

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES**  
**BIODEGRADÁVEIS OBTIDOS DE AMIDO E DE**  
**FARINHA DE ARROZ**

AMANDA BORBA DIAS  
Engenheira de Alimentos

JOÃO BORGES LAURINDO  
Orientador

CARMEN MARIA OLIVERA MÜLLER  
Co-orientadora

FLORIANÓPOLIS – SC  
2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS OBTIDOS DE AMIDO E DE  
FARINHA DE ARROZ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos. Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos na Indústria de Alimentos.

**AMANDA BORBA DIAS**

Orientador: Prof. João Borges Laurindo  
Co-orientadora: Carmen Maria Olivera Müller

**FLORIANÓPOLIS – SC**  
**2008**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por todas as oportunidades que recebi para chegar até aqui, por me conceder saúde e forças.

Aos meus pais, Cleci e Hercio, por toda dedicação e esforço na minha formação.

Ao professor e orientador João Borges Laurindo, pela oportunidade e pelos conhecimentos valiosos.

Aos preciosos ensinamentos da co-orientadora Carmen Müller e pela amizade mais que especial.

Ao Gustavo e à família Bouzon, por todo apoio e carinho em Florianópolis.

Ao professor Ivo Mottin Demiate, pela atenção e ajuda na extração do amido de arroz.

À empresa Josapar S. A., pelo fornecimento da farinha de arroz.

A todos os amigos do laboratório PROFI, especialmente à eterna amiga Jaqueline, pela pureza dos seus sentimentos e pela presença em todos os momentos deste trabalho.

Às pós-graduandas, Darlene, Cíntia e Natália pela amizade e pelos momentos de descontração.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos pelos conhecimentos em aula.

A Capes, pela concessão da bolsa.

À banca examinadora.

A todos que contribuíram de alguma forma com este trabalho.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	v
<b>LISTA DE TABELAS</b>	vii
<b>RESUMO</b>	ix
<b>ABSTRACT</b>	x
<b>CAPÍTULO I</b>	1
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivos específicos	3
1.2 Estrutura da dissertação	4
<b>CAPÍTULO II</b>	5
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Matérias-primas	5
2.1.1 Introdução	5
2.1.2 Amido de arroz	6
2.1.2.1 Gelatinização do amido	10
2.1.3 Farinha de arroz	12
2.2 Polímeros biodegradáveis	12
2.3 Biofilmes	14
2.3.1 Plastificantes	15
2.3.2 Fibras de celulose	17
2.4 Caracterização dos biofilmes	18
2.4.1 Avaliação subjetiva	18
2.4.2 Isotermas de sorção de água	18
2.4.3 Propriedades de barreira	18
2.4.4 Propriedades mecânicas	22
<b>CAPÍTULO III</b>	24
3 Materiais e Métodos	24
3.1 Matérias-primas	24
3.1.1 Extração do amido de arroz	24
3.2 Caracterização das matérias-primas	27
3.3 Preparação das fibras de celulose	27

3.4	Preparação dos filmes	27
3.4.1	Reagentes	28
3.4.2	Desenvolvimento dos filmes de amido de arroz	28
3.4.3	Desenvolvimento dos filmes de farinha de arroz	29
3.4.4	Desenvolvimento dos filmes de farinha de arroz reforçados com fibras de celulose	31
3.5	Caracterização dos filmes	33
3.5.1	Análise subjetiva	33
3.5.2	Microscopia eletrônica de varredura	33
3.5.3	Densidade e espessura	34
3.5.4	Isotermas de sorção de água	34
3.5.5	Permeabilidade ao vapor de água	35
3.5.6	Coeficiente de solubilidade da água nos filmes	36
3.5.7	Avaliação das propriedades mecânicas	36
3.5.7.1	Testes de tração	37
3.5.7.2	Ensaio de relaxação	37
<b>CAPÍTULO IV</b>		39
4	Resultados e discussão da caracterização de filmes desenvolvidos com amido e com farinha de arroz	39
4.1	Caracterização das matérias-primas	39
4.2	Caracterização dos filmes	40
4.2.1	Análise subjetiva	40
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	41
4.2.3	Densidade e espessura	43
4.2.4	Isotermas de sorção de água	45
4.2.5	Permeabilidade ao vapor de água	49
4.2.6	Coeficiente de solubilidade da água nos filmes	54
4.2.7	Propriedades mecânicas	57
4.2.7.1	Testes de tração	57
4.2.7.2	Ensaio de relaxação	63
<b>CAPÍTULO V</b>		69
5	Resultados e discussão da caracterização de filmes desenvolvidos com farinha de arroz e fibras de celulose	69

5.1 Análise subjetiva	69
5.2 Microscopia eletrônica de varredura	70
5.3 Densidade e espessura	73
5.4 Isotermas de sorção de água	75
5.5 Permeabilidade ao vapor de água	78
5.6 Coeficiente de solubilidade da água nos filmes	80
5.7 Propriedades mecânicas	82
5.7.1 Testes de tração	82
5.7.2 Ensaio de relaxação	84
<b>CAPÍTULO VI</b>	<b>89</b>
6 Conclusões	89
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>90</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Produção de arroz no Brasil de 2001 a 2006	6
Figura 2.2 – Estrutura da amilose	7
Figura 2.3 – Estrutura da amilopectina	8
Figura 2.4 – Cadeia de amilopectina	9
Figura 2.5 – Organização das regiões amorfas e cristalinas do amido	10
Figura 2.6 – Influência do tratamento hidrotérmico com excesso de água sobre o estado do amido	11
Figura 2.7 – Estrutura do glicerol	16
Figura 2.8 – Estrutura do sorbitol	17
Figura 3.1 – Extração do amido de arroz	26
Figura 3.2 – Esquema do desenvolvimento dos filmes de amido de arroz por <i>casting</i>	29
Figura 3.3 – Esquema do desenvolvimento dos filmes de farinha de arroz por <i>casting</i>	31
Figura 3.4 – Esquema do desenvolvimento dos filmes de farinha de arroz e fibras de celulose por <i>casting</i>	32
Figura 4.1 – Micrografias de superfície dos filmes obtidas através da microscopia eletrônica de varredura	42
Figura 4.2 – Micrografias de fratura dos filmes obtidas através da microscopia eletrônica de varredura	43
Figura 4.3 – Isotermas de sorção de água dos filmes de amido e de farinha de arroz plastificados com glicerol	46
Figura 4.4 – Isotermas de sorção de água dos filmes de amido e de farinha de arroz plastificados com sorbitol	47
Figura 4.5 – Ganho de umidade do $\text{CaCl}_2$ (UR = 2%) durante 24 horas a 25 °C e UR = 75% através dos filmes de amido de arroz	50
Figura 4.6 – Ganho de umidade do $\text{CaCl}_2$ (UR = 2%) durante 24 horas a 25 °C e UR = 75% através dos filmes de farinha de arroz	51
Figura 4.7 – Coeficientes de solubilidade da água nos filmes de amido em diferentes umidades relativas	54

Figura 4.8 – Coeficientes de solubilidade da água nos filmes de farinha em diferentes umidades relativas	55
Figura 4.9 – Tensão vs alongamento dos filmes de amido	61
Figura 4.10 – Tensão vs alongamento dos filmes de farinha	61
Figura 4.11 – Curvas de relaxação para os filmes de amido e de farinha	64
Figura 4.12 – Ajuste do modelo de Peleg aos dados experimentais de relaxação mecânica de uma amostra de filme de amido de arroz utilizando todos os dados experimentais	67
Figura 4.13 – Ajuste do modelo de Peleg aos dados experimentais de relaxação mecânica de uma amostra de filme de amido de arroz utilizando os onze primeiros dados	68
Figura 5.1 – Micrografias de superfície dos filmes obtidas através da microscopia eletrônica de varredura	71
Figura 5.2 – Micrografias de superfície dos filmes obtidas através da microscopia eletrônica de varredura	72
Figura 5.3 – Micrografias de fratura dos filmes obtidas através da microscopia eletrônica de varredura	73
Figura 5.4 – Isotermas de sorção de água dos filmes de farinha sem fibras e com fibras de celulose plastificados com glicerol	76
Figura 5.5 – Isotermas de sorção de água dos filmes de farinha sem fibras e com fibras de celulose plastificados com sorbitol	77
Figura 5.6 – Ganho de umidade do $\text{CaCl}_2$ (UR = 2%) durante 24 horas a 25 °C e UR = 75% através dos filmes de farinha de arroz com fibras de celulose	79
Figura 5.7 – Coeficientes de solubilidade da água nos filmes de farinha com fibras de celulose em diferentes umidades relativas	81
Figura 5.8 – Tensão vs alongamento dos filmes de farinha adicionados de fibras de celulose	84
Figura 5.9 – Curvas de relaxação para os filmes de farinha com fibras de celulose	85
Figura 5.10 – Dados experimentais de relaxação mecânica de amostras de filmes de farinha de arroz com e sem fibras e amplificação para ilustrar a maior derivada do filme de farinha com fibras	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Preço médio de produtos amiláceos	3
Tabela 3.1 – Atividade de água de soluções salinas saturadas a 25 °C	35
Tabela 4.1 – Composição físico-química do amido e da farinha de arroz	39
Tabela 4.2 – Resultados da avaliação subjetiva dos filmes de amido e de farinha de arroz	40
Tabela 4.3 – Densidade e espessura dos filmes de amido e de farinha de arroz	44
Tabela 4.4 – Parâmetros do modelo de Guggenheim – Anderson – de Boer das isotermas de sorção para as formulações	47
Tabela 4.5 – Valores das permeabilidades ao vapor de água dos filmes de amido e de farinha de arroz	51
Tabela 4.6 – Comparação de permeabilidades de filmes biodegradáveis	53
Tabela 4.7 – Coeficientes de solubilidade da água nos filmes de amido e de farinha de arroz	55
Tabela 4.8 – Propriedades de tração dos filmes de amido e de farinha de arroz	57
Tabela 4.9 – Valores de tensões de ruptura, alongamento e módulo de Young de filmes na literatura	62
Tabela 4.10 – Força máxima, razão de relaxação ( $F_t/F_0$ , após um minuto de teste) e parâmetros do modelo empírico de Peleg dos filmes de amido e de farinha de arroz	65
Tabela 5.1 – Avaliação subjetiva dos filmes de farinha sem fibras e com fibras de celulose	69
Tabela 5.2 – Densidade e espessura dos filmes de farinha sem fibras e com fibras de celulose	74
Tabela 5.3 – Parâmetros do modelo de Guggenheim – Anderson – de Boer das isotermas de sorção para os filmes sem fibras e com fibras de celulose	77
Tabela 5.4 – Valores de permeabilidade ao vapor de água para filmes de farinha sem fibras e com fibras de celulose	79

Tabela 5.5 – Coeficientes de solubilidade da água nos filmes de farinha sem fibras e com fibras de celulose	81
Tabela 5.6 – Propriedades de tração dos filmes de farinha de arroz sem fibras e com fibras de celulose	82
Tabela 5.7 – Força máxima, razão de relaxação ( $F_t/F_0$ , após um minuto de teste) e parâmetros do modelo empírico de Peleg dos filmes sem fibras e com fibras de celulose	85

## RESUMO

O desenvolvimento de polímeros biodegradáveis a partir de recursos renováveis, tem se apresentado como uma alternativa para a redução do impacto ambiental provocado pelos polímeros derivados do petróleo. O arroz é um cereal encontrado em larga escala no sul do Brasil. Poucos trabalhos na literatura citam a produção de filmes a partir de amido de arroz e nenhum trabalho envolve o desenvolvimento de filmes a partir de farinha de arroz. A farinha de arroz é uma matéria-prima rica em macromoléculas e com baixo custo, pois é proveniente de grãos quebrados no beneficiamento do arroz branco. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e caracterização físico-química de filmes biodegradáveis obtidos a partir de amido e de farinha de arroz. Na primeira parte do trabalho, prepararam-se filmes de amido de arroz e de farinha de arroz, usando glicerol e sorbitol como agentes plastificantes. E na segunda parte do trabalho, foram adicionadas fibras de celulose aos filmes de farinha. As micrografias dos filmes de farinha e de amido de arroz revelaram estruturas compactas. Os filmes de amido e de farinha apresentaram propriedades de sorção de água semelhantes, mas na permeabilidade ao vapor de água, filmes de farinha apresentaram-se duas vezes mais permeáveis que filmes de amido. A adição de fibras de celulose modificou a microestrutura dos filmes e diminuiu a densidade dos mesmos. Esta adição de fibras também diminuiu a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de farinha em 35% e aumentou a tensão de ruptura dos mesmos. Deste modo, o aproveitamento da farinha de arroz para a preparação de filmes reforçados com fibras de celulose é uma alternativa ao uso de outras fontes de amido, devido ao baixo custo da farinha e da celulose.

Palavras-chave: filmes, biodegradáveis, arroz, amido, farinha.

## ABSTRACT

The development of biodegradable polymers from renewable sources may be an alternative for reduction of environmental impact of petrochemical polymers. Rice is a cereal found in large-scale in southern Brazil. Few literature works mention the production of rice starch films, while none involves the development of films from rice flour. Rice flour is a raw material with macromolecules and low-cost, because it is deriving from broken rice of the cereal processing. The aim of this study is to develop biodegradable films based on rice starch and rice flour and characterize their physico-chemical, microscopic and mechanical properties. In the first part of this study, films from rice starch and rice flour were prepared with glycerol and sorbitol as plasticizers. In the second part, cellulose fibers were added on flour films. Micrographic analysis of starch and flour films revealed compact structures. Starch and flour films were similar on sorption properties, but flour films showed twice the permeability of starch films to water. When fibers were added to flour films, the microstructure of the films was modified and their density decreased. Including fibers on flour films plasticized with glycerol also dropped water permeability on 35% and enhanced the tensile strength. Therefore, the utilization of rice flour to prepare films reinforced with cellulose fibers is an alternative to the use of others starch sources, due to low cost of these raw materials.

Keywords: films, biodegradable, rice, starch, flour.

# CAPÍTULO I

## 1 Introdução

Nos últimos anos, em todo o mundo se tem reconhecido a necessidade de reduzir a quantidade de materiais plásticos desperdiçados e descartados no meio ambiente (ROSA *et al.*, 2001; SOARES *et al.*, 2002; DA RÓZ, 2003).

As embalagens plásticas produzidas com os polímeros convencionais de fonte petroquímica degradam-se muito lentamente no ambiente, pois são bastante resistentes às radiações, ao calor, ao ar, à água e ao ataque imediato de microorganismos. Isso produz problemas ambientais, visto que a degradação desses materiais leva centenas de anos (ARVANITTOYANNIS *et al.*, 1998; ROSA *et al.*, 2001). O desenvolvimento industrial e populacional agravou esse problema e hoje no Brasil, os plásticos em geral representam cerca de 16% em volume dos resíduos sólidos urbanos (GASPAR, 2007).

Para empresas brasileiras que exportam seus produtos para a Europa, esses problemas ambientais têm impacto econômico direto, pois alguns países com legislação mais rígida exigem algum tipo de certificação de que os produtos e suas embalagens não agridem o meio ambiente. Conforme expresso nas legislações estrangeiras mais modernas, embalagens “ecologicamente corretas” são aquelas que permitem sua reciclagem ou que sejam biodegradáveis (PARRA *et al.*, 2000). No Brasil, apesar do incentivo à reciclagem, que depende em grande parte da coleta e seleção do produto, os municípios brasileiros que possuem algum tipo de coleta seletiva não atingem a totalidade de recicláveis (DA RÓZ, 2003). Em média, no Brasil, 20% dos plásticos rígidos e filmes são reciclados de um total de cerca de um milhão de toneladas por ano (CEMPRE, 2008).

A busca por novas opções para a substituição dos plásticos convencionais vem mobilizando cientistas e ambientalistas há algum tempo. Neste contexto, o interesse na utilização de produtos que tenham origem vegetal e a produção de materiais plásticos com caráter biodegradável tem se intensificado como política em diversos setores da sociedade (DA RÓZ, 2003).

Neste sentido, observa-se um crescente interesse em nível mundial em relação aos polímeros biodegradáveis, principalmente quando se considera o desenvolvimento de produtos que provoquem menor impacto ambiental. Entretanto, devido o seu alto custo quando comparado com polímeros convencionais, para a maioria das empresas a utilização de tais polímeros ainda é inviável economicamente (ROSA *et al.*, 2001). Mesmo assim, as pesquisas apontam para a substituição por plásticos biodegradáveis, uma vez que segmentos de mercado que apresentam conscientização pela preservação do meio ambiente, se dispõem a pagar mais por um produto com menor impacto no meio ambiente, resultando daí ganhos ambientais, econômicos e sociais (DA RÓZ, 2003).

Os biopolímeros, que são polímeros naturais, vêm ganhando campo e sendo utilizados em diversos segmentos da indústria. Os biopolímeros de fontes renováveis derivados de plantas de larga escala, têm ganhado espaço, entre os quais estão os polissacarídeos, as proteínas e os lipídios (PRADELLA, 2006). Os polissacarídeos mais utilizados na fabricação de biofilmes incluem derivados de amido e celulose, alginatos, pectinas, quitosanas e algumas gomas (KROCHTA, 2002; LAROTONDA, 2002; THARANATHAN, 2003). O interesse por biofilmes a base de amido, cresceu nos últimos anos, onde vários estudos com foco em sua biodegradabilidade e propriedades mecânicas estão sendo desenvolvidos (BAN *et al.*, 2006; PARETA e EDIRISINGHE, 2006).

O arroz é uma matéria-prima rica em amido e disponível em larga escala na região sul do Brasil, pois os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina são os maiores produtores de arroz do país no cultivo irrigado (EMBRAPA, 2007). O arroz quebrado, popularmente conhecido como quirera de arroz, é um produto com baixo valor agregado, representando aproximadamente 14% do total do arroz branco polido beneficiado. Esse subproduto tem sido utilizado principalmente na indústria cervejeira e na alimentação de animais (NABESHIMA e EL-DASH, 2004). Como possui aproximadamente 90% de amido em sua composição, esse resíduo possui grande potencial para a produção de biofilmes semelhantes aos biofilmes obtidos com amidos de mandioca, milho ou batata (ZHOU *et al.*, 2002). Uma rápida comparação de preços médios dos amidos citados e da quirera de arroz é apresentada na Tabela 1.1, de onde se pode constatar a vantagem competitiva da quirera ou

da farinha de arroz sobre as outras matérias primas. No entanto, essa comparação faz sentido apenas se o arroz puder ser utilizado na forma de farinha, pois não estão computados os custos da extração do amido de arroz.

Fibras naturais de diversas fontes têm se mostrado como uma alternativa tecnicamente viável para reforçar as propriedades mecânicas de biopolímeros, devido à compatibilidade dos dois materiais (YU *et al.*, 2006). Isso reduz as principais deficiências dos filmes a base de amido e proteínas, que são a baixa resistência mecânica e a incompatibilidade com ambientes de alta umidade relativa do ar.

Tabela 1.1 – Preço médio de produtos amiláceos.

<i>Produto</i>	<i>Preço médio (R\$ / kg)</i>
Amido de milho	1,40
Fécula de batata	2,80
Fécula de mandioca	1,30
Quirera de arroz	0,60

## 1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver filmes a partir de farinha e de amido de arroz pela técnica de *casting* e avaliar as propriedades físico-químicas, microscópicas e mecânicas destes filmes.

### 1.1.1 Objetivos específicos

- Desenvolver filmes a partir de amido e de farinha de arroz, utilizando glicerol e sorbitol como agentes plastificantes.
- Avaliar as propriedades subjetivas e as estruturas físicas dos filmes desenvolvidos.
- Determinar a permeabilidade ao vapor de água dos filmes obtidos.
- Analisar a sorção de água e determinar os coeficientes de solubilidade da água nos filmes.

- Determinar as propriedades mecânicas dos filmes através de testes de tração e de relaxação.
- Avaliar o uso de fibras de celulose como agentes de reforço dos filmes de farinha de arroz.

## **1.2 Estrutura da dissertação**

Esta dissertação está estruturada em capítulos. No capítulo seguinte, encontra-se uma revisão bibliográfica sobre as matérias-primas utilizadas e alguns aspectos relacionados à caracterização de filmes. No terceiro capítulo descrevem-se os materiais e os métodos utilizados neste trabalho. No quarto e quinto capítulos, são apresentados e discutidos os resultados obtidos dos filmes preparados com diferentes formulações, sem adição de fibras e com adição de fibras, respectivamente. O sexto e último capítulo envolve as conclusões deste trabalho.

