

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO DE TECNOLOGIA EM ALIMENTOS

RAFAEL MIZUBUTI BRITO

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES A BASE DE
AMIDO, GELATINA, GLICEROL E ÓLEO ESSENCIAL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA
2013

RAFAEL MIZUBUTI BRITO

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES A BASE DE
AMIDO, GELATINA, GLICEROL E ÓLEO ESSENCIAL**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2 do Curso Superior de Tecnologia em Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *Campus Londrina*, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dra. Lyssa Setsuko Sakanaka

LONDRINA
2013

TERMO DE APROVAÇÃO

ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES A BASE DE AMIDO, GELATINA,
GLICEROL E ÓLEO ESSENCIAL

RAFAEL MIZUBUTI BRITO

Este(a) Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado(a) em 23 de abril de 2013 como requisito parcial para a obtenção do título de Tecnólogo em Alimentos. O(a) candidato(a) foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Lyssa Setsuko Sakanaka
Prof.(a) Orientador(a)

Ana Flávia de Oliveira
Membro titular

Neusa Fátima Seibel
Membro titular

RESUMO

BRITO, R. M. **Elaboração e caracterização de filmes a base de amido, gelatina, glicerol e óleo essencial**, 2013. 39f. Trabalho de conclusão de curso (Curso Superior de Tecnologia em Alimentos) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2013.

Uma alternativa para o acúmulo de resíduos plásticos no ambiente é a mistura de polímeros sintéticos com biopolímeros com a finalidade de desenvolver embalagens mais facilmente degradáveis. O objetivo do trabalho foi produzir filmes biodegradáveis por meio de extrusão, utilizando o amido de mandioca, gelatina, PBAT (polibutileno adipato co-tereftalato), glicerol e óleo essencial de orégano, assim como caracterizar os filmes por meio de determinações das propriedades mecânicas, de barreira, ópticas e sua solubilidade. As propriedades mecânicas de tração e perfuração foram analisadas no equipamento texturômetro e para o primeiro foi utilizado o método padrão D 882-95 da American Society for Testing and Materials (ASTM); a propriedade de barreira foi determinada pela norma E 96-95 (ASTM). A cor foi mensurada com colorímetro e expressa no sistema CIELab e a opacidade calculada pela relação do componente L (luminosidade) contra fundo branco e preto. A solubilidade foi determinada pela relação de massa solubilizada. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e ao teste de comparação de médias de Tukey ($p < 0,05$). Para a resistência à tração (teste de tração), a formulação contendo apenas amido, PBAT e glicerol (F1) apresentou o valor médio de 3,56 MPa, seguido da formulação contendo óleo essencial (F2) com 3,08 MPa e 2,22 MPa para a formulação contendo, além do óleo essencial, a gelatina (F3). Em contrapartida, o valor de 74,45% apresentada por F2 foi a maior dentre os tratamentos. O módulo de Young não apresentou diferenças significativas. A força necessária para perfurar os filmes não apresentou diferenças significativas, porém a deformação máxima média foram maiores para as formulações F1 (20,41 mm) e F2 (21,34 mm). A permeabilidade aos vapores d'água e a solubilidade não apresentaram diferença estatística entre as formulações. O componente de cor *L* mensurada em fundo branco apresentou o maior valor para a formulação F2 (95,78) e menor para F3 (93,83). A formulação F3 apresentou do maior valor médio para o componente de cor *b* com valor de com 6,71. Todavia, o componente *L* em fundo preto apresentou valores superiores para F2 (54,84) e F3 (54,78). O valor médio para o componente *b* foi maior para a formulação F3 (-1,80). O componente *a*, não apresentou diferenças estatísticas para ambos os fundos. A opacidade foi maior na formulação F3 com um valor médio de 58,41% que diferiu dos demais. O filme formado por amido, PBAT, glicerol e óleo essencial de orégano como o detentor das melhores características mecânicas analisadas como a elongação sob tração e deformação até perfuração, assim como o menor valor para a opacidade e de luminosidade aparente.

Palavras-chaves: Caracterização mecânica. Propriedade de Barreira. Propriedades ópticas. Solubilidade.

ABSTRACT

BRITO, R. M. **Elaboration and film characterization made from starch, gelatin, glycerol and essential oil**, 2013. 39p. Trabalho de conclusão de curso (Curso Superior de Tecnologia em Alimentos) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2013.

An alternative to the plastic residues accumulation in the environment is the blend of synthetic polymers with biopolymers with the aim to develop more easily degradable packages. The objective of this experiment was to produce biodegradable films by extrusion using manioc starch, gelatin, PBAT (polibutylene adipate co-tereftalate), glycerol and oregano essential oil, as well as to characterize the films as their mechanical properties, barrier properties, optical and their solubility. The traction and perforation mechanical properties were determined using the texturometer equipment and to the first was used the American Society for Testing and Materials (ASTM) D822-85 standard method. The barrier properties were determined using the ASTM E 96-95 standard method. The color was measured with a colorimeter and answers expressed in the CIELab system and the opacity calculated by the ratio of the lightness a white and black background. The solubility was determined by the solubilized mass ratio. Obtained data were subjected to variance analysis and to the Tukey test ($p < 0,05$). The formulation made of starch, PBAT and glycerol (F1) presented the resistance to traction the highest average value of 3,56 MPa, followed by the formulation containing essential oil (F2) with 3,08 MPa and the formulation containing essential oil and gelatin (F3) with 2,22 MPa. On the other hand, F2 presented the highest elongation value with 74,45%. The Young module did not present significant differences. The necessary force demanded to rupture the films under perforation did not present significant differences, although the maximum deformation average values were higher to F1 (20,41 mm) and F2 (21,34 mm). The water vapor permeability and the solubility did not present statistical significant differences between the formulations. The *L* color component measured at white background presented showed the highest value to F2 (95,78) and smaller to F3 (93,83). The F3 formulation presented the highest average value to the *b* component with 6,71. Although, the *L* component at black background presented greater values to F2 (54,84) and F3 (54,78). The average value to the *b* component was higher to F3 (-1,80) formulation. The *a* component did not present statistical differences at both backgrounds. The opacity was higher to F3 (58,41%) formulation which differed from the others. The film made of starch, PBAT, glycerol and oregano essential oil showed the best mechanical properties analyzed as elongation under traction and deformation until perforation, as well as the lowest values to opacity and higher apparent lightness.

Key-words: Mechanical characterization. Barrier properties. Optical properties. Solubility.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	4
2. OBJETIVOS	6
2.1 OBJETIVO GERAL	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3. REFERENCIAL TEÓRICO	7
3.1 A CONSERVAÇÃO DE ALIMENTOS	7
3.2 EMBALAGEM PARA ALIMENTOS	7
3.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS PARA A PRODUÇÃO DE EMBALAGENS	8
3.3.1 Amido	9
3.3.2 Poli (butileno adipato co-tereftalato)	11
3.3.3 Gelatina	12
3.3.4 Plastificantes	13
3.3.5 Óleo essencial	13
3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS FILMES	14
4. MATERIAL E MÉTODOS	16
4.1 MATERIAL EM ESTUDO	16
4.2 MÉTODOS	16
4.2.1 COMPOSIÇÕES DOS FILMES	16
4.2.2 PROCESSO DE EXTRUSÃO À SOPRO	17
4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	18
4.2.3.1 Caracterização mecânica	18
4.2.3.1.1 Teste de Tração	18
4.2.3.1.2 Teste de perfuração	19
4.2.3.2 Permeabilidade aos vapores de água	20
4.2.3.3 Teste de cor e opacidade	22
4.2.3.4 Teste de solubilidade	22
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	24
5.2 PERMEABILIDADE AOS VAPORES D'ÁGUA	26
5.3 TESTE DE COR E OPACIDADE	28
5.4 TESTE DE SOLUBILIDADE	30
6. CONCLUSÃO	31
REFERÊNCIAS	32

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios para a humanidade sempre foi a produção de alimentos em quantidade para alimentar as populações. Por outro lado, a segurança alimentar somente é plenamente atingida com a garantia de sua qualidade para o consumo, área dedicada à conservação de alimentos. Portanto, os avanços tecnológicos com relação à conservação direcionados para a cadeia agroindustrial permitiu com que a atual produção de alimentos seja, teoricamente, capaz de suprir sua demanda, contrariando assim a teoria Malthusiana.

