>
	50	55,56±10,7 <sup>c</sup>	10,64±5,1 <sup>a</sup>
	60	46,35±6,7 <sup>b</sup>	13,84±5,9 <sup>b</sup>

MS é massa de solução filmogênica vertida nas placas;

Média ± desvio padrão;

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

**Tabela 5.7** - Tensão de ruptura (TR) e alongamento (AL) de filmes confeccionados com alginato contendo plastificantes citrato de tributílica (CT) e com mistura de CT e glicerol.

Plastificante	TR [MPa]	AL [%]
CT 100%	100,30±13,0 <sup>a</sup>	8,45±4,0 <sup>c</sup>
CT 70%+Glicerol 30%	76,69±12,0 <sup>bc</sup>	11,06±3,0 <sup>bc</sup>
CT 60%+Glicerol 40%	62,75±11,0 <sup>cd</sup>	12,18±3,0 <sup>bc</sup>
CT 50%+Glicerol 50%	32,01±9,1 <sup>e</sup>	19,67±4,0 <sup>a</sup>
CT 30%+Glicerol 70%	50,79±9,2 <sup>d</sup>	13,99±6,0 <sup>b</sup>
CT 10%+Glicerol 90%	72,98±7,5 <sup>b</sup>	11,12±5,0 <sup>bc</sup>

Média ± desvio padrão;  
Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo Teste de Tukey.

Os valores de TR e AL de filmes que usam citrato de tributílica surpreendem pelos extremos. Quando o citrato é usado puro, obtém-se um filme muito pouco plastificado. O valor de AL é o mais baixo de todas as medidas realizadas, inferior mesmo ao da etanolamina, e a TR é extremamente alta, do nível dos filmes de alginato de cálcio após a reticulação complementar no 2º Estágio.

Quando misturas de citrato e glicerol são usados como plastificante, o alongamento sobe aproximadamente 20% (com 50% de proporção desses dois compostos) e depois torna a descer. Com a TR acontece o inverso e o menor valor (32 MPa) também ocorre na mistura meio a meio.

Surpreendentemente, essa mesma proporção também corresponde ao menor valor de PVA (Tabela 5.5), mas infelizmente é a situação na qual o filme já é quase todo solubilizável (Tabela 5.3).

### **5.1.6 Cor e Opacidade**

As determinações de cor e opacidade e observações sob microscopia eletrônica de varredura foram feitas apenas para os pré-filmes que exibiram um comportamento adequado, tanto na aparência como em características físico-químicas.

As características de cor e opacidade no modo de transmitância dos filmes de alginato de cálcio foram obtidas pelo método objetivo, levando em consideração a quantidade de solução filmogênica nas placas e a variação em relação a um filme padrão. O filme padrão foi um filme de alginato de cálcio plastificado com glicerol, confeccionado com a mesma massa de solução filmogênica.

Os parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  obtidos para os filmes selecionado são apresentados nas Tabelas 5.8 e 5.9.

A Tabela 5.8 apresenta os valores correspondentes aos filmes contendo glicerol, xilitol e manitol com diferentes espessuras e indica que a espessura não influencia os parâmetros de cor e que o glicerol e o xilitol tem praticamente o mesmo comportamento. O manitol, por outro lado, é um pouco mais vermelho ( $a^*$ ) e mais amarelo ( $b^*$ ) do que esses filmes. Os filmes que contem citrato de tributílica (Tabela 5.9) tendem a apresentar a mesma qualidade de cor que o filme de manitol.

Em relação aos filmes plastificados com citrato de tributílica e com a mistura de citrato de tributílica e glicerol, pode se observar que os filmes com a maior proporção de glicerol, tendem a ser mais transparentes em relação aos outros filmes que possuem citrato de tributílica.

**Tabela 5.8** - Parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) em filmes com diferentes plastificantes, confeccionados com 40, 50 e 60 g de solução filmogênica no 1º Estágio.

Plastificante	MS [g]	$L^*$	$a^*$	$b^*$
Glicerol	40	93,60±0,5 <sup>a</sup>	0,45±0,02 <sup>a</sup>	2,34±0,2 <sup>a</sup>
	50	93,20±0,7 <sup>a</sup>	0,42±0,1 <sup>a</sup>	2,89±0,3 <sup>a</sup>
	60	93,06±0,8 <sup>a</sup>	0,39±0,1 <sup>a</sup>	3,22±0,2 <sup>a</sup>
Xilitol	40	93,47±0,3 <sup>a</sup>	0,40±0,01 <sup>a</sup>	2,39±0,2 <sup>a</sup>
	50	93,35±0,5 <sup>a</sup>	0,39±0,1 <sup>a</sup>	3,05±0,3 <sup>a</sup>
	60	92,97±0,1 <sup>a</sup>	0,36±0,03 <sup>a</sup>	3,35±0,4 <sup>a</sup>
Manitol	40	95,35±2,2 <sup>b</sup>	1,31±0,1 <sup>b</sup>	5,53±0,3 <sup>b</sup>
	50	92,69±3,0 <sup>a</sup>	1,29±0,2 <sup>b</sup>	6,45±1,1 <sup>b</sup>
	60	93,93±1,7 <sup>a</sup>	1,24±0,3 <sup>b</sup>	6,37±1,1 <sup>b</sup>

Média ± desvio padrão;

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

**Tabela 5.9** - Parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) em filmes com diferentes plastificantes, confeccionados a 40 g de solução filmogênica no 1º Estágio.

Plastificante	$L^*$	$a^*$	$b^*$
CT 100%	96,58±0,2 <sup>a</sup>	1,35±0,1 <sup>b</sup>	5,62±0,1 <sup>a</sup>
CT70%+Glicerol 30%	95,77±0,5 <sup>a</sup>	1,25±0,04 <sup>a</sup>	5,63±0,2 <sup>a</sup>
CT50%+Glicerol 50%	95,73±0,6 <sup>a</sup>	1,36±0,1 <sup>b</sup>	5,70±0,2 <sup>a</sup>

Média ± desvio padrão;

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

Os resultados de determinação de cor dos filmes, expressos como diferença de cor ( $\Delta E^*$ ) em relação a um padrão branco, são mostrados nas Tabelas 5.10 e 5.11, comparando os resultados obtidos ao filme padrão.

**Tabela 5.10** - Diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) em filmes com diferentes plastificantes, confeccionados com alginato de cálcio de 40, 50 e 60 g de solução filmogênica no 1º Estágio.

Plastificante	MS [g]	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
Xilitol	40	-0,12±0,6 <sup>a</sup>	-0,05±0,02 <sup>a</sup>	0,05±0,3 <sup>a</sup>	0,49±0,4 <sup>a</sup>
	50	0,13±0,8 <sup>a</sup>	-0,03±0,1 <sup>a</sup>	0,16±0,52 <sup>a</sup>	0,90±0,5 <sup>a</sup>
	60	-0,16±1,1 <sup>a</sup>	-0,002±0,1 <sup>a</sup>	0,13±0,28 <sup>a</sup>	0,82±0,7 <sup>a</sup>
Manitol	40	1,75±2,2 <sup>b</sup>	0,86±0,1 <sup>b</sup>	3,18±0,3 <sup>b</sup>	4,16±1,0 <sup>b</sup>
	50	-0,51±3,1 <sup>a</sup>	0,88±0,2 <sup>b</sup>	3,55±1,20 <sup>b</sup>	4,29±2,4 <sup>b</sup>
	60	0,76±1,7 <sup>a</sup>	0,86±0,2 <sup>b</sup>	3,16±1,08 <sup>b</sup>	3,70±1,1 <sup>b</sup>

Média ± desvio padrão;  
Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo Teste de Tukey.

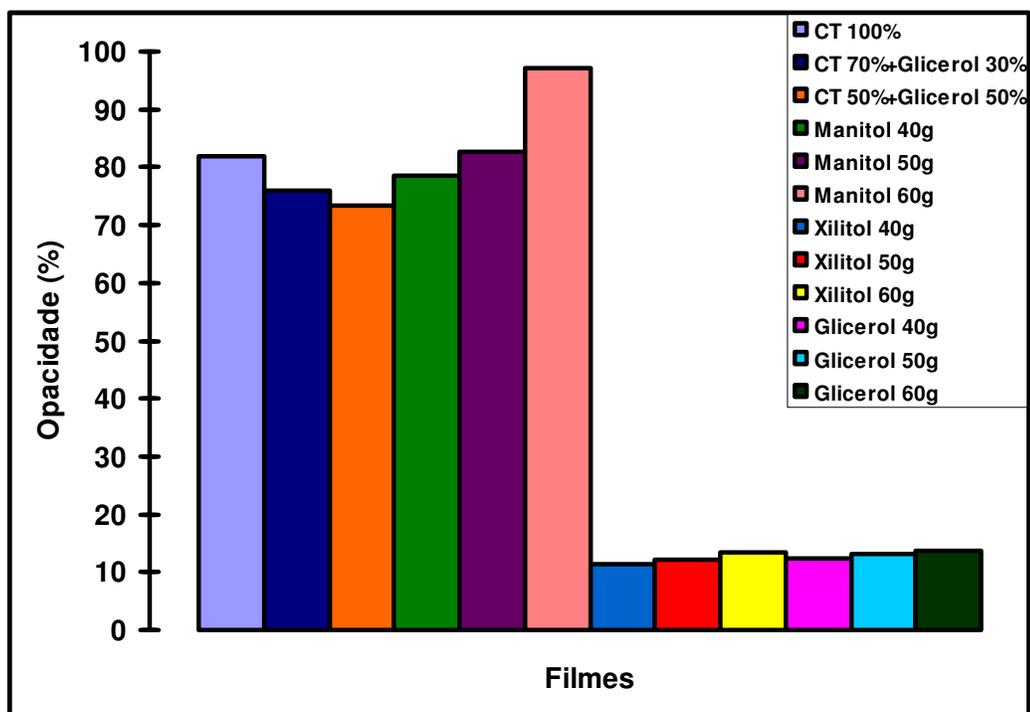
**Tabela 5.11** - Diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) em filmes com diferentes plastificantes, confeccionados a 40 g de solução filmogênica no 1º Estágio.

Plastificante	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
CT 100%	2,99±0,5 <sup>a</sup>	0,90±0,1 <sup>a</sup>	3,28±0,3 <sup>b</sup>	3,64±0,4 <sup>a</sup>
CT70%+Glicerol 30%	2,53±0,9 <sup>a</sup>	0,90±0,1 <sup>a</sup>	2,81±0,3 <sup>a</sup>	4,55±0,4 <sup>b</sup>
CT50%+Glicerol 50%	2,49±0,9 <sup>a</sup>	0,86±0,1 <sup>a</sup>	2,41±0,3 <sup>a</sup>	3,99±0,5 <sup>ab</sup>

Média ± desvio padrão;  
Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo Teste de Tukey.

O filme de alginato plastificado com xilitol foi o único que não apresentou variação significativa na diferença de cor comparando ao filme padrão de alginato plastificado com glicerol. Nos demais, foi verificado um comportamento na diferença de cor devido principalmente à variação dos parâmetros  $L^*$  e  $b^*$ .

A avaliação da opacidade de um material demonstra sua maior ou menor transparência e a Figura 5.1 e o Apêndice A (Tabela A.1) apresentam os resultados obtidos para as formulações em estudo. Esses valores quantificam tendências já observadas em avaliações subjetivas.



**Figura 5.1** - Opacidade no modo transmitância dos filmes de alginato de cálcio.

Verifica-se uma diferença considerável na opacidade dos filmes plastificados com manitol, citrato de tributílica e as misturas de citrato de tributílica e glicerol (todas superiores a 70%) comparada com os filmes plastificados com glicerol e xilitol (em torno de 10%). Essa análise também confirma que os filmes de menor espessura (placas de 40 g de solução filmogênica) foram menos opacos que os de espessuras maiores. Essa diferença é muito pequena nos filmes contendo glicerol ou xilitol, mas é acentuada nos filmes com manitol. A Figura 5.1 indica que o filme mais espesso de manitol é praticamente opaco.

A Figura 5.1 indica também que os filmes plastificados com citrato de tributílica puro apresentaram-se mais opacos que os filmes plastificados com a mistura deste com glicerol.

### **5.1.7 Microestrutura dos pré-filmes**

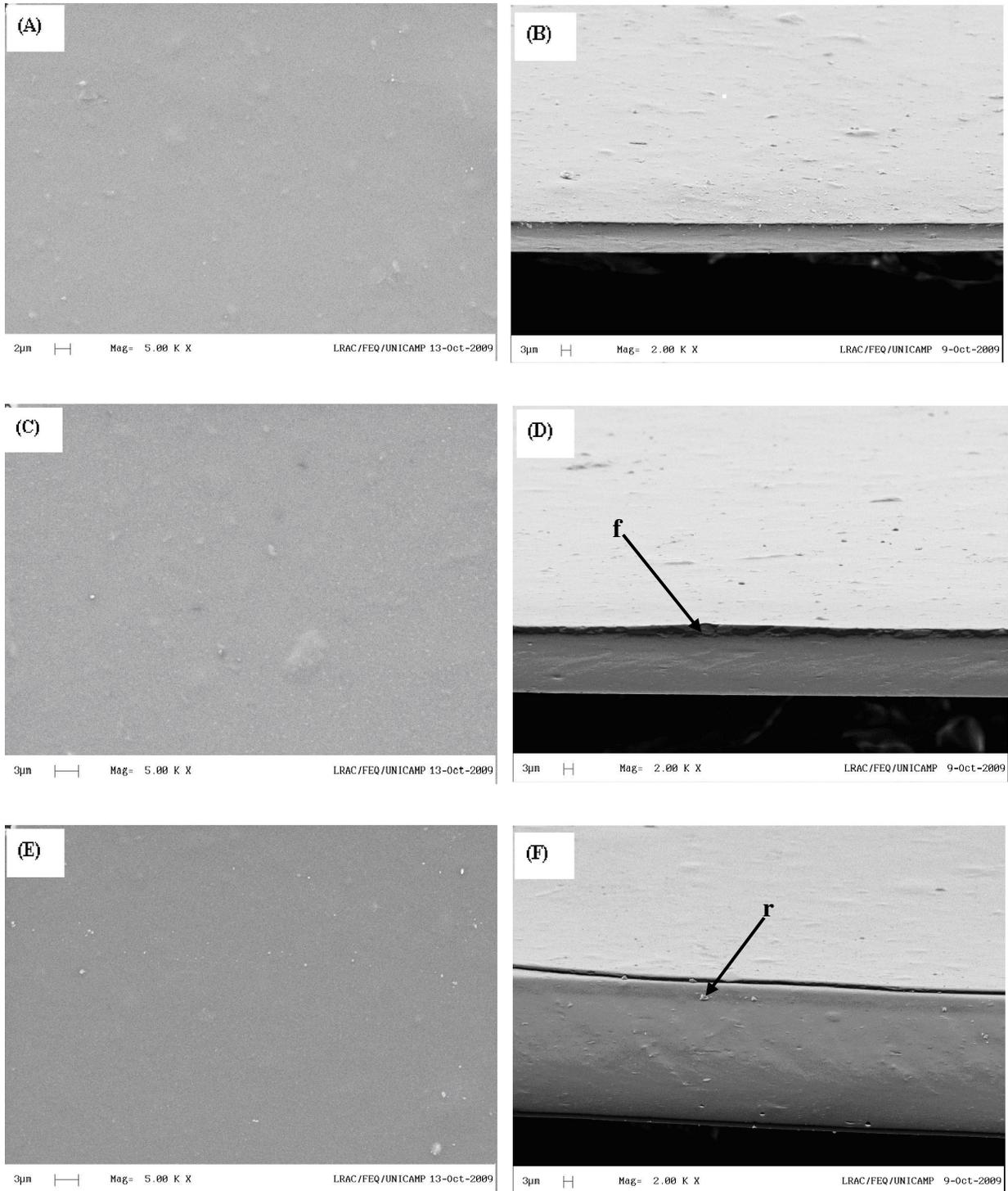
As micrografias da superfície e de secções transversais dos filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica e as misturas de citrato de tributílica são apresentadas nas Figuras 5.2 a 5.5.

Observa-se que a estrutura é perfeitamente homogênea para os filmes plastificados com glicerol e xilitol em todas as espessuras estudadas (40, 50 e 60 g de solução filmogênicas). A superfície apresenta pequenas fragmentações que podem ter ocorrido pelo contato da solução filmogênica com as placas, pois a mesma poderia não estar com a superfície totalmente lisa.

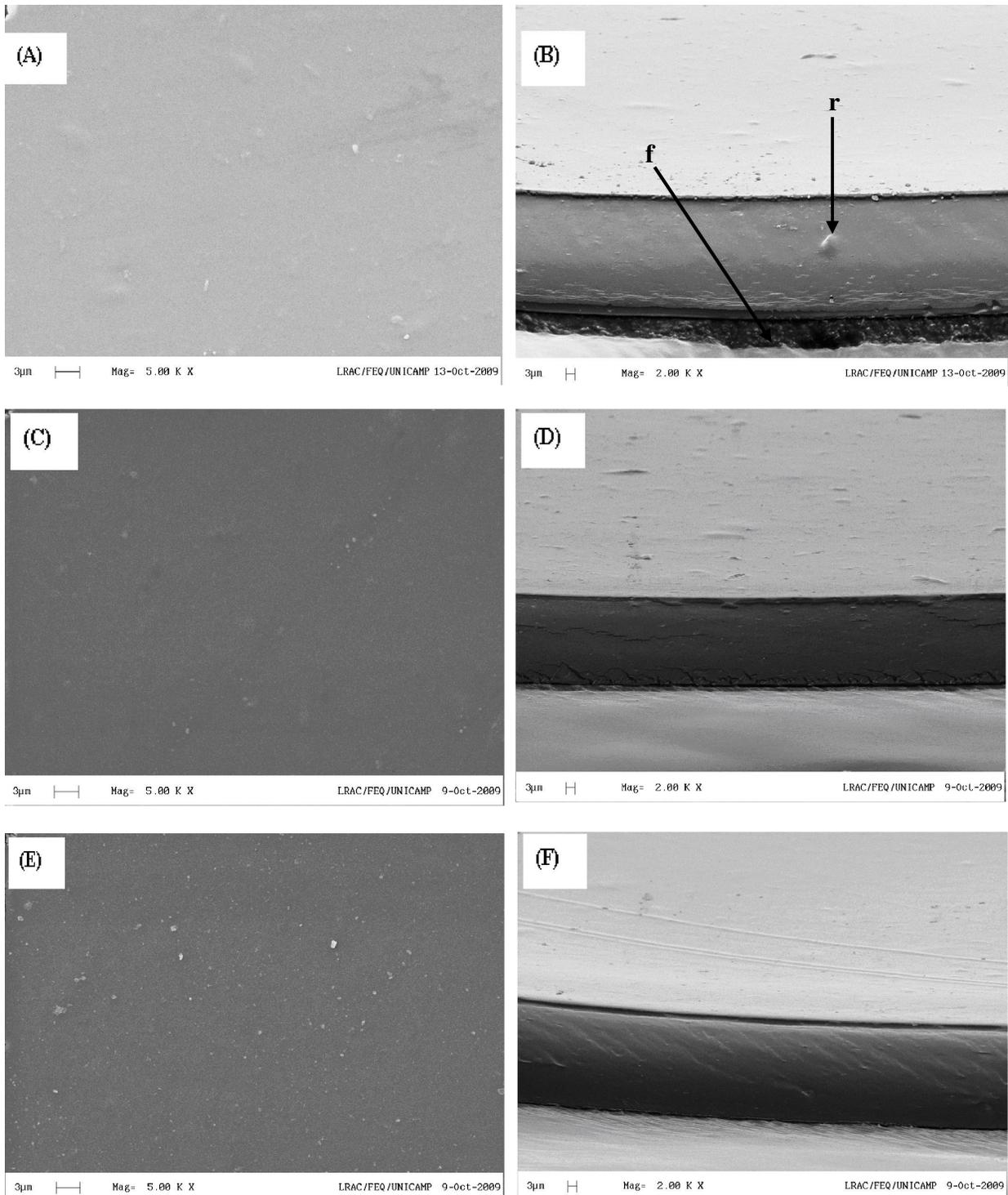
As micrografias de filmes plastificados com manitol apresentaram uma formação de cristais tanto na superfície como na secção transversal. Esta análise confirma as observações no aspecto visual do filme.

Os filmes plastificado com citrato de tributílica puro apresentou na superfície a formação de pequenos cristais e o aparecimento de uma estrutura globular. Na secção transversal deste filme, surgiram poros, o que indica que o plastificante não foi totalmente incorporado na matriz polimérica.

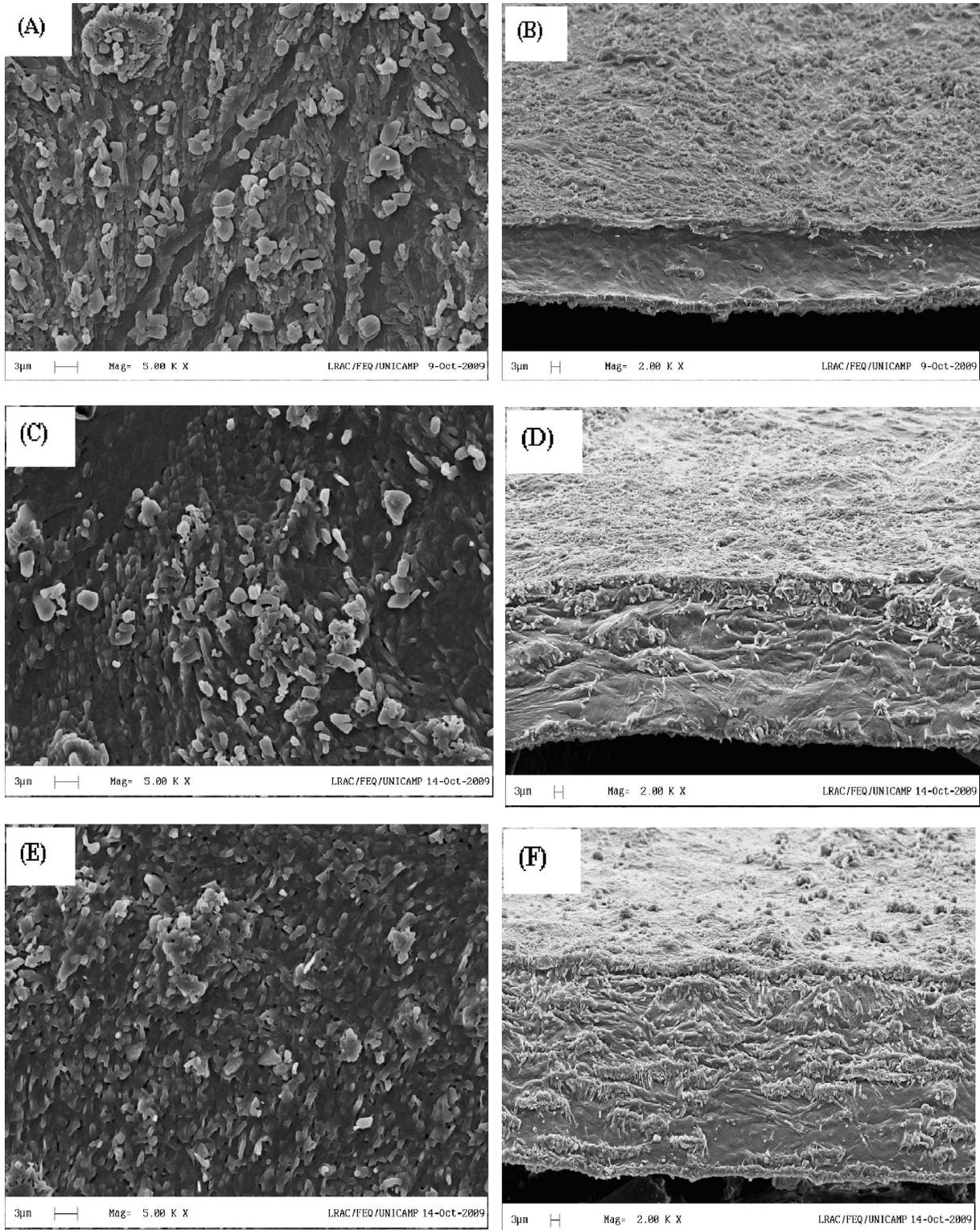
As micrografias de filmes plastificados com 70% de citrato de tributílica mais 30% glicerol e 50% dos dois plastificantes, também apresentaram a formação de glóbulos, mas sem os cristais observados quando o citrato puro era utilizado. Os poros nos cortes dos filmes, diminuíram com a adição de glicerol e a estrutura, torna-se mais compacta, mas ainda bem diferente da homogeneidade dos filmes com glicerol (Figura 5.2).



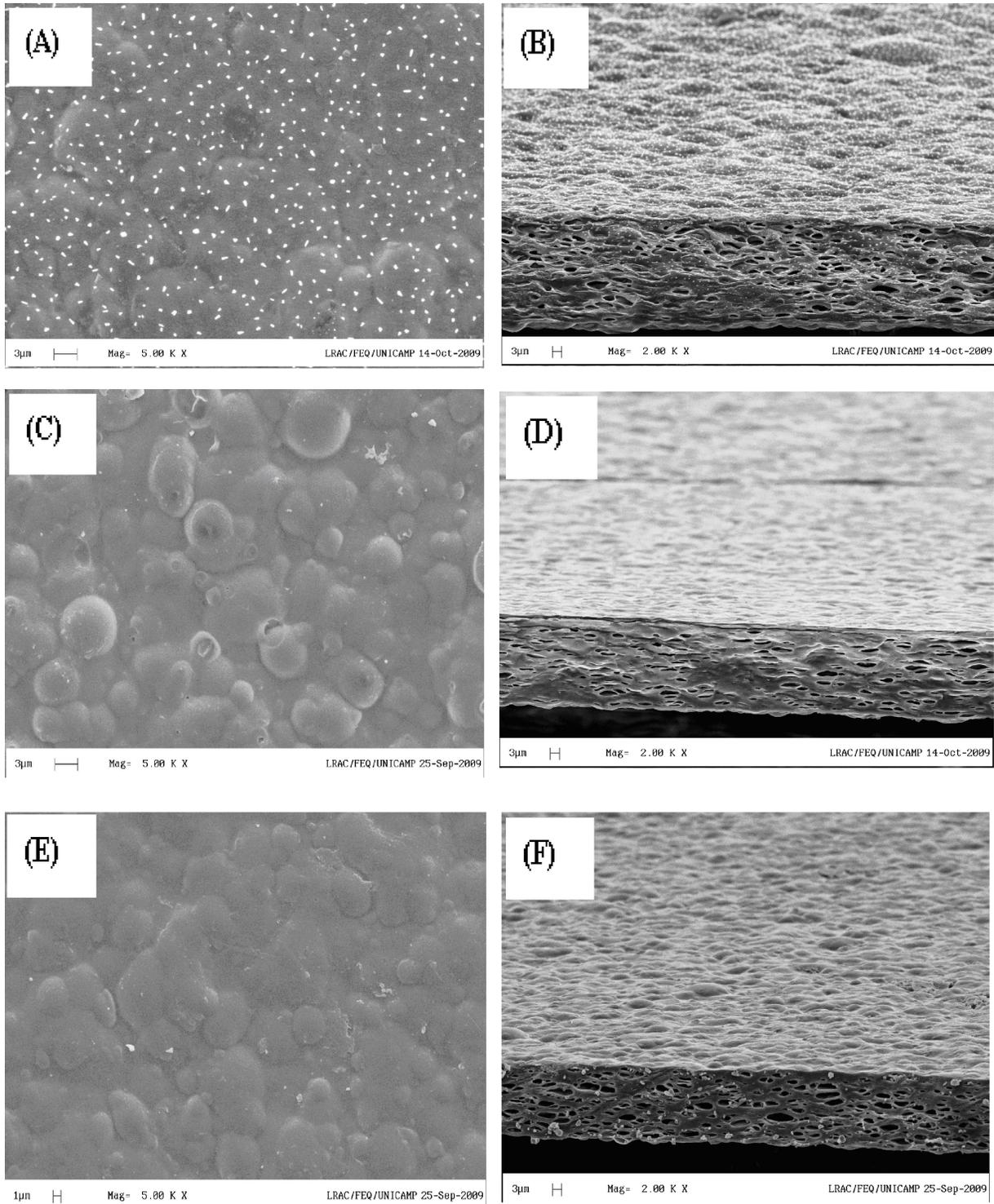
**Figura 5.2** - Micrografias de filmes de alginato plastificados com glicerol: placa de 40 g – (A) superfície e (B) seção transversal; placa de 50 g – (C) superfície e (D) seção transversal; placa de 60 g – (E) superfície e (F) seção transversal. Onde: f = fita de carbono, r = fragmento de filme que ficou do corte.