## CAPÍTULO II

### 2 Revisão Bibliográfica

#### 2.1 Matérias-primas

##### 2.1.1 Introdução

Diversos historiadores e cientistas apontam o sudeste da Ásia como o local de origem do arroz. A prática da orizicultura no Brasil, de forma organizada e racional, foi disseminada em meados do século XVIII e daquela época até a metade do século XIX, o país foi um grande exportador de arroz (EMBRAPA, 2007).

O arroz (*Oryza sativa* L.) é o principal alimento produzido em larga escala no mundo e a principal fonte de energia para a metade de sua população (BAO *et al.*, 2004; ZHONG *et al.*, 2006). Segundo os dados da FAO (2007), nos últimos anos o Brasil esteve entre os dez países com maior produção de arroz no mundo. A produção de arroz está espalhada pelo território nacional em dois tipos de produção, o cultivo irrigado e o cultivo em terras altas. Os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina são os principais produtores de arroz de cultivo irrigado no Brasil (EMBRAPA, 2007). Os dados de produção de arroz no Brasil durante os anos 2001 e 2006 encontram-se na Figura 2.1.

Uma pequena parte da produção mundial de arroz é usada em produtos processados e como ração animal, mas a maior parte é consumida em grãos inteiros, descascados e cozidos (ZHOU *et al.*, 2002). O grão de arroz é constituído de casca e cariópse (farelo, gérmen e endosperma). A casca consiste em 16% a 28% do peso seco do grão e a cariopse contém em torno de 9% de farelo, 2% de gérmen e 89% de endosperma (ZHOU *et al.*, 2002; LUDWIG, 2004).



Figura 2.1 – Produção de arroz no Brasil de 2001 a 2006 (FAO, 2007).

O amido é o maior constituinte do grão do polido, em torno de 90% do grão seco em massa, enquanto os conteúdos de proteínas e lipídios representam 6,5% e 0,8% respectivamente. Os conteúdos de lipídios e proteínas decrescem com o aumento do grau de polimento, pois esses constituintes estão concentrados em maior proporção nas camadas externas do grão. As proteínas do endosperma compreendem 7% a 18% de albuminas e globulinas, 5% a 12% de prolaminas e o restante, gluteninas (ZHOU *et al.*, 2002).

### 2.1.2 Amido de arroz

O amido é o produto final do processo fotossintético e reserva de carbono das plantas superiores. As fontes comerciais de amido mais importantes são os grãos de cereais, onde o amido representa de 40% a 90% do peso seco do grão, e as tuberosas, onde o amido representa de 65% a 85% da matéria seca. As cinco principais fontes comerciais de amido, em âmbito

mundial, são milho, trigo, arroz, batata e mandioca. No grão de arroz, o amido chega a constituir 90% do peso seco (BAO *et al.*, 2004).

O amido é considerado um produto de grande potencial não só para a alimentação humana e animal, mas também para a indústria. A exploração deste potencial depende do conhecimento de suas propriedades quanto à estrutura, forma, absorção de água, solubilidade, inchamento e viscosidade (CEREDA *et al.*, 2002).

O grânulo do amido de arroz é o menor quando comparado com os demais cereais. Em média, seu tamanho varia entre 3  $\mu\text{m}$  e 8  $\mu\text{m}$  e possui forma poligonal irregular (ZHOU *et al.*, 2002). A presença de corpos protéicos dispersos na matriz amilácea dificulta o isolamento do amido. Além disso, a separação dos minúsculos grânulos de amido de arroz também é dificultada pela lenta sedimentação em água (LUMDUBWONG e SEIB, 2000; NABESHIMA e EL-DASH, 2004).

O amido é um polímero com massa molecular elevada, formado de unidades de D-glucopiranosose unidas por ligações glicosídicas. O amido compreende duas frações de homopolímeros: amilose e amilopectina. A amilose (Figura 2.2) é uma cadeia não-ramificada, quase linear, composta de unidades ligadas de  $\alpha$ -D-glucopiranosose por ligações glicosídicas  $\alpha$  1-4. A amilose apresenta um tamanho médio da cadeia de aproximadamente  $10^3$  unidades de glicose e sua forma quase linear resulta na formação de hélices com interior hidrofóbico, que pode acomodar moléculas pequenas como ácidos graxos e iodo. Além de formar um complexo com iodo resultando em uma coloração azul, a amilose é instável em soluções aquosas diluídas (BILIADERIS *et al.*, 1991; BULÉON *et al.*, 1998).

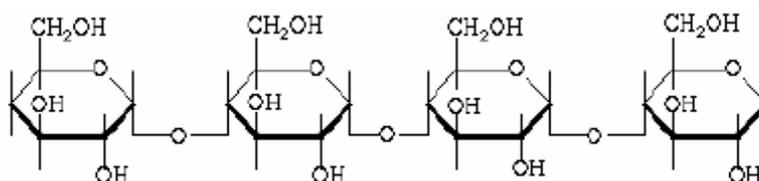


Figura 2.2 – Estrutura da amilose (PRADELLA, 2006).

De uma forma geral, a molécula de amilopectina consiste em uma cadeia principal que carrega o grupo redutor da molécula e diversas cadeias ramificadas. A amilopectina é uma cadeia ramificada composta também de unidades de  $\alpha$ -D-glucopiranosose unidas por ligações  $\alpha$  1-4, mas contendo 5 a 6% de ligações cruzadas  $\alpha$  1-6 entre um grupo hidroxila de uma cadeia de glicose e o carbono 6 da glicose de outra cadeia (Figura 2.3). A amilopectina apresenta um tamanho médio das ramificações de aproximadamente 20 ou 30 unidades de glicose, em presença de iodo resulta em uma coloração avermelhada e é estável em soluções aquosas diluídas (BILIADERIS *et al.*, 1991; BULÉON *et al.*, 1998).

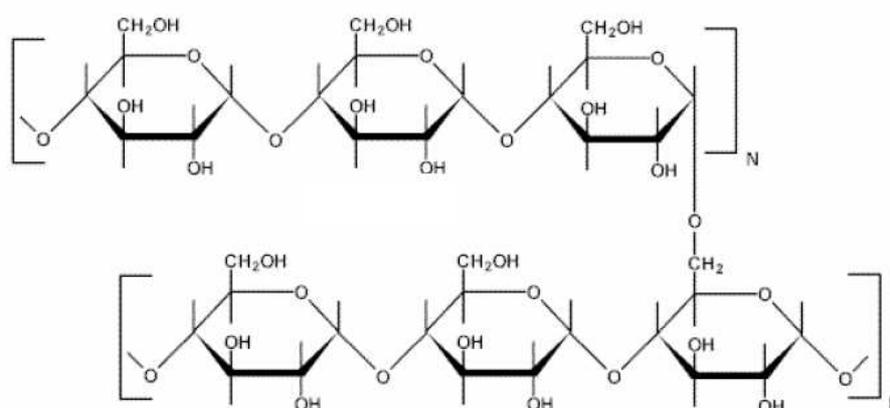


Figura 2.3 – Estrutura da amilopectina (PRADELLA, 2006).

As cadeias de amilopectina dentro dos grânulos estão radialmente arranjadas com seus grupos terminais não-redutores em direção à superfície e estas são organizadas alternando áreas cristalinas e amorfas. A molécula de amilopectina consiste de uma cadeia principal C, que carrega o grupo redutor e várias cadeias ramificadas A e B, de acordo com a Figura 2.4. As cadeias de uma ou mais moléculas interligam-se, formando duplas hélices (CEREDA *et al.*, 2002).

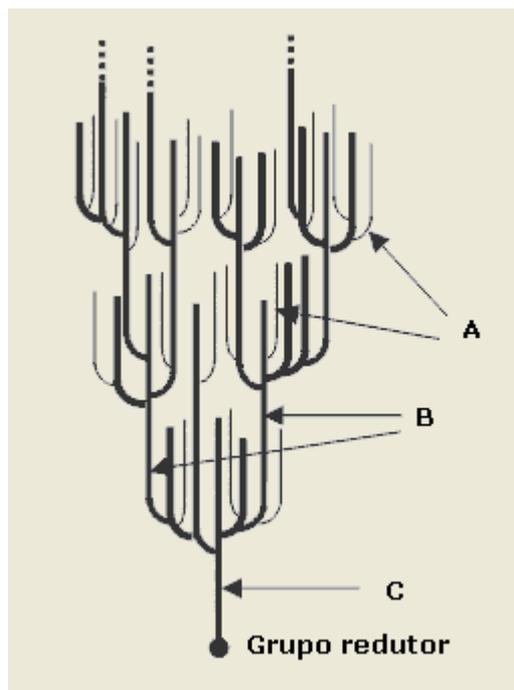


Figura 2.4 – Cadeia de amilopectina (LSBU, 2006).

A grande maioria dos amidos contém 20 a 30% de amilose e 70 a 80% de amilopectina, conforme a fonte botânica, o que confere características específicas ao amido (CEREDA *et al.*, 2002). O amido de arroz possui teores mais baixos de amilopectina quando comparado com outras fontes de amido (ZHOU *et al.*, 2002).

O arranjo da amilose e da amilopectina nos grânulos leva à formação de zonas de deposição mais ou menos densas. A região onde se concentra a amilopectina é mais densa ou cristalina onde sua parte linear é responsável pela origem desta cristalinidade (Figura 2.5). As áreas amorfas são formadas pelas cadeias de amilose e ramificações da amilopectina. Grânulos de amido no estado nativo apresentam cristalinidade entre 15 e 45% (CEREDA *et al.*, 2002; BRIASSOULIS, 2004).

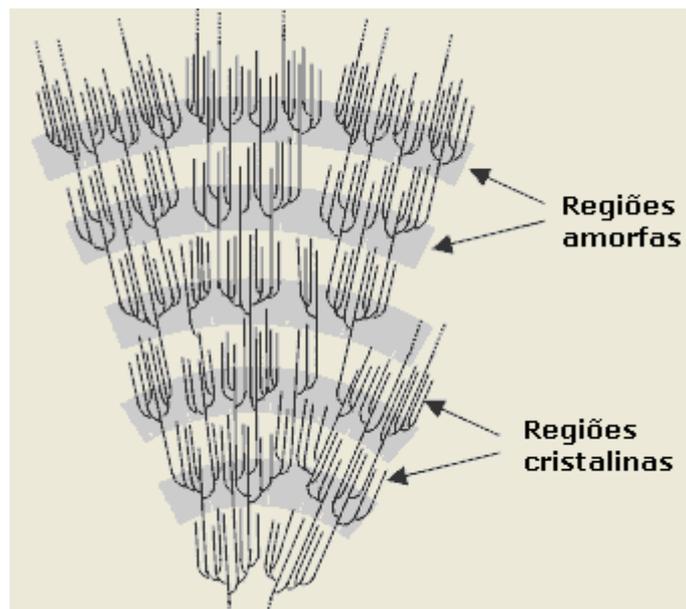


Figura 2.5 – Organização das regiões amorfas e cristalinas do amido (LSBU, 2006).

O baixo custo, a alta disponibilidade e a biodegradabilidade do amido são alguns motivos para que este biopolímero seja bastante estudado no sentido de ser modificado ou misturado com outras substâncias químicas para melhoramento de sua processabilidade, formando uma família bastante versátil de bioplásticos (ROSA *et al.*, 2001; PRADELLA, 2006).

### 2.1.2.1 Gelatinização do amido

O aquecimento de suspensões de amido em excesso de água (maior que 60%) causa uma transição irreversível denominada gelatinização (Figura 2.6). Quando as moléculas de água possuem energia cinética suficiente para superar as pontes de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina, a hidratação ocorre, o que causa o intumescimento do grânulo. Ao continuar a expansão, o grânulo se rompe, liberando a amilose para a fase aquosa e iniciando a gelatinização (ZHOU *et al.*, 2002).

A gelatinização é influenciada por alguns fatores incluindo conteúdo de água no gel, conteúdo de amilose, grau de cristalinidade da fração de amilopectina e o comprimento das cadeias de amilopectina (ZHOU *et al.*, 2002).

Após a gelatinização, as moléculas de amilose, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para formar pontes de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes. Com isso, há diminuição de volume e a afinidade do polímero pela água é reduzida, o que permite ao amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis (BOBBIO e BOBBIO, 1995).

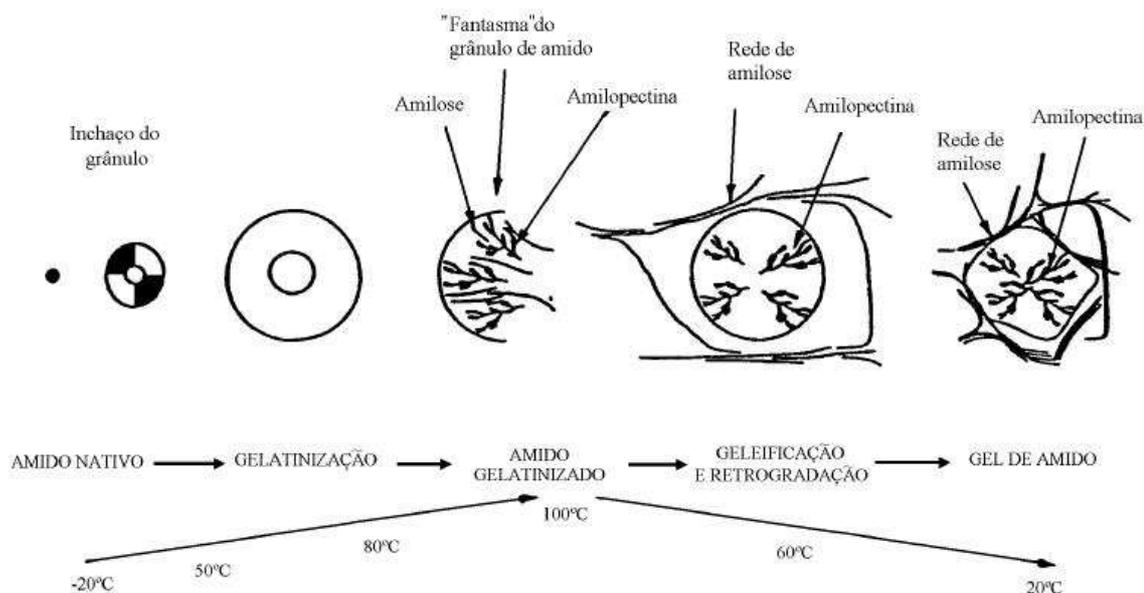


Figura 2.6 – Influência do tratamento hidrotérmico com excesso de água sobre o estado do amido (BORNET (1995) modificado por VICENTINI (2003)).

A gelatinização pode ser caracterizada por uma endoterma obtida através de calorimetria diferencial de varredura, pela perda da birrefringência observada em microscopia de luz polarizada e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciada pela difração de raio X (CEREDA *et al.*, 2002).

Yeh e Li (1996), ao estudar microscopicamente o grau de ruptura dos grânulos de amido de arroz em diferentes temperaturas, observaram que o inchamento dos grãos de amido ocorre a partir de 60 °C e que, a 65 °C, 11,4% dos grânulos estavam rompidos. Os mesmos autores encontraram 97,2% dos grânulos rompidos a 80 °C. Walters *et al.* (2006) apresentaram temperaturas de gelatinização do amido de 70 variedades de arroz cultivadas em diferentes países, com variação entre 62 °C e 82 °C.

### 2.1.3 Farinha de arroz

Farinha de arroz é o produto obtido através da moagem do grão de arroz (*Oryza sativa L.*) beneficiado (CNNPA, 1978). No beneficiamento de grãos de arroz, em torno de 14% dos grãos são quebrados e apresentam menor valor comercial, cerca de 20% do valor em relação aos grãos inteiros. Estes grãos quebrados são moídos e usados como farinha, como ingrediente de cereais matinais e ração animal ou como adjunto na produção de cerveja e vinhos (NABESHIMA e EL-DASH, 2004). As farinhas de arroz vêm sendo utilizadas para atender necessidades especiais da indústria ou do consumidor. A farinha de arroz é amplamente utilizada na fabricação de massas para os portadores da doença celíaca, por não possuir a gliadina encontrada no glúten das massas de farinha de trigo. Apesar do menor custo, a farinha de arroz não conta com volume de produção expressiva por não apresentar aplicação competitiva em relação ao trigo (LIMAS, 2002; NABESHIMA e EL-DASH, 2004).

O amido de arroz purificado apresenta custo mais elevado que o da farinha de arroz, por isso a substituição do amido pela farinha em processos produtivos, quando possível, representa alternativa viável, já que a farinha apresenta elevados teores de amido (NABESHIMA e EL-DASH, 2004).

## 2.2 Polímeros biodegradáveis

Biodegradação é um processo natural onde compostos orgânicos no meio ambiente são convertidos em compostos simples, que são mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares como o ciclo do carbono, do nitrogênio e do enxofre, com a presença fundamental dos microorganismos (CHANDRA e RUSTGI, 1998). Um grande número de polímeros biodegradáveis tem sido produzido ou sintetizado recentemente e vários microorganismos e enzimas estão sendo identificados como degradantes (CHANDRA e RUSTGI, 1998).

Avérous e Boquillon (2004) classificam os polímeros biodegradáveis ou biopolímeros em quatro famílias: os polímeros biodegradáveis provenientes do

fracionamento da biomassa, os polímeros biodegradáveis provenientes de fermentação da biomassa, os polímeros biodegradáveis sintetizados a partir de monômeros da biomassa e os polímeros biodegradáveis de origem petroquímica. Com exceção da última família, que é de origem fóssil, a maioria dos biopolímeros é obtida de fontes renováveis.

Os polímeros biodegradáveis provenientes do fracionamento da biomassa, polissacarídeos, proteínas e lipídios, também são chamados de agropolímeros (PRADELLA, 2006). A matéria-prima principal para sua manufatura é uma fonte de carbono renovável derivada de plantios comerciais de larga escala – cana-de-açúcar, mandioca, milho, batata, arroz, trigo e beterraba – ou de estruturas protéicas vegetais e animais (KROCHTA, 2002).

A segunda família engloba poliésteres obtidos da fermentação da biomassa, como os polihidroxialcanoatos (PHA), dentre os quais estão os polihidroxibutiratos (PHB) e os polihidroxibutirato co-valeratos (PHBV). Os PHA possuem propriedades físicas que se assemelham aos polímeros convencionais, podendo substituí-los em várias aplicações (AVÉROUS e BOQUILLON, 2004).

Os polímeros biodegradáveis sintetizados a partir de monômeros da biomassa incluem os derivados de polilactato (PLA), um poliéster produzido por síntese química a partir de ácido láctico (AVÉROUS e BOQUILLON, 2004).

A quarta família de biopolímeros, produzida via síntese química a partir de matérias-primas petrolíferas, é extremamente hidrolisável na presença de enzimas. Nesta família encontram-se as policaprolactonas (PCL) e as poliesteramidas (PEA) (CHANDRA e RUSTGI, 1998; AVÉROUS e BOQUILLON, 2004).

Devido ao maior custo dos biopolímeros em comparação aos polímeros não-biodegradáveis, uma alternativa amplamente estudada como solução, são as blendas de polímeros não-biodegradáveis com biopolímeros (ROSA *et al.*, 2001, DE BONA, 2007).

Atualmente, alguns biopolímeros disponíveis no mercado são usados em aplicações específicas onde a biodegradabilidade é requerida, a exemplo da indústria farmacêutica, da agricultura e do setor alimentício (BASTIOLI, 2005).

## 2.3 Biofilmes

Biofilmes são definidos neste trabalho como filmes finos preparados a partir de materiais biológicos derivados de polissacarídeos, proteínas ou lipídios, que quando usados como embalagem, agem como barreira a elementos externos como umidade, óleo e gases e, conseqüentemente, protegem o produto, aumentando a sua vida de prateleira (DEBEAUFORT *et al.*, 1998; KROCHTA, 2002; PALMU *et al.*, 2002).

Entre as proteínas que podem formar filmes estão o glúten do trigo, as proteínas do leite, da soja e do milho, o colágeno e as gelatinas de origem animal. Entre os polissacarídeos estão os derivados de celulose, amido, alginatos, quitosanas, pectinas e diferentes gomas e entre os lipídios, estão as ceras e os ácidos graxos (KROCHTA, 2002; THARANATHAN, 2003).

A formação dos biofilmes ocorre na presença de macromoléculas, para formar uma rede polimérica, solvente e plastificante. A formação dos filmes geralmente envolve associações inter e intramoleculares ou ligações cruzadas de cadeias de polímeros formando uma rede tridimensional semi-rígida que retém o solvente (RINDLAV-WESTLING *et al.*, 2002, THARAHATHAN, 2003).