A conservação de alimentos esteve presente na vida humana durante toda a sua história. A utilização do calor como meio de conservação foi o primeiro método que permitiu que os alimentos fossem ingeridos com maior segurança microbiológica e melhor digestibilidade. A fumaça resultante da queima da lenha também foi empregada no preparo de defumados para produtos a serem estocados. Técnicas mais contemporâneas envolvem o emprego da cadeia do frio e o uso de embalagem como barreira protetora contra agentes físicos, químicos e microbiológicos deteriorantes, age também como controladora da troca de gases e umidade.

A embalagem como meio de preservação de alimentos começou a ser amplamente utilizada após os adventos da primeira guerra mundial e da revolução verde que contribuíram para o crescimento urbano e industrial. Os países do hemisfério norte, como Inglaterra, França e Estados Unidos da América se destacaram na produção de alimentos enlatados, sendo este último pioneiro na utilização de embalagens plásticas para a sua conservação.

As embalagens plásticas flexíveis se destacam pela relação otimizada entre a massa de embalagem/quantidade de produto condicionado e pela flexibilidade que oferecem ao dimensionamento de suas propriedades que atendam a requisitos econômicos, ambientais, de conservação e comercialização de produtos.

Como requisitos envolvidos na escolha de um polímero a ser utilizado na confecção de uma embalagem estão: a permeabilidade de gases, aromas e vapor de água da embalagem, temperatura de processamento ou de acondicionamento do produto embalado, temperatura de estocagem e de uso pelo consumidor, custo do material, do processo e de transformação, processabilidade do polímero, rigidez, propriedades mecânicas, características de termossoldagem, resistência química,

estabilidade dimensional, propriedades óticas, requisitos da legislação e impacto ambiental.

Dentre os diversos resíduos gerados diariamente pelas atividades humanas, o material plástico possui um consumo crescente; em 2010, o consumo brasileiro de transformados plásticos foi de 36,64 kg/habitante (ABIPLAST, 2010). Estudos visando à solução do problema do acúmulo de resíduos plásticos são realizados desde meados da década de 70, quando surgiram as formulações envolvendo a mistura de polímeros sintéticos com biopolímeros com a finalidade de desenvolver embalagens mais facilmente degradáveis.

Todavia, uma das causas da baixa eficiência de degradação dos polímeros sintéticos é a sua alta massa molar média e sua hidrofobicidade, o que dificulta a atuação dos micro-organismos e enzimas. Por este motivo, uma das alternativas para se evitar o acúmulo de resíduos é o emprego dos polímeros naturais que são degradados pelos micro-organismos com mais facilidade.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi produzir filmes biodegradáveis de baixo impacto ambiental que possuam um potencial uso como embalagem para alimentos, por meio de extrusão, utilizando como base o amido de mandioca e PBAT (polibutileno adipato co-tereftalato).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Elaborar filmes biodegradáveis por meio de extrusão, utilizando diferentes proporções de amido de mandioca:gelatina:PBAT:óleo essencial de orégano.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinar as propriedades mecânicas dos filmes;
- b) Mensurar a permeabilidade ao vapor de água dos filmes;
- c) Realizar a análise de cor e opacidade dos filmes;
- d) Verificar a solubilidade dos filmes em água.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 A CONSERVAÇÃO DE ALIMENTOS

A ciência e tecnologia de alimentos estuda as características físicas e químicas dos alimentos, assim como a seleção de matérias primas, o preparo, o uso de embalagens, o processamento e o controle, a preservação, o armazenamento, a distribuição e a sua utilização (GAVA, 1998).

No século XIX, Nicolas Appert desenvolveu uma técnica para preservação de alimentos com o uso do calor em recipientes hermeticamente fechados, e, desde então, novos métodos que envolvem a utilização do calor, frio, secagem, fermentações, açúcar, aditivos, irradiação, alta pressão hidrostática e luz ultra-violeta são utilizadas para a conservação de alimentos (GAVA, 1998).

Os alimentos que apresentam o desenvolvimento de micro-organismos demonstram alterações em sua composição e aparência, comprometendo a sua qualidade comercial, e, desta forma, os métodos de conservação normalmente se baseiam na eliminação total ou parcial dos agentes que alteram, ou modificam, os produtos alimentícios, como também pela modificação ou supressão de um ou mais fatores essenciais do meio, tornando-o não propício ao desenvolvimento microbiano (AQUARONE et al., 2001).

3.2 EMBALAGEM PARA ALIMENTOS

Segundo Gava (1998) e Sarantópoulos et al. (2002) as embalagens são usadas nos alimentos para protegê-los contra contaminação e perdas; facilitar e assegurar o transporte e distribuição do alimento; identificar o fabricante e o conteúdo em quantidade e qualidade; e por final, atrair, induzir e instruir o consumidor.

As embalagens devem possuir características atóxicas e compatíveis com o produto; dar proteção sanitária contra umidade, luz e gases; resistência ao impacto; ter boa aparência e de fácil abertura; limitar tamanho, peso e forma; facilidade de eliminação (resíduos) e baixo preço. Ademais as embalagens podem ser agrupadas em recipientes rígidos e flexíveis (lata e alumínio); vidro; plásticos rígidos, semi-rígidos e flexíveis; barricas, caixas de papelão e embalagens de madeira; papéis flexíveis, e laminados e multfolhados (GAVA, 1998; SARANTÓPOULOS et al., 2002). As embalagens plásticas flexíveis são aquelas cujo formato depende da forma física do produto acondicionado e cuja espessura é inferior a 250 µm ou 0,25 mm (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Dentre os diversos resíduos gerados diariamente pelas atividades humanas, o material plástico possui um crescente consumo, no ano de 2010 o consumo brasileiro de transformados plásticos foi de 36,64 kg/habitante (ABIPLAST, 2010). Devido à facilidade no descarte pós-uso das embalagens, os estudos visando a solução do problema do acúmulo de resíduos plásticos são realizados desde meados da década de 70, quando surgiram as formulações com a mistura de polímeros sintéticos com biopolímeros (polímeros naturais) com a finalidade de desenvolver embalagens mais facilmente degradáveis (CURVELO et al., 2001).

Segundo Esmeraldo (2009), no mercado existe embalagens plásticas que são mais facilmente degradadas em decorrência à introdução de um aditivo que acelera o processo de fragmentação, mas que não favorece a sua decomposição, embalagens essas conhecidas como oxidegradáveis.

Uma das causas da baixa eficiência de degradação dos polímeros sintéticos é a sua alta massa molar média e sua hidrofobicidade que dificulta a atuação dos micro-organismos e enzimas. Contudo, uma das alternativas para se evitar o acúmulo de resíduos é o emprego dos polímeros naturais que são degradados pelos micro-organismos com mais facilidade (CHANDRA e RUSTGI, 1998; GRIMA, 2000).

3.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS PARA A PRODUÇÃO DE EMBALAGENS

Os biopolímeros são sintetizados por diversos ciclos da natureza por meio de

reações de polimerização ou catálise enzimática, no interior de células, por processos metabólicos complexos (CHANDRA e RUSTGY, 1998).

De acordo com Avèrous e Boquillon (2004), a maioria dos biopolímeros possui disponibilidade comercial e podem ser adicionados com outros polímeros não biodegradáveis em diferentes áreas industriais como a de embalagens, sendo classificadas em: produtos de biomassa; derivados de micro-organismos; derivados de biotecnologia e de produtos petroquímicos, conforme pode ser observado no esquema apresentado na Figura 1.