**Figura 5.3** - Micrografias de filmes de alginato plastificados com xilitol: placa de 40 g – (A) superfície e (B) seção transversal; placa de 50 g – (C) superfície e (D) seção transversal; placa de 60 g – (E) superfície e (F) seção transversal. Onde: f = fita de carbono, r = fragmento de filme que ficou do corte.



**Figura 5.4** - Micrografias de filmes de alginato plastificados com manitol: placa de 40 g – (A) superfície e (B) secção transversal; placa de 50 g – (C) superfície e (D) secção transversal; placa de 60 g – (E) superfície e (F) secção transversal.



**Figura 5.5** - Micrografias de filmes de alginato plastificados com citrato de tributila e com mistura de citrato de tributila e glicerol: CT 100% – (A) superfície e (B) secção transversal; CT 70% + glicerol 30% – (C) superfície e (D) secção transversal; CT 50% + glicerol 50% – (E) superfície e (F) secção transversal.

### 5.1.8 Isotermas de sorção

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a atividade de água ( $a_w$ ) e o conteúdo de equilíbrio.

Polímeros hidrofílicos, como filmes à base de proteína e de polissacarídeos, que contêm grupos polares, podem absorver água do ambiente ou ainda do material embalado (Kim e Ustunol, 2001), alterando as propriedades de barreira a gases e ao vapor de água. Isotermas de adsorção obtidas a partir de dados experimentais permitem determinar a umidade de equilíbrio e estimar as propriedades dos filmes biodegradáveis em diferentes condições ambientais e suas possíveis aplicações (Jangchud e Chinnan, 1999b). Por isso, a caracterização de filmes biodegradáveis em função de isotermas de adsorção tem sido amplamente estudada (Carvalho, 2002; Kim e Ustunol, 2001; Souza, 2001; Cruz *et al.*, 2001; Willes *et al.*, 2000; Morillon *et al.*, 2000; Jangchud e Chinnan, 1999b).

Com a finalidade de verificar o efeito dos plastificantes em filmes de alginato de cálcio, foram determinadas as curvas características de adsorção de água, construídas em temperatura ambiente 25 °C ( $\pm 1$  °C).

As isotermas de sorção foram levantadas apenas para filmes formados com os plastificantes selecionados nos itens anteriores, com alíquotas de 40 g de solução em cada molde e os valores de umidade de equilíbrio encontradas estão no Apêndice B.

As Figuras 5.7 a 5.12 apresentam os pontos experimentais, juntamente com a curva de ajuste baseado no modelo de GAB.

Segundo Lomauro *et al.* (1985), o ajuste do modelo aos dados é avaliado com melhor precisão em função da porcentagem da diferença relativa entre os valores experimentais e os valores preditos, definida como o desvio relativo médio (DRM), calculado pela equação 5.1.

$$DRM = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(V_i - V_p)}{V_i} \quad [5.1]$$

Onde:  $DRM$  é o desvio relativo médio (%);

$V_i$  são os valores observados experimentalmente;

$V_p$  são os valores preditos pelo modelo

$N$  é o número de pontos experimentais.

Valores do desvio relativo médio inferiores a 5% significam um excelente ajuste (Lomauro *et al.*, 1985).

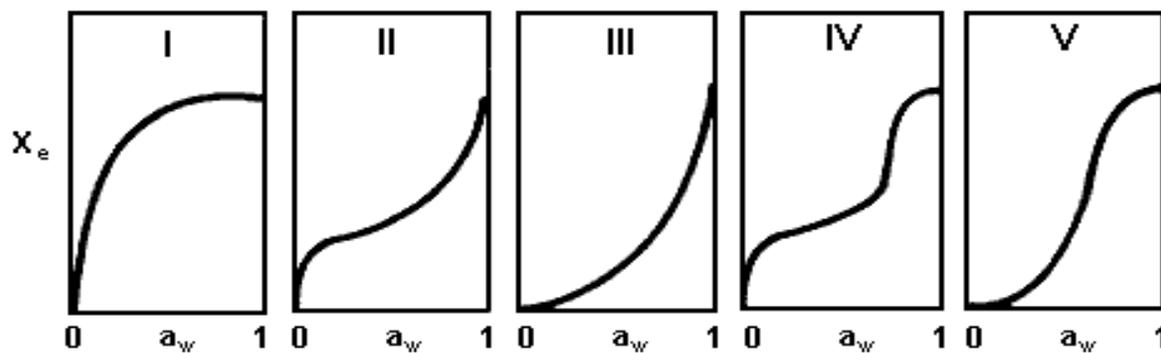
Os valores dos desvios relativos médio, juntamente com os parâmetros das equações obtidos pelo programa computacional STATISTICA® (versão 7.0) utilizando-se o módulo de estimativa não linear (método de conversão Simplex-Quase Newton), estão listados nas Tabelas 5.12.

**Tabela 5.12** - Parâmetros de ajuste da isoterma de filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributíla e mistura de citrato de tributíla e glicerol, antes da aplicação da reticulação complementar.

Plastificante	$X_m$	$C_G$	$K$	$R^2$	DRM [%]
Glicerol	0,202	6,876	0,900	0,998	2,73
Xilitol	0,153	4,353	0,936	0,999	3,10
Manitol	0,115	15,640	0,928	0,998	2,66
CT 100%	0,097	16,044	0,933	0,998	3,06
CT70%+Glicerol 30%	0,114	14,272	0,912	0,999	2,71
CT50%+Glicerol 50%	0,128	13,275	0,912	0,995	2,67

O ajuste foi considerado bom, pois apresentou valores de desvios relativos médios inferiores a 5% e, portanto, o modelo testado se ajustou perfeitamente aos dados experimentais encontrados. Estudos envolvendo a modelagem de isotermas de adsorção de filmes à base de proteínas miofibrilares de carne bovina, mostraram que o modelo de GAB entre outros, se ajustaram muito bem aos dados experimentais nas temperaturas de 10, 25 e 35 °C (Souza, 2001). Cruz *et al.* (2001) e Coupland *et al.* (2000) estudando filmes à base de derivados de celulose (etilcelulose e metilcelulose) e para filmes à base de proteínas do soro do leite, respectivamente, observaram que o melhor ajuste também foi feito com o modelo de GAB.

As isotermas podem ser classificadas de acordo com os formatos, que podem ser de cinco tipos, apresentados na Figura 5.6. No caso de alimentos, as isotermas de maior interesse são as do Tipo II e III (Brunauer, Emmett e Teller, 1938).



**Figura 5.6** - Tipos de isotermas de sorção (Brunauer, Emmett e Teller, 1938).

De acordo com esta classificação, as isotermas para os pré-filmes de alginato apresentaram formatos semelhantes às do Tipo III, indicando que adsorvem relativamente baixa quantidade de água a baixas atividades de água e grande quantidade de água a altas umidades relativas. Isto pode ser observado verificando as Figuras 5.7 a 5.12.

Os valores de  $X_m$  obtidos confirmaram que os filmes contendo glicerol são os mais higroscópicos e que a higroscopicidade de filmes de manitol é baixa, da mesma ordem de grandeza de filmes com 70% de citrato de tributílica e 30% de glicerol.

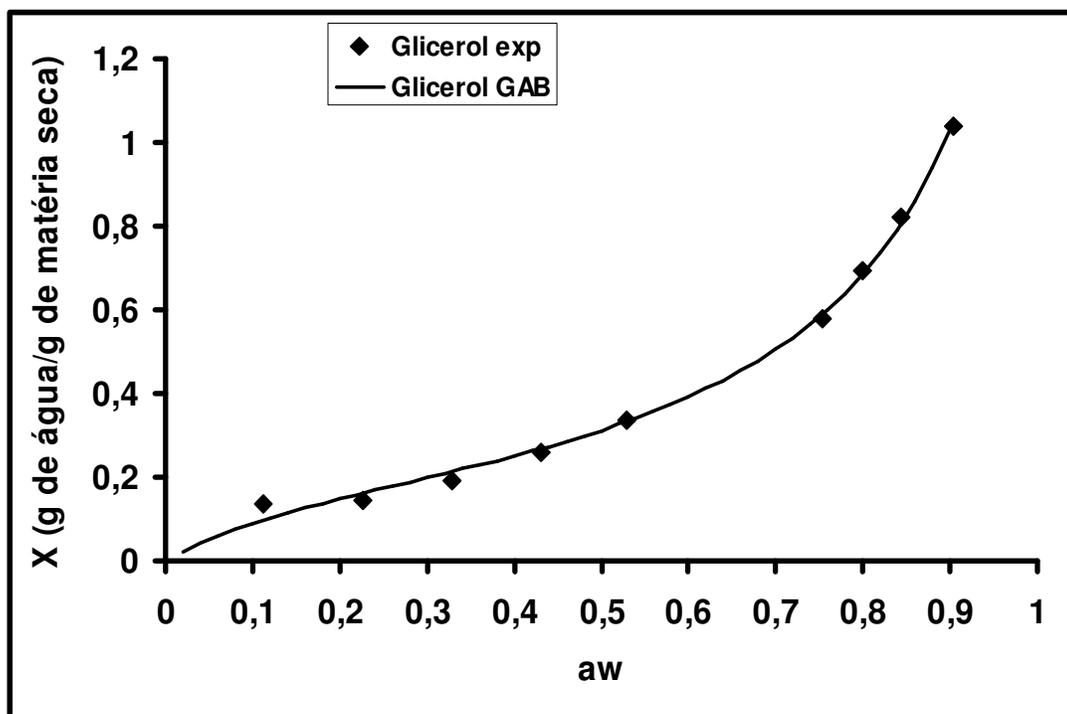


Figura 5.7 - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com glicerol (1º Estágio).

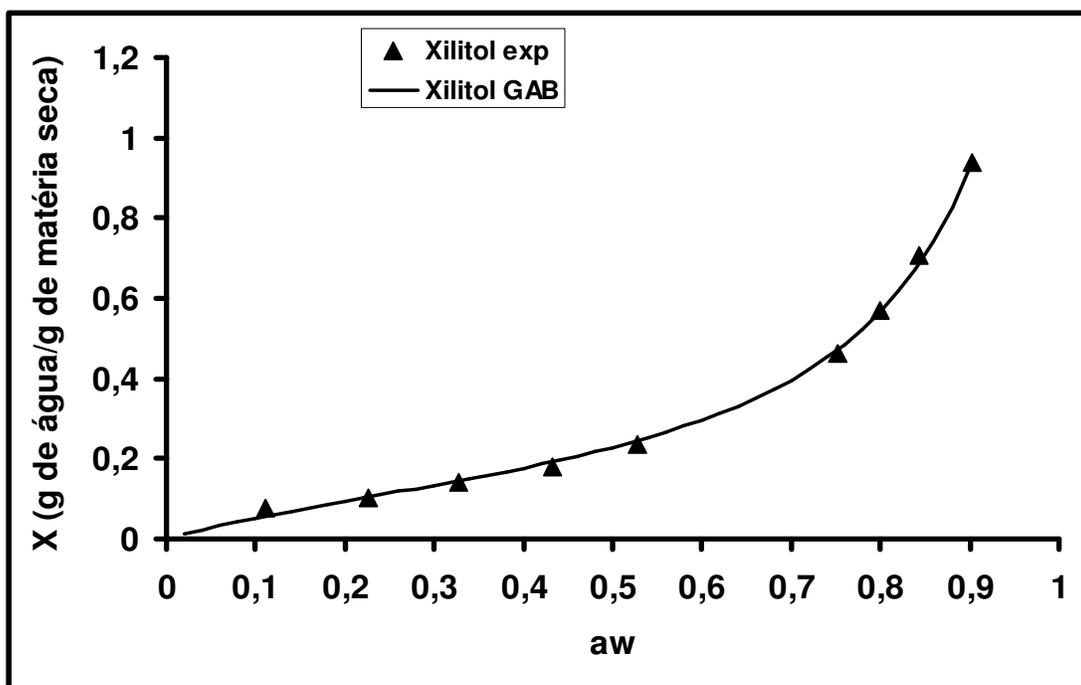


Figura 5.8 - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com xilitol (1º Estágio).

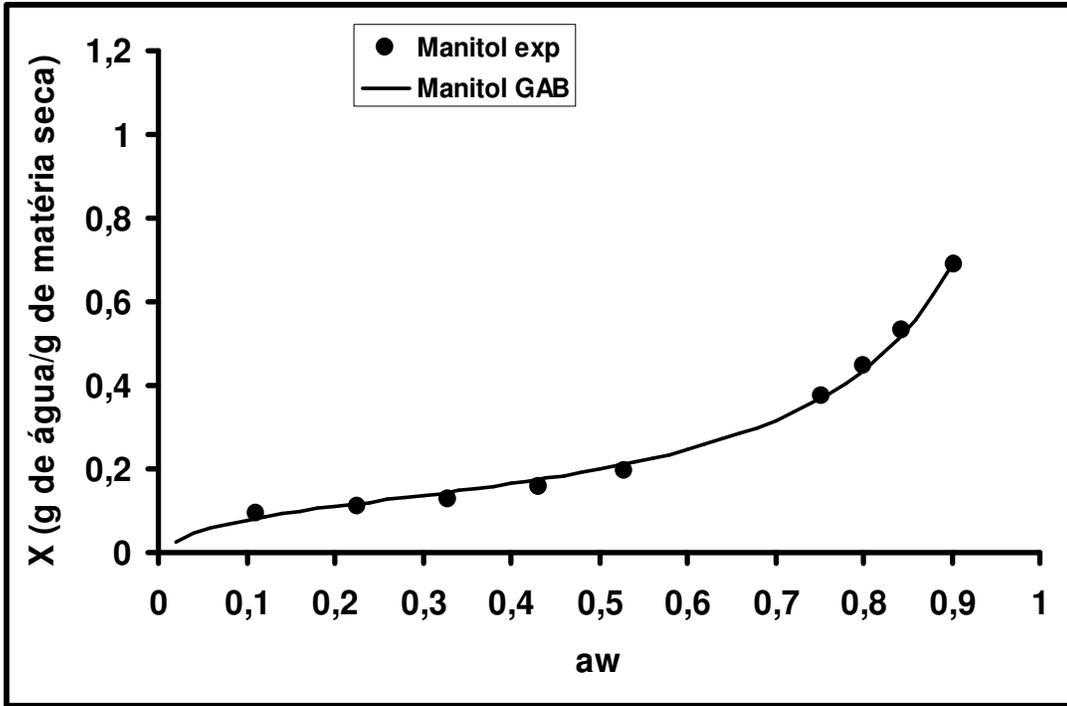


Figura 5.9 - Isotherma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com manitol (1º Estágio).

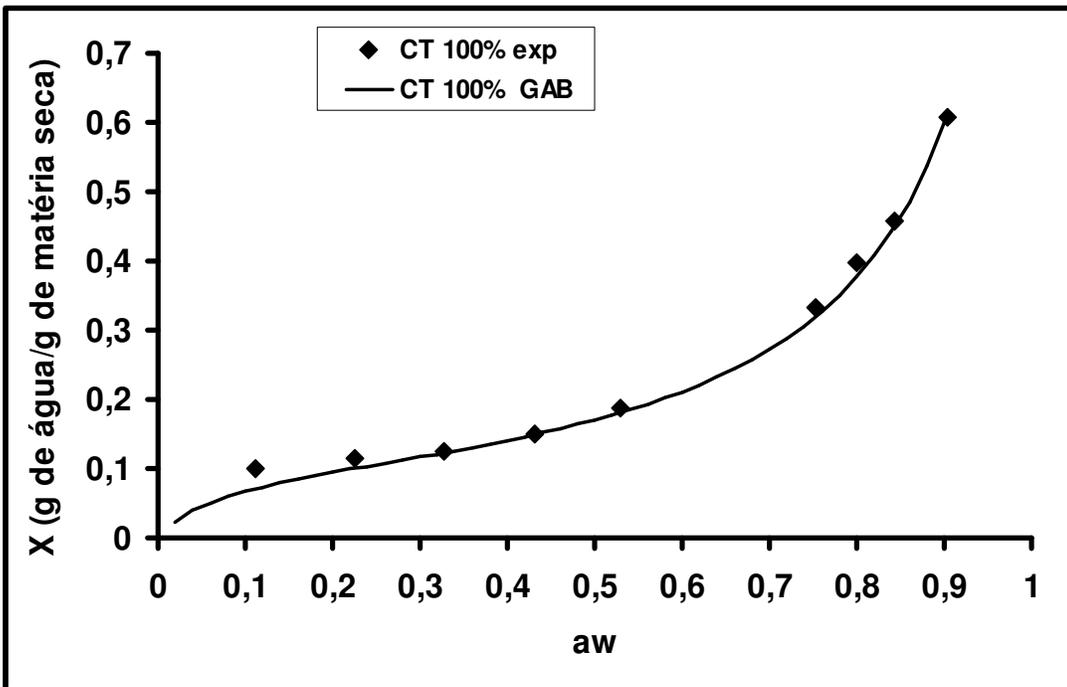


Figura 5.10 - Isotherma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com citrato de tributílica (1º Estágio).

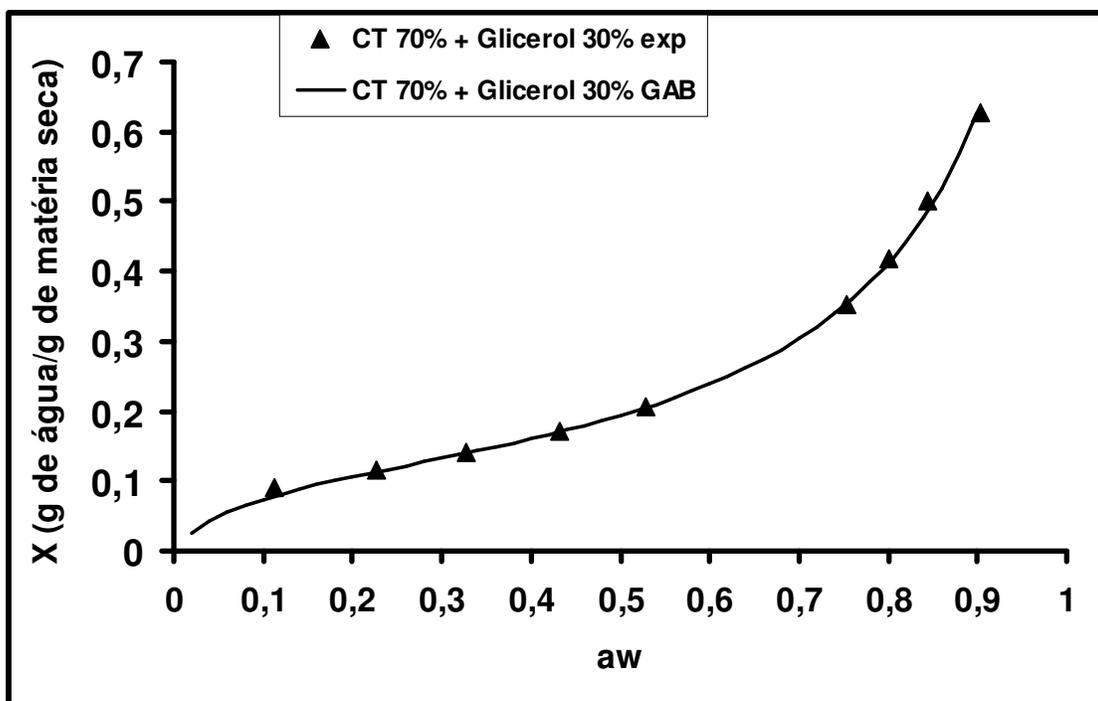


Figura 5.11 - Isotherma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com 70% de citrato de tributílica e 30% de glicerol (1º Estágio).

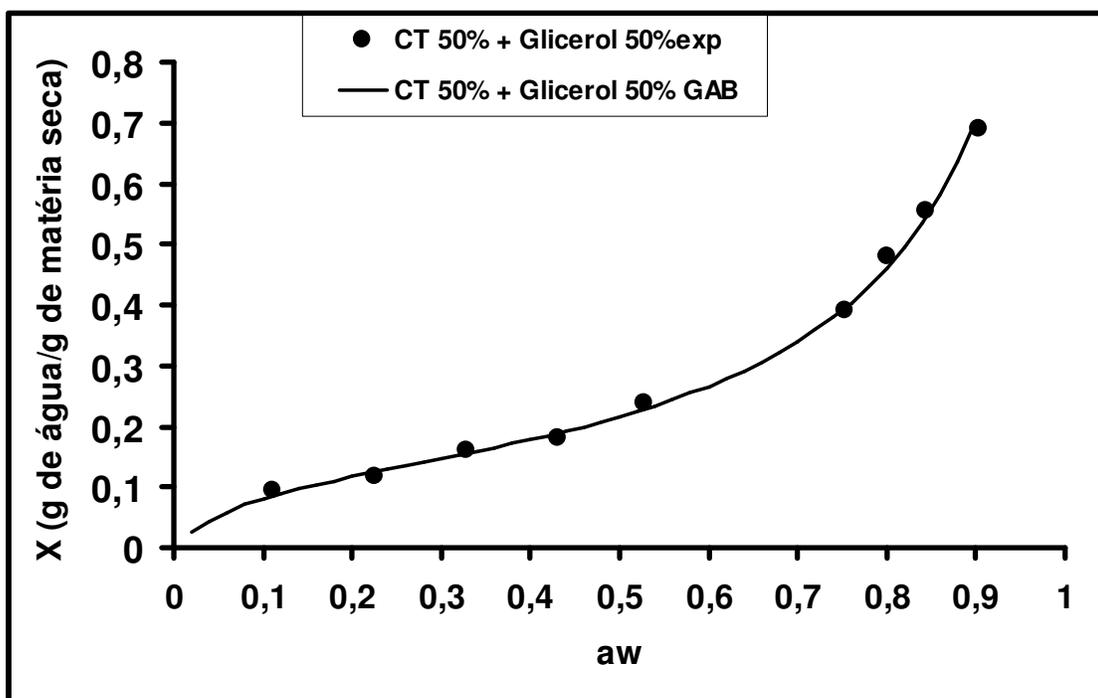


Figura 5.12 - Isotherma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com 50% de citrato de tributílica e 50% de glicerol (1º Estágio).

As isotermas de adsorção, para todos os filmes estudados, apresentaram a forma sigmoideal com um aumento suave do teor de umidade em função do aumento da atividade de água. Comportamento semelhante foi obtido por Carvalho (2002), avaliando filmes à base de gelatina modificada enzimática e quimicamente, por Cruz *et al.* (2001), em filmes à base de etilcelulose e metilcelulose, por Souza (2001), estudando filmes à base de proteínas miofibrilares de carne bovina, por Monterrey-Quintero (1998), analisando filmes à base de proteínas de tilápia-do-Nilo, e por Sobral *et al.* (1998), trabalhando com gelatina pura do tipo B.

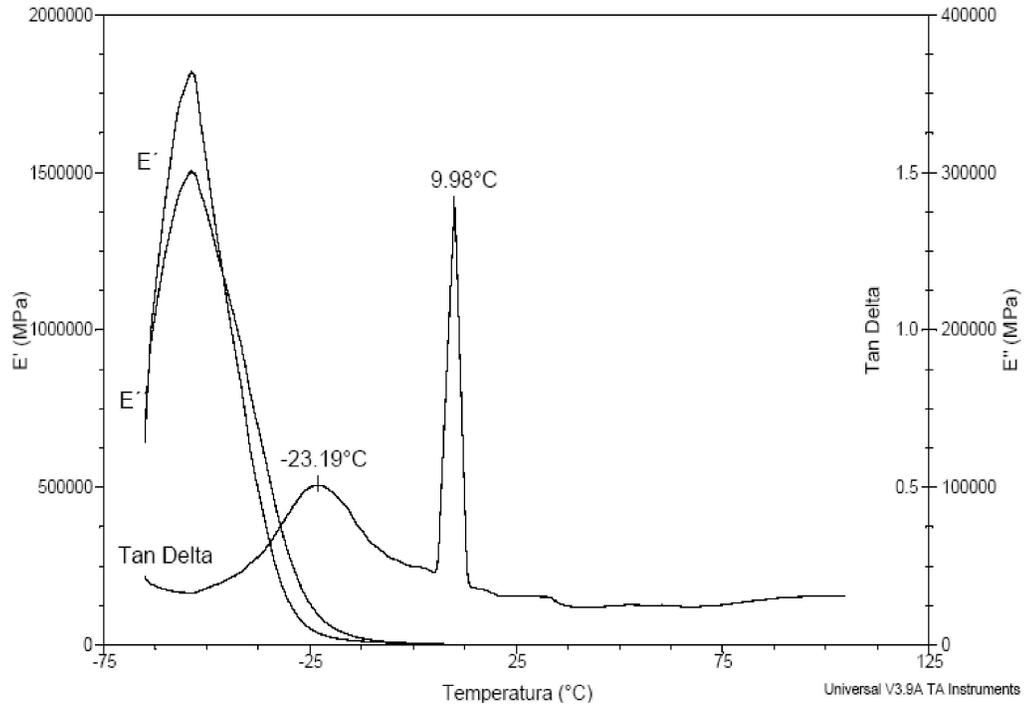
Observa-se pelos dados, que os filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol e xilitol foram os que se mostraram mais higroscópicos em relação aos demais. Os filmes plastificados com mistura de citrato de tributílica e glicerol apresentaram maior teor de umidade em relação aos plastificados com citrato de tributílica puro.

Os filmes plastificados com citrato de tributílica, com a mistura dele com glicerol e os plastificados com manitol, apresentaram os menores valores de atividade de água. Este comportamento pode estar relacionado com a exposição de grupos hidrofóbicos (provocando a diminuição da capacidade de absorção de água da matriz polimérica), ou ainda com a morfologia da matriz polimérica, devido à formação de zonas de junção (no caso dos glóbulos e cristais que apareceram neste filmes) favorecendo uma maior compactação da matriz polimérica, dificultando assim o processo de difusão determinante na propriedade de barreira.