Um dos processos de preparação de filmes recorrente na literatura é o *casting*, que consiste no espalhamento de uma solução filmogênica (macromoléculas, solvente e plastificante) em um suporte, seguido de desidratação lenta a baixa temperatura (LOURDIN *et al.*, 1995; VICENTINI, 2003; DOLE *et al.*, 2004; MÜLLER *et al.*, 2008).

Quanto à sua aplicação, os biofilmes podem ser de dois tipos: coberturas, quando são aplicadas diretamente nas superfícies dos alimentos e são comestíveis, e filmes, que possuem a capacidade de formar estruturas mecanicamente auto-sustentáveis, podendo ser comestíveis ou somente biodegradáveis (KROCHTA, 2002; PALMU, 2003).

Existe um grande interesse em reduzir ou substituir os filmes sintéticos por filmes biodegradáveis, porém a aplicação de biofilmes depende de propriedades funcionais, como propriedades de barreira e mecânicas (KROCHTA, 2002).

As propriedades de barreiras mais relevantes em biofilmes são permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade ao CO<sub>2</sub> e ao O<sub>2</sub>. As

principais propriedades mecânicas estudadas em biofilmes são alongamento máximo, resistência à tração, módulo de Young. Outras propriedades, como medidas de espessura, solubilidade em água, isotermas de sorção de água, difusividade de solutos, cor e opacidade também são estudadas para entender melhor as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes (PALMU, 2003).

Os biofilmes apresentam propriedades funcionais específicas dependendo do tipo do biopolímero utilizado, do processo de formação e de sua aplicação, se cobertura ou filme. Plastificantes, antimicrobianos e antioxidantes podem ser adicionados para melhorar as propriedades funcionais do filme (GENNADIOS e WELLER, 1990).

Filmes desenvolvidos a partir de polissacarídeos possuem alta permeabilidade ao vapor de água, entretanto são eficientes barreiras contra migração de óleos e gorduras (GUILBERT *et al.*, 1997). Filmes a base de proteínas apresentam efetiva barreira a gases (CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>), porém possuem alta permeabilidade ao vapor de água em função do seu caráter hidrofílico (KROCHTA, 2002, PALMU *et al.*, 2002). Filmes desenvolvidos a partir de lipídios são usados pela excelente propriedade de barreira contra umidade, mas podem oxidar, alterando as características sensoriais (GUILBERT *et al.*, 1997).

Uma alternativa para melhorar as propriedades físicas dos filmes biopoliméricos é a preparação de filmes compostos através do uso combinado de polissacarídeos, proteínas e lipídios ou a adição de fibras (GUILBERT *et al.*, 1997, WOLLERDORFER e BADER, 1998).

O desafio de aplicar os filmes biodegradáveis em embalagens de alimentos é que estes devem ser seguros durante o tempo necessário, e só ao término do uso ou função poderão iniciar o processo de decomposição (KROCHTA, 2002).

### **2.3.1 Plastificantes**

A adição de um agente plastificante é necessária para superar a fragilidade dos biofilmes, que ficam quebradiços devido às extensivas forças intermoleculares. Os plastificantes reduzem essas forças, suavizam a rigidez

da estrutura do filme e aumentam a mobilidade entre as cadeias biopoliméricas, melhorando as propriedades mecânicas do filme (GUILBERT *et al.*, 1997). Segundo Yoshida (2002), citado por Davanço (2006), o tamanho, o número de carbonos na cadeia e o número de grupos hidroxilas funcionais nas moléculas de plastificante influenciam nas propriedades mecânicas, favorecendo a ligação com moléculas de água, que também atuam como plastificantes na matriz polimérica.

O plastificante é uma molécula pequena, de baixa volatilidade e de natureza química similar a do polímero usado na constituição do filme (SWAIN *et al.*, 2004). Os plastificantes mais indicados para serem empregados em filmes de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, que são materiais que interagem com as cadeias de amido através de pontes de hidrogênio (MALI *et al.*, 2005). O glicerol (Figura 2.7) é uma molécula hidrofílica pequena, com três grupos hidroxilas, que interagem facilmente com as cadeias do amido (MALI *et al.*, 2004).

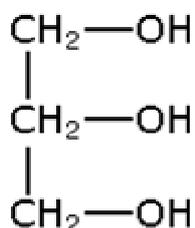


Figura 2.7 – Estrutura do glicerol.

Pesquisas mostram que a adição de plastificantes em filmes de amido reduz a fragilidade dos filmes. Por outro lado, o uso de plastificantes como o glicerol, aumenta a afinidade dos filmes com a água (MALI *et al.*, 2004, CHANG *et al.*, 2006; GODBILLOT *et al.*, 2006, MÜLLER *et al.*, 2008).

O sorbitol (Figura 2.8) é uma molécula com seis grupos hidroxilas, o que faz com que este tenha maior capacidade de interação com as moléculas de amido que o glicerol. Sendo assim, o sorbitol é menos hidrofílico que o glicerol (KIM e USTUNOL, 2001; VICENTINI, 2003; JESSEN *et al.*, 2006).

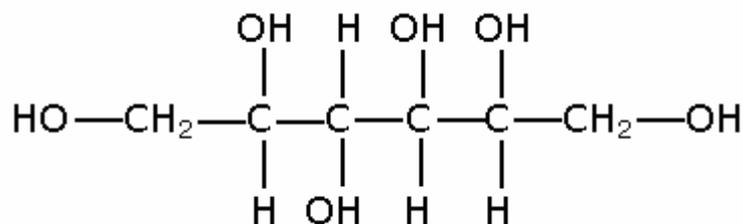


Figura 2.8 – Estrutura do sorbitol.

### 2.3.2 Fibras de celulose

A celulose é o polímero natural e biodegradável mais abundante do planeta e é encontrado na forma de microfibrilas que constroem uma estrutura rígida na parede celular das plantas. Este biopolímero possui uma cadeia linear de unidades de D-glucopiranosose com ligações  $\beta$  1-4 e é mais hidrofóbico que o amido. (GÁSPAR *et al.*, 2005; GIL e FERREIRA, 2006).

Algumas propriedades atrativas das fibras naturais são baixa densidade e boa maquinabilidade. As fibras naturais são materiais renováveis com grande disponibilidade na natureza e de baixo custo (DUFRESNE e VIGNON, 1998; WOLLERDORFER e BADER, 1998).

Estudos sobre a adição das fibras de celulose em filmes demonstram que esta fibra reforça a matriz de materiais termoplásticos (WOLLERDORFER e BADER, 1998, BLEDZKI e GASSAN, 1999). Fibras naturais são consideradas uma boa opção para reforçar as propriedades de biopolímeros devido à compatibilidade dos dois materiais (YU *et al.*, 2006). Wollerdorfer e Bader (1998), Avérous *et al.* (2001) e Alvarez e Vázquez (2004) observaram que a adição de fibras em materiais termoformados de amido modificou significativamente as propriedades mecânicas dos materiais, aumentando a tensão de ruptura destes.

Alguns autores evidenciam que em filmes de amido, a adição de fibras de celulose em quantidades pequenas diminui a afinidade deste filme com água (FUNKE *et al.*, 1997; DUFRESNE e VIGNON, 1998; AVÉROUS *et al.*, 2001). Müller (2007) adicionando fibras de celulose em filmes de amido de mandioca e Curvello *et al.* (2001) adicionando fibras de celulose em materiais termoplásticos de amido de milho, também observaram uma diminuição da

sorção de água e um reforço na estrutura em comparação com os materiais sem fibras.

## **2.4 Caracterização dos biofilmes**

### **2.4.1 Avaliação subjetiva**

Durante o processo de fabricação de filmes, podem ocorrer certos defeitos que influenciam o desempenho dos produtos preparados com estes materiais. A avaliação subjetiva permite a detecção de pontos relacionados com a aparência e a formação do filme que podem influenciar no seu desempenho mecânico sob os pontos de vista de maquinabilidade, resistência e aspecto visual (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

### **2.4.2 Isotermas de sorção de água**

As isotermas de sorção fornecem informações da umidade de equilíbrio de um material a uma dada umidade relativa em temperatura constante. Polímeros hidrofílicos, como amido e proteínas, contêm grupos polares que formam pontes de hidrogênio absorvendo com facilidade a água do ambiente, o que afeta significativamente as propriedades físicas e de barreira do filme (KIM e USTUNOL, 2001; CHO e RHEE, 2002). Os sítios de ligações com a água, no caso do amido, são os grupos hidroxila, e seus átomos de oxigênio, no interior das moléculas de glicose (VICENTINI, 2003).

### **2.4.3 Propriedades de barreira**

A capacidade de uma embalagem em limitar as transferências entre o meio onde se encontra o alimento e meio externo é definida como propriedade

de barreira. A escolha de uma embalagem adequada depende das propriedades de barreira que esta pode oferecer (VICENTINI, 2003).

As propriedades de barreira dos polímeros dependem de fatores, tais como: densidade, coeficiente de solubilidade do polímero com a água, morfologia e concentração das macromoléculas, área e espessura do filme, tempo de permeação e temperatura. A presença de plastificantes e resíduos de solventes aumenta a taxa de difusão em polímeros. Na permeabilidade de sólidos a gases ou vapor de água, as moléculas da substância permeante podem ou não interagir com o sólido (FELDMAN, 2001; LAROTONDA *et al.*, 2005 e MÜLLER *et al.*, 2008).

A permeabilidade em filmes poliméricos envolve as seguintes etapas: (I) a solubilização do permeante na superfície do filme, (II) difusão do permeante através do filme polimérico de acordo com o gradiente de concentração dos dois lados do filme e (III) a desorção do permeante no lado oposto do filme (GARCIA *et al.*, 1989; FELDMAN, 2001).

A primeira e a terceira etapa do processo de permeação dependem da solubilidade do permeante no polímero. As forças de Van der Waals ou as ligações de hidrogênio (no caso da água) entre o permeante e as moléculas do polímero determinam a quantidade do permeante que irá se dissolver. Na segunda etapa, a difusão envolve o transporte do permeante através das regiões não-cristalinas dos polímeros, ou através dos espaços vazios formados pela movimentação da cadeia polimérica (GARCIA *et al.*, 1989).

A difusão do permeante através do filme pode ser descrita pela lei de Fick. Para o caso de permeação da água através do filme, a equação de Fick é dada pela equação 2.1:

$$J = -\rho^s D^w \frac{\partial X}{\partial L} \quad (2.1)$$

onde  $J$  é o fluxo de massa,  $\rho^s$  é a densidade dos sólidos desidratados (g sólidos / m<sup>3</sup>),  $D^w$  é o coeficiente de difusão da água no filme (m<sup>2</sup> / h) e  $\partial X / \partial L$  é o gradiente de concentração de umidade na direção da permeação.

No estado estacionário, a taxa de transferência de massa através de um filme de espessura  $L$  é dada pela equação 2.2:

$$J = \rho^s D^w \frac{X_1 - X_2}{L} \quad (2.2)$$

Como discutido anteriormente, as etapas I e II do processo de permeação dependem da solubilização do permeante no filme. O coeficiente de solubilidade (semelhante à constante de Henry e chamado de  $\beta^*$  neste trabalho) informa sobre a influência da umidade relativa do ar sobre a sorção da água no polímero e representa uma propriedade termodinâmica do sistema polímero-água (LAROTONDA *et al.*, 2005). No equilíbrio, a concentração  $X$  de água sorvida pela matriz polimérica está relacionada com a atividade de água do meio e pode ser determinada da isoterma de sorção do filme. Analisando a região quasi-linear da isoterma de sorção, o valor de  $\beta^*$  pode ser determinado pela equação 2.3 (LAROTONDA *et al.*, 2005):

$$\beta^* = \tan \theta = \frac{X}{aw} \quad (2.3)$$

Dividindo pela pressão de saturação da água na temperatura que caracteriza a isoterma, tem-se o coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) da água no filme, dado em [g água / (g sólidos.Pa)], conforme dado pela equação 2.4. Em outras palavras,  $\beta$  informa sobre a variação do teor de umidade do filme quando a pressão parcial de vapor de água no ar varia em 1 Pa. É claro que, esse coeficiente depende da própria umidade relativa do ar, pois as isotermas de sorção possuem regiões não-lineares. Uma discussão detalhada do comportamento de  $\beta$  com a umidade relativa do ar, para diferentes materiais pode ser encontrada em Larotonda *et al.* (2005); Moore *et al.* (2006); Müller *et al.* (2008).

Dividindo pela pressão de saturação da água ( $p_s$ ), temos o coeficiente de solubilidade em termos de g água / (g sólidos.Pa):

$$\beta = \frac{X}{p_s aw} \quad (2.4)$$

Substituindo a equação 2.4 na 2.2, tem-se:

$$J = \rho^s D^w \beta p_s \frac{aw_1 - aw_2}{L} \quad (2.5)$$

A permeabilidade do filme ( $K^w$ ), definida pela equação 2.6, incorpora propriedades cinéticas e termodinâmicas do sistema polímero-água:

$$K^w = \rho^s D^w \beta \quad (2.6)$$

A taxa de transferência do permeante através do filme com área  $A$  e a permeabilidade do filme, são dadas pelas equações 2.7 e 2.8 respectivamente:

$$W = K^w A p_s \frac{aw_1 - aw_2}{L} \quad (2.7)$$

$$K^w = \frac{W L}{A p_s (aw_1 - aw_2)} \quad (2.8)$$

A permeabilidade ao vapor de água tem importantes implicações em filmes para embalagens de alimentos. A permeação de vapor de água é a maior preocupação no desenvolvimento de barreiras nas embalagens a fim de obter a vida-de-prateleira desejada. Vários alimentos são susceptíveis à deterioração devido ao aumento do teor de umidade. Crescimento de microorganismos, alterações de cor e sabor, mudança de textura são alguns efeitos indesejáveis causados pelo aumento da umidade de um alimento (FELDMAN, 2001).

Filmes desenvolvidos a partir de polissacarídeos e proteínas possuem alta permeabilidade ao vapor de água (GUILBERT *et al.*, 1997; PALMU *et al.*, 2002), ao contrário daqueles desenvolvidos a partir de lipídios, que são usados pela excelente propriedade de barreira contra umidade (GUILBERT *et al.*, 1997).

Mali *et al.* (2004), em estudo da permeabilidade em filmes de amido de cará, observaram que a permeabilidade ao vapor de água destes filmes é alta,

comparada com os filmes de polietileno de baixa densidade e menor que em filmes somente de amilose, filmes de glúten de trigo com glicerol e filmes de hidroxipropil-metilcelulose.

Phan *et al.* (2005) encontraram alguns resultados de permeabilidade ao vapor de água em filmes de diferentes fontes. Segundo os autores, os filmes de amido de arroz ceroso foram os filmes com maior permeabilidade, seguido de filmes de amido de arroz não-ceroso, ágar e amido de mandioca.

Arvanitoyannis *et al.* (1998), trabalhando com blendas de polietileno de baixa densidade com amido de arroz e batata, perceberam que as blendas com amido de batata eram mais permeáveis ao vapor de água do que blendas com amido de arroz na mesma proporção.

#### **2.4.4 Propriedades mecânicas**

Os filmes devem ser resistentes à ruptura quando submetidos a tração, rasgamento, impacto e abrasão, para que possam proteger o alimento e facilitar sua manipulação. Os filmes também devem ser flexíveis, para que possam se adaptar às possíveis deformações sem sofrer uma ruptura (GONTARD e GUILBERT, 1996). As propriedades mecânicas dos biofilmes dependem da técnica de formação do filme e de sua estrutura coesiva. Coesão é o resultado da habilidade do polímero em formar fortes e numerosas ligações moleculares entre as cadeias, impedindo o rompimento (GONTARD e GUILBERT, 1996).

O ensaio de determinação das propriedades de tração de um filme flexível envolve a separação, em uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo-de-prova, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação. A deformação é o alongamento relativo do corpo-de-prova em relação a seu comprimento original (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Dentre as propriedades de tração mais estudadas estão a tensão de ruptura, o alongamento e o módulo de Young. A tensão de ruptura (MPa) é a resistência oferecida pelo material no ponto da ruptura. O alongamento (%) é a relação percentual entre o alongamento do corpo-de-prova no teste e seu

comprimento inicial. O módulo de Young (MPa) é a relação entre a tensão de tração e a deformação na região elástica, em que a resposta do corpo-de-prova ao alongamento é crescente e linearmente proporcional à tração imposta. O módulo de Young é um indicador da rigidez do filme, sendo que, quanto maior o módulo, mais rígido é o filme (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Uma propriedade mecânica de filmes menos estudada é a propriedade de relaxação mecânica. As propriedades viscoelásticas de sólidos são demonstradas pelas curvas de relaxação, com testes que podem ser dinâmicos ou estáticos. A viscoelasticidade é uma propriedade importante, segundo Ferry (1980) citado por Chandra e Sobral (2000), pois fornecem informações diretamente relacionadas com a conformação das macromoléculas e ao fenômeno de relaxação molecular.

## CAPÍTULO III

### 3 Materiais e métodos

#### 3.1 Matérias-primas

A farinha de arroz utilizada neste trabalho foi cedida pela empresa Josapar S. A., marca AMITEC A-100, obtida através da moagem de grãos da espécie *Oryza sativa*, tratado termicamente para inativação da enzima lipase.

O amido de arroz foi extraído de grãos da espécie *Oryza sativa*, pelo método alcalino proposto por Yamamoto *et al.* (1973) com algumas modificações.

##### 3.1.1 Extração do amido de arroz

A extração do amido de arroz foi realizada no Laboratório de Cereais do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa. De acordo com o esquema da Figura 3.1, o amido de arroz foi extraído de grãos de arroz (*Oryza sativa*) branco beneficiado de uma marca comercial. 1 kg deste arroz foi suspenso em uma solução de 4% de metabissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) por 48 horas em estufa a 55 °C para a realização de uma moagem úmida. A suspensão em  $\text{NaHSO}_3$  facilita a liberação do amido ligado com proteínas, pois promove a quebra das pontes de dissulfeto, além de evitar o crescimento de microorganismos durante o tempo na estufa.

A moagem úmida foi realizada e a suspensão filtrada em peneira de 325 mesh com abertura de 45  $\mu\text{m}$ , com o descarte da torta resultante. O filtrado contendo os grãos de amido foi centrifugado a 2400 rpm por 10 minutos (Centrífuga Fanem, modelo 214-98522) para a retirada da água em excesso. O sedimento obtido na centrifugação foi suspenso em uma solução de 0,1% de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) para a completa separação dos grânulos de amido

ligados às proteínas do arroz e a solubilização destas na fase aquosa. Após alguns minutos, a suspensão foi centrifugada, onde foram formadas três camadas: a camada inferior de amido, a camada intermediária, de aparência menos viscosa e amarelada que continha proteínas e resíduos de amido e o sobrenadante com as proteínas. O sobrenadante e a camada intermediária com proteínas foram descartados. A etapa alcalina foi repetida, desta vez com o amido suspenso em 0,1% de NaOH por 14 horas e centrifugado com descarte das fases sobrenadante e intermediária. Em seguida, o amido foi neutralizado em uma suspensão de 0,1% de ácido clorídrico (HCl), com ajuste fino de pH para 7,0 através da adição de HCl 1%. Foram realizadas duas lavagens com água do amido e em seguida uma secagem a 45 °C por 24 horas.