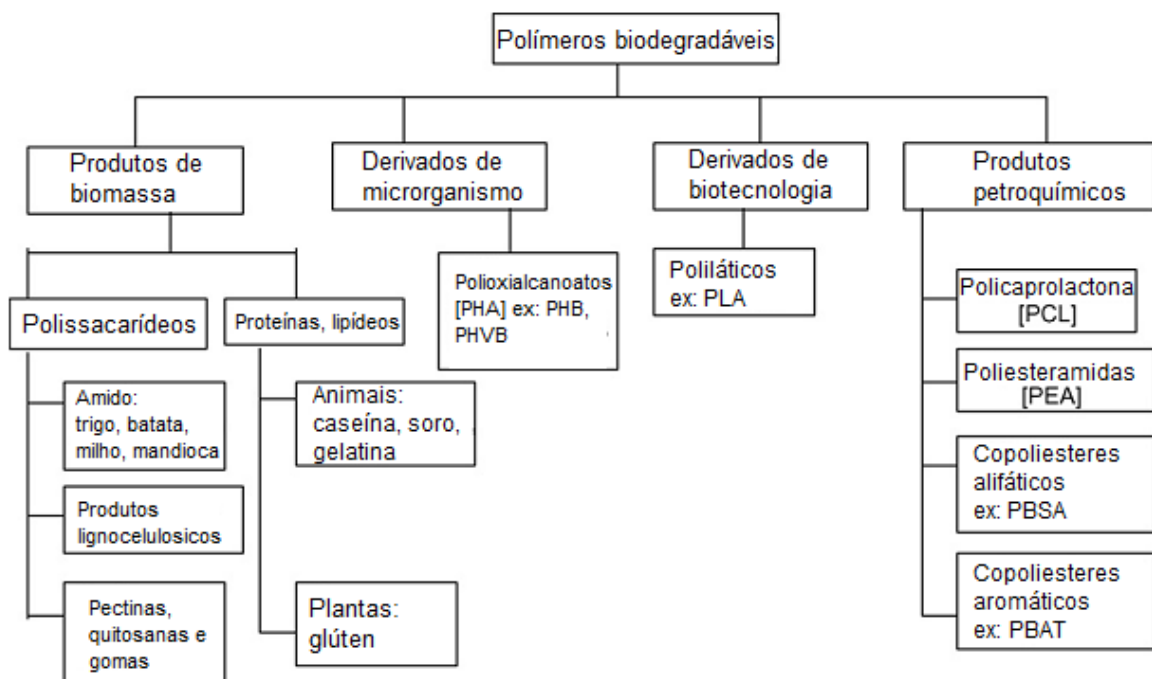


Figura 1. Classificação dos polímeros biodegradáveis

Fonte: Averous e Boquillon, (2004)

3.3.1 Amido

O amido é um polissacarídeo de baixo custo e obtido de plantas de interesse comercial, na forma de grânulos facilmente isoláveis como forma de reserva de carboidratos, sendo também uma matéria prima de fonte renovável e suscetível ao ataque biológico (ZULLO e IANNACE, 2009).

Os grânulos de amido nativo possuem várias formas, dimensões e são insolúveis em água gelada e diversos solventes orgânicos, sendo formado por unidades de α -D-glicose com duas formas estruturais e funcionais encontradas por combinação física: amilose e amilopectina (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997).

A amilose é uma molécula linear ou pouco ramificada, com ligações glicosídicas α 1-4 predominantes e de massa molecular acima de 10^6 Daltons; enquanto que, a amilopectina é altamente ramificada, no ponto de ramificação com ligação glicosídica α 1-6 e massa molecular em torno de 10^8 Daltons (VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997; BELITZ; GROSCH e SCHIEBERLE, 2009; LIU et al., 2009), a Figura 2 demonstra as duas estruturas.

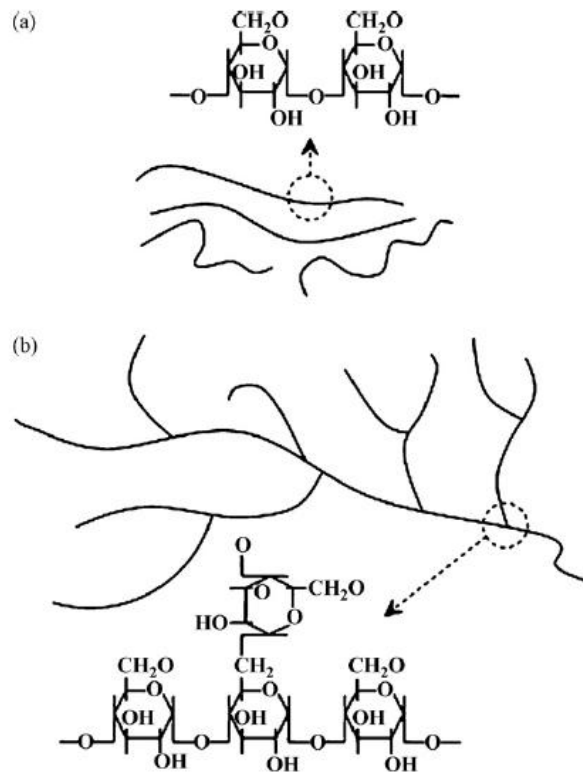


Figura 2. Estrutura química e representação esquemática da (a) amilose e (b) amilopectina
Fonte: Liu et al., (2009).

A maioria dos amidos nativos possui estrutura semicristalina (20 e 45% de cristalinidade), no qual a amilose e os pontos de ramificação da amilopectina formam as regiões amorfas, enquanto que as ramificações da amilopectina formam os principais componentes cristalinos dos grânulos de amido (LIU et al., 2009).

A origem do amido altera a quantidade e o comprimento das cadeias ramificadas, a proporção entre amilose:amilopectina e suas propriedades funcionais (LIU et al., 2009).

O processamento térmico de polímeros de amido envolve múltiplos fenômenos físicos como a difusão em água de cadeias de amilose; o intumescimento, a gelatinização e a fusão dos grânulos; a decomposição e a perda da forma cristalina das cadeias poliméricas formadora do amido. A gelatinização é um processo que se inicia com o intumescimento dos grânulos e durante a fusão, que é a mudança do estado físico, ocorre à destruição da forma de grânulo e concomitantemente há o desarranjo das estruturas cristalinas de amido, sendo um processo irreversível (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997; LIU et al., 2009). O processo de gelatinização na presença de agentes gelatinizantes ou plastificantes produz um material denominado amido termoplástico (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997; AVEROUS et al., 2000) e sua obtenção é feita através das técnicas como a extrusão, modelagem por injeção/compressão, prensagem a quente e por intensa agitação (LIU et al., 2009).

A aplicação do amido na confecção de biofilmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. As moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes, como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997).

3.3.2 Poli (butileno adipato co-tereftalato)

As resinas de poliésteres constituem a família dos polímeros resultantes da polimerização de ácidos carboxílicos com glicóis ou bifenóis, enquanto que os copoliésteres são sintetizados com o uso de mais de um tipo de glicol e/ou ácido dibásico (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

O PBAT (Figura 3) é um poliéster aromático-alifático biodegradável de nome comercial Ecoflex, é degradado dentro de poucas semanas e tem sua utilização viabilizada pelo processo de extrusão, formando filmes com elevada resistência mecânica (GU et al., 2008). É produzido pela empresa BASF pela condensação do ácido 1,4 - benzenodicarboxílico (tereftálico) e o ácido hexanodióico (adípico). O PBAT é biodegradável e dentre as diversas aplicações, foi objeto de investigação quando misturado com amido e fibras naturais vegetais (ALVES, 2007).

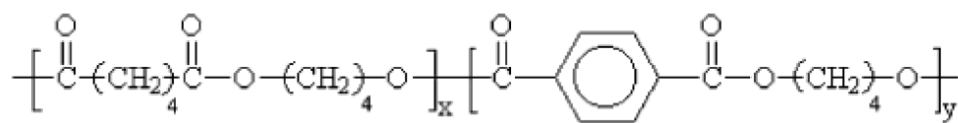


Figura 3. Poli (butileno adipato co-tereftalato).

Fonte: Alves, (2007).

3.3.3 Gelatina

A gelatina é uma proteína de origem animal, derivada do colágeno e apresenta a propriedade de formar géis termo-reversíveis após ser aquecida, solubilizada e resfriada. O mecanismo de formação envolve interligações iônicas entre grupos amino e carboxil dos aminoácidos, com a ajuda de pontes de hidrogênio (BELITZ; GROSCH e SCHIEBERLE, 2009).

O colágeno é caracterizado por um alto conteúdo de glicina, prolina e hidroxiprolina, onde os dois últimos representam de 13 a 15% dos aminoácidos totais. A hidroxiprolina é praticamente específica do colágeno (VEIS, 1964 apud FAKHOURI, 2009).

A gelatina difere de outros hidrocolóides por ser uma proteína totalmente digerível, contendo quase todos os aminoácidos essenciais, com exceção do triptofano (POPPE, 1987 apud FAKHOURI, 2009). Filmes à base de gelatina são visualmente transparentes, de fácil manuseio e possuem valores elevados de resistência à tração (FAKHOURI et al., 2003; BERTAN, 2003).