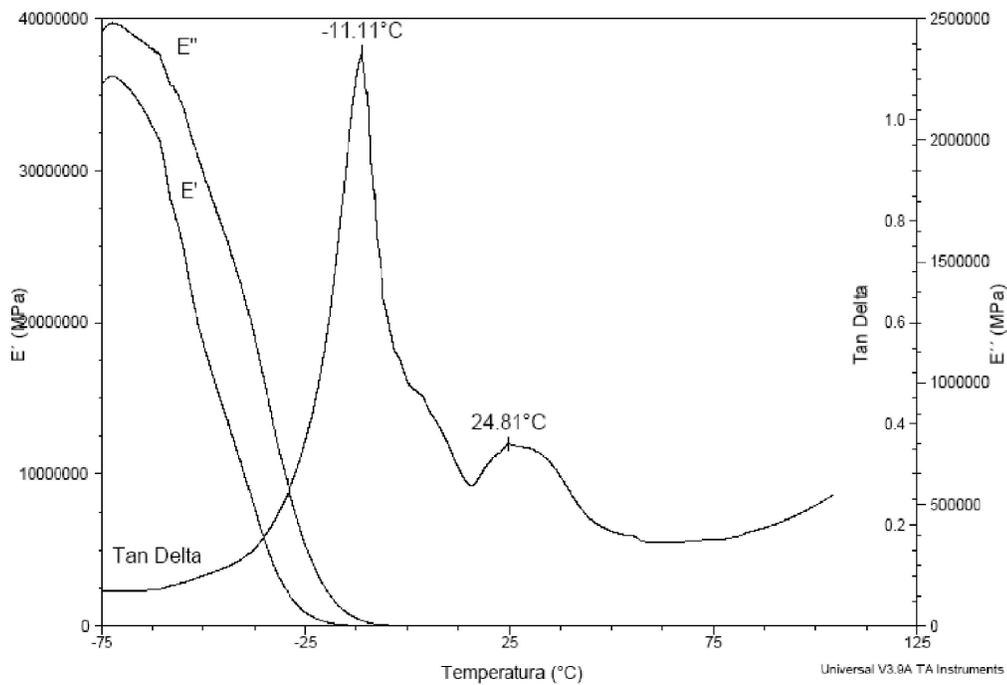
### **5.1.9 Temperatura de Transição Vítreia dos pré-filmes**

A Temperatura de Transição Vítreia ( $T_g$ ) é um dos mais importantes parâmetros usados no planejamento de processos e produtos poliméricos.

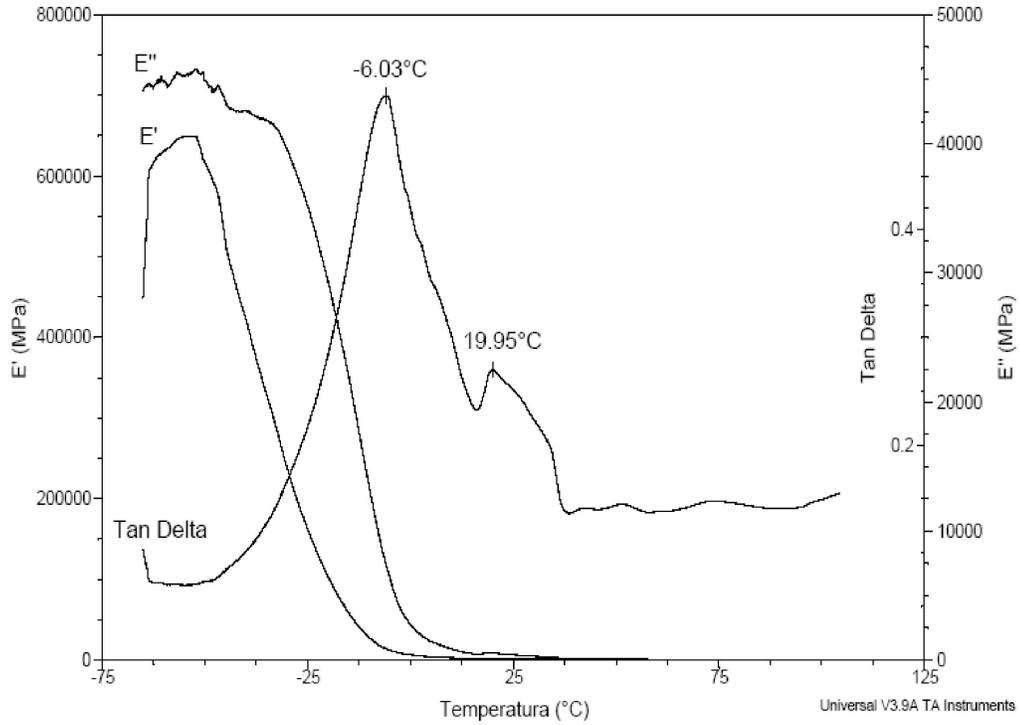
A determinação das  $T_{gs}$  foi realizada utilizando um DMA, conforme a metodologia descrita no Item 4.4.11, verificando a influência dos plastificantes nos filmes de alginato de cálcio. Nas Figuras 5.13 a 5.18 são apresentados a variação dos valores de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e a tangente de perda para os pré-filmes contendo os diferentes plastificantes.



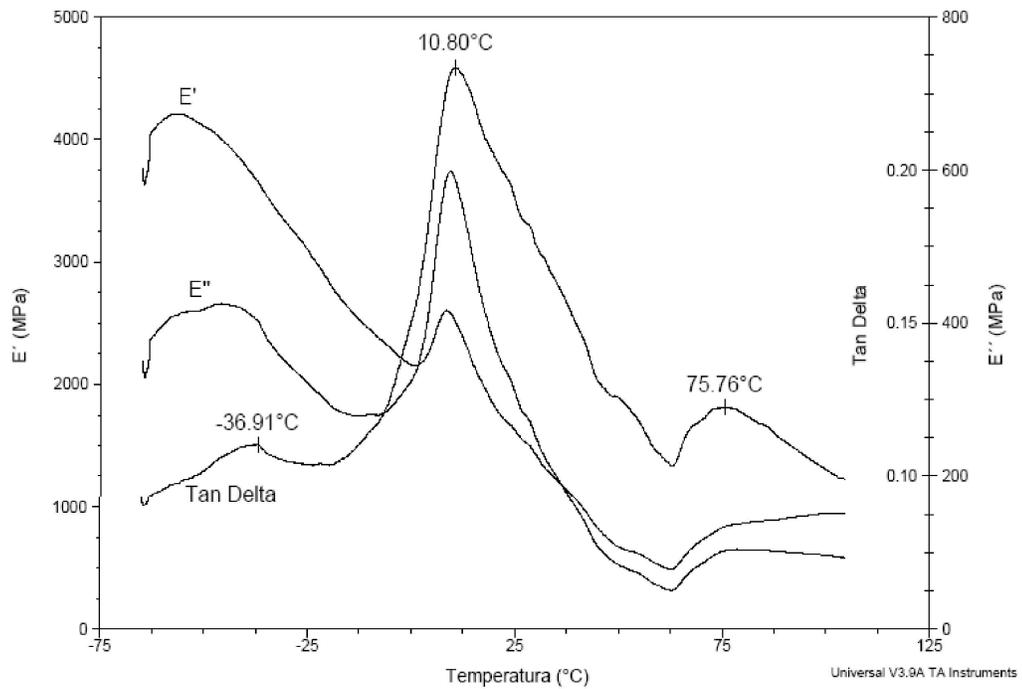
**Figura 5.13** - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com glicerol (1º Estágio).



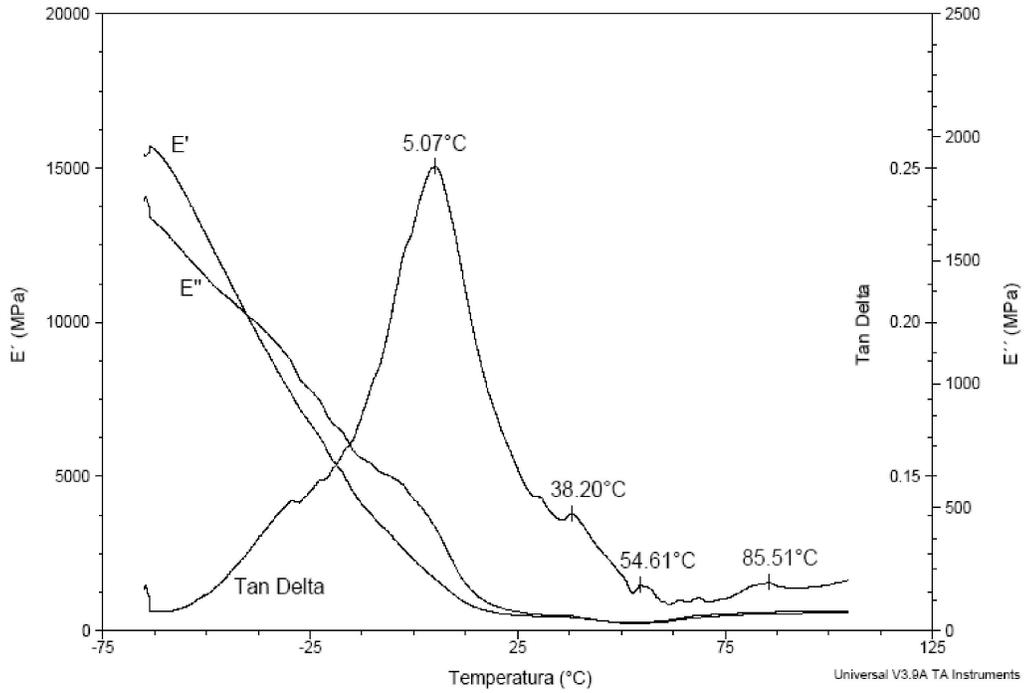
**Figura 5.14** - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com xilitol (1º Estágio).



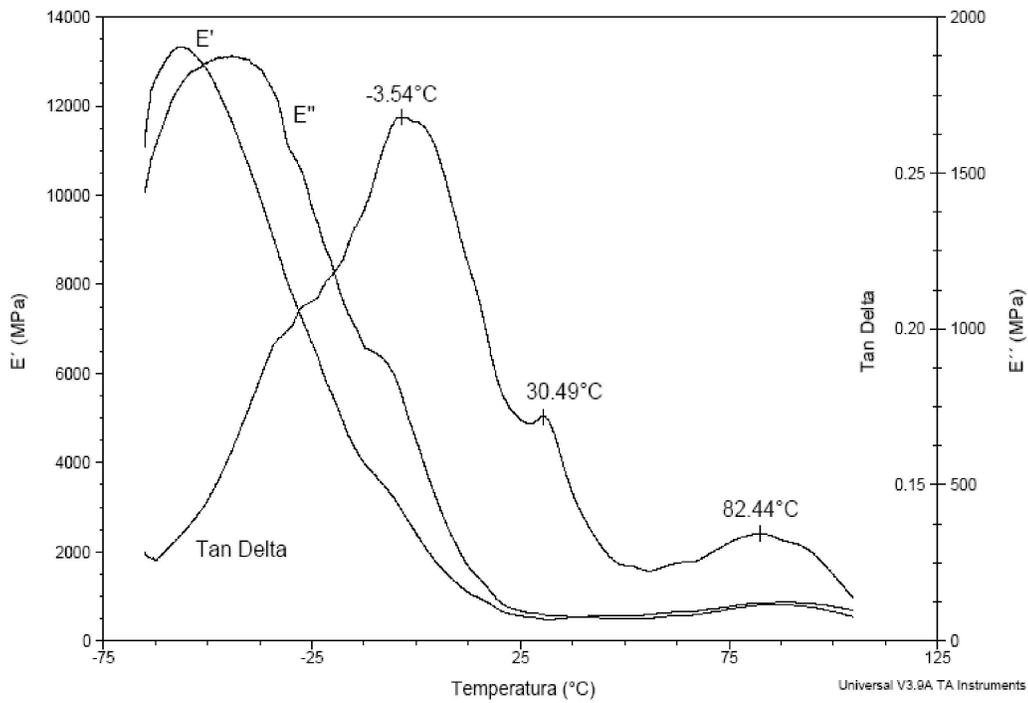
**Figura 5.15** - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com manitol (1º Estágio).



**Figura 5.16** - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com CT puro (1º Estágio).



**Figura 5.17** - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com CT 70% + Glicerol 30% (1º Estágio).



**Figura 5.18** - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com CT 50% + Glicerol 50% (1º Estágio).

A Tabela 5.13 apresenta os valores de  $T_g$  obtidos para esses filmes. A temperatura de transição vítrea foi determinada no ponto de inflexão da curva do parâmetro  $\tan \delta$  em função da temperatura (Cherian *et al.*, 1995). A  $\tan \delta$  expressa a capacidade de um material em converter energia mecânica em calor, e é considerado muito útil na caracterização de sistemas poliméricos (Carnevarolo, 2004 e Lucas *et al.*, 2001).

**Tabela 5.13** - Temperatura de Transição Vítrea ( $T_g$ ) de filmes de alginato de plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributíla e mistura de citrato de tributíla e glicerol, antes da aplicação da reticulação complementar.

Plastificante	$T_g^1$ [° C]	$T_g^2$ [° C]	$T_g^3$ [° C]	$T_g^4$ [° C]
Glicerol	-23,19	9,98	-	-
Xilitol	-11,11	24,81	-	-
Manitol	-6,03	19,95	-	-
CT 100%	-36,91	10,80	75,76	-
CT70%+Glicerol 30%	5,07	38,20	54,61	85,51
CT50%+Glicerol 50%	-3,54	30,49	82,44	-

Segundo Lucas *et al.* (2001), sistemas miscíveis apresentam apenas um pico combinado, cuja localização dependerá da composição do sistema.

Para os pré-filmes de alginato testados, nenhum apresentou somente um pico, o que indica que ocorreu separação de fase entre o plastificante e o polímero, ou seja, a mistura não foi homogênea.

Segundo Carnevarolo (2004), uma das aplicações mais comuns da técnica de DMA é na determinação da temperatura de transição vítrea de materiais permitindo, ainda a determinações de transições secundárias, que estão relacionadas à relaxação de grupos, ou parte de grupos, laterais da cadeia dos polímeros parcialmente cristalizados. Portanto, alguns picos que apareceram neste trabalho, podem estar relacionados com transições secundárias como é o caso dos filmes plastificados com a mistura de 70% de citrato de tributíla + 30% de glicerol que aparecem relaxações de 38,20 °C e 54,61 °C e para as misturas de 50% de citrato de tributíla + 50% de glicerol que apareceu uma relaxação de 30,49 °C (Figuras 5.17 e 5.18).

Para os filmes plastificados com citrato de tributila e mistura de citrato e glicerol, houve o aparecimento de mais de dois picos, indicando que nestes filmes houve uma possível separação de fases. Isto já havia sido confirmado também pelas análises de cor e microscopia.

Zactiti (2004), encontrou três picos de temperatura para filmes de alginato plastificados com glicerol e parcialmente reticulados (-29,68 °C, 19,20 °C e 42,69 °C). Neste trabalho, foram encontrados apenas dois picos (-23,19 °C e 9,98 °C) para este mesmo tipo de filme. Mendieta-Taboada *et al.*, 2008, encontrou um pico em  $\tan \delta$  em torno de 65 °C para filmes à base de gelatina de peixe plastificados com glicerol.

## **5.2 Filmes de alginato obtidos após reticulação complementar (2º Estágio)**

### **5.2.1 Otimização do tempo de reticulação: Formulação F**

Os dados da Formulação F são mostrados no Apêndice B. Nesta formulação além da eliminação do processo de lavagem que havia sido avaliada em ensaio anterior foi estudado também o efeito de diferentes tempos de imersão na solução reticuladora. Analisando estes dados pode se observar que para todos os plastificantes testados (glicerol, sorbitol, manitol, sorbitol e etanolamina), os valores de espessura ( $\delta$ ), conteúdo de umidade ( $\omega$ ), solubilidade em água (S), permeabilidade ao vapor de água (PVA), grau de intumescimento (GI) e a relação entre as espessuras final e inicial após o intumescimento ( $\delta_f/\delta_i$ ) apresentaram-se mais satisfatórios quando foi utilizado o tempo de 15 minutos de imersão na solução reticuladora.

Pelos dados obtidos nesta formulação, foi descartado o uso dos plastificantes sorbitol e etanolamina na confecção dos filmes de alginato. Os filmes confeccionados com estes plastificantes apresentaram valores elevados de solubilidade em água (S) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) em relação aos filmes plastificados com os demais compostos. Além do mais, eles também apresentaram valores baixos de alongamento na ruptura. Isto mostra que estes plastificantes têm tendência em absorver água, ou seja, eles são muito higroscópicos o que, para este trabalho, não é uma característica favorável.

Além disso, os filmes plastificados com etanolamina, após a aplicação da solução reticuladora do 2º Estágio, apresentaram-se opacos devido à aplicação de cálcio na solução reticuladora, a qual apresentava cor opaca e o cálcio se separava quase que totalmente da solução.

## **5.2.2 Confirmação dos resultados**

Os estudos exploratórios de definição das condições de processamento levaram ao protocolo de confecção de filmes já apresentada na Figura 4.1. Os filmes apresentados e caracterizados a seguir foram elaborados segundo esse fluxograma.

Esses filmes foram formulados com os seguintes compostos com a função de plastificantes: glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributila e misturas de citrato de tributila com glicerol.

### **5.2.2.1 Aspecto visual**

Os filmes plastificados com manitol apesar de apresentarem uma aparência esbranquiçada no 1º Estágio, tornaram-se transparentes, homogêneos, contínuos e uniformes quando foi aplicado uma reticulação complementar (2º Estágio).

Os filmes plastificados com etanolamina, após a aplicação da solução reticuladora, tornaram-se enrugados e opacos.

Os filmes confeccionados com todos os outros plastificantes apresentaram atraente aspecto visual após a aplicação da solução reticuladora (2º Estágio), com exceção dos filmes feitos com citrato de tributila puro que ainda permaneceram opacos.

Para as misturas de citrato de tributila e glicerol, à medida que aumentava a quantidade de glicerol, os filmes tornavam-se mais transparentes e mais maleáveis ao manuseio.

### **5.2.2.2 Conteúdo de umidade e Massa solubilizável em água**

Na Tabela 5.14, são mostrados os valores de conteúdo de umidade ( $\omega$ ) e solubilidade em água (S) dos filmes de alginato de cálcio obtidos, utilizando como plastificante glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributila (CT) e misturas de CT e glicerol.

Analisando os valores da Tabela 5.14, pode-se observar que a espessura influencia as características de umidade e solubilidade em água para filmes plastificados com glicerol, xilitol e manitol. Os filmes plastificados com manitol se mostraram menos hidrofílicos do que os filmes com glicerol ou xilitol.

Turbiani (2007), trabalhando com filmes de alginato confeccionados com a mesma formulação no 1º Estágio e tratados por 15 minutos de imersão em solução de 3% de cloreto de cálcio e 0,7% de glicerol (2º Estágio), encontrou valores de umidade e solubilidade em água de 18,9% e 4,5%, respectivamente. Esses valores são inferiores aos obtidos neste trabalho para filmes com os mesmos componentes, mas eles contêm uma quantidade de glicerol maior no 2º Estágio. A diferença mais notável está na solubilidade em água, indicando que a concentração de glicerol na solução reticuladora, provoca o aumento da solubilidade do filme. Esse resultado confirma a hipótese do glicerol ser o responsável pela alta solubilização, não apenas por separar as cadeias poliméricas dos filmes, facilitando a extração de solutos, mas, sobretudo, por ser um soluto muito solúvel em água e, portanto, fácil de ser lixiviado.

No caso dos filmes plastificados com xilitol, esses valores do conteúdo de umidade e solubilidade em água não confirmaram as expectativas, pois sendo menos higroscópicos, esperava-se obter valores menores do que com filmes de glicerol. Somente os filmes plastificados com manitol obtiveram umidade inferior aos filmes plastificados com glicerol.

**Tabela 5.14** - Conteúdo de umidade ( $\omega$ ) e solubilidade em água (S) de filmes de alginato contendo plastificantes glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica (CT) e misturas de CT e glicerol.

Plastificante	MS [g]	$\omega$ [%]	S [%]
Glicerol	40	19,89±0,01 <sup>cd</sup>	13,48±2,1 <sup>a</sup>
	50	20,62±0,02 <sup>cd</sup>	14,12±1,6 <sup>a</sup>
	60	21,09±0,01 <sup>d</sup>	16,29±1,9 <sup>ab</sup>
Xilitol	40	20,50±0,01 <sup>cd</sup>	13,16±1,8 <sup>a</sup>
	50	19,30±0,02 <sup>bcd</sup>	17,01±1,4 <sup>ab</sup>
	60	18,50±0,01 <sup>bcd</sup>	21,57±2,8 <sup>b</sup>
Manitol	40	13,26±0,01 <sup>a</sup>	16,09±3,0 <sup>ab</sup>
	50	16,82±0,02 <sup>b</sup>	16,65±2,5 <sup>ab</sup>
	60	17,84±0,01 <sup>bc</sup>	19,54±3,0 <sup>ab</sup>
CT 100%	40	18,97±0,003 <sup>bcd</sup>	8,38±2,0 <sup>a</sup>
CT 70%+Glicerol 30%	40	19,36±0,01 <sup>bcd</sup>	12,27±3,0 <sup>a</sup>
CT 50%+Glicerol 50%	40	18,68±0,004 <sup>bcd</sup>	13,97±2,4 <sup>a</sup>

MS é a massa da solução filmogênica vertida nas placas (1º Estágio);

Média ± desvio padrão;

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

Carulo (2005) e Zactiti e Kieckbusch (2009) encontraram valores de solubilidade em água de 4,33% e 4,80%, respectivamente, para filmes de alginato plastificado com glicerol, porém em menores concentrações destes plastificantes. Esses pesquisadores, entretanto, utilizaram um processo de lavagem final dos filmes em água, o que pode ter retirado a maior parte do plastificante contido nos mesmos.

Fazendo uma comparação dos valores de umidade nos dois estágios estudados, observa-se que no 1º Estágio os filmes plastificados com glicerol e xilitol apresentam valores de umidade menores do que os obtidos depois da reticulação complementar (2º Estágio). Para os filmes plastificados com manitol o conteúdo de umidade permaneceu praticamente o mesmo nos dois estágios.

O filme plastificado com citrato de tributílica puro apresentou o mais baixo valor de solubilidade em água confirmando o excelente desempenho de proteção à solubilização já demonstrado nos pré-filmes do 1º Estágio. À medida que se aumenta as proporções de

glicerol, entretanto, a solubilidade atinge o valor encontrado quando apenas o glicerol é usado.

A umidade de equilíbrio em ambiente a 75% de UR foi determinada para os filmes plastificados com glicerol, xilitol e manitol, e para os filmes plastificados com CT 100%, CT 70% + glicerol 30% e CT 50% + glicerol 50. Os dados são apresentados na Tabela 5.15.

**Tabela 5.15** - Umidade de equilíbrio a 52% e a 75% a UR dos filmes.

Plastificante	$\omega$ (UR: 52%) [%]	$\omega$ (UR: 75%) [%]	$\Delta\omega$
Glicerol	19,89±0,01 <sup>b</sup>	27,59±0,01 <sup>b</sup>	7,70
Xilitol	20,50±0,01 <sup>b</sup>	26,89±0,02 <sup>b</sup>	6,39
Manitol	13,26±0,01 <sup>a</sup>	26,01±0,02 <sup>b</sup>	12,75
CT 100%	18,97±0,003 <sup>b</sup>	20,03±0,01 <sup>a</sup>	1,06
CT70%+Glicerol 30%	19,36±0,01 <sup>b</sup>	22,85±0,01 <sup>a</sup>	3,49
CT50%+Glicerol 50%	18,68±0,004 <sup>b</sup>	22,39±0,02 <sup>a</sup>	3,71

Média ± desvio padrão;

Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo Teste de

Tukey.

Analisando-se o aumento de umidade, pode-se concluir que, com exceção do filme com manitol, o ganho foi inferior aos filmes correspondentes no 1º Estágio (Tabela 5.3), sendo muito pequeno para filmes contendo citrato de tributílica.

### 5.2.2.3 Espessura e Permeabilidade ao Vapor de Água

Na Tabela 5.16, são apresentados os valores de espessura ( $\delta$ ) e da permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica e com as misturas de citrato de tributílica e glicerol.

Os resultados mostram que para todos os plastificantes testados a maior permeabilidade ao vapor de água foi encontrada para os filmes com menor espessura; repetindo a tendência nos pré-filmes do 1º Estágio.

**Tabela 5.16** - Espessura ( $\delta$ ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de alginato contendo plastificantes glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica (CT) e misturas de CT e glicerol.

Filme	MS [g]	$\delta$ [mm]	PVA [(g.mm)/(m <sup>2</sup> .dia.kPa)]
Glicerol	40	0,010±0,001 <sup>a</sup>	3,14±0,2 <sup>b</sup>
	50	0,012±0,001 <sup>a</sup>	2,13±0,3 <sup>a</sup>
	60	0,014±0,001 <sup>a</sup>	1,60±0,2 <sup>a</sup>
Xilitol	40	0,010±0,001 <sup>a</sup>	2,57±0,6 <sup>ab</sup>
	50	0,014±0,001 <sup>a</sup>	1,82±0,2 <sup>a</sup>
	60	0,019±0,001 <sup>ab</sup>	1,60±0,1 <sup>a</sup>
Manitol	40	0,017±0,001 <sup>ab</sup>	2,03±0,2 <sup>a</sup>
	50	0,018±0,001 <sup>ab</sup>	1,96±0,3 <sup>a</sup>
	60	0,021±0,002 <sup>b</sup>	1,68±0,2 <sup>a</sup>
CT 100%	40	0,036±0,004 <sup>c</sup>	4,62±0,3 <sup>c</sup>
CT 70%+Glicerol 30%	40	0,029±0,02 <sup>bc</sup>	3,23±0,2 <sup>b</sup>
CT 50%+Glicerol 50%	40	0,024±0,002 <sup>b</sup>	3,92±0,2 <sup>bc</sup>

MS é a massa da solução filmogênica vertida nas placas (1º Estágio);

Média ± desvio padrão;

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

Em todas as situações estudadas, houve uma diminuição nos valores de permeabilidade ao vapor de água, comparado com a PVA dos pré-filmes (Tabela 5.4) indicando que o processo de reticulação ajuda a adensar a cadeia polimérica dos filmes.

Estatisticamente, os menores valores de permeabilidade ao vapor de água foram obtidos para os filmes plastificados com manitol, em todas as espessuras estudadas, e, para os plastificados com glicerol e xilitol nas placas de 50 e 60 g.

A permeabilidade ao vapor de água foi estudada por Parris *et al.* (1995) para filmes de alginato plastificado com glicerol obtendo valor de 56,4 g.mm/m<sup>2</sup>.dia.kPa. Zactiti (2004) encontrou valor de permeabilidade ao vapor de água para filmes de alginato plastificados com uma concentração de 0,7 % de glicerol e 3% de cálcio no 2º Estágio, para uma espessura de 0,093 mm, igual a 6,46 g.mm/m<sup>2</sup>.dia.kPa. Este valor foi superior ao encontrado neste trabalho para o mesmo tipo de filme, apesar das concentrações de glicerol serem diferentes (3% de glicerol).

Kim *et al.* (2002) encontram valores de permeabilidade ao vapor de água em torno de 103 - 190 g.mm/m<sup>2</sup>.dia.kPa para filmes à base amido plastificados com glicerol; 112 - 155 g.mm/m<sup>2</sup>.dia.kPa para os filmes plastificados com xilitol e 155 - 181 g.mm/m<sup>2</sup>.dia.kPa para os filmes plastificados com manitol. Estes valores foram superiores aos obtidos neste trabalho para os filmes de alginato de cálcio plastificados com estes mesmos plastificantes.

O filme feito utilizando citrato de tributílica puro apresentou um maior valor de permeabilidade ao vapor de água. Observa-se também que à medida que se adiciona glicerol no filme com citrato de tributílica, a permeabilidade se tornando menor, mas ainda não diferenciando estatisticamente.