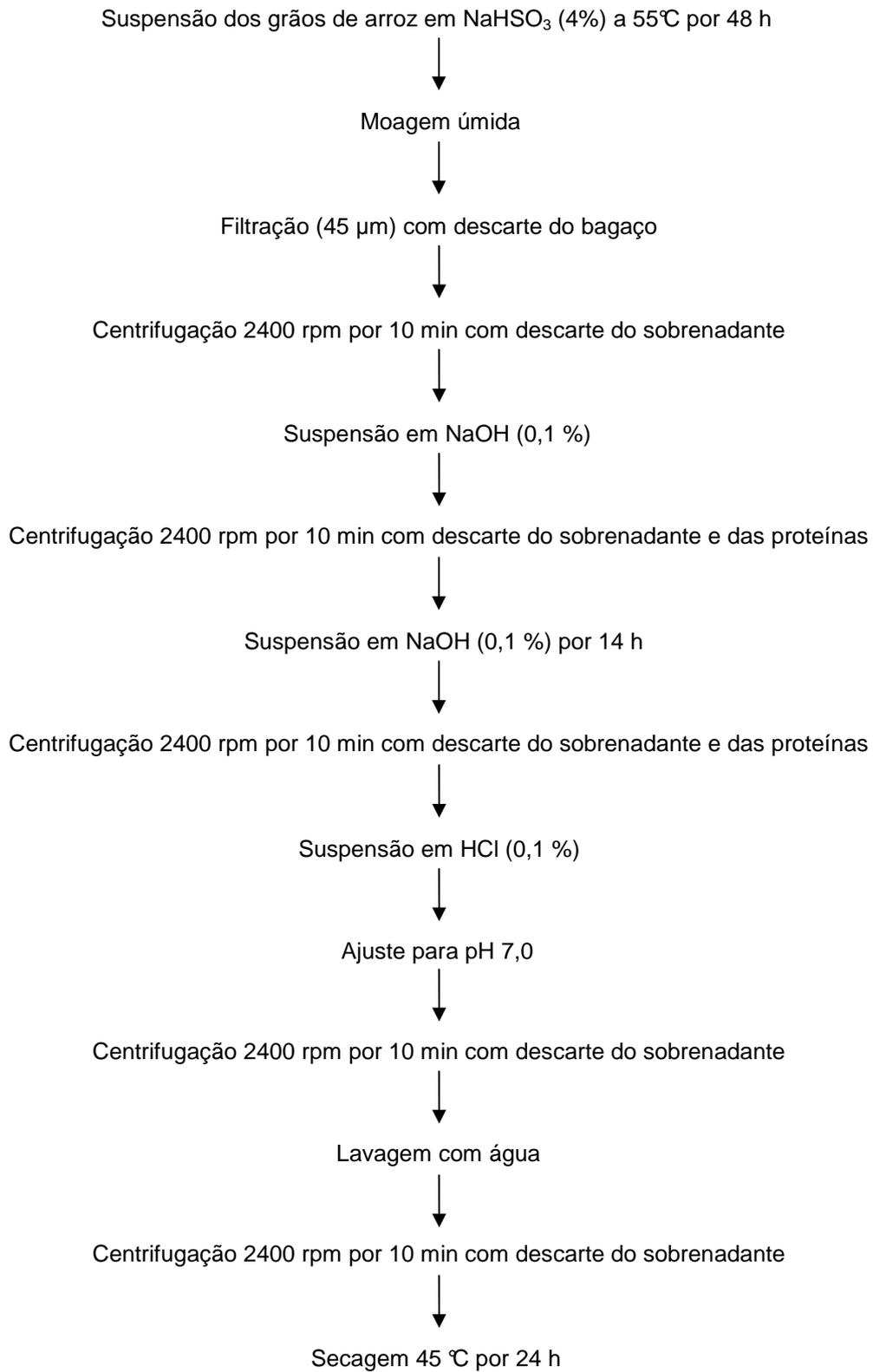


Figura 3.1 – Extração do amido de arroz.

### 3.2 Caracterização das matérias-primas

A caracterização da matéria-prima foi realizada no Laboratório de Propriedades Físicas (PROFI) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina e no Laboratório de Cereais do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

O teor de nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl, onde utilizou-se o fator de conversão de 6,25 para a transformação em proteína (AOAC, 1996).

O teor de lipídios foi determinado pela extração com éter de petróleo em aparelho de Soxhlet (AOAC, 1996).

A quantidade de cinzas foi determinada pela incineração da amostra em mufla a 550 °C (AOAC, 1996).

A umidade foi determinada antes da fabricação dos filmes por gravimetria em estufa a 105 °C até peso constante (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

### 3.3 Preparação das fibras de celulose

As fibras de celulose com 1,2 mm de comprimento foram cedidas pela empresa Klabin S. A., extraídas de *Eucalyptus spp.* Uma quantidade de 10 g de fibras foi adicionada a 300 mL de água e deixada em repouso. Após 24 h, a solução de fibras foi agitada a 14000 rpm por 30 minutos em dispersor (Tecnal, TE 147, Brasil). A quantidade de fibras na solução foi determinada para uma adição de fibras na solução filmogênica proporcional à quantidade de matéria-prima.

### 3.4 Preparação dos filmes

Os filmes foram preparados no Laboratório de Propriedades Físicas (PROFI) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

da Universidade Federal de Santa Catarina. Os filmes de amido e de farinha de arroz foram preparados segundo a técnica *casting*, que consiste na desidratação de uma solução filmogênica em um suporte, sob condições de processo controladas, detalhadas a seguir.

### 3.4.1 Reagentes

Além das matérias-primas responsáveis pela formação do filme, outros reagentes foram utilizados no desenvolvimento e na caracterização dos filmes:

- Hidróxido de sódio P. A. (NaOH), marca Nuclear.
- Glicerol P. A. (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>), marca Nuclear.
- Sorbitol P. A. (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>), marca Nuclear.
- Brometo de sódio P. A. (NaBr), marca Vetec.
- Cloreto de cálcio anidro P. A. (CaCl<sub>2</sub>), marca Nuclear.
- Carbonato de potássio anidro P. A. (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), marca Nuclear.
- Nitrito de sódio P. A. (NaNO<sub>2</sub>), marca Nuclear.
- Cloreto de potássio P. A. (KCl), marca Nuclear.
- Cloreto de sódio P. A. (NaCl), marca Nuclear.
- Cloreto de bário dihidratado P. A. (BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), marca Nuclear.
- Sulfato de amônio P. A. ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), marca Nuclear.
- Cloreto de magnésio hexaidratado P. A. (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), marca Nuclear.
- Cloreto de lítio P. A. (LiCl), marca Nuclear.

### 3.4.2 Desenvolvimento dos filmes de amido de arroz

O esquema do desenvolvimento dos filmes de amido de arroz por *casting* é apresentado na Figura 3.2. Uma solução aquosa de 5% do amido extraído foi preparada e agitada por 15 minutos a 4000 rpm. Em seguida, o plastificante, glicerol ou sorbitol, nas concentrações de 20% ou 30% do amido seco foi adicionado e a solução filmogênica foi aquecida em banho até 85 °C, para provocar a gelatinização do amido. A solução filmogênica foi depositada em placas de plexiglas com 14 cm de diâmetro, na quantidade de 30 g de

solução por placa. A solução nas placas foi desidratada em estufa com circulação e renovação de ar a 30 °C por 14 horas.

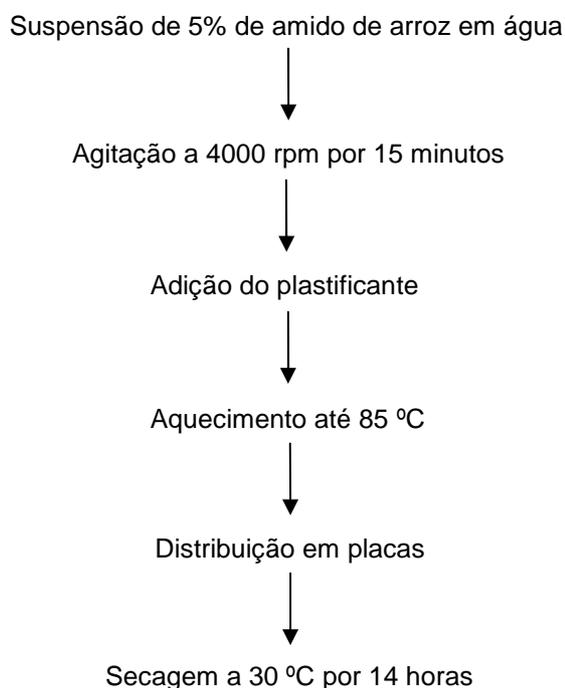


Figura 3.2 – Esquema do desenvolvimento dos filmes de amido de arroz por *casting*.

Enfim, a preparação dos filmes de amido de arroz foi realizada para quatro formulações, apresentadas a seguir:

(AG02) Filmes de amido de arroz com 0,2 g de glicerol / g amido seco.

(AG03) Filmes de amido de arroz com 0,3 g de glicerol / g amido seco.

(AS02) Filmes de amido de arroz com 0,2 g de sorbitol / g amido seco.

(AS03) Filmes de amido de arroz com 0,3 g de sorbitol / g amido seco.

### 3.4.3 Desenvolvimento dos filmes de farinha de arroz

A Figura 3.3 mostra um esquema do desenvolvimento dos filmes de farinha de arroz por *casting*. Uma solução aquosa de 5% da farinha seca foi preparada e agitada por 15 minutos a 4000 rpm. Como há presença de proteínas na farinha, foi necessário um ajuste de pH até 10,0 com NaOH (0,1

N) para a dissolução destas na solução filmogênica. A escolha da base está relacionada com o trabalho de Ayhllon-Meixueiro *et al.* (2000) com filmes de proteína de girassol. Estes autores encontraram melhores resultados de tração com bases fortes, como NaOH e LiOH para solubilizar as proteínas, sugerindo que os íons fortes podem interpor-se facilmente entre as cadeias de proteínas, criando pontes que estabilizam e fortalecem a rede.

Segundo Zhou *et al.* (2002), as proteínas de maior abundância no endosperma do arroz são as gluteninas (70% – 88%), globulinas com albuminas (7% – 18%) e prolaminas (5% – 12%), sendo as gluteninas solúveis em pH alcalino, as albuminas solúveis em água, as globulinas solúveis em soluções salinas e as prolaminas em presença de álcool. Assim, acredita-se que a maior parte das proteínas da farinha foram solubilizadas na solução filmogênica.

Após o ajuste, foi adicionado o plastificante desejado, glicerol ou sorbitol, nas concentrações de 20% ou 30% da farinha seca na solução filmogênica e em seguida, a solução foi colocada em banho até esta atingir a temperatura de 85 °C. A solução filmogênica com o amido da farinha gelatinizado foi distribuída em placas de plexiglas com 14 cm de diâmetro, na quantidade de 30 g de solução por placa. As placas com a solução foram desidratadas em estufa com circulação e renovação de ar a 30 °C por 14 horas.

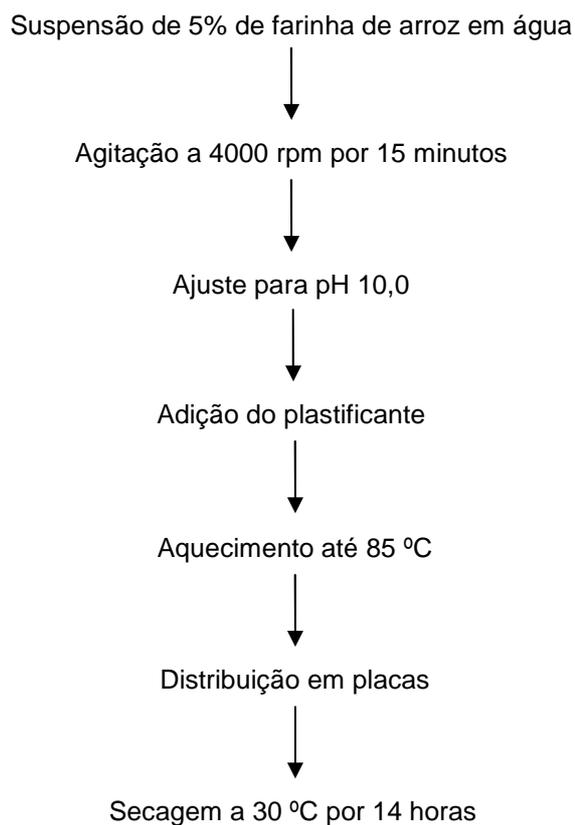


Figura 3.3 – Esquema do desenvolvimento dos filmes de farinha de arroz por *casting*.

A preparação dos filmes de farinha de arroz também foi dividida em quatro formulações, detalhadas a seguir:

(FG02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de glicerol / g farinha seca.

(FG03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de glicerol / g farinha seca.

(FS02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de sorbitol / g farinha seca.

(FS03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de sorbitol / g farinha seca.

#### **3.4.4 Desenvolvimento dos filmes de farinha de arroz reforçados com fibras de celulose**

A escolha da concentração de fibras de celulose se deve ao trabalho de Müller (2007), onde foi adicionado fibras de celulose em diferentes concentrações (0,10, 0,30 e 0,50 g fibras / g amido) nos filmes de amido de mandioca. O autor concluiu que 0,3 g fibras / g amido nos filmes foi uma boa

concentração para reforçar as propriedades dos filmes.

O desenvolvimento dos filmes de farinha de arroz com fibras de celulose também foi realizado por *casting* (Figura 3.4). Uma solução aquosa de 5% de farinha seca foi preparada e o pH ajustado para 10,0. Em seguida foi adicionada a solução de fibras, de modo a se obter uma concentração de 30% de fibras em relação à farinha de arroz seca. A solução filmogênica com as fibras foi agitada por 15 minutos a 4000 rpm e o plastificante (glicerol ou sorbitol) adicionado nas concentrações de 20% ou 30% da massa de farinha seca. A solução filmogênica foi aquecida até atingir a temperatura de 85 °C, e espalhada em placas de plexiglas numa quantidade de 25 g por placa. As placas foram desidratadas em estufa com circulação e renovação de ar a 30 °C por 14 horas.

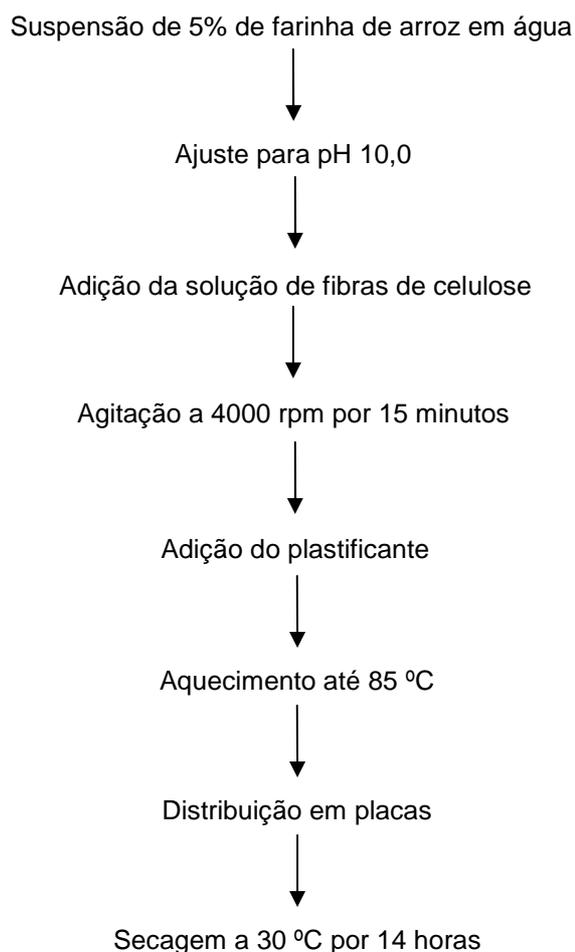


Figura 3.4 – Esquema do desenvolvimento dos filmes de farinha de arroz e fibras de celulose por *casting*.

Como descrito, a preparação dos filmes de farinha de arroz adicionados de fibras foi dividido em quatro formulações, detalhadas a seguir:

(FFG02) Filmes de farinha de arroz e fibras de celulose com 0,2 g de glicerol / g farinha seca.

(FFG03) Filmes de farinha de arroz e fibras de celulose com 0,3 g de glicerol / g farinha seca.

(FFS02) Filmes de farinha de arroz e fibras de celulose com 0,2 g de sorbitol / g farinha seca.

(FFS03) Filmes de farinha de arroz e fibras de celulose com 0,3 g de sorbitol / g farinha seca.

### **3.5 Caracterização dos filmes**

A caracterização dos filmes foi realizada no Laboratório de Propriedades Físicas (PROFI) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### **3.5.1 Análise subjetiva**

Na avaliação subjetiva, foram empregados parâmetros estabelecidos por Gontard (1991) citado por Mali (2002), verificando-se as seguintes características dos filmes: continuidade (ausência de ruptura após a secagem), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis, bolhas de ar ou zonas de opacidade) e manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura).

#### **3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura**

A microscopia eletrônica de varredura dos filmes foi realizada no

Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras dos filmes foram recobertas com uma camada ouro utilizando um metalizador (Baltec SCD 0005) e um feixe de elétrons de 10 kV. O microscópio utilizado foi o de varredura (Philips XL-30) com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários e retro-espalhados.

### **3.5.3 Densidade e espessura**

A densidade dos filmes foi determinada através da medição da espessura em cinco pontos de amostras de filmes com  $4 \text{ cm}^2$ , previamente desidratados em dessecador contendo pentóxido de fósforo, por 15 dias em temperatura ambiente. Após a desidratação, as amostras foram pesadas e a densidade expressa em  $\text{g} / \text{cm}^3$ .

A espessura dos filmes foi determinada com micrômetro digital (Mitutoyo,  $\pm 0,001$ ) em cinco pontos diferentes de cada amostra de filme produzido.

### **3.5.4 Isotermas de sorção de água**

As isotermas de sorção de água dos filmes foram determinadas pelo método estático dos dessecadores. Os filmes foram desidratados em dessecador com pentóxido de fósforo por 20 dias a temperatura ambiente. Após este período, amostras de aproximadamente 0,3 g foram pesadas em balança analítica (Shimadzu AY 220,  $\pm 0,0001\text{g}$ ) e colocadas em recipientes contendo diferentes soluções saturadas de sais (Tabela 3.1). Estes recipientes foram acomodados em estufa com temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após oito dias, o equilíbrio foi alcançado e a umidade das amostras foi determinada em estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas.

Tabela 3.1 – Atividade de água de soluções salinas saturadas a 25 °C.

<i>Solução salina saturada</i>	<i>Atividade de água</i>
Cloreto de lítio	0,116
Cloreto de magnésio	0,327
Carbonato de potássio	0,438
Nitrato de magnésio	0,529
Nitrito de sódio	0,645
Cloreto de sódio	0,753
Sulfato de amônio	0,810
Cloreto de potássio	0,843
Cloreto de bário	0,903

Os dados experimentais foram representados matematicamente pelo modelo de GAB (Guggenheim - Anderson - de Boer) apresentado na equação 3.1 a seguir:

$$X_{eq} = \frac{kCX_0aw}{(1-kaw)(1-kaw+Ckaw)} \quad (3.1)$$

onde  $X_{eq}$  é a umidade de equilíbrio,  $k$  é a constante de GAB relacionada à energia de interação das moléculas adsorvidas na multicamada,  $C$  é a constante relacionada à energia de interação das moléculas na monocamada e  $X_0$  a umidade na monocamada.

A determinação dos parâmetros do modelo da equação 3.1 foi realizada por regressão não-linear usando o método Quasi-Newton, através do programa *Statistica 6.0* (StatSoft, Tulsa, Estados Unidos).

### 3.5.5 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente pelo método padrão da American Society for Testing and Materials E96-00 descrito por Sarantópoulos *et al.* (2002). Os filmes foram aplicados em cápsulas contendo  $\text{CaCl}_2$  (cloreto de cálcio) vedadas com uma mistura de parafina e cera microcristalina (para a migração de umidade ocorrer através do

filme). Nestas condições, o ambiente interno da cápsula obtém uma umidade relativa de 2%. Todo o conjunto foi colocado em uma estufa com temperatura de 25 °C, numa câmara com umidade relativa de 75%, obtida através de uma solução saturada de NaCl (cloreto de sódio). O ganho de umidade foi determinado através de pesagens sucessivas a intervalos de tempo adequados.

A permeabilidade do filme foi calculada através da regressão linear entre o ganho de peso (g) e o tempo (h) durante o experimento, para encontrar o coeficiente angular da reta que determina a quantidade de água ganha pelo tempo. A permeabilidade ao vapor de água do filme foi calculada através da equação 3.2:

$$K^w = \frac{W L}{A p_s (aw_1 - aw_2)} \quad (3.2)$$

onde  $W$  é a quantidade de água em peso ganha pelo tempo (g / h),  $L$  a espessura (m),  $A$  área (m<sup>2</sup>),  $p_s$  é a pressão de saturação do vapor de água a 25 °C (Pa) e  $aw_1$ ,  $aw_2$  são as atividades de água no exterior e interior da cápsula.

### 3.5.6 Coeficiente de solubilidade da água nos filmes

O coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) da água no filme foi calculado através da primeira derivada da equação de GAB (Equação 3.3) ajustada para cada formulação, conforme Larotonda *et al.* (2005).

$$\beta = \frac{CkX_0}{p} \left[ \frac{1}{(1-kaw)(1-kaw+Ckaw)} - \frac{aw}{(1-kaw)(1-kaw+Ckaw)^2} [-k(1-kaw+Ckaw) + (1-kaw)(-k+Ck)] \right] \quad (3.3)$$

### 3.5.7 Avaliação das propriedades mecânicas

Os testes mecânicos foram realizados em texturômetro (TA-XT2i, Stable Micro Systems) auxiliados pelo programa Texture Expert Exceed 2.61 (Stable Micro Systems, Godalming, Inglaterra). Os filmes foram cortados em corpos-de-prova com 25 mm de largura e 100 mm de comprimento e acondicionados em umidade relativa de 58% a temperatura de 25 °C, durante 72 horas antes dos testes.