3.3.4 Plastificantes

Os plastificantes são compostos não voláteis de baixo peso molecular e são amplamente utilizados na indústria de polímeros como aditivos (VIEIRA et al., 2011) e diminuem as características do polímero como: tensão de deformação, dureza, densidade, viscosidade e cargas eletrostáticas; mas ao mesmo tempo aumenta a flexibilidade das cadeias dos polímeros, resistência a fratura e a constante dielétrica (POMMET et al., 2003; POMMET et al., 2005; VIEIRA et al., 2011).

Os plastificantes devem ser compatíveis com o biopolímero utilizado como matriz; dentre eles, os mais estudados em combinação com os filmes de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, materiais que interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade (MALI et al, 2004; VIEIRA et al., 2011).

Polímeros de amido não podem ser termicamente processados, para a produção de amido termoplástico, sem a presença de plastificante ou agente gelatinizante, devido ao fato da temperatura de decomposição térmica do polímero ser menor que a temperatura de fusão dos grânulos (LIU et al., 2009). A essencialidade dos plastificantes como aditivos na produção de coberturas e filmes de biopolímeros também se deve pela capacidade de melhorar as características de flexibilidade e manipulação, além de evitar a formação de poros e fendas na matriz polimérica, mantendo sua integridade (VIEIRA et al., 2011).

O principal plastificante utilizado para o amido termoplástico é o glicerol, mas tem-se outros compostos como outros polióis, etileno glicol e uréia (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997; DA RÓZ et al., 2006).

3.3.5 Óleo essencial

Recentemente, o renovado interesse em produtos naturais dirigiu a atenção para plantas como fonte de aromatizantes e saborizantes (YAYLAYAN, 1991). Os consumidores atuais buscam por alimentos com baixas quantidades de aditivos

sintéticos e menos processados, mas que ainda possuam alta vida de prateleira. Além do mais, a legislação para alimentos restringe o uso de antimicrobianos sintéticos por causarem possível toxicidade aos consumidores (SOUZA et al., 2007).

Os óleos essenciais são substâncias naturais de origem vegetal que agem como bacteriocinas e como um conservante natural, classificados como GRAS (Generally Regarded As Safe, ou seja, geralmente considerado como seguro) por não apresentar efeito tóxico mesmo em concentrações elevadas (CAGRI; USTUNOL e RYSER, 1996; PEREIRA et al., 2006).

O óleo essencial é utilizado em diversos setores industriais, como o alimentício (função de aromatizante), o de perfumaria (com a propriedade fixadora de perfumes), assim como também para o setor químico (produção de tintas e solventes), e é constituído por diferentes substâncias voláteis, como terpenos, ésteres e alcoóis (STEFANINI et al., 2006). Compostos presentes em especiarias como, por exemplo, o eugenol, o citral, pineno, timol, ácido cinâmico e carvacol são caracterizados por possuírem atividade microbiana.

O orégano (*Origanum vulgare* L.) pertence à família *Laminaceae*, conhecida por possuir propriedades terapêuticas como, por exemplo, atividade diaforética, carminativa, anti-espasmódica, anti-séptica e de tônico é utilizado no sistema de medicina tradicional de diversos países (SOUZA et al., 2007).

3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS FILMES

A utilização de biofilmes como embalagem exige que estes materiais sejam resistentes à ruptura e à abrasão, de forma a permitir que o alimento mantenha sua integridade e proteção durante o manuseio e transporte e mantenha sua flexibilidade para se adaptar a eventuais deformações do produto sem que ocorra dano mecânico (GONTARD; GUILBERT e CUQ, 1992; MALI et al., 2004).

As propriedades mecânicas são observadas como um princípio básico para obter uma boa produtividade, menos perdas, uma maior segurança, em função da avaliação das propriedades de homogeneidade, cristalinidade adequada, resistência à tração e impactos e rigidez. As propriedades variam de acordo com a composição

de cada material como sua estrutura, densidades e outros (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A análise das propriedades mecânicas em filmes é realizada por meio de ensaios no qual cada propriedade é testada com o objetivo de se avaliar a qualidade do produto em relação à sua aplicação, sendo correlacionados os resultados dos ensaios com o desempenho do material no seu ciclo de fabricação e uso (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A tensão na ruptura é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura perante o teste de tração. Geralmente são requeridos valores mais altos para esta variável, porém sua escolha depende da finalidade em que a embalagem será destinada (GONTARD; GUILBERT e CUQ, 1992). A alongação na ruptura indica a flexibilidade e a capacidade de estiramento dos filmes com determinação feita no ponto em que o filme se rompe perante a tração e expressa em porcentagem da mudança do comprimento original da amostra (SARANTÓPOULOS et al., 2002). O módulo de elasticidade, também conhecido como módulo de Young é um indicador da rigidez do filme, sendo que quanto maior o seu valor, mais rígido o material será. Para sua determinação deve-se traçar uma tangente a curva tensão de tração versus a deformação do material, na região linear inicial da mesma, na qual se escolhe qualquer ponto sobre a tangente nesta região linear e calcula-se a razão entre a alongação e a tensão correspondente (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A capacidade de uma embalagem de resistir à absorção ou evaporação de gases e vapores, resistir à permeação de lipídios e a passagem da luz é definida como barreira (SARANTÓPOULOS et al., 2002). O uso de embalagens na conservação de alimentos visa limitar as transferências e trocas de gases e vapor de água entre o alimento e o meio ambiente (MALI, 2002; MULLER, 2007).

A solubilidade dos filmes em água é uma importante propriedade para determinar a aplicabilidade destes como embalagem de alimentos em ambiente de alta atividade de água. Há o interesse em reduzir a transferência de água entre o produto e o meio externo, e como esta propriedade está relacionada com a solubilidade do filme, filmes com alta solubilidade podem comprometer suas propriedades mecânicas e de barreira (CARVALHO, 1997).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL EM ESTUDO

O material de estudo consistiu em filmes elaborados em diferentes composições de amido de mandioca (*Manihot esculenta*) (INDEMIL® Brasil), glicerol (Synth® P. A.), o biopolímero PBAT (BASF®) de nome comercial ECOFLEX S BX 7025, gelatina e óleo essencial de Orégano (*Origanum vulgare*).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 COMPOSIÇÕES DOS FILMES

As diferentes composições dos filmes se encontram na Tabela 1.

Tabela 1. Tratamentos e composições químicas dos filmes elaborados por extrusão.

Tratamento	PBAT	Amido	Glicerol	Óleo	Gelatina
F1	140g	420g*	140g	-	-
F2	140g	420g*	135,8g	4,2g	-
F3	140g	399g*	135,8g	4,2g	21g

O componente glicerol foi adicionado na proporção de 33,3% sobre a massa de amido no tratamento de formulação F1, contudo nos tratamentos F2 e F3 sua massa foi subtraída e complementada pela massa de óleo essencial de orégano (1% sobre a massa de amido).

O componente gelatina foi adicionado na proporção de 5,26% sobre a massa de amido no tratamento de formulação F3, para a proporção de sólidos na matriz permanecesse com 420 g.

4.2.2 PROCESSO DE EXTRUSÃO À SOPRO

Os filmes foram produzidos no laboratório de Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina em extrusora de laboratório marca BGM® modelo EL-25 composta por uma rosca de 25 mm de diâmetro ($L/D=30$, largura 750 mm), motor de 5 cv (70 RPM), com quatro zonas de aquecimento para a produção de pellets e cinco com a matriz para a produção de filmes, possui um sistema de sopro interno e externo (diâmetro de 150 e 300 mm), bobinador automático, granulador com controle de velocidade e painel de controle. A Figura 4 demonstra o equipamento e o processo de extrusão com formação de balão.



Figura 4. Matriz da extrusora com formação do filme em balão pelo processo de sopro.

4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram caracterizados a partir da determinação das propriedades mecânicas, propriedades de barreira, propriedades ópticas e de solubilidade.

A espessura dos biofilmes foi mensurada utilizando-se um micrômetro digital de resolução 0,001 mm (MITUTOYO®) e a média aritmética de três pontos medidos aleatoriamente sobre a superfície do filme para a determinação das propriedades mecânicas e de dez pontos para as propriedades de barreira.

4.2.3.1 Caracterização mecânica

As propriedades mecânicas estão divididas nos ensaios de tração e de perfuração e foram utilizados dez diferentes corpos de prova, os quais representavam as repetições nos testes estatísticos do experimento.