Krochta e De Mulder-Johnston (1997) classificam os filmes de acordo com faixas de valores que correspondem à filmes com boas, moderadas ou pobres propriedades mecânicas ou de barreira, de acordo com o mostrado na Tabela 5.17.

Apesar das condições de temperatura e umidade relativa terem sido diferentes da deste trabalho, os filmes de alginato de cálcio analisados apresentam barreira à umidade considerada moderada. Esta mesma classificação foi encontrada por Turbiani (2007).

**Tabela 5.17** - Classificação da permeabilidade ao vapor de água (PVA), tensão de ruptura (TR) e alongamento na ruptura (AL) (Krochta e De Mulder-Johnston, 1997).

<b>Propriedades</b>	<b>PVA<sup>1</sup></b> <b>[(g.mm)/(m<sup>2</sup>.dia.kPa)]</b>	<b>TR<sup>2</sup></b> <b>[MPa]</b>	<b>AL</b> <b>[%]</b>
Pobre	10 - 100	-	-
Moderada	0,10 - 10	10 - 100	10 - 50
Boa	0,01 - 0,10	-	-

<sup>1</sup> 38 °C e 90% de UR; <sup>2</sup> 25 °C e 50% de umidade relativa.

#### **5.2.2.4 Tensão na ruptura e Alongamento na ruptura**

Os valores de tensão na ruptura (TR) e alongamento na ruptura (AL), obtidos para os seis diferentes filmes de alginato de cálcio produzidos com o processo completo de reticulação são apresentados na Tabela 5.18.

O mesmo comportamento obtido para os filmes plastificados com glicerol, xilitol e manitol foi também observado para os filmes plastificados com citrato de tributílica e com a mistura de citrato de tributílica com glicerol, isto é, com uma maior tensão na ruptura menor foram os resultados obtidos para o alongamento. Diferentemente dos filmes elaborados com um só estágio (Tabela 5.7), o aumento de glicerol na mistura com citrato de tributílica, aumentou a TR e diminuiu o alongamento.

Comparando com filmes obtidos com estes mesmos plastificantes no 1º estágio (Tabela 5.6), verifica-se que a reticulação complementar promoveu considerável aumento no valor da tensão na ruptura e, como consequência, o valor no alongamento foi diminuído.

Zactiti (2004) e Zactiti e Kieckbusch (2009), estudando filmes de alginato plastificados com glicerol reticulados com 0,7% de glicerol e 3,0% no 2º Estágio, encontraram para as características tensão e alongamento na ruptura valores de 119,11 MPa e 4,50%, respectivamente, para uma espessura de 0,088 mm.

Kim *et al.* (2002), estudando filmes à base de amido plastificados com glicerol, xilitol e manitol, encontraram valores de tensão e alongamento na ruptura na faixa de 9,7 - 15,3 MPa e 2,6 - 7,7%; 6,8 - 13,0 MPa e 2,2 - 5,6%; 4,0 - 6,7 MPa e 2,0 - 2,4%, respectivamente. A faixa de valores para a característica tensão na ruptura foram inferiores ao valor encontrado neste trabalho para filmes de alginato de cálcio plastificados com estes mesmos plastificantes. Porém, as faixas para o alongamento na ruptura se equivalem aos obtidos neste trabalho.

**Tabela 5.18** - Tensão na ruptura (TR) e alongamento na ruptura (AL) de filmes de alginato contendo plastificantes glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica (CT) e misturas de CT e glicerol.

Filme	MS [g]	TR [MPa]	AL [%]
Glicerol	40	119,37±10,6 <sup>a</sup>	3,30±1,6 <sup>ab</sup>
	50	118,26±7,9 <sup>a</sup>	3,99±0,9 <sup>bc</sup>
	60	116,28±7,0 <sup>a</sup>	4,56±0,7 <sup>c</sup>
Xilitol	40	137,59±11,2 <sup>ab</sup>	3,72±0,6 <sup>abc</sup>
	50	134,59±1,0 <sup>ab</sup>	4,82±2,0 <sup>c</sup>
	60	118,67±4,8 <sup>a</sup>	5,11±0,5 <sup>c</sup>
Manitol	40	161,58±2,1 <sup>c</sup>	2,56±0,8 <sup>a</sup>
	50	150,36±7,5 <sup>bc</sup>	2,88±0,8 <sup>ab</sup>
	60	140,39±4,6 <sup>b</sup>	3,31±0,5 <sup>ab</sup>
CT 100%	40	106,10±19,3 <sup>a</sup>	6,05±2,4 <sup>d</sup>
CT 70%+Glicerol 30%	40	120,38±9,1 <sup>a</sup>	4,72±2,0 <sup>c</sup>
CT 50%+Glicerol 50%	40	146,77±20,0 <sup>b</sup>	3,93±1,4 <sup>ab</sup>

MS é a massa da solução filmogênica vertida nas placas (1º Estágio);

Média ± desvio padrão;

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

Chen *et al.* (2009) e Chen *et al.* (2010), estudando filmes à base de amido plastificados com glicerol, encontraram para as características tensão e alongamento na ruptura valores de 47,82 MPa e 3,24%, respectivamente, para uma espessura de 0,043 mm.

### 5.2.2.5 Grau de Intumescimento

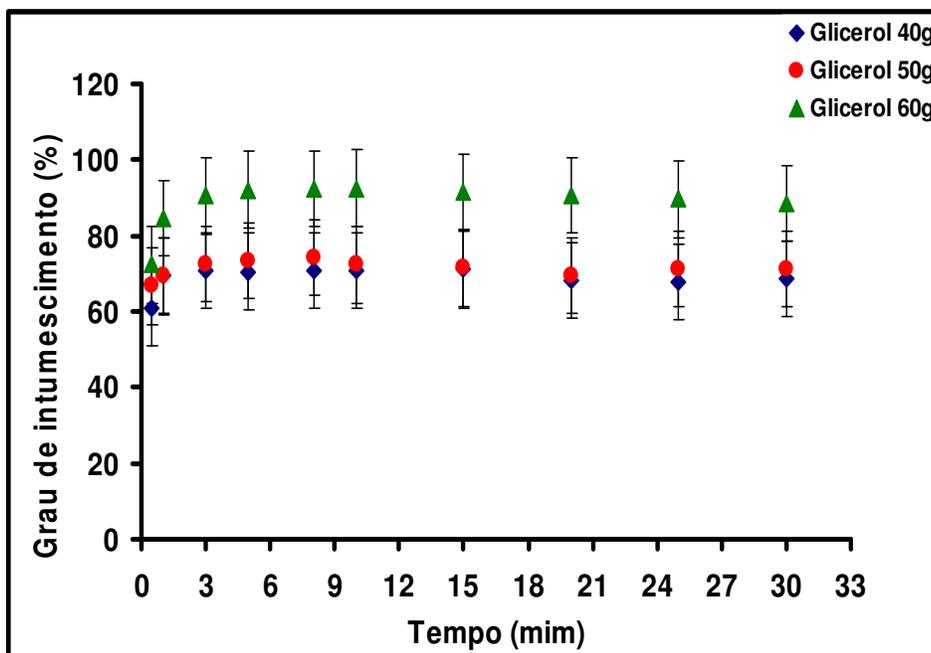
Foram realizados ensaios de intumescimento nos filmes plastificados com glicerol, xilitol e manitol, utilizando-se espessuras diferentes (40, 50 e 60 g de solução filmogênica nas placas no 1º Estágio) e os dados são apresentados nas Figuras 5.19 a 5.21. Na Figura 5.22, é mostrado o intumescimento dos filmes de alginato de cálcio plastificados com citrato de tributílica e com mistura de citrato de tributílica e glicerol, confeccionados utilizando-se placa de 40 g de solução filmogênica no 1º Estágio.

Embora os filmes de alginato de cálcio estudados apresentem baixa solubilidade em água após a aplicação reticuladora complementar (2º Estágio), quando comparados com o 1º Estágio, foi observado considerável intumescimento após o contato dos mesmos com o meio aquoso, como pode ser verificado pelas curvas nas figuras.

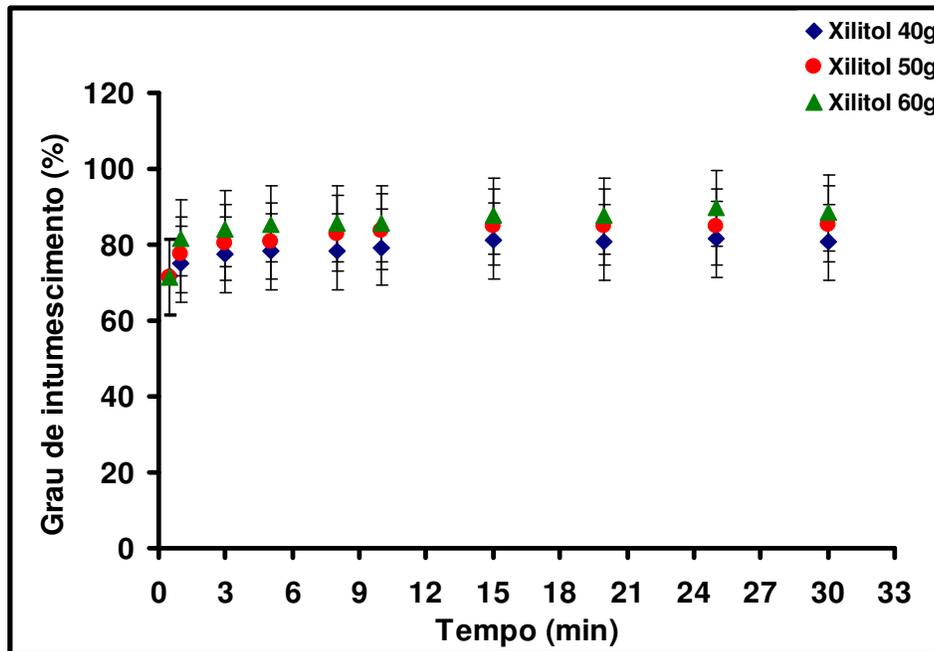
Observa-se que a espessura influencia o grau de intumescimento dos filmes plastificados com glicerol, xilitol e manitol, pois, uma maior espessura permitia que o filme embebesse mais água na sua estrutura (Tabela 5.19).

A menor relação de espessura foi obtida para os filmes de alginato plastificado com citrato de tributílica puro (1,86), o que era esperado, pois a diminuição do grau de intumescimento é consequência da maior hidrofobicidade de filmes com solutos não convencionais, mas também pode indicar uma maior compactação da matriz polimérica. De maneira geral, baixos graus de intumescimento têm sido atribuídos também à alta densidade de *crosslinking* (Tomihata e Ikada, 1997).

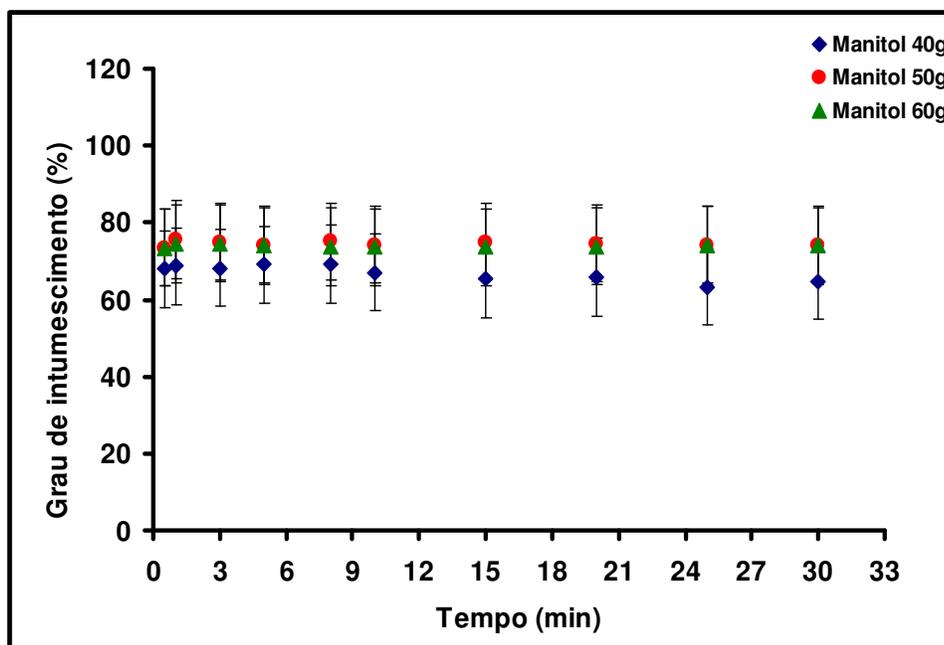
Turbiani (2007), estudando filmes de alginato plastificado com glicerol com composição de 3% de cálcio e 0,7% de glicerol por 16 minutos na reticulação complementar do 2º Estágio, encontrou o equilíbrio para este filme em aproximadamente 5 minutos de imersão do filme em água.



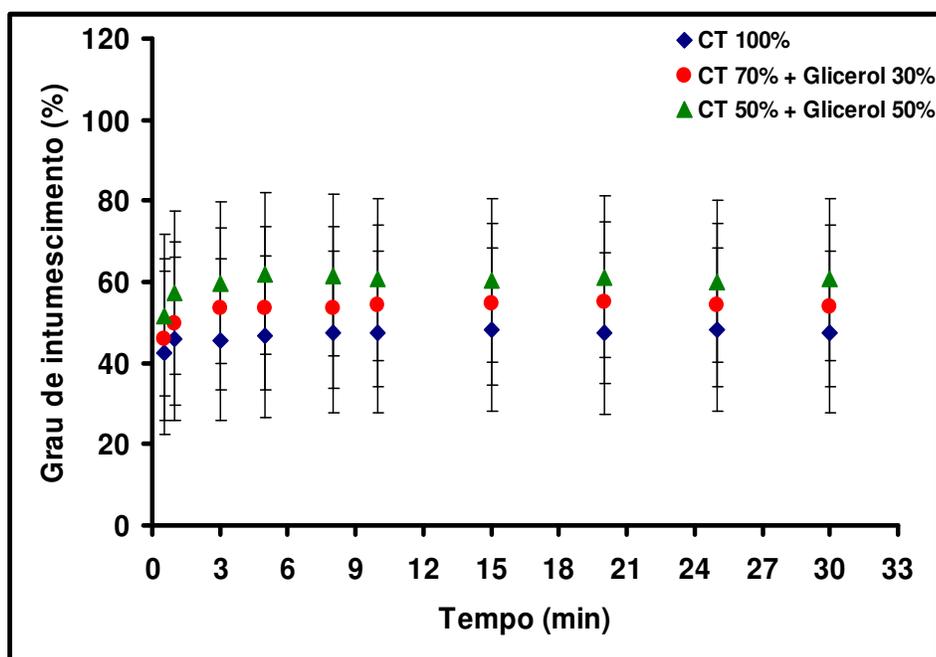
**Figura 5.19** - Grau de intumescimento de filmes de alginato de cálcio com plastificante glicerol confeccionados com 40, 50 e 60 g de solução filmogênica no 1º Estágio.



**Figura 5.20** - Grau de intumescimento de filmes de alginato de cálcio com plastificante xilitol confeccionados com 40, 50 e 60 g de solução filmogênica no 1º Estágio.



**Figura 5.21** - Grau de intumescimento de filmes de alginato de cálcio com plastificante manitol confeccionados com 40, 50 e 60 g de solução filmogênica no 1º Estágio.



**Figura 5.22** - Grau de intumescimento de filmes de alginato de cálcio com plastificante citrato de tributila (CT) e mistura de CT e glicerol confeccionados com 40 g de solução filmogênica no 1º Estágio.

**Tabela 5.19** - Relação entre as espessuras final e inicial no ensaio de intumescimento ( $\delta_f/\delta_i$ ) de filmes de alginato contendo plastificantes glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributíla (CT) e misturas de CT e glicerol.

Filme	MS [g]	$\delta_f/\delta_i$
Glicerol	40	2,49±0,3 <sup>a</sup>
	50	2,56±0,1 <sup>a</sup>
	60	2,77±0,04 <sup>a</sup>
Xilitol	40	2,72±0,05 <sup>a</sup>
	50	2,88±0,1 <sup>a</sup>
	60	2,95±0,1 <sup>a</sup>
Manitol	40	2,66±0,1 <sup>a</sup>
	50	2,77±0,1 <sup>a</sup>
	60	2,80±0,2 <sup>a</sup>
CT 100%	40	1,86±0,04 <sup>a</sup>
CT 70%+Glicerol 30%	40	2,03±0,1 <sup>a</sup>
CT 50%+Glicerol 50%	40	2,18±0,1 <sup>a</sup>

MS é a massa da solução filmogênica vertida nas placas (1° Estágio);

Média ± desvio padrão;

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

Para os filmes plastificados com citrato de tributíla e com as mistura de citrato com glicerol, pode se observar que uma maior quantidade de glicerol na mistura torna o filme de alginato mais intumescido.

O formato das curvas indica que o intumescimento é extremamente rápido, pois  $\frac{3}{4}$  da embebição ocorre no primeiro minuto e em menos de 5 minutos o processo atingiu um equilíbrio.

### 5.2.2.6 Cor e Opacidade

Os parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  obtidos para as formulações em estudo e após a reticulação complementar são apresentados nas Tabelas 5.19 e 5.20.

As características de cor e opacidade no modo de transmitância dos filmes de alginato de cálcio foram obtidas pelo método objetivo, levando em consideração a quantidade de solução filmogênica nas placas e a variação em relação a um filme padrão.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.20, pode-se observar que as quantidades de solução filmogênica aplicadas nas placas para os filmes plastificados com glicerol, xilitol e manitol, não exerceram influência significativa nos parâmetros de cor.

Para os filmes plastificados com citrato de tributílica e com a mistura de citrato de tributílica e glicerol, não se pode observar que não houve uma diferença notável entre estes filmes (Tabela 5.21).

Mas o resultado mais surpreendente diz respeito ao efeito do segundo estágio sobre as propriedades de cor dos filmes contendo manitol. Como pode ser observado, após a aplicação da solução reticuladora no 2º Estágio (Tabela 5.20), este filme apresentou valores destes parâmetros iguais aos encontrados para os filmes plastificados com glicerol e xilitol, em todas as quantidades de soluções filmogênicas testadas. Essa tendência já havia sido percebida subjetivamente, durante a confecção do filme.

Os filmes plastificados com citrato de tributílica e com as misturas de citrato de tributílica com glicerol continuaram a indicar, mesmo após a aplicação da solução reticuladora no 2º Estágio, que os parâmetros de cor para estes filmes tendem a ser mais branco ( $L^*$ ), mais vermelho ( $a^*$ ) e mais amarelo ( $b^*$ ), que o filme padrão.

**Tabela 5.20** - Parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) em filmes de alginato plastificados com glicerol, xilitol e manitol após à aplicação da solução reticuladora.

Plastificante	MS [g]	$L^*$	$a^*$	$b^*$
Glicerol	40	92,93±0,1 <sup>a</sup>	0,43±0,02 <sup>a</sup>	2,33±0,3 <sup>a</sup>
	50	93,58±0,7 <sup>a</sup>	0,44±0,1 <sup>a</sup>	2,69±0,2 <sup>a</sup>
	60	92,82±0,1 <sup>a</sup>	0,41±0,02 <sup>a</sup>	2,93±0,1 <sup>a</sup>
Xilitol	40	92,86±0,2 <sup>a</sup>	0,42±0,01 <sup>a</sup>	2,20±0,1 <sup>a</sup>
	50	92,68±0,5 <sup>a</sup>	0,41±0,03 <sup>a</sup>	2,65±0,3 <sup>a</sup>
	60	92,36±0,7 <sup>a</sup>	0,41±0,1 <sup>a</sup>	2,94±0,4 <sup>a</sup>
Manitol	40	92,98±0,1 <sup>a</sup>	0,42±0,1 <sup>a</sup>	2,19±0,3 <sup>a</sup>
	50	92,93±0,1 <sup>a</sup>	0,42±0,1 <sup>a</sup>	2,37±0,1 <sup>a</sup>
	60	92,54±0,6 <sup>a</sup>	0,43±0,03 <sup>a</sup>	2,98±0,2 <sup>a</sup>

Média ± desvio padrão;

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

**Tabela 5.21** - Parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) em filmes de alginato plastificados com citrato de tributíla e misturas de citrato de tributíla e glicerol, após a aplicação da solução reticuladora.

Plastificante	$L^*$	$a^*$	$b^*$
CT 100%	96,65±0,2 <sup>a</sup>	1,40±0,03 <sup>a</sup>	5,39±0,2 <sup>a</sup>
CT70%+Glicerol 30%	96,53±0,3 <sup>a</sup>	1,40±0,03 <sup>a</sup>	5,22±0,1 <sup>a</sup>
CT50%+Glicerol 50%	95,49±0,6 <sup>a</sup>	1,32±0,03 <sup>a</sup>	5,46±0,2 <sup>a</sup>

Média ± desvio padrão;

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

Nas Tabelas 5.22 e 5.23, são apresentados os resultados de determinação de cor dos filmes, expressos como diferença de cor ( $\Delta E^*$ ) em relação a um padrão branco, comparando os resultados obtidos ao filme padrão.

**Tabela 5.22** - Diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) em filmes em filmes de alginato plastificados com glicerol, xilitol e manitol após à aplicação da solução reticuladora.

Plastificante	MS [g]	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
Xilitol	40	-0,04±0,18 <sup>a</sup>	0,04±0,01 <sup>a</sup>	-0,13±0,36 <sup>a</sup>	0,35±0,23 <sup>a</sup>
	50	0,07±1,0 <sup>a</sup>	-0,03±0,1 <sup>a</sup>	-0,01±0,4 <sup>a</sup>	0,75±0,8 <sup>a</sup>
	60	-0,48±0,7 <sup>a</sup>	0,001±0,1 <sup>a</sup>	0,09±0,3 <sup>a</sup>	0,62±0,7 <sup>a</sup>
Manitol	40	0,05±0,12 <sup>a</sup>	-0,009±0,05 <sup>a</sup>	-0,13±0,50 <sup>a</sup>	0,44±0,27 <sup>a</sup>
	50	0,35±0,7 <sup>a</sup>	-0,02±0,1 <sup>a</sup>	-0,21±0,3 <sup>b</sup>	0,53±0,7 <sup>a</sup>
	60	-0,28±0,6 <sup>a</sup>	0,01±0,04 <sup>a</sup>	0,11±0,2 <sup>a</sup>	0,37±0,6 <sup>a</sup>

Média ± desvio padrão;

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

**Tabela 5.23** - Diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) em filmes de alginato plastificados com citrato de tributíla e misturas de citrato de tributíla e glicerol, após a aplicação da solução reticuladora.

Plastificante	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
CT 100%	2,91±0,27 <sup>a</sup>	0,97±0,04 <sup>b</sup>	3,02±0,19 <sup>b</sup>	4,89±0,20 <sup>b</sup>
CT70%+Glicerol 30%	3,71±1,05 <sup>b</sup>	0,88±0,08 <sup>a</sup>	2,77±0,30 <sup>b</sup>	4,20±0,58 <sup>a</sup>
CT50%+Glicerol 50%	3,71±0,18 <sup>b</sup>	0,99±0,03 <sup>b</sup>	2,33±0,10 <sup>a</sup>	4,50±0,15 <sup>ab</sup>

Média ± desvio padrão;

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

Os filmes de alginato plastificados com xilitol e manitol se iguaram na diferença de cor em relação ao filme padrão de alginato plastificado com glicerol.

Rhim (2004) analisou a variação de cor em filmes de alginato imersos ou não em solução reticuladora de cálcio (concentração em relação à solução: 1, 2, 3 e 5%), utilizando o mesmo método deste trabalho e não encontrou diferenças significativas entre os valores obtidos. Zactiti (2004), estudando filmes de alginato em diferentes concentrações de cálcio no 2º Estágio, verificou que estes filmes de alginato tendia à cor amarela e, em filmes mais espessos essa tendência era acentuada.

Para a aceitação do produto acondicionado pelo consumidor, os filmes usados nas embalagens devem, preferencialmente, apresentar opacidade e coloração atrativas. A transparência e a opacidade do polímero é consequência da morfologia ou estrutura química relacionada à massa molecular do material (Chen, 1995). Quando a transparência é essencial, como para a aplicação de cobertura na superfície de um determinado produto, o uso de material não convencional como citrato de tributíla deve ser limitado. A adição deste tipo de material muda a aparência dos filmes de hidrocolóides, que se tornam mais opacos.

Na Figura 5.23 e no Apêndice A (Tabela A.2), são apresentadas as porcentagem de opacidade no modo transmitância dos filmes de alginato de cálcio estudados. Não foi verificada uma diferença considerável dos filmes plastificados com xilitol e manitol comparada com o filme padrão de alginato de cálcio plastificado com glicerol. Os filmes de menor espessura (placas de 40 g de solução filmogênica) foram ligeiramente menos opacos que os de espessuras maiores.

Confirmando as observações subjetivas, os filmes plastificados com citrato de tributíla puro tendem a ser mais opacos que os filmes plastificados com a mistura deste com glicerol.

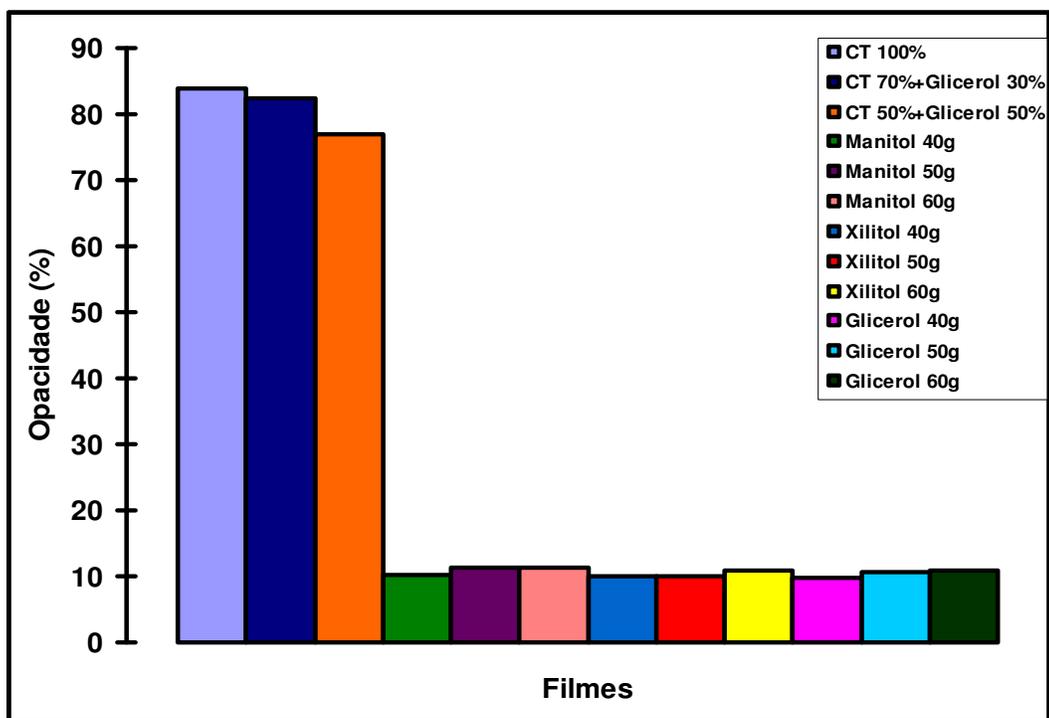


Figura 5.23 - Opacidade no modo transmitância dos filmes de alginato de cálcio.