### 3.5.7.1 Testes de tração

A tensão de ruptura, o alongamento na ruptura e o módulo de Young dos corpos-de-prova foram determinados com base no método D882-00 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 2001), com distância inicial das garras de 100 mm e velocidade de tração de 0,8 mm / s.

### 3.5.7.2 Ensaio de relaxação

Com distância entre garras de 100 mm e velocidade de 2,0 mm / s, os corpos-de-prova foram tracionados até uma deformação de 50% do alongamento na ruptura e mantidos nesta posição até completar um minuto de teste. O decaimento da força com o tempo foi monitorado pelo programa Texture Expert Exceed 2.61 (Stable Micro Systems, Godalming, Inglaterra), com leitura realizada a cada 0,1 s. Os resultados dos testes de relaxação (valores de força em relação ao tempo) foram ajustados pelo modelo empírico (Peleg, 1980), dado pela equação 3.4:

$$\frac{F(t)}{F_0} = 1 - \frac{c_1 t}{c_2 + t} \quad (3.4)$$

onde  $F(t)$  é a força registrada em um tempo  $t$ ,  $F_0$  é a força inicial máxima,  $c_1$  e  $c_2$  são constantes. A razão de relaxação dos filmes foi calculada pela equação 3.4:

$$R.R. = \frac{F(t)}{F_0} \quad (3.5)$$

## CAPÍTULO IV

### 4 Resultados e discussão da caracterização de filmes desenvolvidos com amido e com farinha de arroz

#### 4.1 Caracterização das matérias-primas

A Tabela 4.1 apresenta a composição físico-química do amido extraído e da farinha de arroz utilizados no desenvolvimento dos filmes.

Tabela 4.1 – Composição físico-química do amido e da farinha de arroz.

<i>Composição</i>	<i>Amido de arroz</i>	<i>Farinha de arroz</i>
Proteínas (% b.s.)	0,68	7,74
Carboidratos (% b.s.)	98,97	90,67
Lipídios (% b.s.)	-	0,87
Cinzas (% b.s.)	0,35	0,72
Umidade (%)	5,60	6,10

A quantidade de proteínas é comumente utilizada para verificar a pureza de uma fonte de amido (ZHOU *et al.*, 2002). O amido extraído do arroz atingiu uma pureza em torno de 99%, sendo de apenas 0,68% o teor de proteínas presente no amido. Considerando que tudo que não seja proteína, lipídio ou cinzas seja carboidrato, e que todo carboidrato encontrado no arroz seja amido, observou-se que a farinha de arroz é um produto rico em amido, com teores acima de 90% em base seca. Há também uma presença significativa de proteínas na farinha, em comparação com lipídios e cinzas, com teores acima de 7% em base seca de farinha.

Mesmo com a predominância do amido na farinha, a presença de proteínas foi relevante no desenvolvimento dos filmes, o que será visível no seguimento do trabalho, pelas diferenças entre os filmes somente de amido e filmes de farinha.

## 4.2 Caracterização dos filmes

### 4.2.1 Análise subjetiva

Com base na análise subjetiva estabelecida por Gontard (1991), as características visuais analisadas nos filmes encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Resultados da avaliação subjetiva dos filmes de amido e de farinha de arroz.

Formulação	Material do filme	Plastificante	Quantidade			
			de plastificante*	Continuidade	Homogeneidade	Manuseabilidade
AG02	Amido	Glicerol	0,2	xx	xx	xx
AG03	Amido	Glicerol	0,3	xxx	xx	xxx
AS02	Amido	Sorbitol	0,2	x	xxx	x
AS03	Amido	Sorbitol	0,3	x	xxx	x
FG02	Farinha	Glicerol	0,2	xx	x	xx
FG03	Farinha	Glicerol	0,3	xxx	x	xxx
FS02	Farinha	Sorbitol	0,2	x	x	x
FS03	Farinha	Sorbitol	0,3	x	x	x

xxx excelente, xx boa, x deficiente

\* g plastificante / g material seco

Os filmes de amido desenvolvidos se mostraram transparentes e brilhantes, ao contrário dos filmes de farinha, que apresentaram partículas insolúveis, deixando o filme mais opaco.

Os filmes de amido e de farinha adicionados de sorbitol nas duas concentrações foram deficientes na continuidade, apresentando muitas rupturas após a secagem, enquanto os filmes de amido e de farinha com 0,3 g glicerol / g material seco não apresentaram nenhum tipo de fratura. Filmes de amido com 0,3 g sorbitol / g amido seco foram os filmes mais homogêneos, não apresentando nenhum tipo de partículas insolúveis, bolhas ou zonas de opacidade.

A manuseabilidade dos filmes adicionados de glicerol foi excelente ou boa comparada com filmes adicionados de sorbitol, que foi deficiente. Além dos filmes plastificados com sorbitol apresentarem fraturas após a secagem, estes também apresentaram uma grande dificuldade na retirada dos suportes e foram difíceis de manusear devido ao caráter quebradiço dos mesmos. Cervera

*et al.* (2004), ao desenvolver filmes de amido com quitosana utilizando diferentes plastificantes, relataram que os filmes desenvolvidos com sorbitol como plastificante apresentaram-se mais quebradiços do que os filmes adicionados de glicerol, nas mesmas concentrações. Apesar da manuseabilidade deficiente, os filmes de amido plastificados com sorbitol nas duas concentrações apresentaram uma aparência mais homogênea e brilhante.

#### **4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura**

Análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nas superfícies e nas seções fraturadas de filmes de amido e de farinha de arroz com 0,3 g plastificante / g matéria-prima. As micrografias de superfície dos filmes analisados estão apresentadas na Figura 4.1 e as de fraturas na Figura 4.2.

As superfícies dos filmes de amido adicionados de glicerol (4.1a) e sorbitol (4.1b) apresentaram-se praticamente iguais, assim como as dos filmes de farinha comparando glicerol (4.1c) com sorbitol (4.1d). Por outro lado, comparando filmes de amido com filmes de farinha, observa-se que os filmes de farinha apresentaram-se mais irregulares e com presença de partículas insolúveis. Estas irregularidades podem ter ocorrido devido à presença de mais de uma macromolécula na matriz polimérica (amido, proteínas e lipídios do arroz), tornando a estrutura menos coesa e organizada do que em filmes somente de amido. Bertan (2003), Yang e Paulson (2000) e Wong *et al.* (1992), trabalhando com blendas, observaram irregularidades semelhantes quando foram adicionados ácidos graxos em filmes de gelatina, gelana e quitosana respectivamente.

As micrografias das fraturas mostraram uma maior homogeneidade dos filmes de amido (4.2a e 4.2b) em relação aos filmes de farinha (4.2c e 4.2d). Os filmes de farinha apresentaram rachaduras e microporos, o que também pode estar relacionado com a estrutura menos coesa do filme. Ao contrário deste trabalho, Elizondo (2007) encontrou em filmes de farinha de amaranto, uma

fratura não coesiva, de aspecto esponjoso, atribuída ao alto conteúdo de amilopectina.

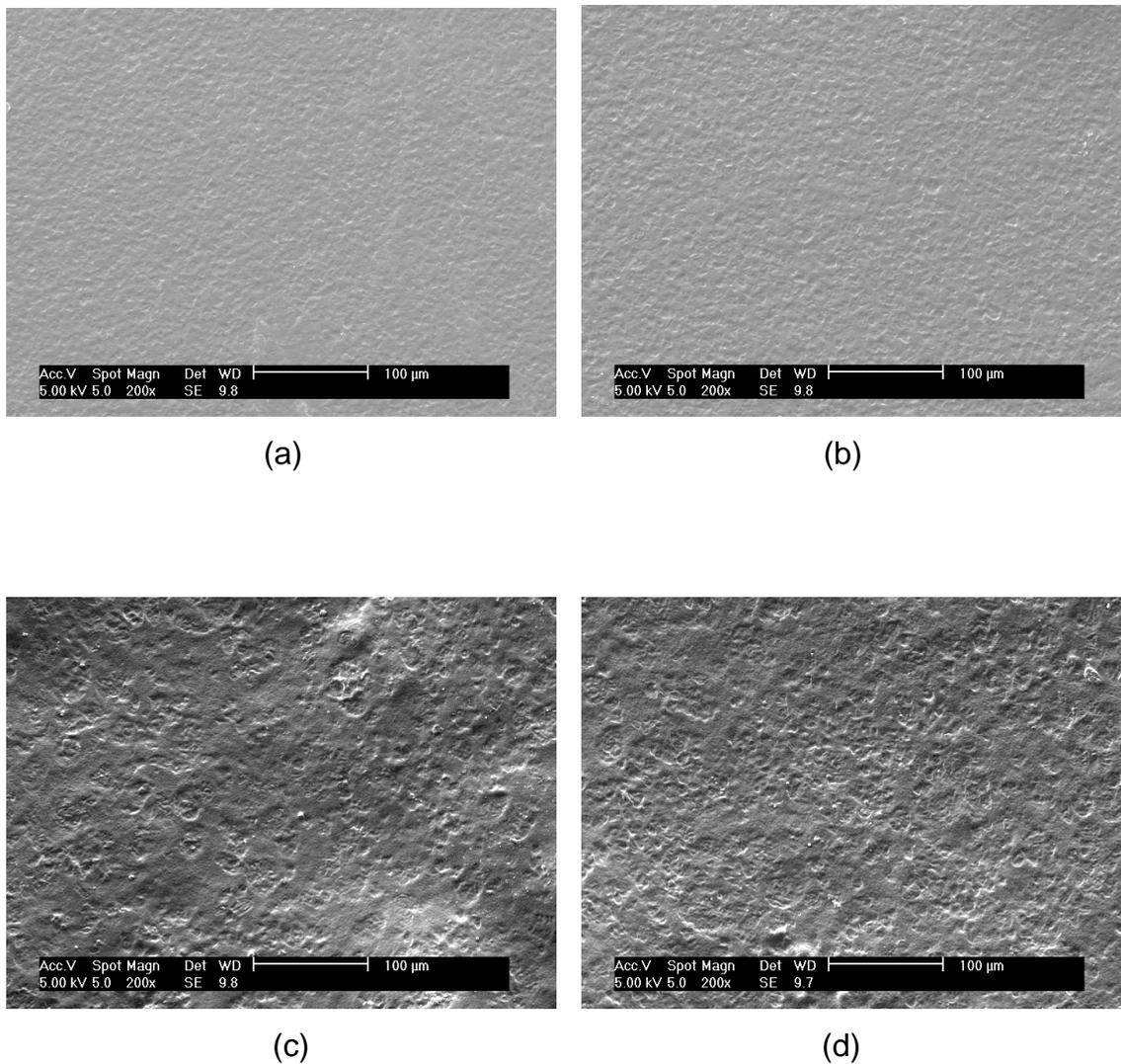


Figura 4.1 – Micrografias de superfície dos filmes obtidas através da microscopia eletrônica de varredura: (a) filme de amido de arroz com 0,3 g glicerol / g amido seco; (b) filme de amido de arroz com 0,3 g sorbitol / g amido seco; (c) filme de farinha de arroz com 0,3 g glicerol / g farinha seca; (d) filme de farinha de arroz com 0,3 g sorbitol / g farinha seca.

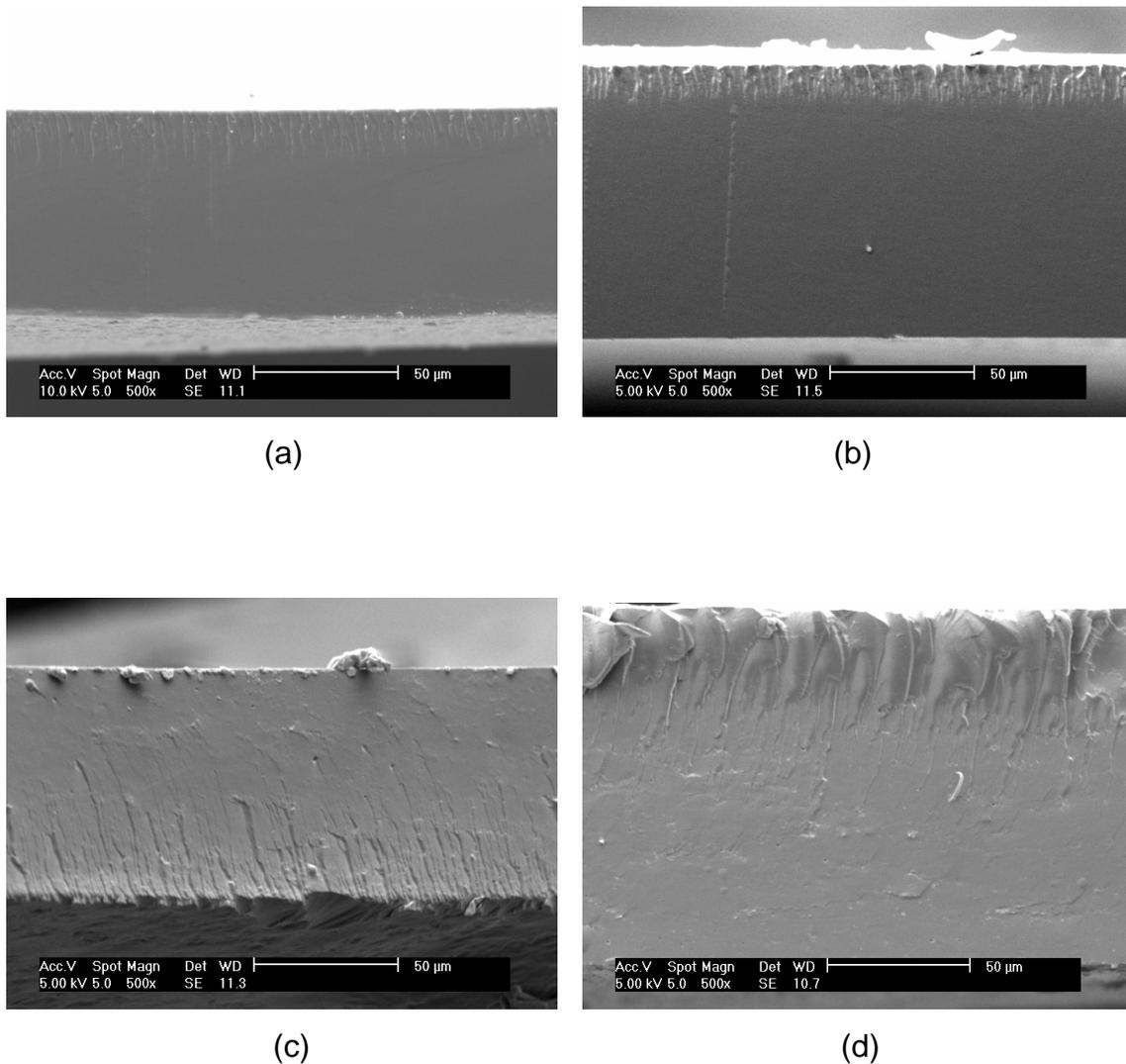


Figura 4.2 – Micrografias de fratura dos filmes obtidas através da microscopia eletrônica de varredura: (a) filme de amido de arroz com 0,3 g glicerol / g amido seco; (b) filme de amido de arroz com 0,3 g sorbitol / g amido seco; (c) filme de farinha de arroz com 0,3 g glicerol / g farinha seca; (d) filme de farinha de arroz com 0,3 g sorbitol / g farinha seca.

#### 4.2.3 Densidade e espessura

A densidade dos filmes desidratados e a espessura estão apresentadas na Tabela 4.3, onde foi realizado o teste de Tukey.

Tabela 4.3 – Densidade e espessura dos filmes de amido e de farinha de arroz.

<i>Formulação</i>	<i>Densidade* (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Espessura (mm)</i>
AG02	1,30 ± 0,10 <sup>a</sup>	0,11 ± 0,04 <sup>a</sup>
AG03	1,36 ± 0,11 <sup>a</sup>	0,13 ± 0,04 <sup>a</sup>
AS02	1,24 ± 0,08 <sup>a</sup>	0,13 ± 0,05 <sup>a</sup>
AS03	1,25 ± 0,06 <sup>a</sup>	0,12 ± 0,04 <sup>a</sup>
FG02	1,17 ± 0,06 <sup>a</sup>	0,10 ± 0,04 <sup>a</sup>
FG03	1,40 ± 0,17 <sup>a</sup>	0,13 ± 0,03 <sup>a</sup>
FS02	1,13 ± 0,08 <sup>a</sup>	0,13 ± 0,02 <sup>a</sup>
FS03	1,24 ± 0,07 <sup>a</sup>	0,13 ± 0,02 <sup>a</sup>

(AG02) Filmes de amido de arroz com 0,2 g de glicerol / g amido seco, (AG03) Filmes de amido de arroz com 0,3 g de glicerol / g amido seco, (AS02) Filmes de amido de arroz com 0,2 g de sorbitol / g amido seco, (AS03) Filmes de amido de arroz com 0,3 g de sorbitol / g amido seco, (FG02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FG03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de glicerol / g farinha seca, (FS02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FS03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de sorbitol / g farinha seca.

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (5%).

\* Densidade realizada com o filme desidratado.

A densidade dos filmes de amido foi, estatisticamente, a mesma em todas as formulações, indicando que houve reprodutibilidade do processo de preparação dos filmes. Segundo o teste de Tukey, também não houve variação significativa entre os filmes de farinha. Observou-se que filmes de amido tiveram mesma densidade que filmes de farinha comparando-se as mesmas formulações, ou seja, a quantidade de proteínas e lipídios na farinha não foi suficiente para alterar a densidade em relação ao filme somente de amido. A presença de microporos observada nas micrografias e a mudança de plastificante também não modificaram a densidade do filme.

Os valores de densidade neste trabalho foram menores que os valores encontrados por Müller *et al.* (2008), para filmes com 3% de amido de mandioca, que foi em torno de 2,41 g / cm<sup>3</sup>. Moore *et al.* (2006) trabalhando com filmes de queratina, encontraram valores de densidade mais baixos que filmes de amido, entre 0,92 e 1,10 g / cm<sup>3</sup> conforme a concentração de glicerol.

A técnica de *casting* utilizada no desenvolvimento dos filmes permitiu um controle satisfatório da espessura dos filmes, constatado pelos valores de espessura apresentados na Tabela 4.3, que são estatisticamente iguais.

#### 4.2.4 Isotermas de sorção de água

O modelo de Guggenheim - Anderson - de Boer, por ser o modelo mais empregado em biofilmes, foi utilizado para representar as isotermas de sorção de água dos filmes de amido e de farinha, conforme ilustrado nas Figuras 4.3 e 4.4. Os parâmetros da equação de GAB estão apresentados na Tabela 4.4. Com os resultados de  $X_0$ ,  $k$  e  $C$  do ajuste de GAB, foi realizado o teste de Tukey com 95% de confiança.

O modelo de GAB forneceu uma boa representação dos dados experimentais de sorção, como foi indicado pelos altos coeficientes de correlação apresentados na Tabela 4.4. De acordo com as isotermas da Figura 4.3, nas umidades de equilíbrio dos filmes plastificados com glicerol, os filmes de farinha foram pouco mais hidrofílicos que os filmes de amido.

As umidades de equilíbrio nos filmes adicionados de glicerol foram maiores que nos filmes de amido com sorbitol (Figuras 4.3 e 4.4). Mali *et al.* (2005) e Müller *et al.* (2008) trabalhando com filmes de amido de mandioca, Kim e Ustunol (2001) com filmes de proteínas do soro do leite e Cho e Rhee (2002) com filmes de proteínas de soja encontraram o mesmo comportamento. Este fenômeno pode estar associado pelo fato do sorbitol possuir seis hidroxilas (comparando com o glicerol que possui três hidroxilas), o que aumentaria a interação do plastificante com as cadeias de amido, de forma que a estrutura amido-sorbitol ficaria mais “amarrada”. Assim, como as forças intermoleculares aumentariam e esse fenômeno reduziria a capacidade das moléculas de amilose e amilopectina interagirem com a água.

Observa-se também que filmes com maiores concentrações de plastificante apresentaram umidades de equilíbrio maiores, comportamento esperado e já observado por muitos autores. O aumento da hidrofílicidade dos filmes com a quantidade de plastificante pode ser atribuído à maior disponibilidade de grupos hidroxilas para a ligação com a água. A concentração de plastificante teve um maior efeito nas umidades de equilíbrio em filmes com glicerol (Figura 4.3) do que em filmes com sorbitol (Figura 4.4).