4.2.3.1.1 Teste de Tração

Para o teste de tração, o filme extrusado a sopro foi cortado em corpos de prova com dimensão de 50 mm de comprimento por 20 mm de largura.

O método padrão D 882-95 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 1995) foi utilizado para operar o equipamento texturômetro (TA.XT.plus - STABLE MICRO SYSTEMS®) para determinar a tensão e a deformação na ruptura e o módulo de elasticidade ou módulo de Young, calculados pelo software do próprio equipamento. Esta mesma norma implicou no condicionamento prévio dos corpos de prova em dessecador contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio hexahidratado (VETEC®) no qual foi obtido um microambiente com 53% de umidade relativa (URE), o sistema foi armazenado em incubadora B. O. D. à 25°C por 3 dias.

A distância inicial entre as garras do equipamento foi ajustada a 30 mm e a velocidade de tração em 0,8 mm/segundos.

No teste de tração foram obtidos os valores de resistência mecânica à tração (F - MPa), da elongação (Elongação - %) que representou a deformação máxima do filme até o ponto de ruptura e do módulo de elasticidade (Md. Y. - MPa).

A resistência mecânica à tração é a tensão máxima exercida até o momento de ruptura, em MegaPascal (MPa), calculada através da relação entre a força e a área da seção transversal inicial do filme. A deformação na ruptura ou elongação foi expressa em porcentagem e determinada diretamente da curva de tensão versus deformação, considerada como deformação linear. O módulo de elasticidade, expresso em MPa, foi calculado como sendo a inclinação da região linear da curva de tensão em função da deformação e representou a rigidez do material analisado.

4.2.3.1.2 Teste de perfuração

O teste de perfuração foi realizado no equipamento texturômetro. O filme foi fixado em dupla placa de acrílico com 0,6 cm de diâmetro de abertura e que foi perfurado por uma sonda de 5 mm de diâmetro deslocando-se perpendicularmente a 1 mm/s e se ajustou a distância inicial entre a sonda do equipamento e a superfície do filme em 15 mm, de acordo com a Figura 5.

Conforme a Figura 5, L_0 é o raio da superfície do filme tensionado, D é a distância penetrada pela sonda no momento da ruptura e L é a geratriz correspondente ao triângulo retângulo formado pela superfície do filme no ponto de ruptura (filmes tensionados) com a sonda e o raio. Considerando-se que no momento da ruptura, o filme apresentou a forma representada na Figura 5, foi possível calcular o valor de L através do teorema de Pitágoras, de forma que a deformação na ruptura foi calculada usando a Equação 1. A força (F - N) e o deslocamento da sonda, na ruptura foram determinados diretamente das curvas de força em função da deformação, permitindo o cálculo de deformação na ruptura ($\Delta L/L_0$).

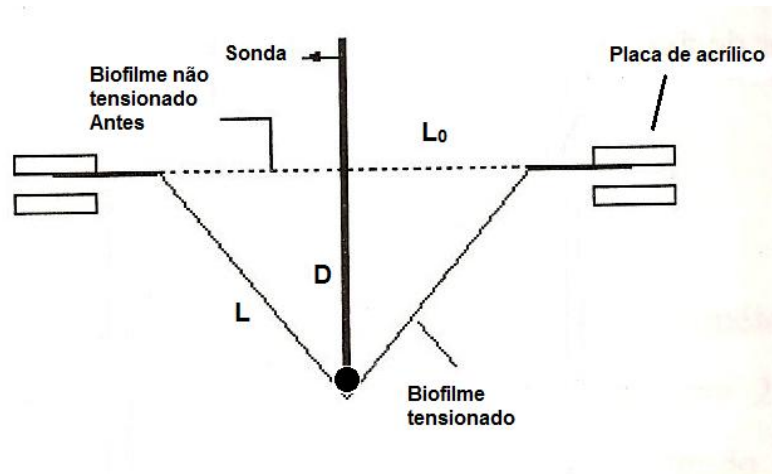


Figura 5. Esquema do sistema de determinação da força da deformação em teste de ruptura.
Fonte: Modificado de Sakanaka (2002 p.40).

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{(D^2 + L_0^2)^{1/2} - L_0}{L_0} \quad (\text{Equação 1})$$

No teste de perfuração foram obtidos os valores da deformação máxima do filme até o ponto de ruptura causado pela sonda e a força máxima exercida pela mesma.

4.2.3.2 Permeabilidade aos vapores de água

As análises de permeabilidade de vapor d'água foram feitas segundo a norma E 96-95 da ASTM (1996). Cada amostra foi fixada na abertura circular (60 mm) da cápsula de permeabilidade (Figura 6), de modo a garantir que a migração de umidade ocorreu exclusivamente através do filme. Periodicamente, foram feitas pesagens da cápsula com o filme em balança analítica até a obtenção de uma taxa constante de ganho de peso. O gráfico ganho de peso (g) em função do tempo (s) foi feito a partir da reta obtida por regressão linear no regime constante, a partir da

equação gerada foi obtido o valor do coeficiente angular (g/t) e o dados foram utilizados para o cálculo da taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA).

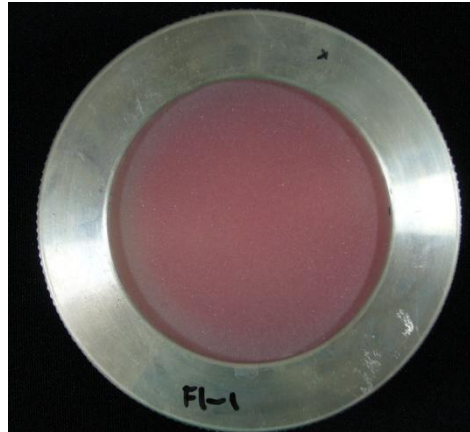


Figura 6. Vista superior da cápsula contendo o corpo de prova do biofilme para o teste de permeabilidade ao vapor de água

A determinação da permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi feita de acordo com a Equação 2:

$$\text{PVA}=(\text{g/t}).(\text{e/A}.\Delta\text{P}) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde, (g/t) é o coeficiente angular (g/dia), A é a área de permeação (m^2), e é a espessura média dos filmes (m), ΔP é a diferença de pressão de vapor de água (kPa) entre as superfícies do corpo de prova.

O teste de PVA foi realizado nas condições iniciais de umidade relativa de equilíbrio (URE) de 0-75% proporcionadas com o uso de solução saturada de NaCl e sílica gel (0% URE); na condição de URE de 33-64%, proporcionadas com o uso de solução saturada de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaNO_3 ; e também em URE de 64-100% com o uso de solução saturada de NaNO_3 e H_2O destilada (100% URE).

As cápsulas de permeabilidade foram acondicionadas em dessecadores e pesadas durante 7 dias. A análise foi realizada em triplicata.

4.2.3.3 Teste de cor e opacidade

As propriedades ópticas de cor e opacidade dos filmes foram determinadas pela utilização de um colorímetro Minolta modelo CRIO, do Laboratório de Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina. A cor foi expressa no sistema CIELab.

A opacidade foi mensurada a partir da relação entre o componente L de leituras feitas sobre fundo branco e preto e o cálculo feito por meio da Equação 3. As análises foram feitas com oito repetições.

$$Y(\%) = Y_p/Y_b \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

Y_p: Opacidade sobre o fundo preto;

Y_b: Opacidade sobre fundo branco.

4.2.3.4 Teste de solubilidade

A matéria solúvel em água foi determinada seguindo o método usado por Carvalho (1997). Os filmes foram mantidos em água sob agitação lenta e constante de 80 RPM por 24h nesta condição e foi determinado o conteúdo de matéria seca não solubilizada dos filmes, por secagem em estufa, durante 24 horas a 105°C. Esta análise foi realizada em duas temperaturas, a 25±2°C/24 horas e a 80±5°C/30 minutos. A análise foi realizada em triplicata. A solubilidade foi calculada de acordo com a Equação 4.

$$\text{Solub. (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

m_i

Onde:

m_i é a massa inicial do corpo de prova;

m_f é a massa final do corpo de prova seco após a realização do teste

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos na caracterização mecânica, a permeabilidade aos vapores de água, as propriedades ópticas e a solubilidade foram submetidos à análise estatística de variância (ANOVA) e as diferenças estatísticas entre as médias foram identificadas pelo teste de comparação de médias de Tukey ($p < 0,05$), utilizando-se o programa Statistica® 5.0 (Statsoft, USA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Os valores para a análise de variância dos parâmetros analisados nos ensaios de tração e perfuração estão demonstrados na Tabela 2. De acordo com a Tabela 2, houve diferença significativa a $p \leq 0,05$ entre pelo menos dois tratamentos para todas as respostas do teste de tração e somente para a deformação máxima até o ponto de ruptura para o teste de perfuração ($F_{tab} < F_{cal}$).