Os valores da porcentagem de opacidade dos filmes obtidos após a complementação da reticulação são praticamente os mesmos que os dos pré-filmes (Figura 5.1), com exceção aos filmes contendo manitol, cuja transparência se igualou à dos outros polióis.

### 5.2.2.7 Microestrutura

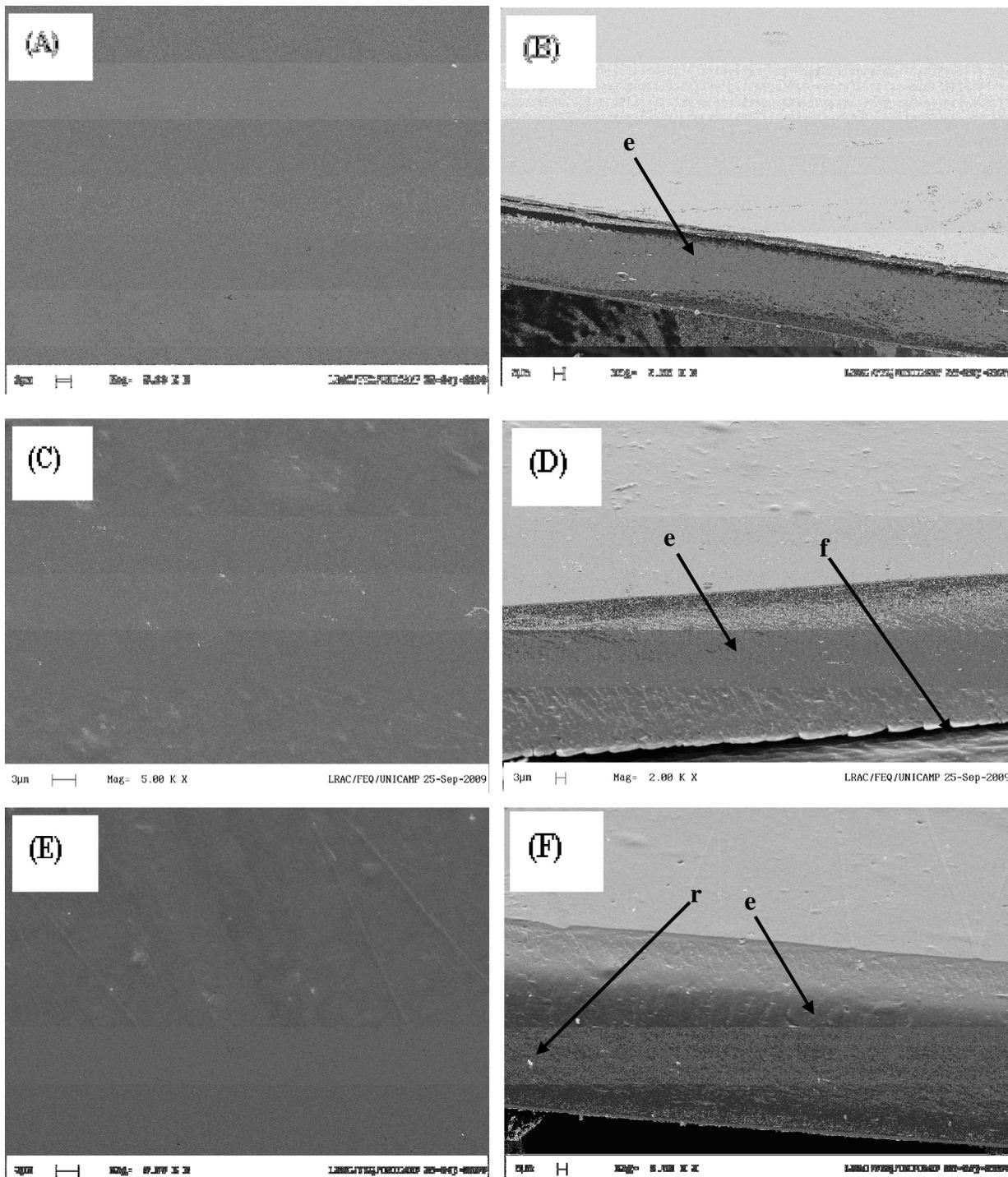
Nas Figuras 5.24 a 5.27, são apresentadas as micrografias das superfícies e das secções transversais dos filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica e as misturas de citrato de tributílica com glicerol.

Observa-se que a estrutura é perfeitamente homogênea e compacta para os filmes plastificados com xilitol e manitol, em todas as espessuras estudadas (placas com 40, 50 e 60 g de solução filmogênicas). Entretanto, os filmes plastificados com glicerol, embora a estrutura fosse compacta, é possível perceber a existência de pequenas estrias nas micrografias da fratura.

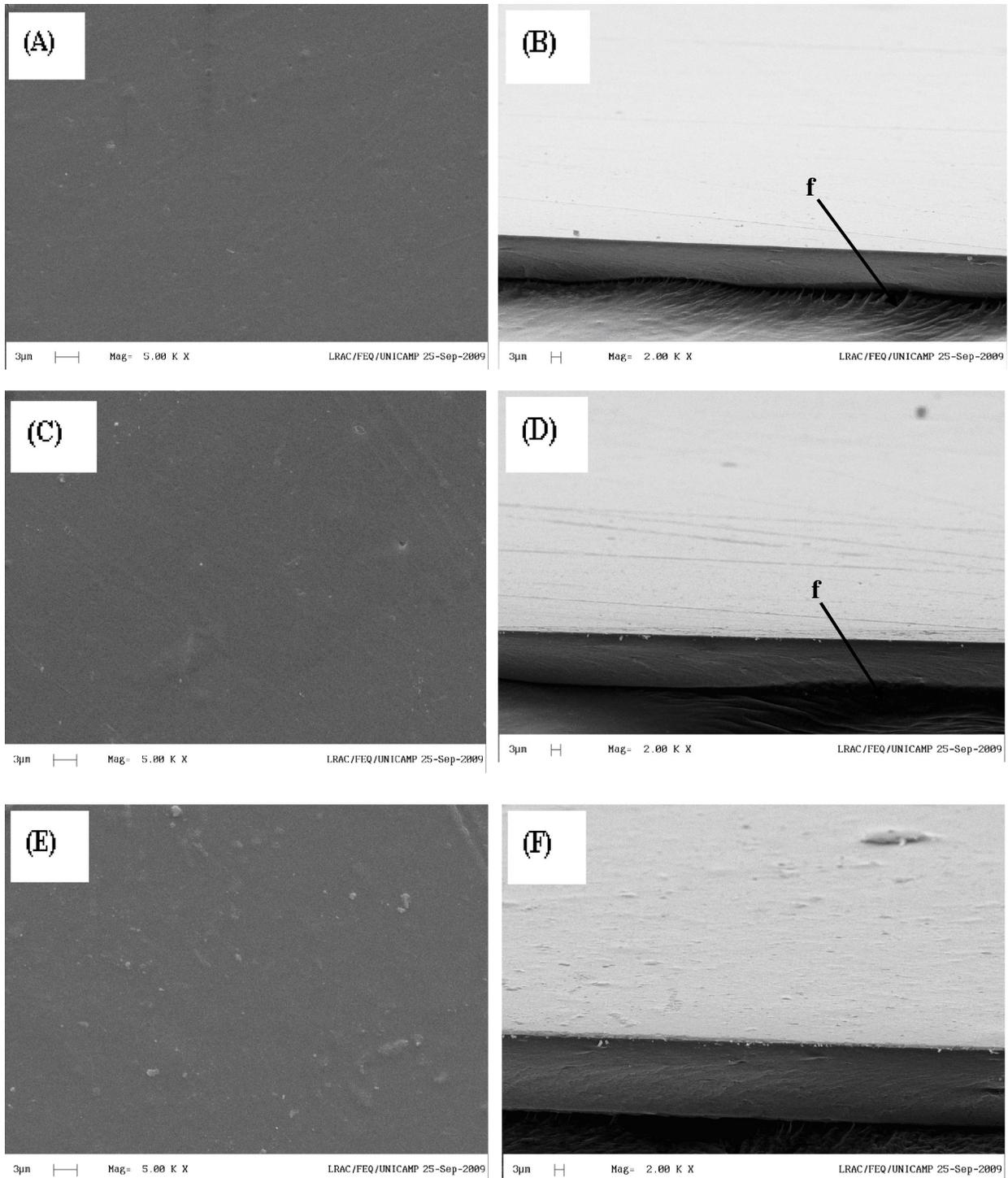
A superfície destes filmes plastificados com esses três plastificantes apresentou pequenas fragmentações que podem ter ocorrido pelo contato da solução filmogênica com as superfícies das placas, que não são totalmente lisa.

As micrografias de filmes plastificado com manitol comprovaram a transformação demonstrada na determinação da cor e da opacidade, isto é, com a aplicação da solução reticuladora no 2º Estágio, este filme tornou-se mais compacto, sem a presença de cristais, como foi observado na Figura 5.26.

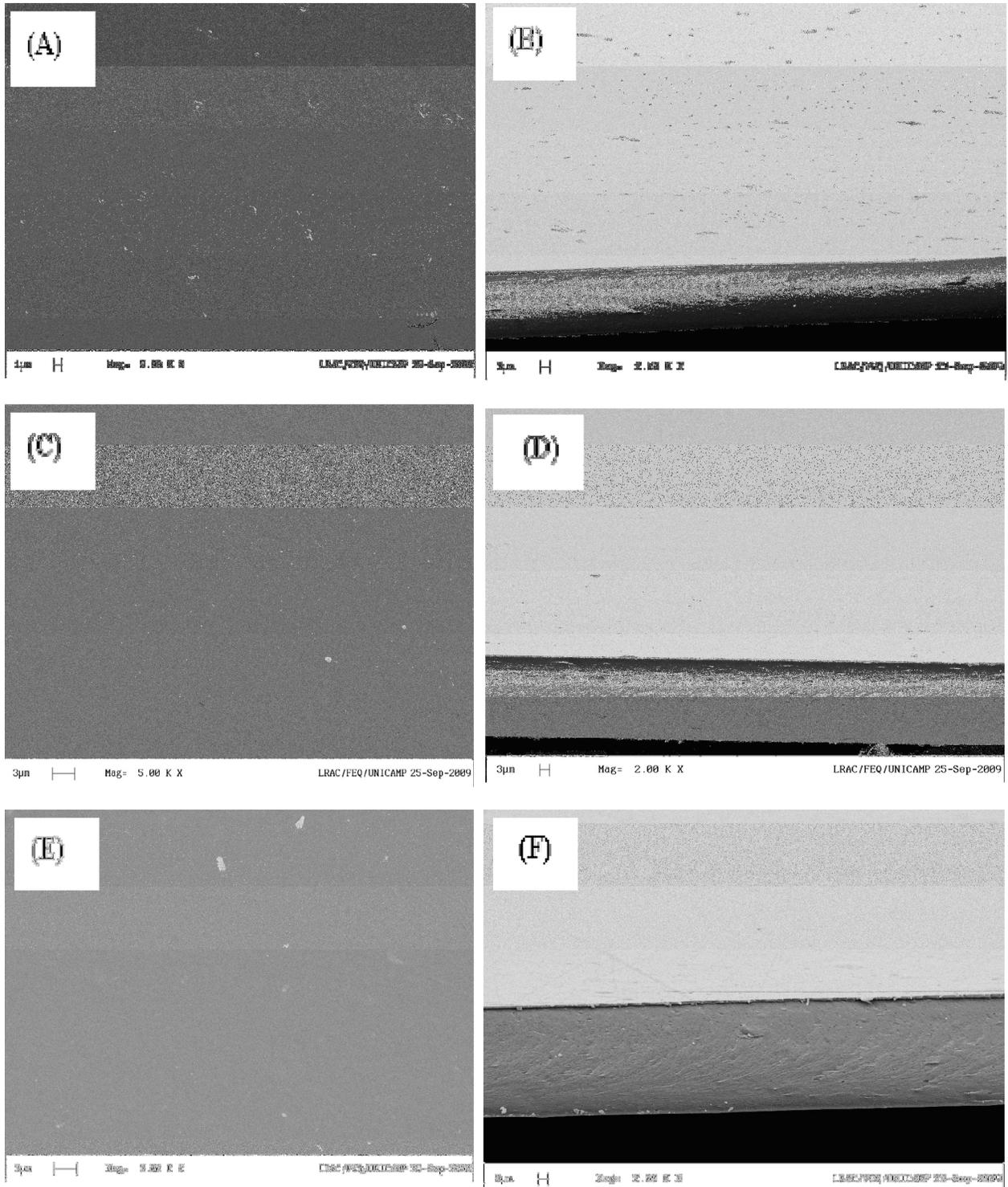
As micrografias dos filmes contendo citrato de tributíla e as misturas com glicerol (Figura 5.27) apresentam uma estrutura quase igual aos dos pré-filmes (Figura 5.5), exceto pela lavagem dos pequenos cristais depositados nos pré-filmes com acetato de tributíla puro. Esse resultado está de acordo com observações visuais, mas surpreende, pois a 2º reticulação promoveu substancial variação nas propriedades mecânicas.



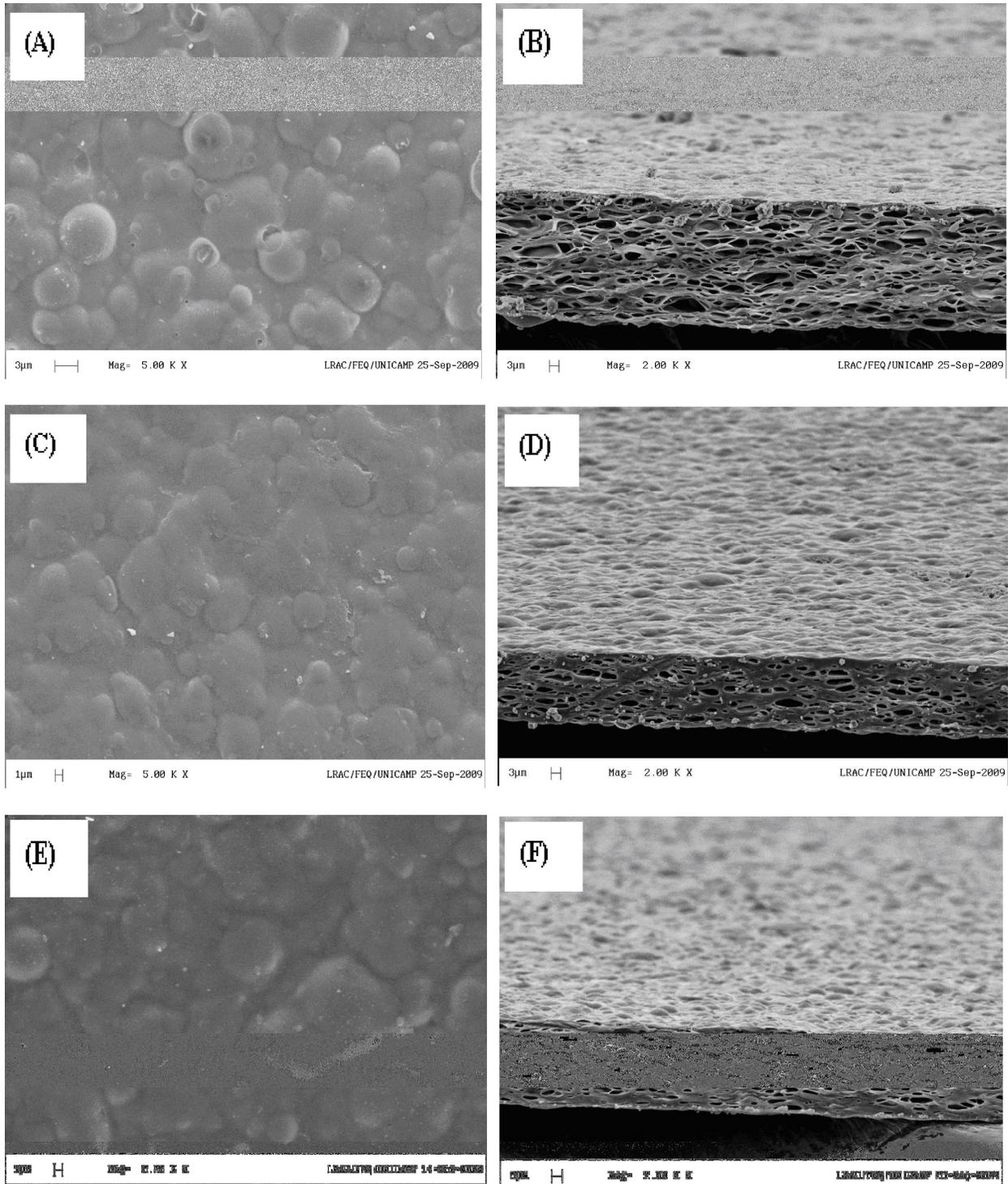
**Figura 5.24** - Micrografias de filmes de alginato plastificados com glicerol: placa de 40 g – (A) superfície e (B) secção transversal; placa de 50 g – (C) superfície e (D) secção transversal; placa de 60 g – (E) superfície e (F) secção transversal. Onde: e = estrias, f = fita de carbono, r = fragmento de filme que ficou do corte.



**Figura 5.25** - Micrografias de filmes de alginato plastificados com xilitol: placa de 40 g – (A) superfície e (B) secção transversal; placa de 50 g – (C) superfície e (D) secção transversal; placa de 60 g – (E) superfície e (F) secção transversal. Onde: f = fita de carbono.



**Figura 5.26** - Micrografias de filmes de alginato plastificados com manitol: placa de 40 g – (A) superfície e (B) secção transversal; placa de 50 g – (C) superfície e (D) secção transversal; placa de 60 g – (E) superfície e (F) secção transversal.



**Figura 5.27** - Micrografias de filmes de alginato plastificados com citrato de tributila e com mistura de citrato de tributila e glicerol: CT 100% – (A) superfície e (B) secção transversal; CT 70% + glicerol 30% – (C) superfície e (D) secção transversal; CT 50% + glicerol 50% – (E) superfície e (F) secção transversal.

### 5.2.2.8 Isotermas de sorção

As curvas características de adsorção de água também foram determinadas para filmes que sofreram reticulação completa. As curvas de adsorção foram construídas na temperatura ambiente 25 °C ( $\pm 1$  °C). As isotermas de sorção foram feitas utilizando-se amostras de filmes com reticulação complementar a partir dos obtidos em placas de 40 g de solução filmogênica no 1º Estágio.

Os valores de umidade em base seca ( $X_{bs}$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ), para os filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica puro, 70% de citrato de tributílica mais 30% de glicerol e 50% de citrato de tributílica mais 50% de glicerol, após a aplicação da solução reticuladora, são apresentados no Apêndice C. As Figuras 5.28 a 5.33 apresentam os pontos experimentais e a curva ajustada pelo modelo de GAB.

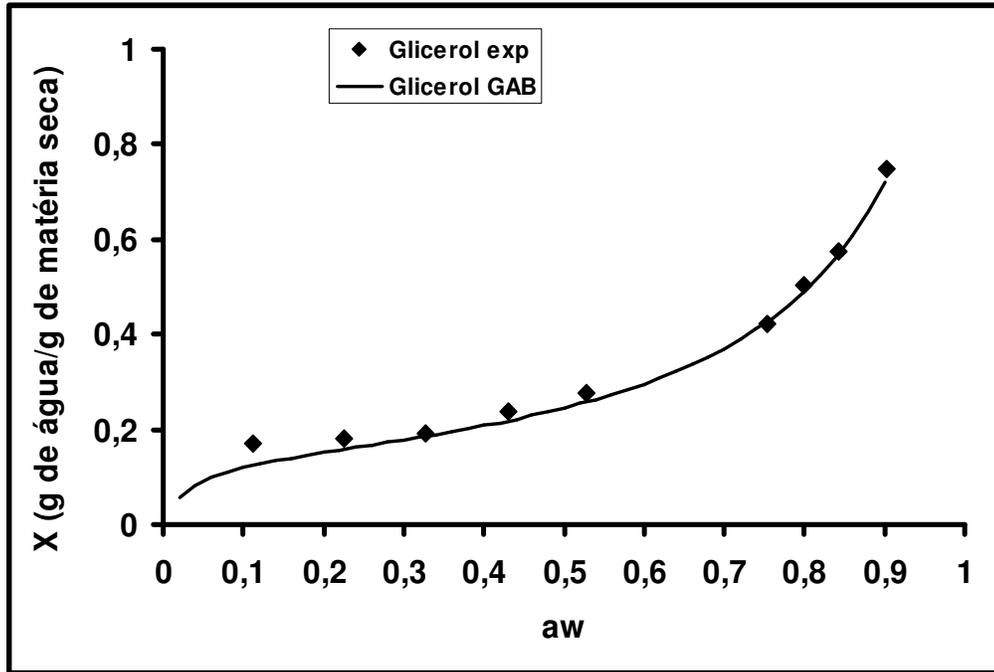
Na Tabela 5.24, estão descritos os valores dos desvios relativos médios, juntamente com os parâmetros das equações obtidos pelo programa computacional STATISTICA® (versão 7.0), utilizando-se o módulo de estimativa não linear (método de conversão Simplex-Quase Newton).

De acordo com os dados da tabela, pode-se verificar que os valores dos desvios relativos médios (DRM) foram inferiores a 5%, o que indica, segundo a classificação feita por Lomauro *et al.* (1985), que eles possuem excelente ajuste.

**Tabela 5.24** - Parâmetros de ajuste da isoterma de filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica e mistura de citrato de tributílica e glicerol, após a aplicação da reticulação complementar.

Filme	$X_m$	$C_G$	K	$R^2$	DRM [%]
Glicerol	0,140	35,394	0,897	0,994	2,73
Xilitol	0,136	35,173	0,863	0,997	3,51
Manitol	0,142	44,462	0,814	0,998	2,18
CT 100%	0,107	44,390	0,841	0,988	2,26
CT70%+Glicerol 30%	0,133	45,731	0,971	0,986	1,82
CT50%+Glicerol 50%	0,127	34,602	0,833	0,967	2,18

Os formatos das isotermas também seguiram o comportamento de filmes antes da reticulação complementar, apresentando-se do Tipo III que absorve baixa quantidade de água a baixas atividades de água e grande quantidade de água a altas umidades relativas. Isto pode ser verificado nas Figuras 5.28 a 5.33.



**Figura 5.28** - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com glicerol (2º Estágio).

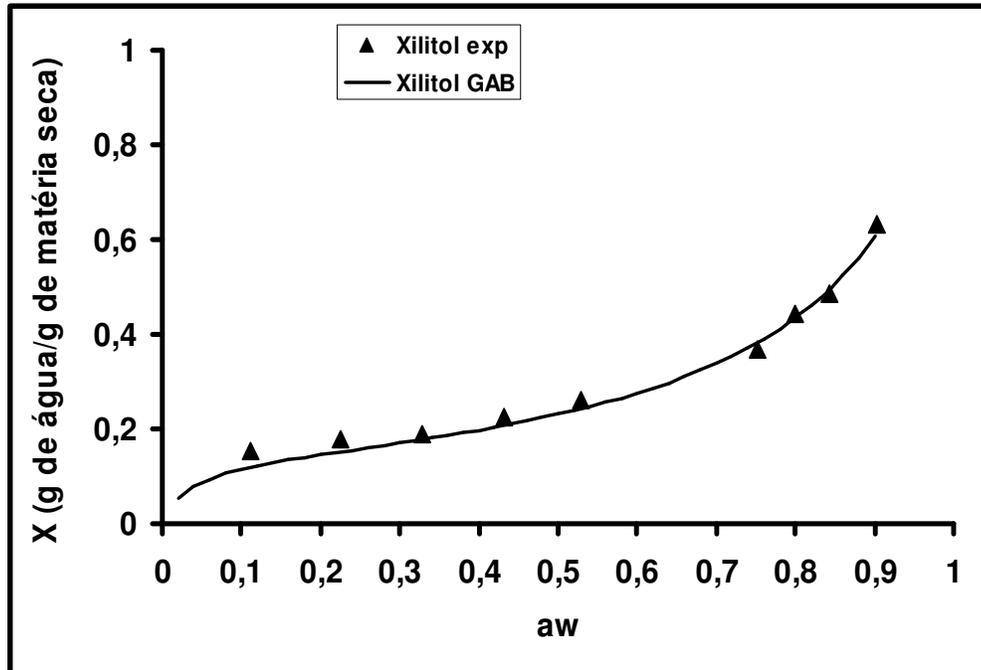


Figura 5.29 - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com xilitol (2º Estágio).

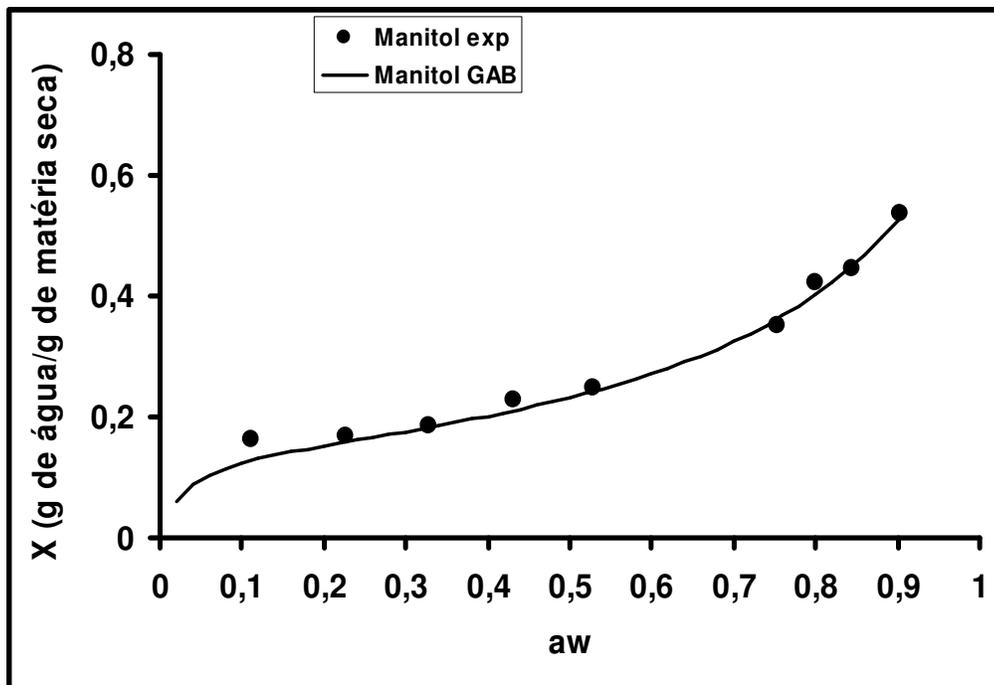


Figura 5.30 - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com manitol (2º Estágio).