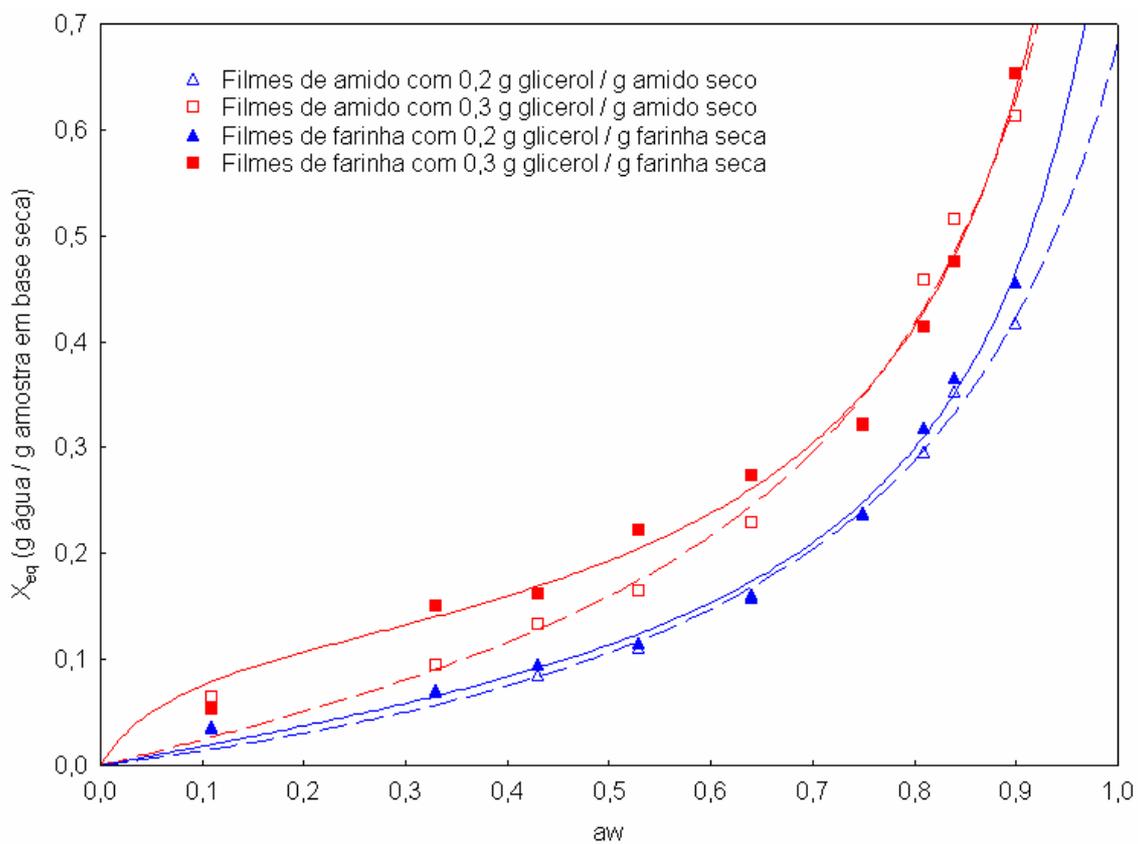


Figura 4.3 – Isotermas de sorção de água dos filmes de amido e de farinha de arroz plastificados com glicerol. Símbolos: valores experimentais, médias de duplicatas. Curvas: modelo de GAB.

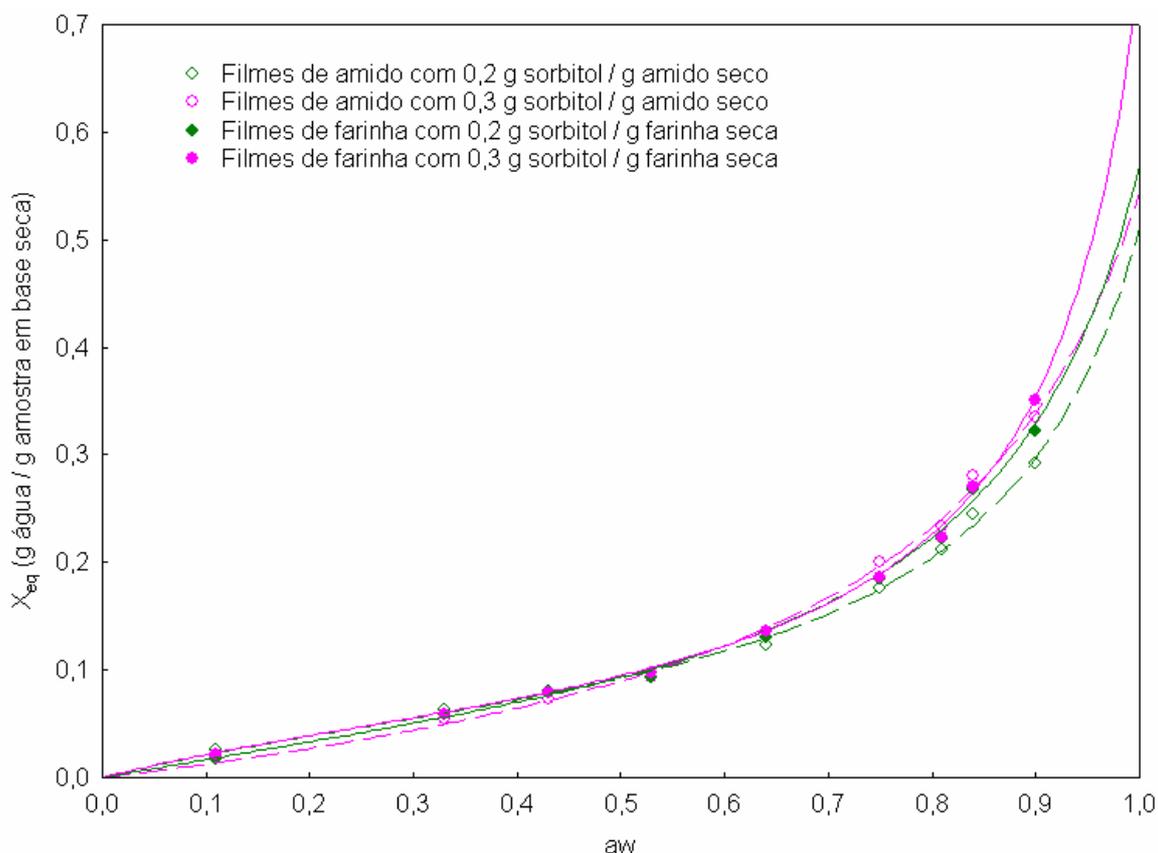


Figura 4.4 – Isotermas de sorção de água dos filmes de amido e de farinha de arroz plastificados com sorbitol. Símbolos: valores experimentais, média de duplicatas. Curvas: modelo de GAB.

Tabela 4.4 – Parâmetros do modelo de Guggenheim - Anderson - de Boer das isotermas de sorção de água para os filmes de amido e de farinha de arroz.

Formulação	Parâmetros			
	$X_0^*$	$k$	$C$	$R^2$
AG02	$0,144 \pm 0,019^{bc}$	$0,82 \pm 0,02^a$	$1,12 \pm 0,20^a$	> 0,99
AG03	$0,162 \pm 0,015^c$	$0,87 \pm 0,01^{ab}$	$1,71 \pm 0,34^a$	> 0,98
AS02	$0,069 \pm 0,003^a$	$0,87 \pm 0,01^{ac}$	$4,12 \pm 0,61^a$	> 0,99
AS03	$0,112 \pm 0,015^{ab}$	$0,82 \pm 0,02^a$	$1,31 \pm 0,22^a$	> 0,99
FG02	$0,103 \pm 0,011^{ab}$	$0,89 \pm 0,01^{ac}$	$1,96 \pm 0,55^a$	> 0,99
FG03	$0,113 \pm 0,003^{ab}$	$0,92 \pm 0,01^{bc}$	$15,37 \pm 0,66^b$	> 0,97
FS02	$0,081 \pm 0,013^a$	$0,87 \pm 0,03^{ac}$	$2,46 \pm 0,81^a$	> 0,99
FS03	$0,066 \pm 0,007^a$	$0,91 \pm 0,01^{bc}$	$4,16 \pm 2,02^a$	> 0,99

(AG02) Filmes de amido de arroz com 0,2 g de glicerol / g amido seco, (AG03) Filmes de amido de arroz com 0,3 g de glicerol / g amido seco, (AS02) Filmes de amido de arroz com 0,2 g de sorbitol / g amido seco, (AS03) Filmes de amido de arroz com 0,3 g de sorbitol / g amido seco, (FG02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FG03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de glicerol / g

farinha seca, (FS02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FS03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de sorbitol / g farinha seca.

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (5%).

\* g água / g amostra seca.

Os valores estimados de umidade na monocamada ( $X_0$ ) variaram de 0,066 g água / g massa seca para filmes de farinha com 0,3 g sorbitol / g farinha até 0,162 g água / g massa seca para filmes de amido com 0,3 g glicerol.

Na Tabela 4.4, através do teste de Tukey, observa-se que a concentração de plastificante nos filmes não influenciou significativamente o teor de umidade na monocamada dos mesmos. Müller *et al.* (2008) variaram a quantidade de glicerol e sorbitol em filmes de amido de mandioca (0,25 a 0,35 g plastificante / g amido seco) e não encontraram diferenças no teor de umidade na monocamada dos filmes plastificados com diferentes concentrações de sorbitol. Com relação às formulações plastificadas com glicerol, esses autores encontraram uma diferença pequena no parâmetro  $X_0$ .

Os filmes adicionados de glicerol possuem maior umidade na monocamada que filmes adicionados de sorbitol apenas para os filmes de amido. Por exemplo, em filmes de amido na maior concentração de glicerol, o valor de  $X_0$  foi 0,162 g água / g amostra seca e na maior concentração de sorbitol foi igual a 0,112 g água / g amostra seca. Mali *et al.* (2005) e Cho e Rhee (2002) compararam filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol e sorbitol e também encontraram maiores valores de umidade na monocamada nos filmes com glicerol. Mali *et al.* (2005) encontrou valores entre 0,035 e 0,091 g água / g amostra seca para filmes de amido com glicerol e valores entre 0,042 e 0,043 g água / g amostra seca para filmes de amido com sorbitol, valores que são menores que os encontrados neste trabalho. Esta diferença pode ser explicada pelas diferentes fontes de amido utilizado.

Assim como neste trabalho, Sothornvit e Krochta (2001), trabalhando com filmes de  $\beta$ -lactoglobulina, observaram que filmes plastificados com glicerol apresentaram maior capacidade de adsorver água em todas as concentrações e em todas as condições de umidade relativa, quando comparados com os filmes adicionados de sorbitol.

Com relação ao material dos filmes, o teste de Tukey mostrou que os filmes de amido apresentaram umidade na monocamada igual aos filmes de farinha, com exceção da formulação com 0,3 g de glicerol / g matéria-prima, onde a umidade é maior no filme de amido.

O parâmetro  $k$  (Tabela 4.4) está relacionado à energia de interação das moléculas adsorvidas na multicamada para filmes, e segundo Coupland *et al.* (2000) é independente da formulação. Em geral, os filmes deste trabalho obtiveram valores de  $k$  em torno de 0,87, similares aos reportados por Coupland *et al.* (2000) para filmes de proteína de soro de leite, não sendo afetado pela formulação dos filmes. Müller *et al.* (2008) em filmes de amido de mandioca encontraram uma variação muito pequena do parâmetro  $k$ .

O parâmetro  $C$  (Tabela 4.4), relacionado à energia de interação das moléculas de água adsorvidas na monocamada dos filmes, é um parâmetro que em geral varia muito entre amostras de uma mesma formulação, razão pela qual é pouco discutido na literatura. Mali *et al.* (2005) também encontraram valores de  $C$  com grandes variações entre as formulações realizadas. A grande variação neste parâmetro está relacionada com a primeira curvatura da forma sigmóide que caracteriza o modelo de GAB. Isso ocorreu em valores reduzidos de atividade de água, onde as umidades de equilíbrio experimentais apresentaram valores com maiores desvios, se comparadas com as umidades de equilíbrio à maiores atividades de água. O valor de  $C$  também depende muito do método matemático de estimativa do mesmo, razão pela qual o significado físico dos valores encontrados não será usado para comparações.

#### **4.2.5 Permeabilidade ao vapor de água**

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam as curvas médias dos ganhos de umidade pelas cápsulas (células de difusão) através dos filmes de amido e de farinha, respectivamente, durante 24 horas de experimento. Os ganhos de umidade das células contendo  $\text{CaCl}_2$  foram lineares durante os experimentos, indicando transferência de massa em estado estacionário. Na Tabela 4.5 são

apresentados os resultados de permeabilidade para cada filme formulado, onde foi realizado o teste de Tukey com 95% de confiança.

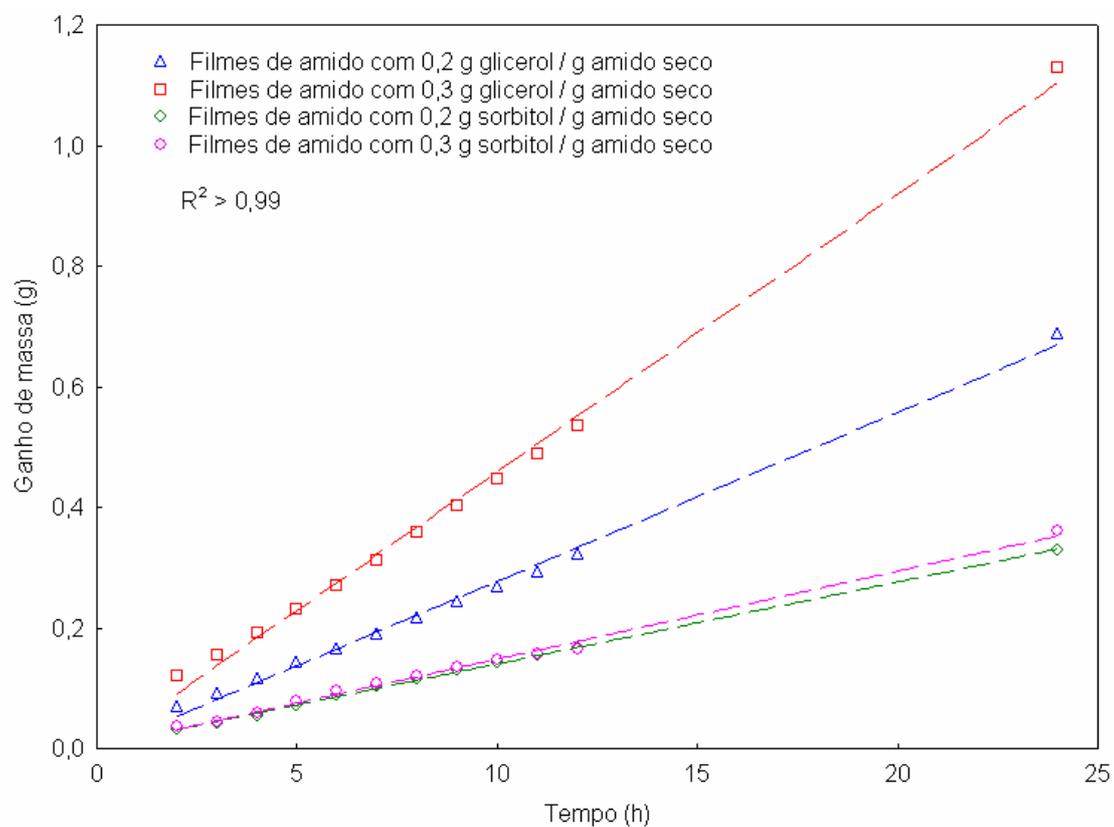


Figura 4.5 – Ganho de umidade do  $\text{CaCl}_2$  (UR = 2%) durante 24 horas a 25 °C e UR = 75% através dos filmes de amido de arroz.

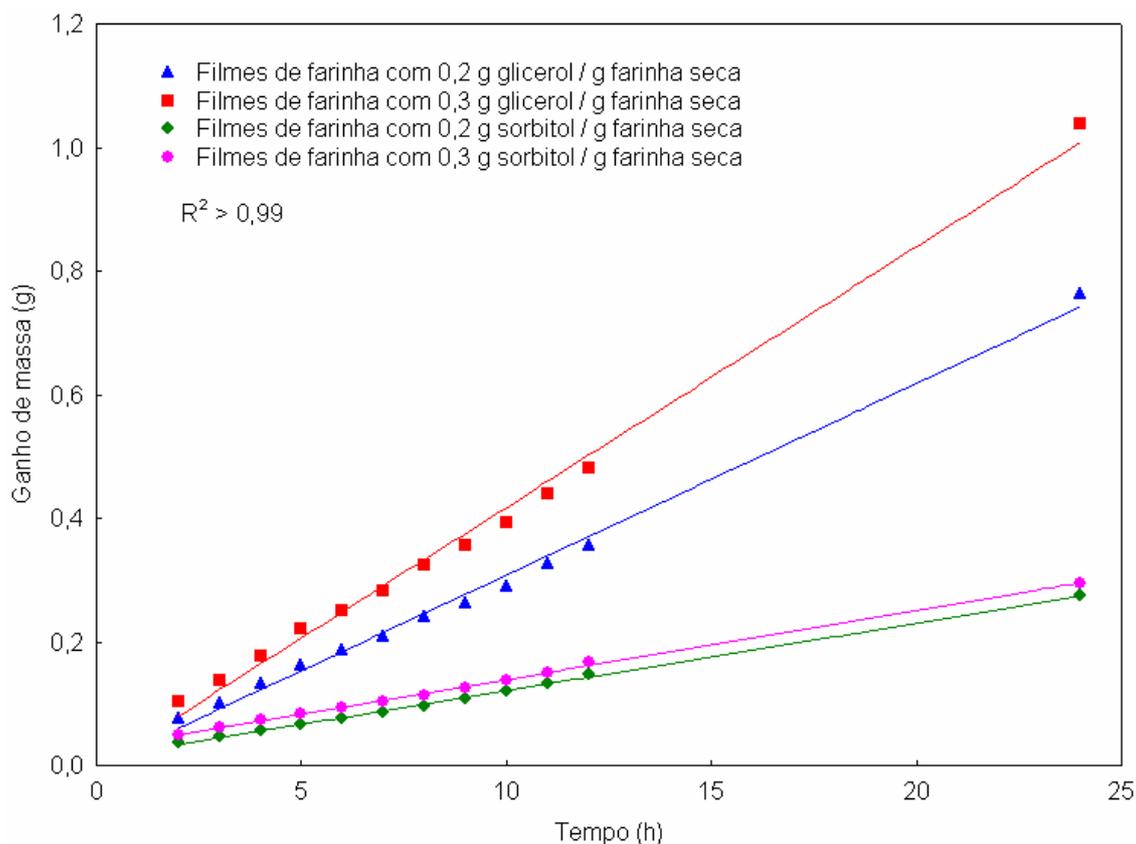


Figura 4.6 – Ganho de umidade do  $\text{CaCl}_2$  (UR = 2%) durante 24 horas a 25 °C e UR = 75% através dos filmes de farinha de arroz.

Tabela 4.5 – Valores das permeabilidades ao vapor de água dos filmes de amido e de farinha de arroz.

Formulação	$K^v$ (g / (h.m.Pa)) $\times 10^8$
AG02	16,73 $\pm$ 2,45 <sup>a</sup>
AG03	31,25 $\pm$ 0,81 <sup>b</sup>
AS02	9,63 $\pm$ 0,38 <sup>a</sup>
AS03	10,88 $\pm$ 1,34 <sup>a</sup>
FG02	41,00 $\pm$ 3,64 <sup>c</sup>
FG03	63,62 $\pm$ 6,08 <sup>d</sup>
FS02	12,61 $\pm$ 0,54 <sup>a</sup>
FS03	13,95 $\pm$ 0,10 <sup>a</sup>

(AG02) Filmes de amido de arroz com 0,2 g de glicerol / g amido seco, (AG03) Filmes de amido de arroz com 0,3 g de glicerol / g amido seco, (AS02) Filmes de amido de arroz com 0,2 g de sorbitol / g amido seco, (AS03) Filmes de amido de arroz com 0,3 g de sorbitol / g amido seco, (FG02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FG03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de glicerol / g farinha seca, (FS02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FS03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de sorbitol / g farinha seca.

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (5%).