Tabela 2. Valores da Estatística F calculada para ANOVA dos ensaios de tração e perfuração.

Teste de tração			Teste de perfuração		Estatística
F (MPa)	Elongação (%)	Md. Y. (MPa)	F (N)	$\Delta L/L_0$ (mm)	Ftabelado
43,13*	24,94*	12,92*	1,32	6,56*	3,35

*Existe diferença significativa a $p \leq 0,05$ entre pelo menos dois tratamentos.

Os resultados dos contrastes do teste de comparação de médias de Tukey estão demonstrados na Tabela 3. O tratamento F1 formulado apenas com amido, PBAT e glicerol quando submetido ao teste de tração apresentou o maior valor para a força necessária para se romper o filme com cerca de 3,5 MPa e uma maior rigidez do material observada pelo módulo de elasticidade com valor de 0,6 MPa, respostas que diferiram significativamente dos demais tratamentos. A diminuição da resistência à tração apresentado pelo tratamento F3 também pode sugerir que houve uma interação da gelatina com o óleo essencial de orégano ou o glicerol, refletindo desta forma o efeito sobre a rigidez do material.

Tabela 3. Teste de comparação de médias de Tukey para os ensaios de tração e perfuração.

Tratamento	Teste de tração*			Teste de perfuração*	
	F (MPa)	Elongação (%)	Módulo Young (MPa)	F (N)	$\Delta L/L_0$ (mm)
F1	3,56 ^a	56,70 ^b	0,60 ^a	16,26 ^a	20,41 ^a
F2	3,08 ^b	74,45 ^a	0,46 ^b	16,59 ^a	21,34 ^a
F3	2,22 ^c	51,23 ^b	0,40 ^b	14,87 ^a	17,33 ^b

*Letras em uma mesa coluna não apresentam diferença significativa a $p \leq 0,05$, entre médias obtidas através do teste de Tukey.

O resultado do teste de Tukey para o ensaio de perfuração demonstrou que não houve diferenças significativas na força necessária para o rompimento do filme pela sonda, mas que a deformação máxima dos tratamentos F1 e F2 foram superiores e diferiram significativamente do tratamento F3.

Assim como no teste de tração, a adição do gelatina pode ter diminuído a disponibilidade do óleo essencial de orégano para a interação entre as cadeias de amilose e amilopectina do amido, observada pela diminuição de 3,08 mm entre F1 e F2 e de 4,01 mm entre F2 e F3 de deformação.

O mesmo comportamento foi observado por Batista; Tanada-Palmu e Grosso (2005) que ao trabalharem com filmes a base de pectina adicionada de ácidos graxos observaram que ao se triplicar as doses de material lipídico a resistência mecânica à tração diminuiu 9,81%. Segundo Chen (1995), ao trabalhar com filmes formados a partir de proteínas do leite e lipídios, percebeu que à medida que se adiciona este último em doses crescentes à resistência mecânica à tração decresce linearmente e atribuiu o fenômeno à dispersão e inserção do lipídio como plastificante na matriz protéica que modificou sua organização e a distribuição de energia envolvida na formação da estrutura polimérica tridimensional do filme.

O mesmo fenômeno também foi ressaltado por Yang e Paulson (2000) que no experimento de filmes formados a partir de proteína gelana plastificado com uma mistura dos ácidos graxos palmítico e esteárico, notaram que à medida que o teor de lipídeo era adicionado a formulação a resistência mecânica à tração aumentava e atribuíram o acontecimento pela possível troca do polímero gelana pelo dos ácidos graxos na matriz formadora do filme, em resposta à diferença de polaridade entre o componente lipídico e o protéico.

Observa-se na Tabela 3 que o tratamento F2 apresentou o maior valor de alongação com 74,45% e diferiu dos demais tratamentos com uma diferença de cerca de 20 pontos percentuais. Essa diferença deve ser decorrente ao efeito plastificante do óleo essencial adicionado a matriz ou pode ter potencializado o efeito do glicerol, porém, no tratamento F3 o óleo adicionado possuiu possível interação com a gelatina adicionada e perdeu sua função plastificadora.

Os valores de alongação observados por Batista; Tanada-Palmu e Grosso (2005) possuíram comportamento dependente da natureza do ácido graxo adicionado a matriz e relatam que alguns lipídeos são incapazes de formar uma

matriz coesa, porém alguns lipídeos como o ácido láurico promoveu um aumento da alongação de 18%, observado no presente experimento como, por exemplo, um aumento da deformação até a perfuração.

Yang e Paulson (2000), ao contrário do observado no experimento notaram que à medida que se aumenta a concentração de lipídios na matriz protéica do filme, a deformação máxima até a perfuração pela sonda diminuiu de 6,2 mm para 5,75 mm quando a concentração dos ácidos graxos se elevou de 15 para 25%, com comportamento próximo ao linear.

5.2 PERMEABILIDADE AOS VAPORES D'ÁGUA

Não houve diferença significativa a $p \geq 0,05$ entre pelo menos dois tratamentos para todas as respostas do teste de permeabilidade aos vapores de água para todas as condições testadas ($F_{tab} > F_{cal}$).

Apesar dos resultados observados terem diferido nas propriedades mecânicas dos filmes, a PVA não foi afetada pela diferença de concentração dos ingredientes da formulação. Este comportamento pode indicar que apesar de possuírem propriedades mecânicas distintas, a rede de amilose e amilopectina formadora do filme foi coesa e similar entre todos os tratamentos.

A Figura 7 demonstra os valores das médias de PVA ($\text{mm/m}^2\text{d.kPa}$) para os tratamentos em condições de diferença de pressão de vapor de água de ΔP (0-75%), ΔP (33-64%) e ΔP (64-100%), denominados como condições 1, 2 e 3, respectivamente.

Os filmes que foram conduzidos em ambiente com menor umidade relativa proporcionaram comportamentos semelhantes, no qual o tratamento F3 apresentou o menor valor para a PVA, porém, quando os tratamentos foram expostos a um ambiente de maior umidade relativa percebe-se que este mesmo tratamento (F3) demonstrou o maior valor de PVA. Este comportamento sugere que a gelatina adicionada à matriz não possuiu interação plena com a estrutura do filme de amido e os terminais hidroxílicos da gelatina ficaram livres para a interação com a água do ambiente, proporcionando desta forma um maior ganho de peso.

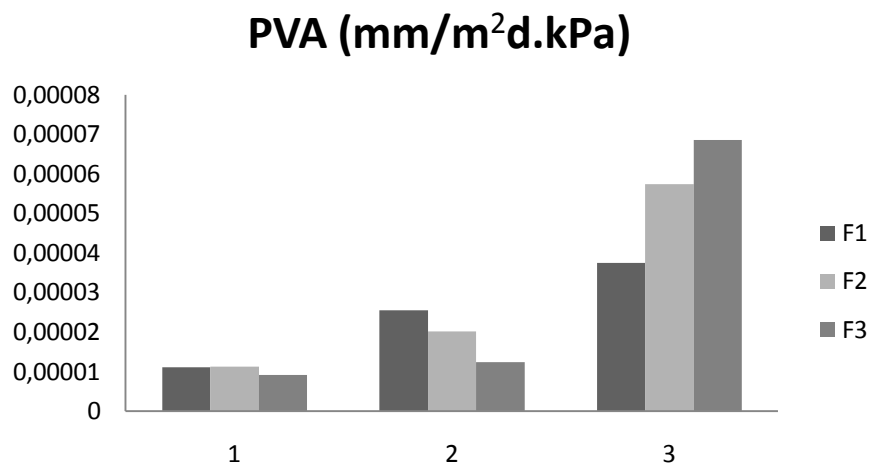


Figura 7. Valores das médias da PVA (mm/m²d.kPa) dos tratamentos conduzidos em três condições de diferença de pressão de vapor de água de ΔP (0-75%), ΔP (33-64%) e ΔP (64-100%) para os grupos 1, 2 e 3, respectivamente.