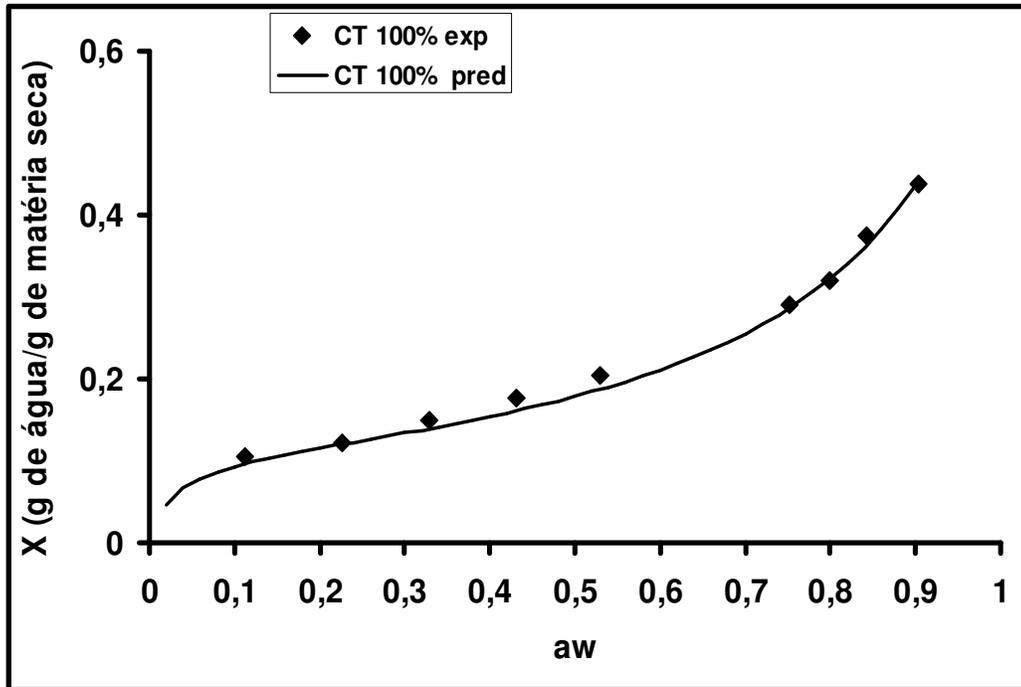


Figura 5.31 - Isotherma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com citrato de tributílica puro (2º Estágio).

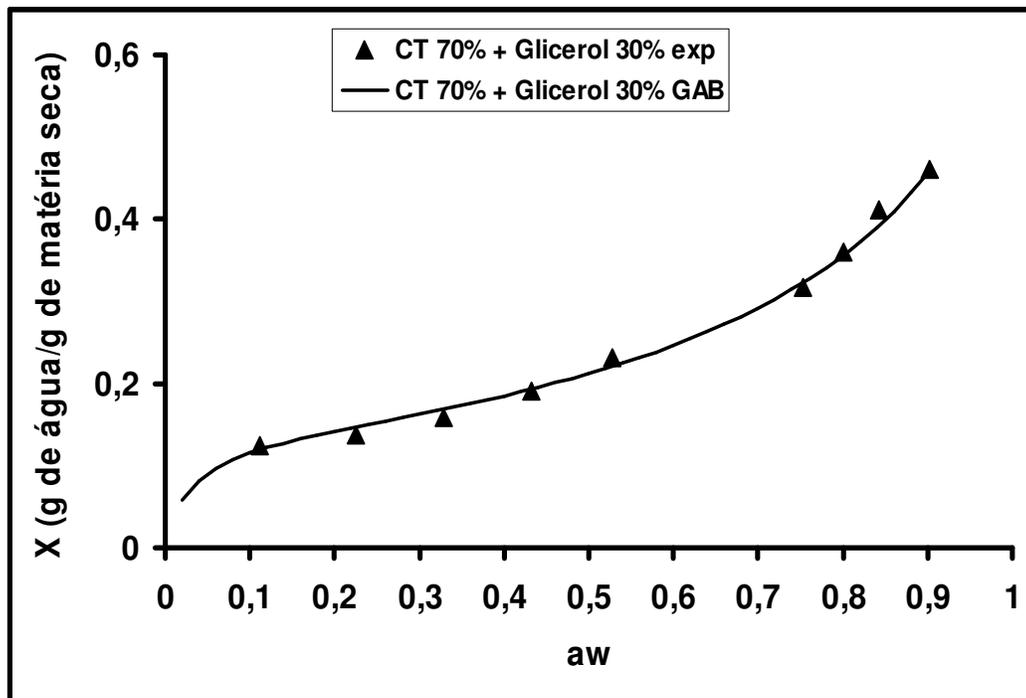
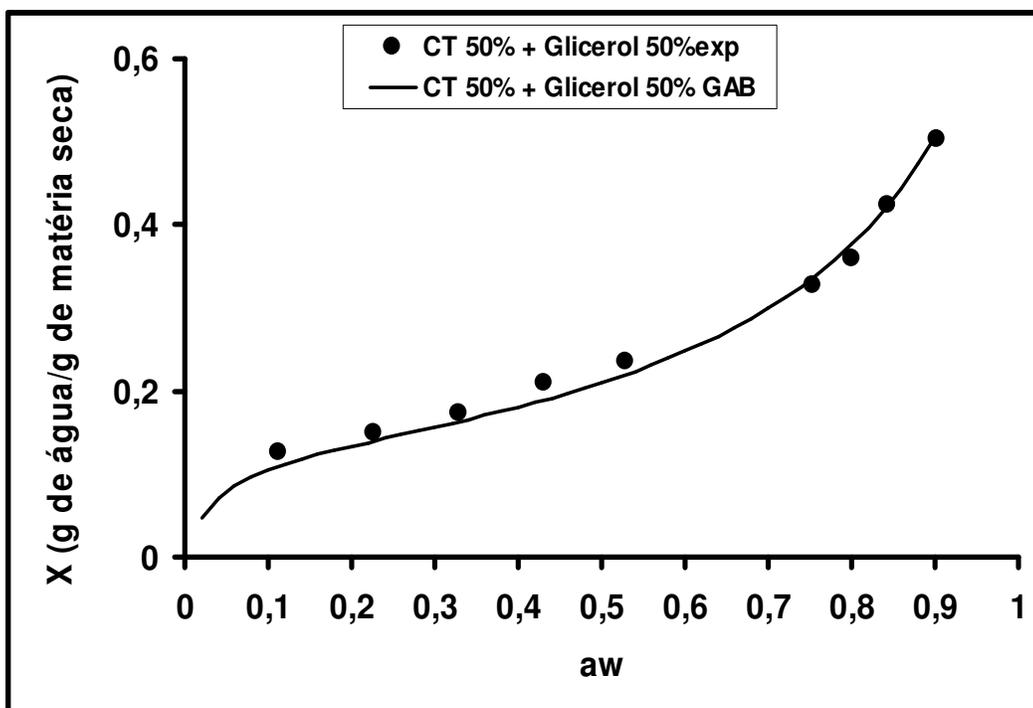


Figura 5.32 - Isotherma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com 70% de citrato de tributílica e 30% de glicerol (2º Estágio).



**Figura 5.33** - Isoterma de sorção de umidade obtidas para filmes de alginato plastificado com 50% de citrato de tributílica e 50% de glicerol (2º Estágio).

As isotermas de adsorção, para todos os filmes estudados, apresentaram a forma sigmoide com um aumento suave do teor de umidade em função do aumento da atividade de água. Comportamento semelhante foi obtido para estes mesmos filmes antes do processo completo de reticulação.

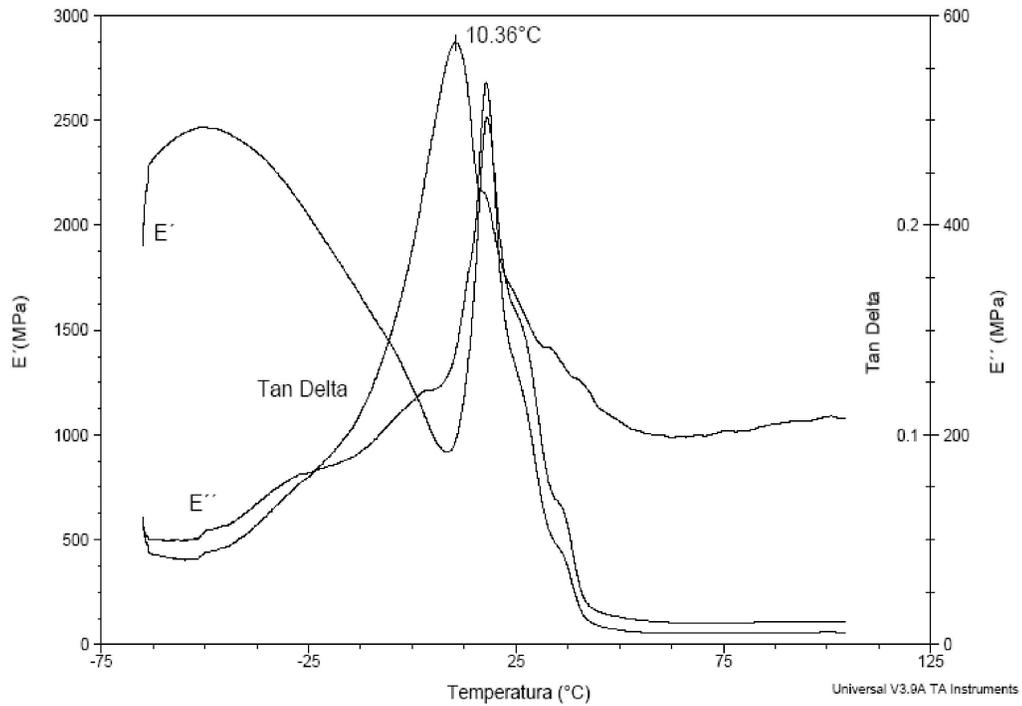
Neste caso também, os filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol e xilitol foram os que mostraram-se mais higroscópicos em relação aos demais. Porém, em comparação com os filmes antes da reticulação complementar, eles se tornaram menos higroscópicos.

O mesmo processo ocorrido no 1º Estágio para os filmes utilizando os plastificantes citrato de tributílica, misturas de citrato de tributílica e glicerol e manitol se repetiu após a reticulação complementar.

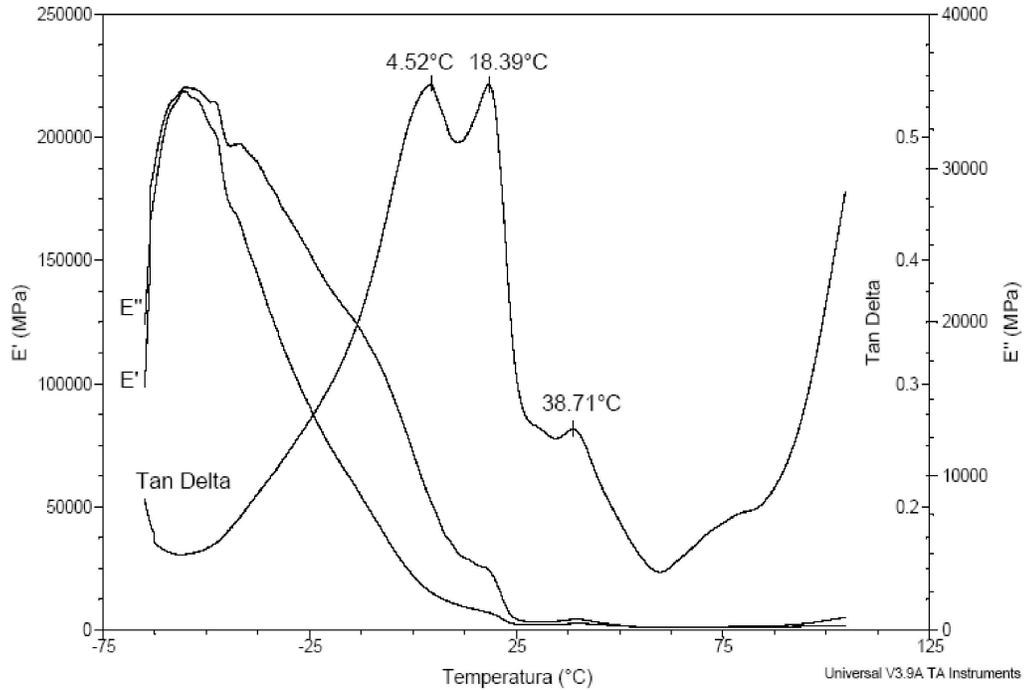
Todos os filmes com os plastificantes estudados apresentaram valores de atividade de água menores do que antes do processo de reticulação complementar. Fato este, que pode ter ocorrido pela adição de cálcio no filme, fazendo com que haja uma compactação da cadeia polimérica destes filmes.

### 5.2.2.9 Temperatura de Transição Vítrea

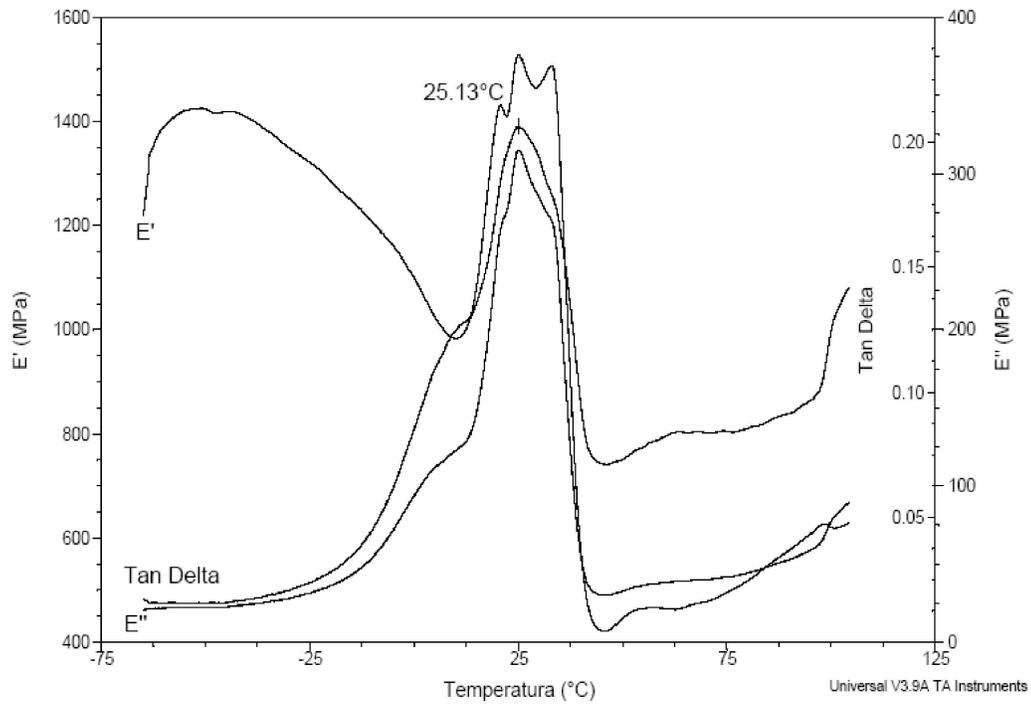
O módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e a tangente de perda dos filmes de alginato de cálcio, obtidos com os dois estágios de reticulação, plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica puro e mistura de citrato de tributílica e glicerol são apresentados nas Figuras 5.34 a 5.39.



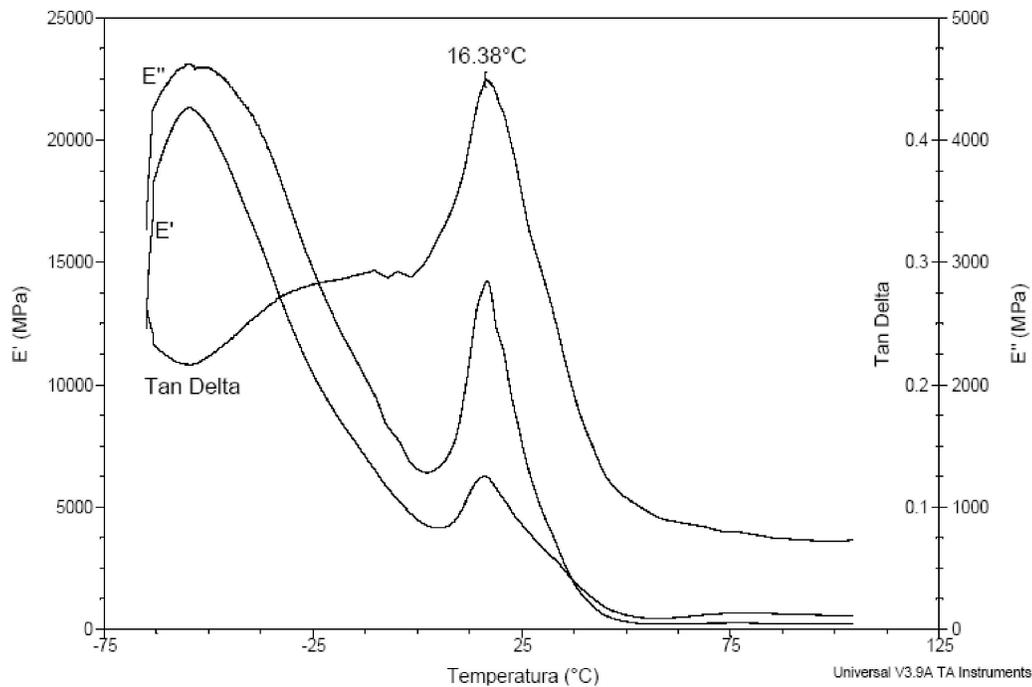
**Figura 5.34** - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com glicerol (2º Estágio).



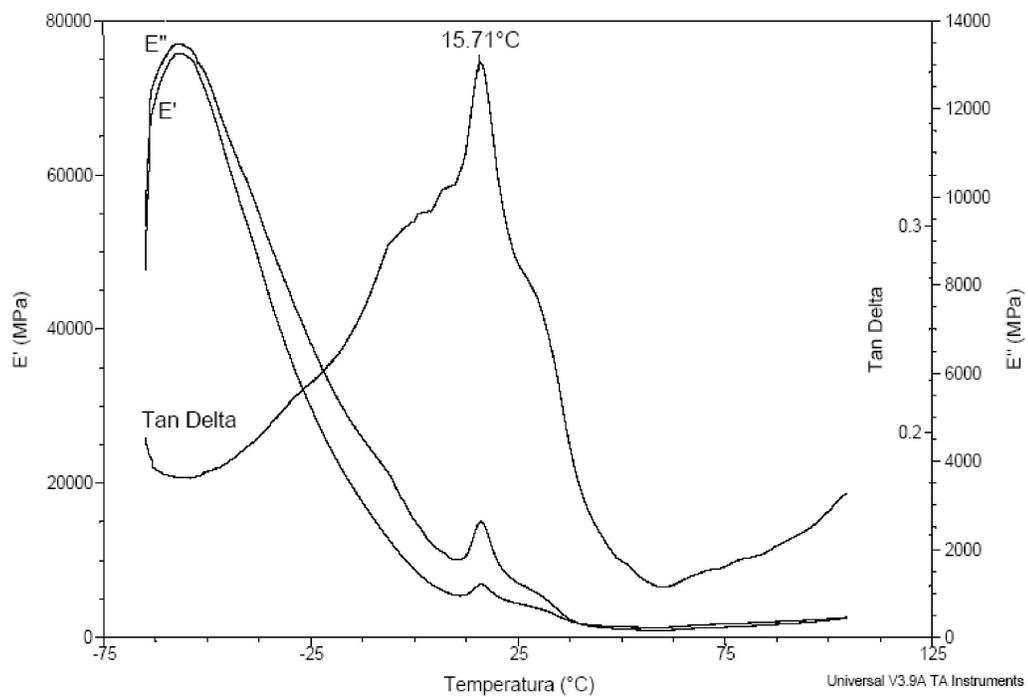
**Figura 5.35** - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com xilitol (2º Estágio).



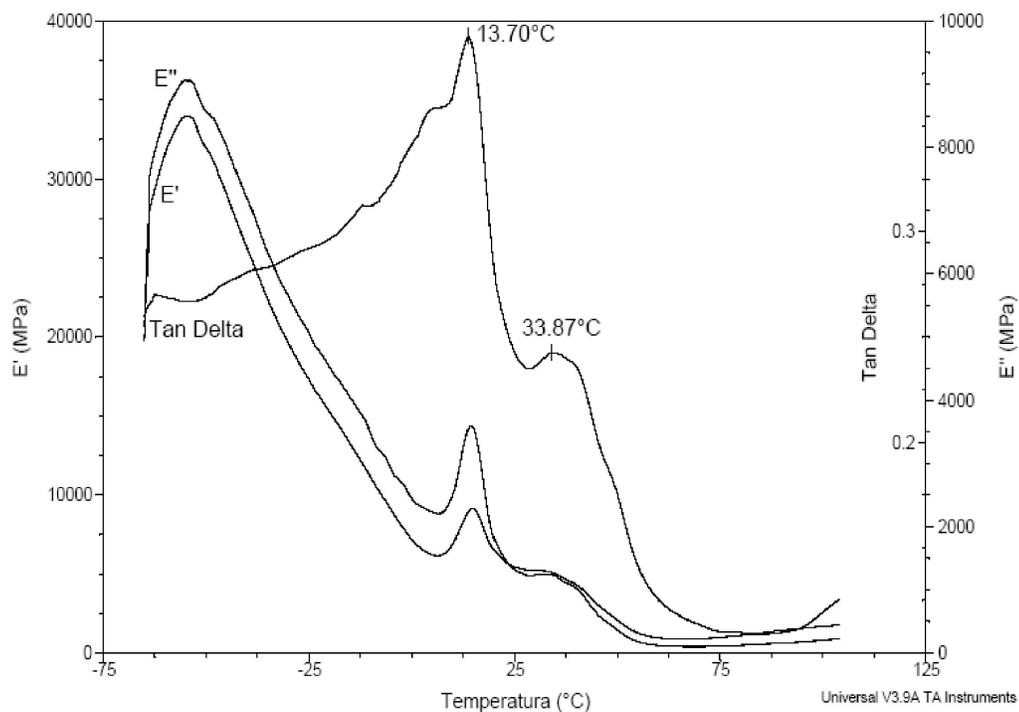
**Figura 5.36** - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com manitol (2º Estágio).



**Figura 5.37** - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com CT puro (2º Estágio).



**Figura 5.38** - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com CT 70% + Glicerol 30% (2º Estágio).



**Figura 5.39** - Análise termomecânica de filmes de alginato plastificado com CT 50% + Glicerol 50% (2º Estágio).

Na Tabela 5.25 são apresentados os valores de  $T_g$  obtidos para os filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica puro e com as misturas de citrato de tributílica e glicerol.

**Tabela 5.25** - Temperatura de Transição Vítreas ( $T_g$ ) de filmes de alginato de plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica e mistura de citrato de tributílica e glicerol, após a aplicação da reticulação complementar.

Plastificante	$T_g^1$ [° C]	$T_g^2$ [° C]	$T_g^3$ [° C]
Glicerol	10,36	-	-
Xilitol	4,52	18,39	38,71
Manitol	25,13	-	-
CT 100%	16,38	-	-
CT70%+Glicerol 30%	15,71	-	-
CT50%+Glicerol 50%	13,70	33,87	-

O número de picos, e conseqüentemente, o número de  $T_{gs}$  diminuiu em relação às determinações feitas com os pré-filmes, com exceção aos filmes com xilitol, pois nestes, o pico principal ficou dividido.

Neste trabalho, a temperatura de transição vítrea dos filmes plastificados com glicerol, manitol, citrato de tributílica e mistura de 70% citrato de tributílica e 30% glicerol apresentaram somente um pico bem definido (Figuras 5.34, 5.36, 5.37 e 5.38). A presença de apenas um pico na curva da  $\tan \delta$  significa que o filme forma um sistema físico-químico homogêneo, isto é, que do ponto de vista físico-químico, o biopolímero misturado com o plastificante constitui uma única fase (Mendieta-Taboada, 2008). Entretanto, a observação de um aumento da base do pico de  $\tan \delta$  pode indicar pouca miscibilidade entre o plastificante e o biopolímero, ou mesmo, a presença de micro-heterogeneidades (Lourdin *et al.*, 1997).

A presença de apenas um pico nos filmes plastificado com manitol era esperada, pois já havia sido mostrado na análise de microestrutura.

Já para os filmes plastificado com xilitol foram encontrado três picos, sendo que apenas dois deles foram bem definidos, e, portanto, o pico de 38,71 °C pode ser apenas relaxação que ocorrem no desenvolver da análise (Figura 5.35). Isto não era esperado, pois nas demais análises o plastificante xilitol se igualou quase que totalmente ao plastificante glicerol. Segundo Sobral *et al.* (2001), o aparecimento de mais de um pico podem na prática, ser associados a fenômenos de separação de fases entre uma fração rica no biopolímero e outra fração rica no plastificante.

As curvas das Figuras 5.34 a 5.39 indicam que, com exceção do filme de manitol, os picos principais têm valores de 10 a 18 °C, uma confirmação de que eles estão plastificados à temperatura ambiente. O filme contendo manitol, por outro lado, aparenta uma  $T_g$  em torno de 25 °C e, portanto, tende a ser vítreo, a temperatura ambiente. Esse fato não foi perceptível na manipulação do mesmo.

Os filmes plastificado com citrato de tributílica apresentou somente um pico em torno de 16 °C e, com a adição de glicerol na mistura, estes picos foram ficando mais parecidos ao pico encontrado para os filmes contendo apenas glicerol (Figuras 5.37 a 5.39).

## 6 CONCLUSÕES

Esse estudo que avaliou polióis (simples ou em mistura binária), ácidos graxos, substâncias tenso-ativas não-iônicas e compostos orgânicos não-convencionais, que poderiam funcionar como plastificante em filmes a base de alginato de cálcio permite concluir que:

1.1 Glicerol, xilitol, manitol e misturas de citrato de tributila e glicerol são plastificantes apropriados para filmes de alginato reticulados com cloreto de cálcio.

1.2 Os filmes plastificados com glicerol e xilitol, tanto os pré-filmes quanto os filmes completamente reticulados, apresentam o mesmo comportamento em relação à cor e opacidade e, também apresentam uma microestrutura homogênea e compacta.

1.3 Os filmes plastificados com glicerol e xilitol se mostraram mais higroscópicos que os filmes plastificados com os demais plastificantes, nos dois estágios estudados.

1.4 O conteúdo de umidade dos pré-filmes plastificados com glicerol e xilitol são menores do que os obtidos depois da reticulação complementar (2º Estágio).

1.5 A permeabilidade ao vapor de água dos pré-filmes plastificados com glicerol é alta em relação aos demais. Porém, com a aplicação da solução reticuladora os filmes plastificados com glicerol e xilitol passam a ter os menores valores de permeabilidade ao vapor de água.

1.6 Os filmes plastificados com glicerol e xilitol têm igual potencial de plastificação, sendo que o xilitol tem a vantagem de promover uma tensão maior na ruptura.

1.7 Os filmes mais espessos plastificados com glicerol, xilitol e manitol apresentam maior grau de intumescimento pela água. O equilíbrio de intumescimento, em todos os tratamentos, foi atingindo após 5 minutos de imersão em água.

1.8 Os pré-filmes plastificados com manitol são esbranquiçados e opacos devido à formação de cristais, porém, com a aplicação da solução reticuladora do 2º Estágio, os filmes tornaram-se homogêneos, compactos e transparentes.

1.9 Para os filmes plastificados com manitol o conteúdo de umidade permaneceu praticamente o mesmo nos dois estágios.

1.10 Os menores valores de permeabilidade ao vapor de água foram obtidos para os filmes plastificados com manitol, em todas as espessuras estudadas, nos dois estágios estudados.

1.11 Os pré-filmes plastificados com manitol apresentam os mais altos valores de alongamento na ruptura. No 2º Estágio, os filmes com manitol como plastificante obtiveram os maiores valores de tensão na ruptura e, conseqüentemente, os menores valores de alongamento na ruptura.

1.12 Os filmes plastificados com manitol são menos hidrofílicos do que os filmes com glicerol ou xilitol. Eles apresentam os menores valores de atividade de água, quando comparados com os filmes plastificados com glicerol e xilitol

1.13 Os pré-filmes plastificados com citrato de tributíla puro, além da formação de cristais, apresentam uma micro-estrutura globular, que se atenua à medida que o citrato de tributíla é parcialmente substituído pelo glicerol, tornando a estrutura mais compacta, porém, não tão homogênea como os filmes que apenas contem glicerol. O mesmo comportamento deste filmes foi obtido após a aplicação da solução reticuladora, exceto pela eliminação dos pequenos cristais depositados nos pré-filmes com citrato de tributíla puro.