A permeabilidade ao vapor de água variou de  $9,63 \times 10^{-8}$  g água / (h.m.Pa) para filmes de amido com 0,2 g sorbitol/ g amido seco até  $63,62 \times 10^{-8}$  g água / (h.m.Pa) para filmes de farinha com 0,3 g glicerol / g farinha seca. De acordo com a Tabela 4.5, o aumento da concentração de glicerol nos filmes colaborou para um aumento da permeação de vapor de água. Por exemplo, a permeabilidade passou de 16,73 para  $31,25 \times 10^{-8}$  g / (h.m.Pa) nos filmes de amido, quando a concentração de glicerol variou de 0,2 para 0,3 g glicerol / g amido. Este fenômeno pode estar associado à maior disponibilidade de grupos hidroxilas para ligação com a água, quando aumentada a concentração de plastificante nos filmes. Mali *et al.* (2004), Müller *et al.* (2008), Laohakunjit e Noomhorm (2004) também encontraram maiores valores de permeabilidade ao vapor de água com o aumento de glicerol em filmes de amido de mandioca e filmes de amido de arroz.

Por outro lado, a permeabilidade ao vapor de água dos filmes plastificados com sorbitol não foi significativamente afetada pela concentração de plastificante, tanto nos filmes de farinha quanto nos de amido.

Os filmes plastificados com glicerol apresentaram-se mais permeáveis ao vapor de água que os filmes plastificados com sorbitol. Comparando as formulações FG02 e FS02, observou-se uma diferença significativa das permeabilidades, que foi de  $41,00 \times 10^{-8}$  g / (h.m.Pa) quando utilizou glicerol e  $12,61 \times 10^{-8}$  g / (h.m.Pa) quando usou o sorbitol como plastificante. Shaw *et al.* (2002), Laohakunjit e Noomhorm (2004) comparando permeabilidades ao vapor de água de filmes de proteína isolada de soro de leite e de filmes de amido de arroz, respectivamente, plastificados com glicerol e com sorbitol também encontraram maiores valores em filmes plastificados com glicerol.

O teste de Tukey mostrou que as permeabilidades dos filmes de amido e de farinha plastificados com glicerol são diferentes, onde filmes de farinha foram duas vezes mais permeáveis que os filmes de amido. Comparando formulações análogas (comparáveis), filmes de amido com 0,3 g glicerol apresentaram permeabilidade de  $31,25$  g / (h.m.Pa), contra  $63,62 \times 10^{-8}$  g / (h.m.Pa) dos filmes de farinha. Isto pode ter ocorrido devido à matriz polimérica de amido na farinha ser interrompida por proteínas, lipídios e outros constituintes, resultando em espaços vazios entre as diferentes cadeias de

macromoléculas, por onde as moléculas de água passaram com maior facilidade.

Tabela 4.6 – Comparação de permeabilidades de filmes biodegradáveis.

<i>Filme</i>	<i>Condições</i> <i>UR (%)</i>	$K^{w*} \times 10^8$ (g / (h.m.Pa))	<i>Referência</i>
Amido de arroz com 0,2 g glicerol / g amido seco	0 - 100	19,20	Armas-Pinchi <i>et al.</i> (2003)
Amido de milho com 0,2 g glicerol / g amido seco	2 - 75	193,32	Mali <i>et al.</i> (2006)
Amido de arroz com 0,2 g glicerol / g amido seco	2 - 75	16,73	Presente trabalho
Amido de arroz com 0,3 g glicerol / g amido seco	0 - 90	115,32	Laohakunjit e Noomhorm (2004)
Amido de arroz com 0,3 g sorbitol / g amido seco	0 - 90	90,86	Laohakunjit e Noomhorm (2004)
Amido de arroz com 0,3 g sorbitol / g amido seco	2 - 75	10,88	Presente trabalho
Glúten de trigo com 0,2 g glicerol / g glúten seco	0 - 100	212,50	Gontard <i>et al.</i> (1992)
Proteína miofibrilar de peixe com 0,5 g glicerol / g proteína	0 - 100	254,17	Cuq <i>et al.</i> (1995)

\* Unidades transformadas para comparação.

Observa-se na Tabela 4.6, que os filmes de proteínas e amido de milho citados obtiveram uma baixa barreira ao vapor de água (212,50, 254,17 e  $193,32 \times 10^{-8}$  g / (h.m.Pa)) comparado com os filmes de amido de arroz da literatura na mesma umidade relativa ( $19,20 \times 10^{-8}$  g / (h.m.Pa)) e com os filmes deste trabalho.

Os filmes de amido de arroz (4% de amido) com 0,2 g glicerol / g amido seco relatados por Armas-Pinchi *et al.* (2003) atingiram a mesma permeabilidade ( $19,20 \times 10^{-8}$  g / (h.m.Pa), em maior diferença de umidade relativa), que os filmes de amido da mesma formulação do trabalho presente ( $16,73 \times 10^{-8}$  g / (h.m.Pa)).

Laohakunjit e Noomhorm (2004) determinaram a permeabilidade ao vapor de água de filmes de amido de arroz com 0,3 g glicerol / g amido seco e reportaram valores quase quatro vezes maiores que a dos filmes deste

trabalho, para a mesma formulação. O mesmo ocorreu em filmes plastificados com sorbitol, onde os autores encontraram uma permeabilidade de  $90,86 \times 10^{-8}$  contra  $10,88 \times 10^{-8}$  g / (h.m.Pa) deste trabalho, oito vezes mais permeável em maior diferença de umidade relativa. As altas permeabilidades ao vapor de água desses filmes podem estar associadas às microestruturas dos filmes, pois através da microscopia eletrônica de varredura, estes autores encontraram microestruturas porosas e irregulares.

#### 4.2.6 Coeficiente de solubilidade da água nos filmes

A derivada da equação média de GAB ajustada para cada formulação está apresentada na Figura 4.7 para filmes de amido e na Figura 4.8 para filmes de farinha.

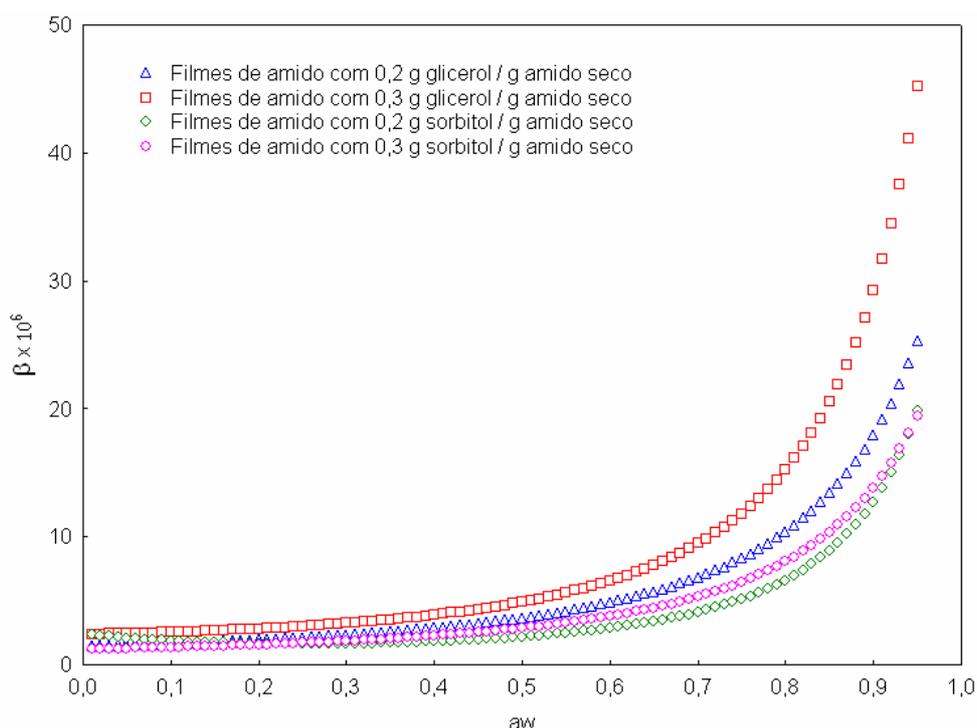


Figura 4.7 – Coeficientes de solubilidade da água nos filmes de amido em diferentes umidades relativas.

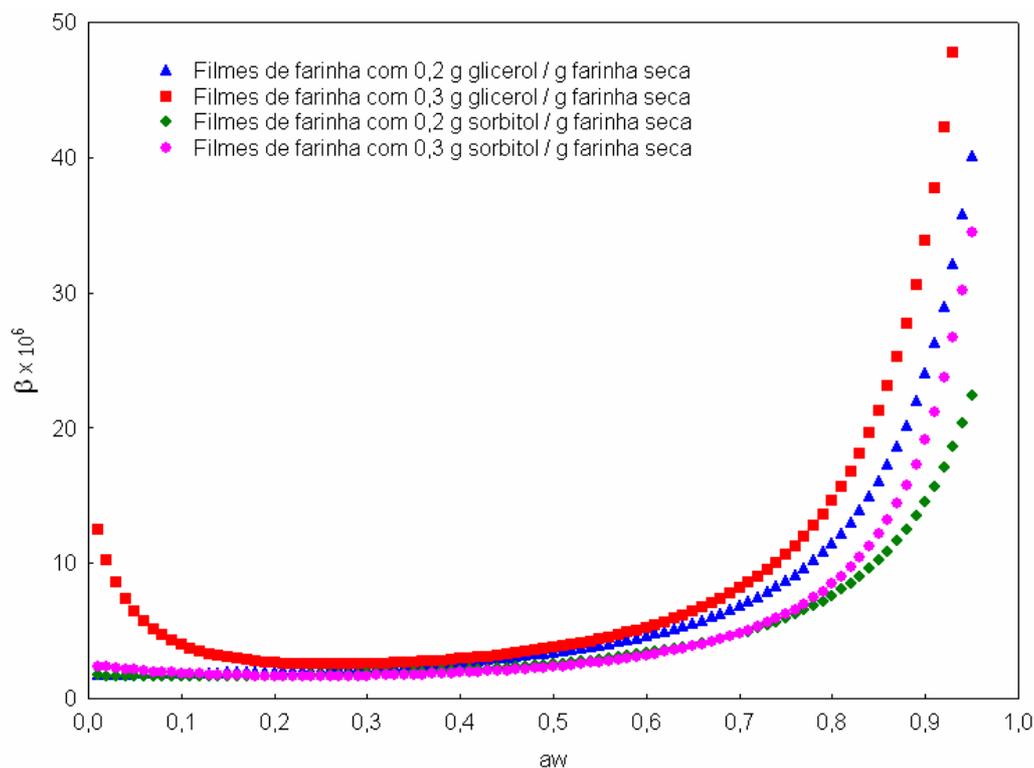


Figura 4.8 – Coeficientes de solubilidade da água nos filmes de farinha em diferentes umidades relativas.

Os valores dos coeficientes de solubilidade da água nos filmes a 75% de umidade relativa, encontram-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Coeficientes de solubilidade da água nos filmes de amido e de farinha de arroz.

Formulação	$\beta \times 10^6$ (g água / (g sólidos.Pa))
AG02	8,28
AG03	11,80
AS02	5,11
AS03	6,44
FG02	8,68
FG03	10,70
FS02	5,91
FS03	6,23

(AG02) Filmes de amido de arroz com 0,2 g de glicerol / g amido seco, (AG03) Filmes de amido de arroz com 0,3 g de glicerol / g amido seco, (AS02) Filmes de amido de arroz com 0,2 g de sorbitol / g amido seco, (AS03) Filmes de amido de arroz com 0,3 g de sorbitol / g amido seco, (FG02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FG03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de glicerol / g

farinha seca, (FS02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FS03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de sorbitol / g farinha seca.

Nas Figuras 4.7 e 4.8 é observado que a partir de uma atividade de água de 0,6, o coeficiente de solubilidade da água nos filmes de amido e de farinha teve um aumento significativo.

De acordo com a Tabela 4.7, observa-se que o coeficiente de solubilidade da água nos filmes aumentou quando a quantidade de plastificante nos filmes aumentou de 0,2 para 0,3 g plastificante / g material, comportamento já observado por Moore *et al.* (2005) e Martelli *et al.* (2006) em filmes a base de queratina e por Müller *et al.* (2008) em filmes de amido de mandioca.

Pode-se observar que, quando a concentração de glicerol passou de 0,2 para 0,3 g glicerol / g de amido, o coeficiente de solubilidade teve um aumento em torno de 40%. Valores similares foram reportados por Müller *et al.* (2008) que, trabalhando com concentrações de glicerol de 0,25 e 0,30 g glicerol / g amido, encontrou valores de coeficiente de solubilidade a 75% de umidade relativa de  $8,73 \times 10^{-6}$  e  $10,5 \times 10^{-6}$  g água / (g sólidos.Pa), respectivamente.

Filmes de amido e de farinha apresentaram coeficientes de solubilidade muito próximos, quando o mesmo plastificante foi usado (glicerol ou sorbitol). De acordo com esses resultados e lembrando que as densidades dos filmes de amido e de farinha foram iguais, utilizando a equação 2.6 deste trabalho ( $K^w = \rho^s D^w \beta$ ) pode-se confirmar que, a maior permeabilidade ao vapor de água dos filmes de farinha em relação aos filmes de amido está relacionada ao maior coeficiente de difusão da água nos filmes de farinha.

Conforme discutido anteriormente, o coeficiente de solubilidade é equivalente à constante de Henry, sendo uma propriedade termodinâmica do par filme-água. Os valores desse coeficiente dependem fortemente da faixa de umidade relativa do ar (ou atividade da água no filme). Embora poucos trabalhos tenham investigado a influência desse coeficiente na permeabilidade ao vapor de água de filmes de amido e proteínas (MOORE *et al.*, 2005; MÜLLER *et al.*, 2008), o comportamento desse coeficiente parece ser determinante nos processos de permeação de água. Deste modo, para filmes de amido (ou de farinha) com a mesma formulação, os maiores valores do

coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) nos filmes plastificados com glicerol explicam a maior permeabilidade ao vapor de água apresentada pelos mesmos.

## 4.2.7 Propriedades mecânicas

### 4.2.7.1 Testes de tração

Os valores dos resultados dos testes de tração encontram-se na Tabela 4.8. A adição de maiores quantidades de plastificante tornaram os filmes mais flexíveis, e diminuiu a tensão de ruptura dos mesmos. Um exemplo disso é possível observar na formulação AG02, com 0,2 g glicerol / g amido, onde a tensão foi quase dez vezes maior que a formulação AG03, com 0,3 g glicerol / g amido. Este comportamento foi observado por vários autores que, trabalhando com filmes de biopolímeros, observaram modificações significativas nas propriedades mecânicas dos mesmos quando alteraram a concentração de plastificante utilizada (Gaudin *et al.*, 1999; Cervera *et al.*, 2004; Mali *et al.*, 2005; Veiga-Santos *et al.*, 2005; Chang *et al.*, 2006; Müller, 2007).

Tabela 4.8 – Propriedades de tração dos filmes de amido e de farinha de arroz.

<i>Formulação</i>	<i>Tensão de ruptura (MPa)</i>	<i>Alongamento (%)</i>	<i>Módulo Young (MPa)</i>
AG02	10,89 ± 1,18 <sup>c</sup>	2,77 ± 0,68 <sup>a</sup>	532,80 ± 115,60 <sup>c</sup>
AG03	1,64 ± 0,24 <sup>a</sup>	59,75 ± 9,91 <sup>b</sup>	21,35 ± 4,97 <sup>a</sup>
AS02	22,30 ± 1,88 <sup>e</sup>	2,79 ± 0,67 <sup>a</sup>	1052,64 ± 145,96 <sup>e</sup>
AS03	11,17 ± 1,03 <sup>c</sup>	3,95 ± 1,88 <sup>a</sup>	456,27 ± 80,97 <sup>c</sup>
FG02	10,31 ± 1,02 <sup>c</sup>	2,73 ± 0,50 <sup>a</sup>	560,74 ± 64,29 <sup>c</sup>
FG03	1,34 ± 0,11 <sup>a</sup>	66,43 ± 8,48 <sup>b</sup>	22,21 ± 5,97 <sup>a</sup>
FS02	14,99 ± 2,92 <sup>d</sup>	2,24 ± 0,39 <sup>a</sup>	815,99 ± 116,71 <sup>d</sup>
FS03	7,23 ± 1,51 <sup>b</sup>	4,32 ± 0,28 <sup>a</sup>	248,57 ± 54,75 <sup>b</sup>

(AG02) Filmes de amido de arroz com 0,2 g de glicerol / g amido seco, (AG03) Filmes de amido de arroz com 0,3 g de glicerol / g amido seco, (AS02) Filmes de amido de arroz com 0,2 g de sorbitol / g amido seco, (AS03) Filmes de amido de arroz com 0,3 g de sorbitol / g amido seco, (FG02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FG03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de glicerol / g

farinha seca, (FS02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FS03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de sorbitol / g farinha seca.

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (5%).

Para os dois tipos de materiais, filmes plastificados com glicerol apresentaram menores tensões na ruptura que filmes plastificados com sorbitol, para as mesmas concentrações de plastificante. Por exemplo, nas formulações AG02 e AS02 (filmes de amido com 0,2 g plastificante / g amido), os filmes plastificados com glicerol obtiveram tensão média de 10,89 MPa, contra 22,30 MPa para filmes adicionados de sorbitol. Esse comportamento pode estar associado à estrutura molecular do glicerol, uma vez que este possui uma cadeia pequena e isto facilitaria sua inserção na rede polimérica (Cuq *et al.*, 1997). Ryu *et al.* (2002) caracterizando filmes de amido de milho com alto teor de amilose obteve o mesmo comportamento, encontrando valores de tensões maiores para filmes com sorbitol como plastificante. Estes autores discutem os resultados em função das diferenças de estado entre os dois plastificantes, uma vez que, em temperatura ambiente o glicerol é líquido e o sorbitol, sólido. Também se observou que os filmes adicionados de glicerol possuem tensões de ruptura mais sensíveis à quantidade de plastificante que filmes adicionados de sorbitol.

A tensão de ruptura foi influenciada pelo material apenas em filmes plastificados com sorbitol, onde filmes de farinha apresentaram menores tensões na ruptura quando comparados com filmes de amido. Uma explicação para este fenômeno envolve a presença de proteínas e lipídios na farinha, que podem ter interrompido a matriz principal de macromoléculas de amido, diminuindo a força de coesão entre estas. Yang e Paulson (2000) reportaram um fenômeno parecido em filmes de gelatina, através da adição de lipídios em diversas concentrações.

Nos valores de alongamento dos filmes apresentados na Tabela 4.8, observou-se um maior alongamento para filmes adicionados de glicerol, o que pode estar associado ao maior efeito plastificante do mesmo. Além disso, observou-se que os filmes plastificados com glicerol sofreram maior impacto no alongamento com a variação da quantidade de plastificante, como mostra os valores para as formulações AG02 e AG03, FG02 e FG03.

Os filmes com 0,2 g plastificante / g material praticamente não alongaram, ou seja, estes filmes foram pouco plastificados, e apresentaram a maior tensão de ruptura dos tratamentos. O mesmo foi observado por Cervera *et al.* (2004), trabalhando com filmes preparados a partir de uma mistura de amido com quitosana, com 0,2 g plastificante / g amido, que apresentaram valores de alongamento muito baixos.

Segundo a análise de Tukey, os alongamentos dos filmes com 0,2 g plastificante / g material foram semelhantes, não sendo influenciados pelos plastificantes e nem pelos materiais utilizados para elaboração dos mesmos. Ryu *et al.* (2002), também não encontrou diferença entre os alongamentos dos filmes de glicerol e sorbitol na mesma concentração discutida, quando caracterizou filmes de amido de milho com alto teor de amilose.

O alongamento dos filmes não foi influenciado pelo material (amido ou farinha) como mostra o teste de Tukey.

O módulo de Young é um indicador de rigidez do filme, onde os maiores valores indicam maior rigidez. De acordo com a Tabela 4.8, filmes com menor quantidade de plastificante são mais rígidos, pois o efeito plastificante é menor. No presente trabalho, as formulações FS02 e FS03, por exemplo, o módulo de Young diminuiu de 815,99 MPa para 248,57 MPa com o aumento da concentração de plastificante de 0,2 para 0,3 g sorbitol / g farinha. Mali *et al.* (2005) também encontraram valores de módulo de Young que diminuía com o aumento da concentração de plastificante em filmes de amido de mandioca. Além disso, esses autores encontraram maiores valores do módulo para filmes adicionados de sorbitol, quando comparados com filmes adicionados de glicerol. No presente trabalho, para a mesma concentração, o módulo de Young é maior para os filmes adicionados de sorbitol. Nas formulações de filmes de amido AG02 (0,2 g glicerol / g amido) e AS02 (0,2 g sorbitol / amido), por exemplo, os valores dos módulos foram de 532,80 MPa e 1052,64 MPa, respectivamente.