De acordo com Chen (1995), a PVA é intimamente relacionada com as condições de condução do experimento, no qual, em umidades relativas acima de 35% ao redor do filme a PVA aumenta devido ao aumento de difusividade causada pelo efeito plastificante da água no interior do filme.

Possuindo comportamento semelhante ao observado no presente trabalho, os filmes produzidos por Fakhouri et al. (2012) quando receberam a incorporação de gelatina nas formulações contendo amido nativo e amido modificado acetilado relataram um aumento de 33% e 61% na PVA dos filmes, respectivamente, ambos plastificados com glicerol. Os autores relacionam o ganho em PVA ao aumento de polaridade do biofilme na presença da gelatina.

Batista, Tanada-Palmu e Grosso (2005) também demonstraram diferenças nas permeabilidades em um mesmo condicionamento ($\Delta P = 0-75\%$) entre filmes de gelatina com diferentes proporções de ácidos graxos. Os autores se depararam com uma variação de PVA de 6,54 mm/m²d.kPa quando o filme de pectina foi elaborado com 6% de ácido láurico, contra os valores de 8,06 e 6,75 mm/m²d.kPa quando o filme foi elaborado com 12 e 18% de ácido láurico, respectivamente. Eles atribuem esta variação à possível desestabilização da matriz filmogênica de pectina, o que permitiu a variação de PVA e explicam que quanto maior a cadeia do ácido graxo adicionado, menor será a permeabilidade, além de serem dependentes da hidrofobicidade do ácido.

Por outro lado, Yang e Paulson (2000) notaram que a adição de ácidos graxos diminui a PVA e explicam que esta redução é decorrente da incorporação de material lipídico à matriz que produz uma diminuição do espaço livre para a passagem de água, mas que apesar de ser considerada uma substância hidrofóbica, o grupo funcional carboxila é altamente polar e pode facilitar a transferência de umidade através do filme, diferença observada por eles em seu experimento no qual os filmes formados com cera de abelha foram menos permeáveis do que os filmes contendo ácido esteárico e palmítico, porém ambas com redução de PVA.

5.3 TESTE DE COR E OPACIDADE

A Tabela 4 possui os valores para a análise de variância dos parâmetros analisados no teste de cor e opacidade. Houve diferença significativa a $p \leq 0,05$ entre pelo menos dois tratamentos para as respostas do teste de cor e opacidade, observados para os componentes L e b, em ambos os fundos (branco e preto) e para a opacidade ($F_{tab} < F_{cal}$).

Tabela 4. Valores da Estatística F calculada para ANOVA dos ensaios de cor e opacidade.

Fundo Branco			Fundo preto			Opacidade	Estatística
L*b	a*b	b*b	L*P	a*p	b*p	(%)	F tabelado
5,30*	0,64	7,70*	16,73*	0,77	11,57*	12,63*	3,47

*Existe diferença significativa a $p \leq 0,05$ entre pelo menos dois tratamentos.

Os resultados dos contrastes do teste de comparação de médias de Tukey estão demonstrados na Tabela 5. Houve diferenças significativas na Luminosidade e no componente b que varia do azul (-b) ao amarelo (+b), para ambos os fundos, assim como para a opacidade, somente o componente a, que varia do verde (-a) ao vermelho (+a) não mudou de comportamento nas duas condições de fundo, indicando que não há dependência destas tonalidades cromáticas na aparência do filme.

O tratamento F2 apresentou maior valor de luminosidade do que o tratamento F3, todavia o valor foi semelhante ao tratamento F3, quando a medição foi realizada em fundo branco. Este comportamento sugere que o óleo essencial

talvez possa ter possuído uma ação clarificadora sobre o filme, uma vez que a gelatina possui uma forte cor amarelada em estado sólido.

Tabela 5. Teste de comparação de médias de Tukey para os ensaios de cor e opacidade

Tratamento	Fundo Branco			Fundo preto			Opacidade (%)
	L*b	a*b	b*b	L*P	a*p	b*p	
F1	94,79 ^{ab}	-2,68 ^a	4,01 ^b	48,71 ^b	-1,00 ^a	-3,94 ^b	51,42 ^b
F2	95,78 ^a	-2,58 ^a	4,71 ^b	54,84 ^a	-0,90 ^a	-3,25 ^b	57,27 ^b
F3	93,83 ^b	-2,62 ^a	6,71 ^a	54,78 ^a	-1,05 ^a	-1,80 ^a	58,41 ^a

*Letras em uma mesma coluna não apresentam diferença significativa a $p \leq 0,05$, entre médias obtidas através do teste de Tukey.

A opacidade da formulação F3 foi superior em 11,97% com relação ao tratamento F1 e em 1,95% a F2, diferindo dos mesmos. O maior valor de opacidade destes tratamentos pode ser explicado pelo maior conteúdo de cadeias longas formadoras do filme, a gelatina e o amido. Percebe-se também que nas formulações que receberam o óleo essencial de orégano houve um aumento do valor da opacidade. A adição do óleo promove um aumento na difração dos raios luminosos que atravessam o filme, produzindo maior opacidade.

De acordo com Yang e Paulson (2000), quanto maior o teor de ácidos graxos adicionado a matriz, maior foi a opacidade, está foi resultante de uma maior difração nos raios luminosos promovidos pelas gotículas de ácido graxo dispersas na emulsão e continuamente distribuída através da rede polimérica depois de formado o filme. Batista; Tanada-Palmu e Grosso (2005) demonstraram diferenças na opacidade de acordo a natureza do ácido graxo adicionado, mas para todos a opacidade aumentou.

Fakhouri et al. (2007), ao trabalharem com filmes de diferentes fontes de amido e gelatina, plastificados com sorbitol, analisaram que a adição de gelatina ao amido produz de melhor cor e maior brilho sensorialmente, porém a opacidade dependeu da natureza do amido utilizado e seu conteúdo em cinzas, no qual os amidos com maior teor de amilose produziram filmes mais opacos.

Todavia, Fakhouri et al. (2012) observaram que a adição de gelatina em maiores proporções ao amido nativo e ao amido modificado acetilado de mandioca reduziu a opacidade dos filmes produzido em mais de 50%. Os autores discorrem que a estrutura química da gelatina não permite que ela se cristalize, se mantendo no estado amorfo, o que permite uma maior passagem de luz.

5.4 TESTE DE SOLUBILIDADE

Não houve diferença significativa a $p \geq 0,05$ entre pelo menos dois tratamentos para todas as respostas do teste de solubilidade para todas as condições testadas ($F_{tab} > F_{cal}$) e as médias apresentadas na Figura 8.

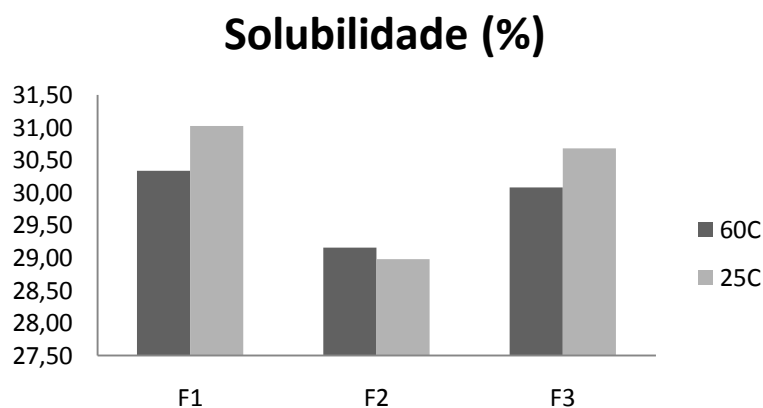


Figura 8. Média dos valores de solubilidade nas duas condições de temperatura testadas.

A solubilidade é coordenada pelo potencial de interação das cadeias poliméricas formadoras dos filmes com a água, como a área superficial de todos os corpos de prova foi semelhante, assim como a PVA, a solubilidade também seguiu o mesmo comportamento. O tratamento F2 que possuiu a incorporação de óleo essencial de orégano possivelmente apresentou uma característica hidrofóbica maior que os demais tratamentos, mas que não apresentou diferença significativa.

Da mesma forma, Batista; Tanada-Palmu e Grosso (2005) e Fakhouri et al. (2007) não observaram diferença estatística na solubilidade dos filmes formulados com pectina e diferentes ácidos graxos e filmes de amido de diferentes fontes e gelatina, respectivamente.