1.14 Os filmes plastificados com citrato de tributíla e com mistura deste com glicerol apresentam-se opacos, nos dois estágios estudados. A opacidade dos filmes plastificados somente com citrato de tributíla é a mais alta.

1.15 O filme plastificado com citrato de tributílica puro resiste à solubilização em água confirmando o excelente desempenho de proteção à solubilização já demonstrado nos pré-filmes do 1º Estágio.

1.16 Os pré-filmes plastificados com citrato de tributílica puro apresentam permeabilidade ao vapor de água mais alta do que os plastificados com a mistura de citrato de tributílica + glicerol. No 2º Estágio os filmes com citrato de tributílica puro continuam a apresentar o mais alto valor de permeabilidade ao vapor de água, porém, à medida que se adiciona glicerol no filme, a permeabilidade diminui.

1.17 Os pré-filmes plastificados com citrato de tributílica puro apresentam tensão na ruptura maior em relação aos pré-filmes plastificados com a mistura de citrato de tributílica e glicerol, porém, tem menor alongamento na ruptura. Esse comportamento também foi obtido após a aplicação da reticulação complementar (2º Estágio).

1.18 Os filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica e mistura de citrato de tributílica e glicerol, apresentam mais de uma Temperatura de Transição Vítrea antes da reticulação complementar, porém, com a aplicação da solução reticuladora, todos os filmes, com exceção dos filmes plastificados com xilitol, apresentam apenas uma Temperatura de Transição Vítrea.

1.19 Os compostos orgânicos maltitol, lactose, PEG 300, sacarose, frutose, lactato de sódio, *Tween 20*, triacetina e ácido hexanóico nos pré-filmes de alginato de cálcio não são adequados para funcionar como plastificante de filmes de alginato devido a dificuldade de desprendimento do molde de acrílico, e por apresentarem-se quebradiços, oleosos, pouco flexíveis, ásperos e com tendência ao encolhimento.

1.20 A etanolamina e o sorbitol têm baixo potencial de plastificação e tendem a formar filmes vítreos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

ANDREUCETTI, C. **Efeito da adição de plastificantes hidrofóbicos em filmes biodegradáveis a base de gelatina e glúten de trigo**. Exame de Qualificação, FEA/UNICAMP, out. 2007.

ANDREUCETTI, C.; CARVALHO, R. A.; GROSSO, C. R. F. Effect of hydrophobic plasticizers on functional properties of gelatin-based films. **Food Research International**, v. 42, p.1113-1121, 2009.

ANKER, M.; STADING, M.; HERMANSSON, A. Relationship between the microstructure and the mechanical and barrier properties of whey protein films. **Journal Agric. Food Chem**, v. 48, p. 3806-3816, 2000.

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

ASTM. **Standard Test Methods of Water Vapor Transmission of Materials**. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, E 96-95, 1995a.

ASTM. **Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, D882, 1995b.

AYDINLI, M.; TUTAS, M. Water sorption and water vapour permeability properties of polysacchride (Locust bean gum) based edible films. **LWT (Food Science + Technology)**, v. 33, p. 63-67, 2000.

BATISTA J. A. **Desenvolvimento, Caracterização e Aplicações de Biofilmes a Base de Pectina, Gelatina e Ácidos Graxos em Bananas e Sementes de Brócolos**. 2004. 130f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

BODMEIER, R.; PAERATAKUL, O. Plasticizer uptake by aqueous colloidal polymer dispersions used for the coating of solid dosage forms. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 152, p. 17-26, 1997.

BONACUCINA, G.; DI MARTINO, P.; PIOMBETTI, M.; COLOMBO, A.; ROVERSI, F.; PALMIERI, G. F. Effect of plasticizers on properties of pregelatinized starch acetate (Amprac 01) free films. **Journal of Pharmaceutics**, v. 313, p. 72-77, 2006.

BRODELIUS, P. Immobilization of cultural plant cells and protoplasts. **Cell Culture and Somatic Cell Genetics of Plants**, v. 1, p. 535-546, 1984.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multilayers, **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 60, p.309, 1938.

BRYCE, T.A.; MCKINNON, A.A.; MORRIS, E.R.; REES, D.A.; THOM, D. Chain conformations in the sol-gel transitions for polysaccharide systems, and their characterization by spectroscopic methods. **Faraday Discussions Chemical Society**, v. 57, p. 221-229, 1974.

CALLEGARIN, F.; GALLO, J-A. Q.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Lipids and Biopackaging. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v. 74, n.10, p. 1183-1192, 1997.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Editora Artliber Ed. Ltda, São Paulo, p. 263, 2004.

CARVALHO, R. A. **Elaboração e caracterização de filmes à base de gelatina modificada enzimática e quimicamente**. 2002. 227f.. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

CARVALHO, R. A. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes a base de gelatina**. 1997. 128f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

CHAMBI, H. N. M. **Desenvolvimento de filmes a partir de caseína e gelatina modificadas enzimaticamente com tripsina e transglutaminase**. 2004. 99f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

CARULO, M. F. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos contendo sorbato de potássio, feitos de alginato de cálcio e ácidos graxos**. 2005. 120f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

CHEN, H.; KUO, S.; LAI, S. Water barrier and physical properties of starch/decolorized hsian-tsoa leaf gum films: Impact of surfactant lamination. **Journal Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 200-207, 2010.

CHEN, H.; KUO, S.; LAI, S. Effect of surfactants on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films. **Journal Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 714-721, 2009.

CHEN, H. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. **Journal of Dairy Science**, v. 78, n. 11, p. 2563–2583, 1995.

CHERIAN, G.; GENNADIOS, A.; WELLER, C.; CHINACHOTI, P. Thermomechanical behavior of wheat gluten films: Effect of sucrose, glycerin and sorbitol. **Cereal Chemistry**, v. 72, p. 1-6, 1995.

CLEMENTI, F.; CRUDELE, M. A.; PARENTE, E.; MANCINI, M.; MORESI, M. Production and characterization of alginate by *azotobacter vinelan*, **J. Science Food Agr.**, v. 79, n. 4, p. 602-610, 1999.

COHEN S.; MARCUS, Y.; MIGRON, Y. Water sorption, binding and solubility of polyols. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 89, n. 17, p. 3271-3275, 1993.

COLLARES, F. P.; FINZER, J. R. D.; KIECKBUSCH, T.G. Revisão: A transição vítrea em produtos alimentícios, **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 5, p. 117-130, 2002.

COUPLAND, J. N.; SHAW, N. B.; MONAHAN, F. J.; O'RIORDAN, E. D.; O'SULLIVAN, M. Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 43, n.1, p. 25-30, 2000.

CRUZ, D-L. G. V.; TORRES, J. A.; MARTÍN-POLO, M. O. Temperature effect on the moisture sorption isotherms for methylcellulose and ethylcellulose films. **Journal of Food Engineering**, v. 48, n. 1, p. 91-94, 2001.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Edible films and coatings as active layers. In **Active Food Packaging**, M. Rooney (Ed.), 1995.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Stability of myofibrillar protein-based biopackagings during storage. **LWT (Food Science + Technology)**, v. 29, n. 4, p. 344-348, 1996.

DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. A Methycellulose-based edible films and coating: 2. Mechanical and thermal properties as a function of plasticizer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 685-689, 1997.

DEBEAUFORT, F.; QUEDAZA-GALLO, J. A.; VOILLEY, A., Edible films and coatings, tomorrow's packagings: A Review, **Critical Reviews in Food Science**, v.38, p. 299-313, 1998.

ERTESVÁG, H.; VALLA, S. Biosynthesis and applications of alginates, **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 85-91, 1998.

FAMÁ, L; FLORES, S. K.; GERSCHENSON, L.; GOYANES, S. Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 8-15, 2006.

FENNEMA, O R. (ED) **Food Chemistry**, 3 edition. New York: Marcel Dekker, Inc., p. 1051, 1996.

FLORES, S.; CONTE, A.; CAMPOS, C.; GERSCHENSON, L.; DEL NOBILE, M. Mass transport properties of tapioca-based active edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 580-586, 2007.

GALLO, J-A. Q.; DEBEAUFORT, F.; CALLEGARIN, F.; VOILLEY, A. Lipid hydrophobicity, physical state and distribution effects on the properties of emulsion-based films. **Journal of Membrane Science**, v. 180, p. 37-46, 2000.

GHANBARZADEH, B.; MUSAVI, M.; REZAYI, K.; RAD, E. R.; MILANI, J. Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure properties of zein films. **LWT (Food Science + Technology)**, v. 40, p. 1191-1197, 2007.

GENNADIOS, A.; WELLER, C.L. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. **Food Technology**, p. 63-69, oct., 1990.

GENNADIOS, A.; WELLER, C.L.; TESTIN, R. F. Modifications of physical and barrier properties of edible wheat gluten-based films. **Cereal Chemistry**, v. 70, n. 4, p. 426-429, 1993.

GONTARD, N. **Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten**. 1991. 174f.. Dissertação (Doutor em Sciences des Aliments) – Université Montpellier, Academic de Montpellier. Montpellier, 1991.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten film: I. Influence of the main process variables on films properties of an edible using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190-200, 1992.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. In: **Food Packaging and Preservation**. Mathouthi, M. ed. Blackie Academic & Professional, Glasgow, p. 159-181, 1994.

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

GONTARD, N.; MARCHESSEAU, S.; CUQ, J-A.; GUILBERT, S. Water vapor permeability of edible bilayer films of wheat gluten and lipids. **International Journal Food Science Technology**, v. 30, p. 49-56, 1995.

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim da SBCTA**. Campinas, v. 30, n. 1, p. 3-15, 1996.

GRUETZMANN, R.; WAGNER, K. G. Quantification of the leaching of triethyl citrate/polysorbate 80 mixtures from Eudragit RS films by differential scanning calorimetry. **Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 60, p. 159-162, 2005.

GUILBERT, S. Technology and application of edible protective film. In: **Food Packaging and Preservation**, New York, Edr. M. Mathlouthi, Elsevier Applied Science Publishers Ch 19, p. 371-394, 1986.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L.G.M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. **LWT (Food Science + Technology)**, v. 29, p. 10-17, 1996.

IKEDA, A.; TAKEMURA, A.; ONO, H. Preparation of low-molecular weight alginic acid by acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, p. 421-425, 2000.

ISP. **Alginates in Foods**. Disponível em: [www.ispcorp.com](http://www.ispcorp.com). Acesso em 10 de setembro de 2007.

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

JANGCHUD, A.; CHINNAN, M. S. Peanut protein film as affected by drying temperature and pH of film forming solution. **Journal of Food Science**, v. 64, n.1, p. 153-157, 1999a.

JANGCHUD, A.; CHINNAN, M. S. Properties of peanut protein film: sorption isotherm and plasticizers effect. **LWT (Food Science + Technology)**, v. 32, p. 89-94, 1999b.

JIMÉNEZ, E. N. **Propriedades mecânicas e de barreira, solubilidade e microestrutura de filmes de farinha de amaranto modificada com epiclorigrina ou misturada com poli (vinil álcool)**. 2007. 157f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

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

KAYSERILIOGLU, B. S.; BAKIR, U.; YILMAZ, L.; AKKAS, N. Drying temperature and relative humidity effects on wheat gluten film properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 964-968, 2003.

KIM, K. M.; MARK, D. B.; WELLER, C. L.; HANNA, M. A. Influence of sorghum wax, glycerin, and sorbitol on physical properties of soy protein isolate films. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 1, p. 71-76, 2003.

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

KIM, K. W.; KO, C. J.; PARK, H. J. Mechanical properties, water vapor permeabilities and solubilities of highly carboxymethylated starch-based edible films . **Journal of Food Science**, v. 67, n. 1, p. 218-222, 2002.

KIM, S-J.; USTUNOL, Z. Solubility and moisture sorption isotherms of whey-protein-based edible films as influenced by lipid and plasticizer incorporation. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n.9, p. 4388-4391, 2001.

KROCHTA, J.M.; DE MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, n. 2, p. 61-74, 1997.

KUMAGAI, H.; SUGIYAMA, T.; IWAMOTO, S. Effect of water content on dielectric relaxation of gelatin in glassy state. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 2260-2265, 2000.

LIMA, A. M. F.; ANDREANI, L.; SOLDI, V. Influência da adição de plastificante e do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. **Química Nova**, v, 30, n. 4, p. 832-837, 2007.

LIMA, S. L. T. Reciclagem e biodegradação de plásticos. **Revista Científica do IMAPES**, Sorocaba, p.28-34, 2004.

LIN, S.; CHEN, K.; 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**, v. 68, p. 343-350, 2000.

LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S; LABUZA, T P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part 1: Fruit, vegetable and meat products. **Journal of Agricultural-Food Chemistry**, v. 18, n. 2, p. 11-117, 1985

LOURDIN, D.; COIGNARD, H. B.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Institut National de la Recherche Agronomique**, v. 38, n. 21, p. 5401-5406, 1997.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Editora E-papers, Rio de Janeiro, p. 247-343, 2001.

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.

MANCINI, M.; MORESI, M.; SAPPINO, F. Rheological behaviour of aqueous dispersions of algal sodium alginates. **Journal of Food Engineering**, v. 28, p. 283-295, 1996.

MENDIETA-TABOADA, O.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 384-393, 2008.

MARTELLI, S. M.; MOORE, G.; PAES, S. S.; GANDOLFO, C.; LAURINDO, J. B. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. **LWT (Food Science + Technology)**, v. 39, p. 292-301, 2006.

McHUGH, T. H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J. M. Hydrophilic edible films: modified procedure for water permeability and explanation of thickness effects. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 4, p. 899-903, 1993.

McHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Permeability properties of edible films, in: **Edible coatings to improve food quality**. Lancaster, Eds. J.M. Krochta, E.A. Balwin e M.O. Nisperos-Carriedo, Technomic Publishing Company, Ch. 7, p. 139-187, 1994a.

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

MOE, S. T.; DRAGET, K. I.; SKJAK-BRAEK, G.; SMIDSRØD, O. Alginates. In A. M. Stephen (Ed.), **Food polysaccharides and their applications**, New York: Marcel Dekker, p. 245-286, 1995.

MONTERREY-QUITERO, E. S. **Caracterização físico-química de proteínas miofibrilares e elaboração de biofilmes**. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 1998.

MORILLON, V.; DEBEAUFORT, F.; CAPELLE, M.; BLOND, G. ; VOILLEY, A. Influence of the physical state of water on the barrier properties of hydrophilic films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 1, p. 11-16, 2000.

OLIVAS, G. I.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Alginate-calcium films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity. **LWT (Food Science +Technology)**, 2007.

PARK, J. W.; TESTIN, R. F.; PARK, H. J.; VERGANO, P. J.; WELLER, C. L., Fatty acid concentration effect on tensile strength, elongation, and water vapor permeability of laminated edible films. **Journal of Food Science**, v. 59, n. 4, p. 916-919, 1994.

PARK, H. J.; CHINNAN, M. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. **Journal of Food Engineering**. Oxford, v. 25, n. 4, p. 497-507, 1995.

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

PARVIATH, A. E.; GOSSETT, C.; CAMIRAND, W.; ROBERTSON, G. H. Ionomeric films of alginic acid. **Journal Food Science**, v. 64, n. 1, p. 61-74, 1999.

PÉREZ-GAG; KROCHTA, J.M. Denaturation time and temperature affects on solubility, tensile properties, and oxygen permeability of whey protein edible films. **Journal of Food Science**, v. 66, n. 5, p. 705-710, 2001.

PEREZ, J. Theories of liquid-glass transition. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 22, n. 11, p. 89-114, 1994.

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

RHIN, J. W. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. **LWT (Food Science + Technology)**, v. 37, p. 323-330, 2004.

RODRÍGUEZ, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATÉ, J. I. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. **Food Research International**, v. 39, p. 840-846, 2006.

ROGERS, C. E. Permeation of gases and vapors in polymer. In: **Polymer Permeability**. J. Comyn, ed. Elsevier Applied Science: London, p. 11-73, 1985.

ROOS, Y. **Phase Transitions in Foods**. Academic Press. San Diego, California, p. 271-312, 1995.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of food in dehydration. In: RAO, M. A; RIZVI, S.S. **Engineering Properties of Foods**, New York: Marcel Dekker Inc., p. 265-279, 1995.

SÁ, M. M.; FIGUEIREDO, A. M.; SERENO, A. M. Glass transition and state diagrams for fresh and processed Apple. **Termochimica Acta**, v. 329, p. 31-38, 1999.

SANTANA, A. A; KIECKBUSCH, T. G. Caracterização de filmes de alginato de cálcio plastificados com manitol. In: **XXI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Belo Horizonte-MG, Brasil, 2008a.

SANTANA, A. A.; KIECKBUSCH, T. G. Caracterização de filmes de alginato de cálcio plastificados com xilitol. In: **XXI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Belo Horizonte - MG, Brasil, 2008b.

SANTANA, A. A.; KIECKBUSCH, T. G. Influência de plastificantes polióis na confecção e no comportamento de filmes de alginato de cálcio. **10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu - PR, Brasil, 2009.

SARMENTO, A. L. S. C. **Elaboração e caracterização de biofilmes a partir de gelatina reticulada**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

SHAW, N. B.; MONAHAN, F. J.; O'RIORDAN, E. D. e O'SULLIVAN. Physical properties of WPI films plasticized with glycerol, xylitol, or sorbitol. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 1, p. 164-167, 2002.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semana: Ciências Agrárias**, Londrina, v.28, n.1, p. 79-88, jan./mar., 2007.

SMIDSRØD, O. Molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state. **Faraday Discuss. Chemical Society**, v. 57, p. 263-274, 1974.

SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; GUILBERT, S. Phase transitions of bovine hide gelatin plasticized by water. **Biopolymer Science: Food and Non Food Applications**, Montpellier, v. 28-30, n.91, p.111-129, 1998.

SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. **Ciência e Engenharia**, v. 8, n. 1, p. 60-67, 1999.

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

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

SOBRAL, P. J. A.; SANTOS, J. S.; GARCIA, F. T. Effect of protein and plasticizer concentrations in films forming solutions on physical properties of edible and films based on muscle proteins of a Thai Tilapia. **Journal of Food Engineering**, v. 70, n. 1, p. 93-1000, 2005.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on oxygen permeability of  $\beta$  lactoglobulina films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n.12, p. 6298-6302, 2000.

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

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

SPIESS, W. E. L.; WOLF, W. F. The results on the Cost 90 project on water activity. In: JOWITT, R (ed), **Physical Properties of Food**. London and New York: Applied Science Publishers, p. 65-91, 1983.

TALJA, R. A.; HELÉN, H.; ROOS, Y. H.; JOUPPIA, K. Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, 2007a.

TALJA, R. A.; HELÉN, H.; ROOS, Y. H.; JOUPPIA, K. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 288-295, 2007b.

THOMAZINE, M.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 1, p. 172-176, 2005.

TOMIHATA, K.; IKADA, Y. *In vitro* and *in vivo* degradation of films of chitin and its deacetylated derivatives. **Biomaterials**, v. 18, p. 567-575, 1997.

TURBIANI, F. R. B. **Desenvolvimento e caracterização de filmes ativos de alginatos de sódio reticulados com benzoato de cálcio**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. Water activity and its estimation in food Systems: Theoretical aspects, **Water Activity: Influence on Food Quality**, L. B. ROCHLAND and G. E. STEWART (ed) Academic Press, NY, 1981.

VANIN, F. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; CARVALHO, R. A.; HABITANTE, A. M. Q. B. Effect of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin based films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 5, p. 889-907, 2005.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. P. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. **Food Chemistry**, v. 103, p. 255-262, 2007.

WU, C.; MCGINITY, J. W. Non-traditional plasticization of polymeric films. **Journal of Pharmaceutics**, v. 177, p. 15-27, 1999.

XU, J.B.; BARTLEY, J.P.; JOHNSON, R.A. Preparation and characterization of alginate-carrageenan hydrogel films crosslinked using a water soluble carbodiimide (WSC). **Journal of Membrane Science**, v. 218, p. 131-146, 2003.

ZACTITI, E. M.; KIECKBUSCH, T. G. Release of potassium sorbate from active films of sodium crosslinked with calcium chloride. **Packaging Technology and Science**, v. 22, p. 349-358, 2009.

ZACTITI, E. M.; KIECKBUSCH, T. G. **Processo de produção de filmes plásticos ativos biodegradáveis de alginato de cálcio de baixa solubilidade**. Pedido de Privilégio de Patente. INPI, Prot. 01850064015 - 12/2005.

ZACTITI, E. M. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de alginato de cálcio sem e com sorbato de potássio**. 2004. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

# APÊNDICES

# APÊNDICE A

## OPACIDADE NO MODO TRANSMITÂNCIA

Os dados de opacidade no modo transmitância de filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica e com a mistura de citrato de tributílica e glicerol, para os dois estágios de reticulação estudados, são apresentados nas Tabelas A.1 e A.2.

**Tabela A.1** - Opacidade de filmes de alginato de cálcio no 1º Estágio de reticulação.

Filme	Opacidade no modo transmitância
Glicerol 40g	12,34±0,1 <sup>a</sup>
Glicerol 50g	13,10±0,7 <sup>a</sup>
Glicerol 60g	12,99±0,4 <sup>a</sup>
Xilitol 40g	11,11±0,3 <sup>a</sup>
Xilitol 50g	12,11±1,5 <sup>a</sup>
Xilitol 60g	13,05±0,6 <sup>a</sup>
Manitol 40g	96,82±2,4 <sup>f</sup>
Manitol 50g	84,24±1,1 <sup>e</sup>
Manitol 60g	77,41±1,9 <sup>c</sup>
CT 100% 40g	81,60±2,6 <sup>d</sup>
CT70%+Glicerol 30% 40g	73,14±1,0 <sup>b</sup>
CT50%+Glicerol 50% 40g	76,28±2,8 <sup>c</sup>

Média ± desvio padrão;

Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo Teste de TUKEY.

**Tabela A.2** - Opacidade de filmes de alginato de cálcio após a aplicação da reticulação complementar (2º Estágio).

<b>Filme</b>	<b>Opacidade no modo transmitância</b>
Glicerol 40g	9,79±0,6 <sup>a</sup>
Glicerol 50g	10,72±0,3 <sup>a</sup>
Glicerol 60g	10,97±0,5 <sup>a</sup>
Xilitol 40g	9,98±0,4 <sup>a</sup>
Xilitol 50g	10,07±0,7 <sup>a</sup>
Xilitol 60g	11,26±1,4 <sup>a</sup>
Manitol 40g	10,48±0,3 <sup>a</sup>
Manitol 50g	11,47±0,4 <sup>a</sup>
Manitol 60g	11,01±0,5 <sup>a</sup>
CT 100% 40g	84,07±2,3 <sup>c</sup>
CT70%+Glicerol 30% 40g	81,26±1,1 <sup>c</sup>
CT50%+Glicerol 50% 40g	76,67±1,4 <sup>b</sup>

Média ± desvio padrão;

Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo Teste de

TUKEY.

# APÊNDICE B

## DADOS DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO (1º ESTÁGIO)

Nas Tabelas B.1, B.2, B.3, B.4, B.5 e B.6, encontram-se listadas a umidade em base seca ( $X_{bs}$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ), para os filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributíla puro, 70% de citrato de tributíla mais 30% de glicerol e 50% de citrato de tributíla mais 50% de glicerol.

**Tabela B.1** - Umidade em base seca ( $X_{bs}$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ) para filme plastificado com glicerol.

Glicerol		
Solução Salina	$a_w$ à 25 °Cg	$X_{bs}$ [g de água/g de matéria seca]
LiCl	0,113	0,137± 0,004
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> KO <sub>2</sub>	0,226	0,143 ± 0,010
MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	0,332	0,193 ± 0,020
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,438	0,260 ± 0,020
MgNO <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	0,529	0,338 ± 0,030
NaCl	0,753	0,578 ± 0,030
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,802	0,695 ± 0,010
KCl	0,843	0,821 ± 0,030
BaCl <sub>2</sub>	0,903	1,036 ± 0,200

$a_w$  é a atividade de água tabelada (Sá *et al.*, 1999).

**Apêndice B - Dados de umidade de equilíbrio (1º Estágio)**

**Tabela B.2** - Umidade em base seca ( $X_{bs}$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ) para filme plastificado com xilitol.

<b>Xilitol</b>		
<b>Solução Salina</b>	<b><math>a_w</math> à 25 °Cg</b>	<b>Xbs [g de água/g de matéria seca]</b>
LiCl	0,113	$0,076 \pm 0,01$
$C_2H_3KO_2$	0,226	$0,102 \pm 0,02$
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,332	$0,143 \pm 0,02$
$K_2CO_3$	0,438	$0,182 \pm 0,02$
$MgNO_3 \cdot 6H_2O$	0,529	$0,234 \pm 0,01$
NaCl	0,753	$0,461 \pm 0,04$
$(NH_4)_2SO_4$	0,802	$0,571 \pm 0,02$
KCl	0,843	$0,708 \pm 0,03$
$BaCl_2$	0,903	$0,938 \pm 0,20$

$a_w$  é a atividade de água tabelada (Sá *et al.*, 1999).

**Tabela B.3** - Umidade em base seca ( $X_{bs}$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ) para filme plastificado com manitol.

<b>Manitol</b>		
<b>Solução Salina</b>	<b><math>a_w</math> à 25 °Cg</b>	<b>Xbs [g de água/g de matéria seca]</b>
LiCl	0,113	$0,104 \pm 0,01$
$C_2H_3KO_2$	0,226	$0,111 \pm 0,02$
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,332	$0,129 \pm 0,02$
$K_2CO_3$	0,438	$0,158 \pm 0,01$
$MgNO_3 \cdot 6H_2O$	0,529	$0,197 \pm 0,01$
NaCl	0,753	$0,376 \pm 0,03$
$(NH_4)_2SO_4$	0,802	$0,447 \pm 0,04$
KCl	0,843	$0,534 \pm 0,02$
$BaCl_2$	0,903	$0,688 \pm 0,10$

$a_w$  é a atividade de água tabelada (Sá *et al.*, 1999).

**Apêndice B - Dados de umidade de equilíbrio (1º Estágio)**

**Tabela B.4** - Umidade em base seca ( $X_{bs}$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ) para filme plastificado com citrato de tributílica (CT).

CT 100%		
Solução Salina	$a_w$ à 25 °Cg	$X_{bs}$ [g de água/g de matéria seca]
LiCl	0,113	0,099 ± 0,002
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> KO <sub>2</sub>	0,226	0,116 ± 0,040
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,332	0,126 ± 0,010
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,438	0,149 ± 0,010
MgNO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,529	0,187 ± 0,030
NaCl	0,753	0,333 ± 0,040
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,802	0,396 ± 0,010
KCl	0,843	0,458 ± 0,040
BaCl <sub>2</sub>	0,903	0,609 ± 0,100

$a_w$  é a atividade de água tabelada (Sá *et al.*, 1999).

**Tabela B.5** - Umidade em base seca ( $X_{bs}$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ) para filme plastificado com citrato de tributílica e glicerol (70% / 30%).