Corroborando com os dados observados, Fakhouri et al. (2012) ao analisarem os filmes formados por amido nativo ou modificado acetilado adicionados de gelatina obtiveram maiores valores de solubilidade para as amostras com 5 g do que as amostras formadas por 3g/100 g de amido, fato que atribuíram ao maior conteúdo de componentes hidrofílicos no material.

6. CONCLUSÃO

O trabalho conduzido permitiu concluir que a adição do óleo essencial de orégano e promoveu uma diminuição na resistência mecânica, com ganho em flexibilidade e elasticidade. A adição da gelatina originou filmes mais escuros, opacos e menos resistentes mecanicamente. Ambos os componentes adicionados, porém não modificam a permeabilidade aos vapores d'água e a solubilidade dos biofilmes formados.

O filme formado com apenas a adição de óleo essencial de orégano foi o detentor das melhores características mecânicas analisadas como alongação sob tração e deformação até perfuração, assim como o menor valor para a opacidade e de maior brilho aparente.

REFERÊNCIAS

- ALVES, V. D. **Produção e caracterização de biomateriais a partir de fibras naturais ou amido com Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. 185f. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 2007.
- American Society for Testing and Materials - ASTM. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting (D 882-88). **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: ASTM, 1988.
- _____. Standart test methods for water vapor transmission of material (E96-95). **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: ASTM, 1996.
- _____. Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions (D5338-98). **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: ASTM, 1998.
- ABIPLAST. Perfil plástico: Indústria brasileira de transformação de material plástico. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil_2010.pdf>. Acesso em 06/08/2012.
- AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; BORZANI, W.; SCHIMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial**. São Paulo: Editora Edgard Blucher. Ed.1. Vol. 1, 2001. 254 p.
- AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 111–122, 2004.
- AVÉROUS, L.; MORO, L.; DOLE, P.; FRINGANT, C. Properties of termoplastic blends: starch-polycaprolactone. **Polymer**, v. 41, n. 11, p. 4157-4167, 2000.
- BATISTA, J. A.; TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Efeito da adição de ácidos graxos em filmes à base de pectina. **Ciência e Tecnologia em Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 781-788, 2005.
- BAUER, A.W.; KIRBY, W.M.M.; SHERRIS, J.C.; TURK, M. Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. **American Journal of Clinical Pathology**, v. 45, n. 4, p. 493-496, 1966.
- BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food Chemistry**. 4. ed. Berlin: SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG, 2009
- BERTAN, L. C. **Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco**. 149f. Dissertação (mestrado em engenharia de alimentos) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.
- CAGRI, A.; USTUNOL, Z.; RYSER, E. T. Antimicrobial edible films and coatings. **Journal of food protection**, v. 67, n. 4, p. 953-955, 1997.

CARVALHO, Rosemary A. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes a base de gelatina**. 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia de alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP. 1997.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 7, p. 1273-1335, 1998.

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.

CURVELO, A. A.; CARVALHO, A. J. F. de; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: Preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 183–188, 2001.

DA RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; GANDINI, A.; CURVELO, A.A.S. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydrate polymers**, v. 63, n. 2, p. 417 – 424, 2006.

ESMERALDO, F. A. Desconhecimento sobre a sacola oxidegradável causará dano ambiental. **Instituto sócio ambiental dos plásticos**, p.2, 2009.

FAKHOURI F. M . **Coberturas comestíveis aplicadas na preservação de goiabas in natura (Psidium guajava L.)**. 129f. Tese de mestrado (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.

FAKHOURI, F. M. **Bioplásticos flexíveis e biodegradáveis à base de amido e gelatina**. 2009. 249p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

FAKHOURI et al. Filmes e coberturas comestíveis compostos à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia em alimentos**, v. 27, n. 2, p. 369-375, 2007.

FAKHOURI et al. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin - Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 149-154, 2012.

GAVA, A. J. **Princípios de tecnologia em alimentos**. São Paulo: Editora Nobel. Ed. 1. 1998, 284 p.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal Food Science**. v. 57, n. 1, p.190-199, 1992.

GREGER, H.; HADACEK, F. Testing of antifungal natural products: Methodologies, comparability of results and assay choice. **Phytochemical Analysis**, v. 11, n. 3, p. 137-147, 2000.

GRIMA, S.; BELLON-MAUREL, V.; FEULLOLEY, P.; SILVESTRE, F. Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: a review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations. **Journal of polymers and the environment**, v. 8, n. 4, p. 183-195, 2002.

GU, S. Y; ZHANG, K.; REN, J ; ZHAN, H. Melt rheology of polylactide/poly(butylenes adipate-co-terephthalate) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 79-85, 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para a análise de alimentos**. 4^a.ed, 1^a.edição digital, São Paulo:Instituto Adolfo Lutz, 2008, 1020p.

LIU, H.; XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in polymer science**. 2009. Article in press.

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

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, 129-135, 2004.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Material Engineering**, v. 276, n.1, p. 1 – 24, 2000.

MÜLLER, C. M. O. **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. Tese de doutorado. 174f. Tese (Doutorado em ciência de alimentos) – Departamento de ciência e Tecnologia em Alimentos. Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 2007

PEREIRA, L. H.G. **Obtenção e estudo das propriedades físico-químicas de amidos de mandioca (*Manihot esculenta*) oxidados e ácido-modificados**. 2008. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

PEREIRA, R. M.; BOTREL, D. A.; FRAGA, K. de F.; SOARES, N. F. F.; FONTES, E. A. F. Avaliação da qualidade de queijo tipo Gorgonzola envolvido com filme antimicrobiano laminado. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, v. 61, n. 351, p. 144-147, 2006.

POMMET, M.; REDL, A.; MOREL, M. H.; GUILBERT, S. Study of wheat gluten plasticization with fatty acids. **Polymer**, v. 44, n. 1, p. 115-122, 2003.

POMMET, M.; REDL, A.; GUILBERT, S.; MOREL, M. H. Intrinsic influence of various plasticizers on functional properties and reactivity of wheat gluten thermoplastic material. **Journal of cereal science**, v. 45, n. 1, p. 81-91, 2005.

PRADO, A.G.S.; SOUZA, S. M.; WILSON SILVA, W. T. L. E.; REZENDE, M. O. O. Desenvolvimento de um sistema de filtração e titulação para determinação de acidez de ácidos húmicos. **Química Nova**, v. 22, n. 6, p. 894-896, 1999.

REDDY, C. S. K.; GHAI, R.; RASHMI; KALIA, V. C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresource Technology**, v. 87, n. 2, p. 137–146, 2003.

SAKANAKA, Lyssa S. **Estudo das condições de armazenamento sobre as propriedades mecânicas e de barreira de filmes de gelatina reticula**. 175f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos)- Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades**. 1. ed. Campinas: Cetea Ital. 2002. p.267.

SIQUEIRA, R.S. **Manual de Microbiologia de Alimentos**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos, 1995, p.159.

SOUZA, E. L.; STAMFORD, T. L. M.; LIMA, E. O.; TRAJANO, V. N. Effectiveness of *Origanum vulgare* L. essential oil to inhibit to growth of food spoiling yeast. **Food control**, v. 18, n. 1, p. 409-413, 2007.

STEFANINI, M. B.; MING, L. C.; MARQUES, M. O. M.; FACANALI, R.; MEIRELLES, M. A. .; MOURA, L. S.; MARCHESE, J. A.; SOUSA, L. A. Essential oil constituents of different organs of fennel (*Foeniculum vulgare* var. *vulgare*). **Rev. Bras. Pl. Med.**, v.8, n.esp., p.193-198, 2006.

VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**. v. 15, n. 6, p. 208 – 213, 1997.

WONG-LEUNG, Y. L. Antibacterial activities of some Hong Kong plants used in Chinese medicine. **Fitoterapia**, v. 69, n. 1, p. 11-16, 1988.

YANG, L.; PAULSON, A.T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. **Food Research International**, v. 33, n. 7, p. 571-578, 2000.

YAYLAYAN, V. A. Flavor technology: recent trends and future perspectives. **Canadian Institute Food Science Technologic Journal**, v.24, n. 1, p.2-5, 1991.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational

properties and macromolecular structure. **CARBOHYDRATES POLYMERS**, v. 77, n. 2, p. 376-383, 2009.