CT 70% + Glicerol 30%		
Solução Salina	$a_w$ à 25 °Cg	$X_{bs}$ [g de água/g de matéria seca]
LiCl	0,113	0,090 ± 0,030
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> KO <sub>2</sub>	0,226	0,116 ± 0,004
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,332	0,140 ± 0,010
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,438	0,171 ± 0,001
MgNO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,529	0,207 ± 0,010
NaCl	0,753	0,353 ± 0,050
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,802	0,418 ± 0,020
KCl	0,843	0,501 ± 0,004
BaCl <sub>2</sub>	0,903	0,628 ± 0,100

$a_w$  é a atividade de água tabelada (SÁ *et al.*, 1999).

*Apêndice B - Dados de umidade de equilíbrio (1º Estágio)*

**Tabela B.6** - Umidade em base seca ( $X_{bs}$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ) para filme plastificado com CT e glicerol (50% / 50%).

CT 50% + Glicerol 50%		
Solução Salina	$a_w$ à 25 °Cg	$X_{bs}$ [g de água/g de matéria seca]
LiCl	0,113	0,095 ± 0,01
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> KO <sub>2</sub>	0,226	0,118 ± 0,01
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,332	0,160 ± 0,01
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,438	0,181 ± 0,02
MgNO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,529	0,240 ± 0,01
NaCl	0,753	0,390 ± 0,02
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,802	0,481 ± 0,04
KCl	0,843	0,555 ± 0,02
BaCl <sub>2</sub>	0,903	0,690 ± 0,04

$a_w$  é a atividade de água tabelada (SÁ *et al.*, 1999).

# APÊNDICE C

## VALORES OBTIDOS COM A FORMULAÇÃO F

Nas Tabelas C.1 a C.10 estão apresentados a espessura ( $\delta$ ), conteúdo de umidade ( $\omega$ ), solubilidade em água (S), permeabilidade ao vapor de água (PVA), grau de intumescimento (GI) e a relação entre as espessuras final e inicial após o intumescimento ( $\delta_f/\delta_i$ ) dos filmes contendo glicerol, xilitol, manitol, sorbitol e etanolamina (EM) como plastificantes. Os valores de GI correspondem a um tempo de 8 minutos de contato do filme em água, a 25 °C.

**Tabela C.1** - Espessura ( $\delta$ ), conteúdo de umidade ( $\omega$ ) e solubilidade em água (S) de filmes de alginato contendo plastificante glicerol.

MS [g]	Tempo* [min]	$\delta$ [mm]	$\omega \times 100$	S [%]
40	3	0,011±0,001 <sup>a</sup>	22,50±0,01 <sup>b</sup>	15,66±2,7 <sup>abc</sup>
	15	0,010±0,001 <sup>a</sup>	19,89±0,01 <sup>a</sup>	13,48±2,1 <sup>a</sup>
	30	0,010±0,002 <sup>a</sup>	22,00±0,01 <sup>b</sup>	17,61±0,7 <sup>abc</sup>
50	3	0,014±0,001 <sup>bc</sup>	20,50±0,003 <sup>a</sup>	15,52±2,8 <sup>abc</sup>
	15	0,012±0,001 <sup>b</sup>	20,50±0,02 <sup>a</sup>	14,12±1,6 <sup>ab</sup>
	30	0,015±0,001 <sup>c</sup>	21,50±0,02 <sup>ab</sup>	19,21±2,8 <sup>abc</sup>
60	3	0,024±0,001 <sup>d</sup>	20,25±0,02 <sup>a</sup>	19,85±2,2 <sup>bc</sup>
	15	0,023±0,001 <sup>d</sup>	21,09±0,01 <sup>ab</sup>	16,29±1,9 <sup>abc</sup>
	30	0,023±0,002 <sup>d</sup>	20,00±0,01 <sup>a</sup>	20,62±2,8 <sup>c</sup>

MS é a massa da solução filmogênica vertida nas placas (1° Estágio); \* Tempo de imersão na solução reticuladora no 2° Estágio; Média ± desvio da média; Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo Teste de Tukey.

**Tabela C.2** - Grau de Intumescimento (GI) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de alginato contendo plastificante glicerol.

MS [g]	Tempo* [min]	PVA	GI	$\delta_f/\delta_i$
40	3	3,23±0,5 <sup>b</sup>	0,78±0,1 <sup>ab</sup>	2,41±0,2 <sup>bcd</sup>
	15	3,14±0,2 <sup>b</sup>	0,64±0,1 <sup>a</sup>	1,86±0,1 <sup>a</sup>
	30	3,45±0,2 <sup>b</sup>	0,66±0,1 <sup>a</sup>	2,06±0,3 <sup>ab</sup>
50	3	2,18±0,2 <sup>a</sup>	0,75±0,04 <sup>ab</sup>	2,22±0,1 <sup>abc</sup>
	15	2,13±0,3 <sup>a</sup>	0,66±0,1 <sup>a</sup>	2,16±0,1 <sup>abc</sup>
	30	2,19±0,1 <sup>a</sup>	0,74±0,1 <sup>ab</sup>	2,22±0,2 <sup>abc</sup>
60	3	1,74±0,1 <sup>a</sup>	0,84±0,03 <sup>b</sup>	2,68±0,2 <sup>cd</sup>
	15	1,60±0,2 <sup>a</sup>	0,79±0,1 <sup>ab</sup>	2,47±0,2 <sup>bcd</sup>
	30	1,87±0,2 <sup>a</sup>	0,86±0,1 <sup>b</sup>	2,84±0,2 <sup>d</sup>

MS é a massa da solução filmogênica vertida nas placas (1º Estágio); \* Tempo de imersão na solução reticuladora no 2º Estágio; PVA em [(g.mm)/(m<sup>2</sup>.dia.kPa)]; Média ± desvio da média; Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa (p<0,05) pelo Teste de Tukey.

**Tabela C.3** - Espessura ( $\delta$ ), conteúdo de umidade ( $\omega$ ) e solubilidade em água (S) de filmes de alginato contendo plastificante xilitol.

MS [g]	Tempo* [min]	$\delta$ [mm]	$\omega \times 100$	S [%]
40	3	0,010±0,002 <sup>a</sup>	20,75±0,01 <sup>ab</sup>	13,24±1,7 <sup>a</sup>
	15	0,010±0,001 <sup>a</sup>	20,50±0,01 <sup>ab</sup>	13,16±1,8 <sup>a</sup>
	30	0,011±0,001 <sup>a</sup>	21,75±0,01 <sup>b</sup>	20,94±3,5 <sup>bc</sup>
50	3	0,014±0,001 <sup>b</sup>	20,00±0,01 <sup>ab</sup>	21,95±2,1 <sup>bc</sup>
	15	0,014±0,001 <sup>b</sup>	19,30±0,02 <sup>ab</sup>	17,01±1,4 <sup>ab</sup>
	30	0,014±0,001 <sup>b</sup>	20,00±0,02 <sup>ab</sup>	17,11±2,1 <sup>ab</sup>
60	3	0,021±0,001 <sup>c</sup>	19,75±0,01 <sup>ab</sup>	24,45±1,2 <sup>c</sup>
	15	0,019±0,001 <sup>c</sup>	18,50±0,01 <sup>a</sup>	21,57±2,8 <sup>bc</sup>
	30	0,020±0,001 <sup>c</sup>	20,25±0,02 <sup>ab</sup>	21,52±3,8 <sup>bc</sup>

MS é a massa da solução filmogênica vertida nas placas (1º Estágio); \* Tempo de imersão na solução reticuladora no 2º Estágio; Média ± desvio da média; Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa (p<0,05) pelo Teste de Tukey.

**Tabela C.4** - Grau de Intumescimento (GI) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de alginato contendo plastificante xilitol.

MS [g]	Tempo* [min]	PVA	GI	$\delta_f/\delta_i$
40	3	2,67±0,1 <sup>b</sup>	0,79±0,02 <sup>a</sup>	2,15±0,1 <sup>ab</sup>
	15	2,57±0,6 <sup>b</sup>	0,80±0,02 <sup>a</sup>	2,33±0,4 <sup>abc</sup>
	30	2,86±0,6 <sup>b</sup>	0,81±0,1 <sup>a</sup>	2,36±0,1 <sup>abc</sup>
50	3	1,89±0,1 <sup>a</sup>	0,76±0,02 <sup>a</sup>	2,06±0,1 <sup>a</sup>
	15	1,82±0,2 <sup>a</sup>	0,81±0,1 <sup>a</sup>	2,50±0,3 <sup>abc</sup>
	30	1,86±0,3 <sup>a</sup>	0,85±0,1 <sup>a</sup>	2,69±0,1 <sup>bc</sup>
60	3	1,66±0,1 <sup>a</sup>	0,79±0,1 <sup>a</sup>	2,27±0,5 <sup>abc</sup>
	15	1,60±0,2 <sup>a</sup>	0,83±0,1 <sup>a</sup>	2,58±0,3 <sup>abc</sup>
	30	1,63±0,1 <sup>a</sup>	0,88±0,1 <sup>a</sup>	2,80±0,1 <sup>c</sup>

MS é a massa da solução filmogênica vertida nas placas (1º Estágio); \* Tempo de imersão na solução reticuladora no 2º Estágio; PVA em [(g.mm)/(m<sup>2</sup>.dia.kPa)]; Média ± desvio da média; Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa (p<0,05) pelo Teste de Tukey.

**Tabela C.5** - Espessura ( $\delta$ ), conteúdo de umidade ( $\omega$ ) e solubilidade em água (S) de filmes de alginato contendo plastificante manitol.

MS [g]	Tempo* [min]	$\delta$ [mm]	$\omega \times 100$	S [%]
40	3	0,017±0,001 <sup>a</sup>	14,75±0,01 <sup>ab</sup>	20,44±0,2 <sup>ab</sup>
	15	0,017±0,001 <sup>a</sup>	13,26±0,01 <sup>a</sup>	16,09±3,0 <sup>a</sup>
	30	0,019±0,001 <sup>b</sup>	16,00±0,01 <sup>abc</sup>	18,39±2,1 <sup>a</sup>
50	3	0,019±0,002 <sup>b</sup>	19,00±0,01 <sup>cd</sup>	24,50±1,9 <sup>bc</sup>
	15	0,018±0,001 <sup>a</sup>	16,82±0,01 <sup>bc</sup>	16,65±2,5 <sup>a</sup>
	30	0,020±0,001 <sup>b</sup>	19,00±0,01 <sup>cd</sup>	25,97±0,8 <sup>cd</sup>
60	3	0,020±0,001 <sup>b</sup>	20,00±0,01 <sup>d</sup>	21,95±0,6 <sup>abc</sup>
	15	0,021±0,002 <sup>b</sup>	17,84±0,03 <sup>cd</sup>	19,54±3,0 <sup>a</sup>
	30	0,024±0,001 <sup>c</sup>	18,00±0,02 <sup>cd</sup>	29,77±2,4 <sup>d</sup>

MS é a massa da solução filmogênica vertida nas placas (1º Estágio); \* Tempo de imersão na solução reticuladora no 2º Estágio; Média ± desvio da média; Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa (p<0,05) pelo Teste de Tukey.

**Tabela C.6** - Grau de Intumescimento (GI) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de alginato contendo plastificante manitol.

MS [g]	Tempo* [min]	PVA	GI	$\delta_f/\delta_i$
40	3	2,52±0,2 <sup>b</sup>	0,66±0,1 <sup>a</sup>	2,11±0,1 <sup>a</sup>
	15	2,03±0,2 <sup>ab</sup>	0,80±0,1 <sup>b</sup>	2,20±0,2 <sup>a</sup>
	30	2,60±0,2 <sup>b</sup>	0,84±0,1 <sup>b</sup>	2,28±0,1 <sup>a</sup>
50	3	3,51±0,2 <sup>c</sup>	0,86±0,03 <sup>b</sup>	2,31±0,2 <sup>a</sup>
	15	1,96±0,3 <sup>ab</sup>	0,83±0,01 <sup>b</sup>	2,24±0,1 <sup>a</sup>
	30	3,53±0,6 <sup>c</sup>	0,79±0,03 <sup>b</sup>	2,22±0,1 <sup>a</sup>
60	3	2,37±0,2 <sup>ab</sup>	0,83±0,1 <sup>b</sup>	2,20±0,1 <sup>a</sup>
	15	1,68±0,2 <sup>a</sup>	0,86±0,03 <sup>b</sup>	2,53±0,2 <sup>ab</sup>
	30	2,41±0,3 <sup>b</sup>	0,87±0,02 <sup>b</sup>	2,94±0,6 <sup>b</sup>

MS é a massa da solução filmogênica vertida nas placas (1º Estágio); \* Tempo de imersão na solução reticuladora no 2º Estágio; PVA em [(g.mm)/(m<sup>2</sup>.dia.kPa)]; Média ± desvio da média; Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa (p<0,05) pelo Teste de Tukey.

**Tabela C.7** - Espessura ( $\delta$ ), conteúdo de umidade ( $\omega$ ) e solubilidade em água (S) de filmes de alginato contendo plastificante sorbitol.

MS [g]	Tempo* [min]	$\delta$ [mm]	$\omega \times 100$	S [%]
40	3	0,012±0,001 <sup>a</sup>	18,25±0,01 <sup>abc</sup>	29,87±3,0 <sup>bc</sup>
	15	0,014±0,001 <sup>b</sup>	16,75±0,01 <sup>ab</sup>	26,10±0,9 <sup>abc</sup>
	30	0,014±0,001 <sup>b</sup>	18,50±0,01 <sup>abc</sup>	30,65±2,1 <sup>c</sup>
50	3	0,018±0,001 <sup>d</sup>	19,25±0,01 <sup>bc</sup>	30,65±2,1 <sup>c</sup>
	15	0,016±0,001 <sup>c</sup>	19,25±0,01 <sup>bc</sup>	23,41±3,1 <sup>ab</sup>
	30	0,019±0,001 <sup>de</sup>	21,00±0,01 <sup>c</sup>	28,11±4,0 <sup>bc</sup>
60	3	0,020±0,001 <sup>e</sup>	18,75±0,01 <sup>abc</sup>	28,70±1,9 <sup>bc</sup>
	15	0,021±0,001 <sup>f</sup>	15,75±0,01 <sup>a</sup>	20,61±3,5 <sup>a</sup>
	30	0,021±0,001 <sup>f</sup>	20,00±0,01 <sup>c</sup>	27,10±0,7 <sup>abc</sup>

MS é a massa da solução filmogênica vertida nas placas (1º Estágio); \* Tempo de imersão na solução reticuladora no 2º Estágio; Média ± desvio da média; Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa (p<0,05) pelo Teste de Tukey.

**Tabela C.8** - Grau de Intumescimento (GI) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de alginato contendo plastificante sorbitol.

MS [g]	Tempo* [min]	PVA	GI	$\delta_f/\delta_i$
40	3	3,94±0,5 <sup>a</sup>	0,77±0,1 <sup>ab</sup>	2,15±0,1 <sup>abc</sup>
	15	3,91±0,3 <sup>a</sup>	0,62±0,1 <sup>a</sup>	1,98±0,2 <sup>ab</sup>
	30	4,27±0,3 <sup>a</sup>	0,69±0,1 <sup>ab</sup>	2,35±0,1 <sup>bc</sup>
50	3	3,47±0,5 <sup>a</sup>	0,86±0,01 <sup>b</sup>	2,91±0,4 <sup>c</sup>
	15	3,19±0,1 <sup>a</sup>	0,65±0,1 <sup>a</sup>	1,46±0,5 <sup>a</sup>
	30	3,81±0,1 <sup>a</sup>	0,84±0,03 <sup>b</sup>	2,38±0,4 <sup>bc</sup>
60	3	3,32±0,3 <sup>a</sup>	0,78±0,1 <sup>ab</sup>	1,87±0,5 <sup>ab</sup>
	15	3,06±0,3 <sup>a</sup>	0,76±0,04 <sup>ab</sup>	1,84±0,1 <sup>ab</sup>
	30	3,15±0,2 <sup>a</sup>	0,81±0,1 <sup>ab</sup>	2,33±0,3 <sup>bc</sup>

MS é a massa da solução filmogênica vertida nas placas (1º Estágio); \* Tempo de imersão na solução reticuladora no 2º Estágio; PVA em [(g.mm)/(m<sup>2</sup>.dia.kPa)]; Média ± desvio da média; Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa (p<0,05) pelo Teste de Tukey.

**Tabela C.9** - Espessura ( $\delta$ ), conteúdo de umidade ( $\omega$ ) e solubilidade em água (S) de filmes de alginato contendo plastificante etanolamina (EM).

MS [g]	Tempo* [min]	$\delta$ [mm]	$\omega \times 100$	S [%]
40	3	0,011±0,001 <sup>a</sup>	14,75±0,02 <sup>ab</sup>	30,07±1,5 <sup>c</sup>
	15	0,012±0,001 <sup>ab</sup>	13,50±0,01 <sup>a</sup>	27,16±1,7 <sup>bc</sup>
	30	0,013±0,001 <sup>b</sup>	16,50±0,01 <sup>bc</sup>	28,85±2,6 <sup>c</sup>
50	3	0,021±0,001 <sup>c</sup>	17,50±0,004 <sup>c</sup>	28,64±1,6 <sup>c</sup>
	15	0,021±0,001 <sup>c</sup>	16,75±0,004 <sup>bc</sup>	20,62±1,6 <sup>a</sup>
	30	0,020±0,001 <sup>c</sup>	18,75±0,01 <sup>c</sup>	24,00±2,4 <sup>ab</sup>
60	3	0,024±0,001 <sup>d</sup>	18,00±0,01 <sup>c</sup>	22,27±2,1 <sup>a</sup>
	15	0,024±0,001 <sup>d</sup>	18,00±0,01 <sup>c</sup>	22,11±1,4 <sup>a</sup>
	30	0,027±0,001 <sup>e</sup>	18,75±0,01 <sup>c</sup>	23,47±1,5 <sup>ab</sup>

MS é a massa da solução filmogênica vertida nas placas (1º Estágio); \* Tempo de imersão na solução reticuladora no 2º Estágio; Média ± desvio da média; Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa (p<0,05) pelo Teste de Tukey.

**Tabela C.10** - Grau de Intumescimento (GI) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de alginato contendo plastificante etanolamina (EM).

MS [g]	Tempo* [min]	PVA	GI	$\delta_f/\delta_i$
40	3	6,38±0,2 <sup>de</sup>	0,66±0,1 <sup>a</sup>	2,48±0,1 <sup>bc</sup>
	15	6,05±0,1 <sup>cd</sup>	0,62±0,04 <sup>a</sup>	2,36±0,2 <sup>abc</sup>
	30	7,05±0,5 <sup>e</sup>	0,71±0,4 <sup>ab</sup>	2,82±0,2 <sup>c</sup>
50	3	5,47±0,2 <sup>c</sup>	0,78±0,04 <sup>abc</sup>	2,35±0,2 <sup>abc</sup>
	15	5,41±0,1 <sup>c</sup>	0,73±0,2 <sup>ab</sup>	1,79 ±0,4 <sup>ab</sup>
	30	5,88±0,3 <sup>cd</sup>	0,74±0,03 <sup>ab</sup>	2,03±0,2 <sup>abc</sup>
60	3	4,19±0,2 <sup>b</sup>	0,93±0,02 <sup>c</sup>	2,56±1,1 <sup>bc</sup>
	15	3,46±0,2 <sup>a</sup>	0,74±0,1 <sup>ab</sup>	1,43±0,3 <sup>a</sup>
	30	4,33±0,4 <sup>b</sup>	0,85±0,1 <sup>bc</sup>	1,82±0,3 <sup>ab</sup>

MS é a massa da solução filmogênica vertida nas placas (1º Estágio); \* Tempo de imersão na solução reticuladora no 2º Estágio; PVA em [(g.mm)/(m<sup>2</sup>.dia.kPa)]; Média ± desvio da média; Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa (p<0,05) pelo Teste de Tukey.

Na Tabela C.11 estão apresentados valores para as características tensão e alongamento na ruptura (TR e AL, respectivamente) de filmes de alginato plastificados com glicerol, xilitol, manitol, sorbitol e etanolamina (EM), na placa de 50 g de solução filmogênica no 1º Estágio.

*Apêndice C - Valores obtidos com a Formulação F*

**Tabela C.11** - Tensão e alongamento na ruptura (TR e AL, respectivamente) de filmes de alginato plastificados com glicerol, xilitol, manitol, sorbitol e etanolamina (EM), na placa de 50 g de solução filmogênica no 1º Estágio.

<b>Filme</b>	<b>Tempo* (min)</b>	<b>TR (MPa)</b>	<b>AL (%)</b>
Glicerol	3	100,11±3,4 <sup>a</sup>	4,82±2,0 <sup>f</sup>
	15	118,68±4,1 <sup>abc</sup>	3,81±0,9 <sup>bcde</sup>
	30	116,26±4,8 <sup>ab</sup>	4,49±1,5 <sup>de</sup>
Xilitol	3	143,02±1,9 <sup>bcde</sup>	3,33±0,7 <sup>abcd</sup>
	15	161,76±4,6 <sup>ef</sup>	3,99±0,9 <sup>def</sup>
	30	160,54±7,0 <sup>ef</sup>	3,45±0,9 <sup>abcd</sup>
Manitol	3	151,29±8,4 <sup>de</sup>	3,02±0,8 <sup>abc</sup>
	15	181,37±7,2 <sup>f</sup>	3,76±0,8 <sup>bcde</sup>
	30	161,57±2,1 <sup>ef</sup>	3,31±0,8 <sup>abcd</sup>
Sorbitol	3	149,59±5,2 <sup>de</sup>	2,26±0,6 <sup>a</sup>
	15	158,75±10,2 <sup>ef</sup>	2,30±0,6 <sup>a</sup>
	30	147,68±8,7 <sup>cde</sup>	2,25±0,8 <sup>a</sup>
Etanolamina	3	112,08±10,0 <sup>a</sup>	2,56±0,8 <sup>ab</sup>
	15	125,16±9,4 <sup>abcd</sup>	2,91±0,9 <sup>abc</sup>
	30	101,02±10,3 <sup>a</sup>	2,43±0,7 <sup>a</sup>

\* Tempo de imersão na solução reticuladora no 2º Estágio; Média ± desvio da média; Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo Teste de Tukey.

# APÊNDICE D

## DADOS DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO (2º ESTÁGIO)

Nas Tabelas D.1 a D.6, encontram-se listadas a umidade em base seca ( $X_{bs}$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ), para os filmes de alginato de cálcio plastificados com glicerol, xilitol, manitol, citrato de tributílica puro, 70% de citrato de tributílica mais 30% de glicerol e 50% de citrato de tributílica mais 50% de glicerol.

**Tabela D.1** - Umidade em base seca ( $X_{bs}$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ) para filme plastificado com glicerol.

Glicerol		
Solução Salina	$a_w$ à 25 °Cg	$X_{bs}$ [g de água/g de matéria seca]
LiCl	0,113	$0,169 \pm 0,01$
$C_2H_3KO_2$	0,226	$0,181 \pm 0,01$
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,332	$0,191 \pm 0,02$
$K_2CO_3$	0,438	$0,238 \pm 0,01$
$MgNO_3 \cdot 6H_2O$	0,529	$0,278 \pm 0,03$
NaCl	0,753	$0,421 \pm 0,01$
$(NH_4)_2SO_4$	0,802	$0,502 \pm 0,05$
KCl	0,843	$0,573 \pm 0,02$
$BaCl_2$	0,903	$0,747 \pm 0,10$

$a_w$  é a atividade de água tabelada (Sá *et al.*, 1999).

**Apêndice D - Dados de umidade de equilíbrio (2º Estágio)**

**Tabela D.2** - Umidade em base seca ( $X_{bs}$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ) para filme plastificado com xilitol.

<b>Xilitol</b>		
<b>Solução Salina</b>	<b><math>a_w</math> à 25 °Cg</b>	<b>Xbs [g de água/g de matéria seca]</b>
LiCl	0,113	0,155 ± 0,010
$C_2H_3KO_2$	0,226	0,179 ± 0,010
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,332	0,188 ± 0,020
$K_2CO_3$	0,438	0,226 ± 0,020
$MgNO_3 \cdot 6H_2O$	0,529	0,261 ± 0,020
NaCl	0,753	0,368 ± 0,020
$(NH_4)_2SO_4$	0,802	0,442 ± 0,020
KCl	0,843	0,486 ± 0,004
$BaCl_2$	0,903	0,631 ± 0,100

$a_w$  é a atividade de água tabelada (Sá *et al.*, 1999).

**Tabela D.3** - Umidade em base seca ( $X_{bs}$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ) para filme plastificado com manitol.

<b>Manitol</b>		
<b>Solução Salina</b>	<b><math>a_w</math> à 25 °Cg</b>	<b>Xbs [g de água/g de matéria seca]</b>
LiCl	0,113	0,163 ± 0,010
$C_2H_3KO_2$	0,226	0,168 ± 0,001
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,332	0,186 ± 0,030
$K_2CO_3$	0,438	0,229 ± 0,010
$MgNO_3 \cdot 6H_2O$	0,529	0,248 ± 0,020
NaCl	0,753	0,352 ± 0,020
$(NH_4)_2SO_4$	0,802	0,421 ± 0,030
KCl	0,843	0,447 ± 0,100
$BaCl_2$	0,903	0,538 ± 0,010

$a_w$  é a atividade de água tabelada (Sá *et al.*, 1999).

**Apêndice D - Dados de umidade de equilíbrio (2º Estágio)**

**Tabela D.4** - Umidade em base seca ( $X_{bs}$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ) para filme plastificado com citrato de tributílica (CT).

CT 100%		
Solução Salina	$a_w$ à 25 °Cg	$X_{bs}$ [g de água/g de matéria seca]
LiCl	0,113	0,106 ± 0,01
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> KO <sub>2</sub>	0,226	0,121 ± 0,02
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,332	0,149 ± 0,01
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,438	0,176 ± 0,01
MgNO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,529	0,203 ± 0,03
NaCl	0,753	0,290 ± 0,01
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,802	0,321 ± 0,02
KCl	0,843	0,374 ± 0,05
BaCl <sub>2</sub>	0,903	0,438 ± 0,04

$a_w$  é a atividade de água tabelada (Sá *et al.*, 1999).

**Tabela D.5** - Umidade em base seca ( $X_{bs}$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ) para filme plastificado com CT e glicerol (70% / 30%).

CT 70% + Glicerol 30%		
Solução Salina	$a_w$ à 25 °Cg	$X_{bs}$ [g de água/g de matéria seca]
LiCl	0,113	0,125 ± 0,004
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> KO <sub>2</sub>	0,226	0,138 ± 0,004
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,332	0,158 ± 0,020
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,438	0,191 ± 0,003
MgNO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,529	0,231 ± 0,010
NaCl	0,753	0,318 ± 0,010
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,802	0,360 ± 0,010
KCl	0,843	0,411 ± 0,010
BaCl <sub>2</sub>	0,903	0,460 ± 0,010

$a_w$  é a atividade de água tabelada (Sá *et al.*, 1999).

*Apêndice D - Dados de umidade de equilíbrio (2º Estágio)*

**Tabela D.6** - Umidade em base seca ( $X_{bs}$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ) para filme plastificado com CT e glicerol (50% / 50%).

CT 50% + Glicerol 50%		
Solução Salina	$a_w$ à 25 °Cg	$X_{bs}$ [g de água/g de matéria seca]
LiCl	0,113	0,127 ± 0,02
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> KO <sub>2</sub>	0,226	0,149 ± 0,01
MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	0,332	0,174 ± 0,02
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,438	0,209 ± 0,01
MgNO <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	0,529	0,236 ± 0,03
NaCl	0,753	0,329 ± 0,02
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,802	0,361 ± 0,04
KCl	0,843	0,425 ± 0,04
BaCl <sub>2</sub>	0,903	0,504 ± 0,10

$a_w$  é a atividade de água tabelada (Sá *et al.*, 1999).