Os filmes de amido foram mais rígidos que os filmes de farinha apenas quando plastificados com sorbitol, como mostram os valores para as formulações AS02 e FS02, por exemplo, onde os filmes de amido com sorbitol obtiveram módulo médio de 1052,64 MPa e filmes de farinha com sorbitol,

815,99 MPa. Quando plastificados com glicerol, os filmes de amido e de farinha não possuíram diferença significativa, segundo o teste de Tukey.

É importante lembrar que os filmes foram condicionados a uma umidade relativa de 58% antes dos testes. Verificou-se que a umidade de equilíbrio dos filmes armazenados nesta umidade relativa com 0,3 g glicerol / g amido são maiores (0,2 g água / g amostra seca) que dos filmes com 0,3 g sorbitol / g amido (0,12 g água / amostra seca), por exemplo. Como a água é um poderoso plastificante, filmes adicionados de glicerol estão mais plastificados, justificando as menores tensões na ruptura, os maiores alongamentos e os menores valores de módulo de elasticidade.

As diferenças entre os plastificantes glicerol e sorbitol nas propriedades de tração estão de acordo com a análise subjetiva dos filmes, onde foi verificado que os filmes de sorbitol eram quebradiços.

As curvas representativas das médias dos testes de tração encontram-se nas Figuras 4.9 e 4.10. Devido à grande diferença de alongamento entre as diferentes concentrações de glicerol, investigou-se o comportamento de filmes preparados com 0,25 g glicerol / g material. A curva está representada juntamente com as outras formulações (Figuras 4.9 e 4.10).

Observa-se que a concentração de 0,25 g glicerol / g material, tanto para filmes de amido quanto para filmes de farinha, provocou um alongamento superior a 40%. Isto mostra que o alongamento dos filmes é muito sensível à concentração de glicerol entre 0,2 e 0,25 g glicerol / g material, região em que o alongamento aumentou mais de quinze vezes.

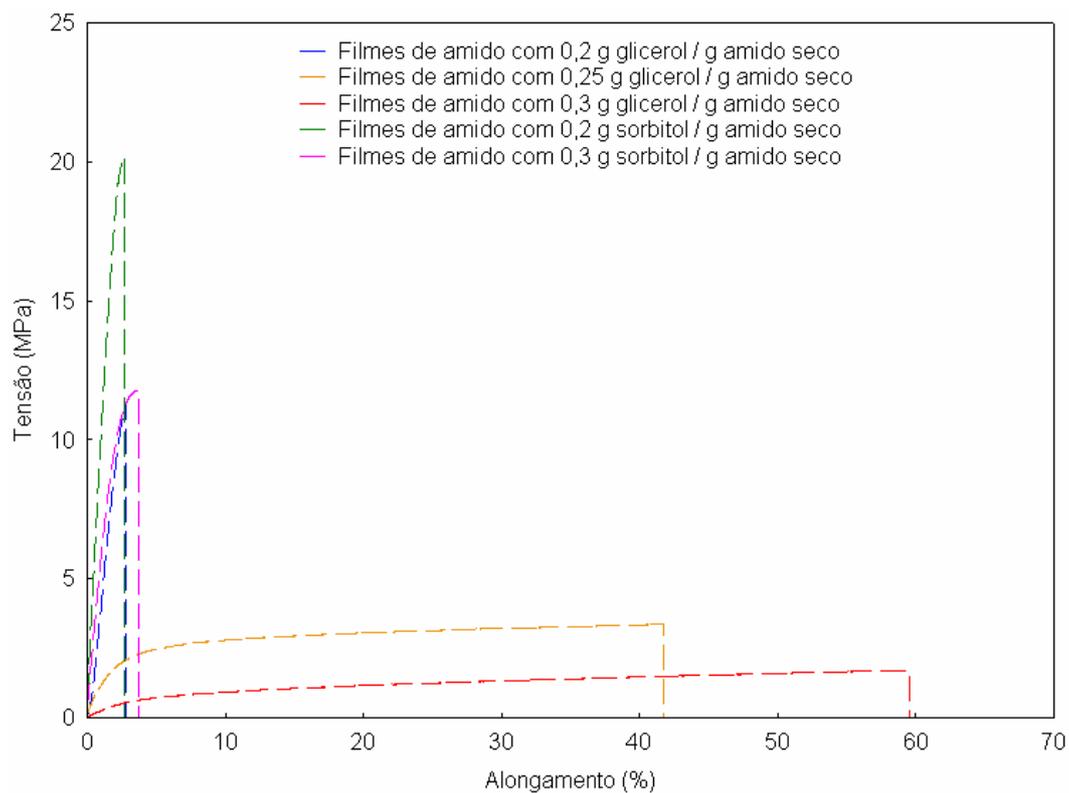


Figura 4.9 – Tensão vs alongamento dos filmes de amido.

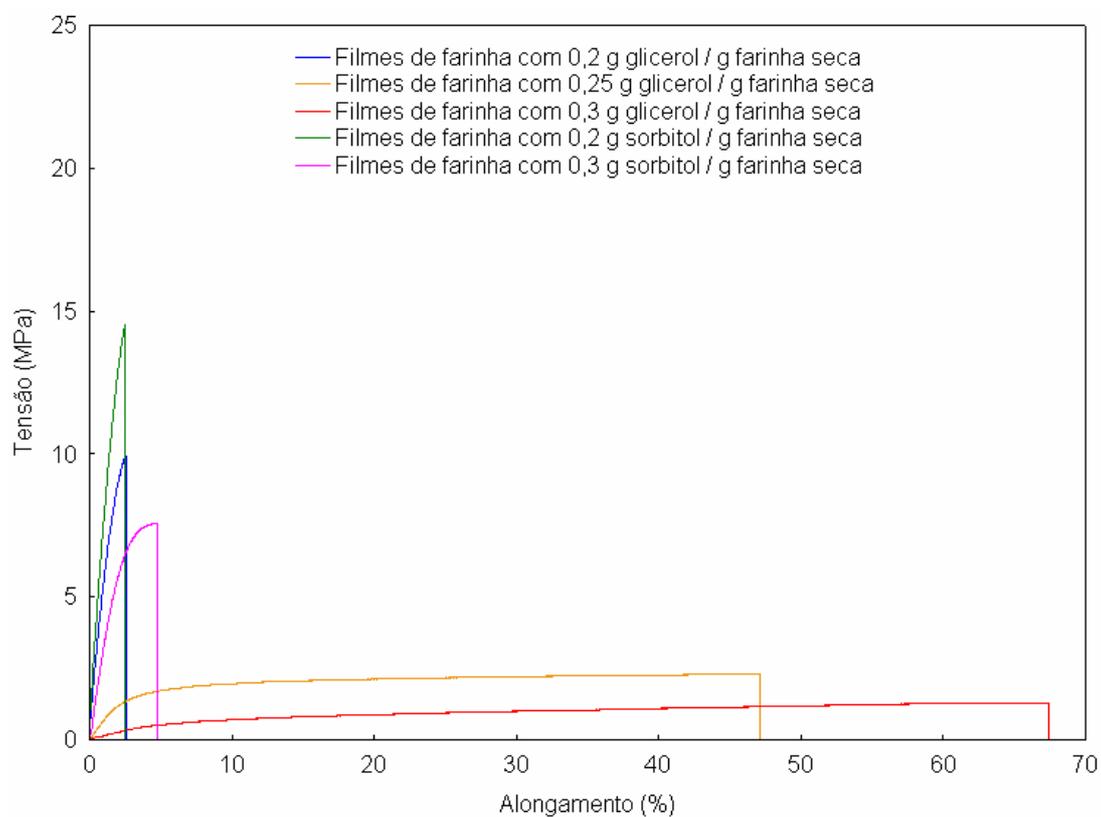


Figura 4.10 – Tensão vs alongamento dos filmes de farinha.

Na Tabela 4.9 encontram-se alguns valores das propriedades de tração encontrados na literatura.

Tabela 4.9 – Valores de tensões de ruptura, alongamento e módulo de Young de filmes na literatura.

<i>Material do filme</i>	<i>Quantidade de plastificante*</i>	<i>Tensão de ruptura (MPa)</i>	<i>Alongamento (%)</i>	<i>Módulo de Young (MPa)</i>	<i>Referência</i>
Amido de arroz (5%)	0,15	28,85 ± 3,53	2,07 ± 0,49	-	Phan <i>et al.</i> (2005)
Amido de mandioca (3%)	0,20	< 10,00	-	< 500,00	Mali <i>et al.</i> (2005)
Amido de mandioca (3%)	0,25	9,90 ± 0,60	45,30 ± 3,10	235,00 ± 87,00	Müller (2007)
Amido de milho (3%)	0,20	17,00 ± 6,00	9,00 ± 5,00	550,00 ± 50,00	Mali <i>et al.</i> (2006)
Amido de arroz (5%)	0,20	10,89 ± 1,18	2,77 ± 0,68	532,80 ± 115,60	Presente trabalho
Farinha de amaranto (4%)	0,22	1,45 ± 0,04	83,74 ± 5,11	215,00 ± 1,40	Tapia-Blácido <i>et al.</i> (2005)
Farinha de arroz (5%)	0,20	10,31 ± 1,02	2,73 ± 0,50	560,74 ± 64,29	Presente trabalho
Polietileno de baixa densidade	0	9,00 - 17,00	500,00	-	Briston (1986)

\* g glicerol / g material seco

Nas condições apresentadas na Tabela 4.9, os valores de tensões de ruptura encontrados para filmes de amido de arroz neste trabalho, foram menores que os valores encontrados por Phan *et al.* (2005) utilizando uma menor concentração de plastificante, e também menores que os valores encontrados para filmes de amido de milho de Mali *et al.* (2006). Nas mesmas condições de testes do trabalho presente, Mali *et al.* (2005) e Müller (2007) relataram dados de filmes de amido de mandioca, onde os valores de tração foram muito semelhantes aos filmes de amido de arroz deste trabalho.

Filmes de farinha de amaranto de Tapia-Blácido *et al.* (2005) apresentaram menores tensões de ruptura e maiores alongamentos que filmes de farinha de arroz do presente trabalho. Estes resultados podem estar relacionados com as diferentes composições da farinha de amaranto (74,58% de amido, 14,21% de proteínas e 8,93% de lipídios) e da farinha de arroz (aproximadamente 90,67% de amido, 7,74% de proteínas e 0,87% de lipídios).

A farinha de amaranto tem uma maior quantidade de lipídios, podendo justificar as menores tensões de ruptura, uma vez que a presença de lipídios diminuiu as tensões de ruptura em trabalhos na literatura. A diferença de alongamento dos filmes de farinha de arroz e filmes de amaranto pode estar relacionada com a quantidade de glicerol utilizada nos dois filmes.

Observando a Tabela 4.8 e a Tabela 4.9, percebe-se que em algumas formulações investigadas neste trabalho, a tensão de ruptura atingiu os mesmos valores para filmes de polietileno de baixa densidade. No entanto, o alongamento dos filmes de polietileno de baixa densidade foi bem maior que os filmes deste trabalho.

#### **4.2.7.2 Ensaio de relaxação**

Apenas o comportamento de filmes plastificados com glicerol foram investigados em ensaios de relaxação mecânica, pois este plastificante obteve um melhor comportamento nos ensaios de tração, além de serem mais fáceis de manusear. As curvas de relaxação dos filmes analisados são apresentadas na Figura 4.11. Observa-se que a força que mantém o material deformado decai com o tempo, com maior intensidade no início do ensaio, tendo um comportamento típico de materiais considerados viscoelásticos (Peleg, 1980). Os valores de força máxima e de razão de relaxação dos filmes com os parâmetros do ajuste do modelo de Peleg (1980) encontram-se na Tabela 4.10.

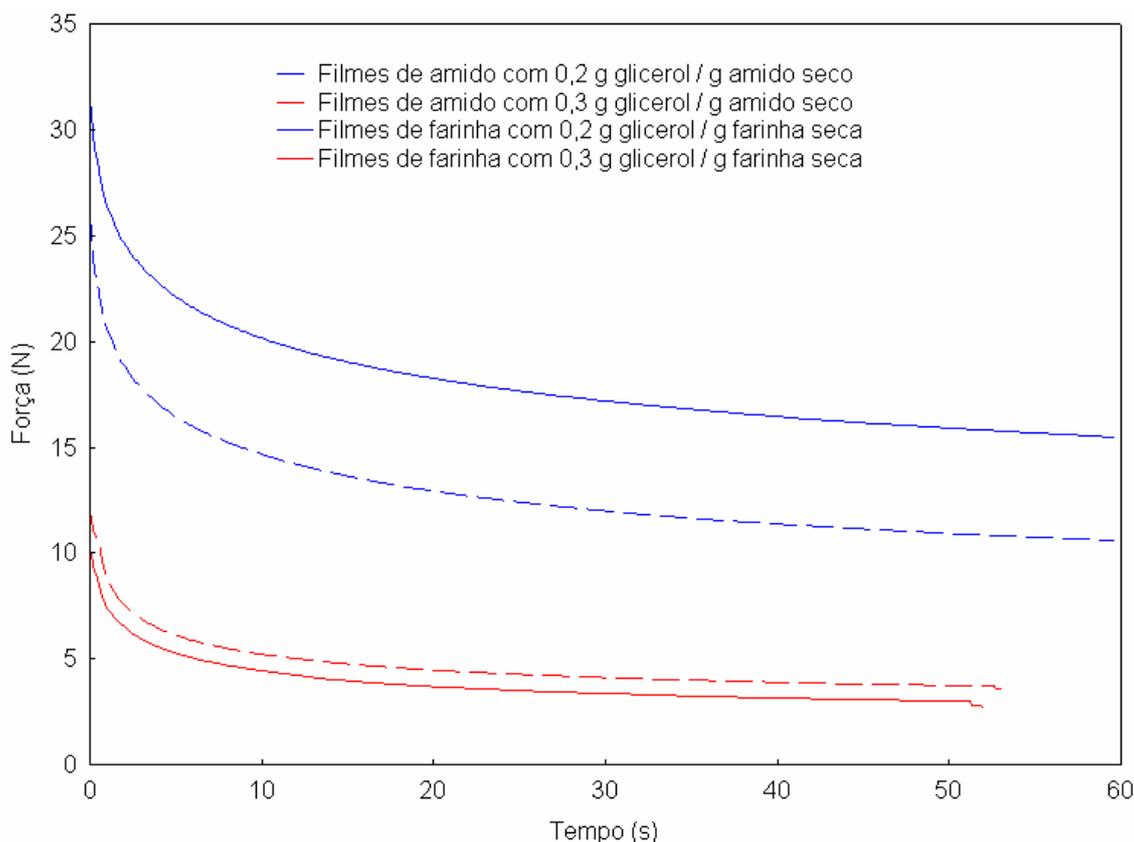


Figura 4.11 – Curvas de relaxação para os filmes de amido e de farinha.

Os valores de força máxima (força no início da relaxação) para os filmes nos ensaios variaram de 10,17 a 31,41 N, onde os maiores valores de força máxima foram encontrados para os filmes com menores quantidades de plastificante. Na menor concentração de glicerol, filmes de farinha apresentaram maiores valores de força máxima para alongar 50% do valor de alongamento máximo obtido nos ensaios de tração.

Os valores de força máxima dependem das condições utilizadas no teste e das diferentes características dos filmes. Cuq *et al.* (1996) encontraram valores de força máxima de 4,7 N, para filmes de proteínas miofibrilares. No entanto estes filmes tinham espessuras menores, a deformação no teste foi fixada em 0,29 mm e a velocidade de tracionamento 0,072 mm/s. Assim, qualquer comparação com resultados da literatura deve ser qualitativa, baseada em comportamentos globais dos testes.

Tabela 4.10 – Força máxima, razão de relaxação ( $F_t/F_0$ , após um minuto de teste) e parâmetros do modelo empírico de Peleg (1980) dos filmes de amido e de farinha de arroz.

Formulação	Força máxima (N)	Razão de relaxação*	$1-c_1$	$c_1/c_2^{**}$ ( $s^{-1}$ )	$R^2$
AG02	25,99 ± 3,48 <sup>b</sup>	0,41 ± 0,05 <sup>b</sup>	0,39 ± 0,05 <sup>b</sup>	0,48 ± 0,09 <sup>a</sup>	> 0,97
AG03	11,96 ± 2,15 <sup>a</sup>	0,31 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,29 ± 0,03 <sup>a</sup>	0,68 ± 0,02 <sup>b</sup>	> 0,98
AS02	31,41 ± 1,27 <sup>c</sup>	0,49 ± 0,02 <sup>c</sup>	0,48 ± 0,02 <sup>c</sup>	0,35 ± 0,02 <sup>a</sup>	> 0,97
AS03	10,17 ± 0,99 <sup>a</sup>	0,29 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,28 ± 0,04 <sup>a</sup>	0,75 ± 0,11 <sup>b</sup>	> 0,98

(AG02) Filmes de amido de arroz com 0,2 g de glicerol / g amido seco, (AG03) Filmes de amido de arroz com 0,3 g de glicerol / g amido seco, (FG02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FG03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de glicerol / g farinha seca.

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (5%).

\* Após um minuto de ensaio.

\*\* Ajuste dos onze primeiros pontos.

Menores valores de razão de relaxação ( $F_t/F_0$ , após um minuto de teste), apontam para uma maior relaxação das estruturas dos filmes. O aumento da quantidade de plastificante nos filmes provocou uma maior relaxação da força máxima dos mesmos, o que pode estar associado ao aumento da componente viscosa dos filmes. Os filmes de amido com 0,2 g glicerol relaxaram mais que os filmes de farinha na mesma concentração de glicerol. No entanto, na concentração de 0,3 g glicerol, não houve diferenças significativas entre filmes de amido e de farinha, segundo os valores de razão de relaxação.

O modelo proposto por Peleg (1980) descreveu os pontos experimentais com coeficientes de correlação maiores que 0,97.

Os parâmetros  $1-c_1$  e  $c_1 / c_2$  fornecem informações sobre as características viscoelásticas dos filmes. O parâmetro  $1-c_1$  é um indicativo do grau de solidez do filme. O material é considerado um sólido elástico quando  $1-c_1$  tende a 1, ou seja, o filme não relaxa. Quando  $1-c_1$  tende a zero, o filme aproxima-se das características de um material viscoso (líquido). De acordo com os resultados da Tabela 4.10, os filmes com 0,2 g glicerol / g material apresentaram valores do parâmetro  $1-c_1$  superiores aos dos filmes elaborados com 0,3 g glicerol / g material, ou seja, os materiais menos plastificados apresentaram características mais próximas de sólidos elásticos que materiais mais plastificados. Os valores de  $1-c_1$  foram diferentes para filmes de amido e

de farinha, com exceção das condições com 0,3 g glicerol / g material, onde o comportamento é parecido.

A razão  $c_1 / c_2$  é a derivada do modelo de Peleg no tempo igual a zero, representando a taxa inicial de decaimento da força (relaxação). Quando a mesma tende a zero, o material relaxa devagar. Observa-se na Tabela 4.10, que o aumento da quantidade de plastificante ocasionou um decaimento mais rápido da força. A menor taxa foi encontrada para os filmes de farinha com 0,2 g glicerol / g farinha, que mostraram uma taxa de relaxação inicial duas vezes menor que os filmes com 0,3 g glicerol / g farinha.

O valor da razão  $c_1 / c_2$  é fortemente dependente do ajuste do modelo para os instantes iniciais. Mesmo obtendo-se altos coeficientes de correlação no ajuste com todos os dados experimentais, observou-se que o modelo não descreveu satisfatoriamente o comportamento dos dados de relaxação no início do teste, subestimando a taxa inicial de decaimento da força  $c_1 / c_2$  (Figura 4.12). Diante deste problema, efetuou-se o ajuste do modelo aos dados do primeiro segundo de teste, de maneira a determinar com exatidão a taxa inicial de decaimento da força. A Figura 4.13 representa o ajuste com os onze primeiros pontos experimentais utilizados na determinação da taxa para uma amostra de filme, onde se observou que o modelo se ajustou melhor aos dados experimentais. Nesse caso, o valor encontrado para a taxa de relaxação foi igual a  $0,43 \text{ s}^{-1}$ . Se todos os pontos forem usados para o ajuste, o valor calculado erroneamente para a taxa de relaxação seria  $0,16 \text{ s}^{-1}$  (Figura 4.12). Esse exemplo serve para mostrar que o uso do modelo e da razão de relaxação inicial deve ser usado com cuidado, sempre verificando a qualidade do ajuste nos instantes iniciais de relaxação. Tomando esse cuidado, constatou-se que os valores calculados são sempre muito próximos do coeficiente angular da reta que passa pelos primeiros pontos experimentais.

Para a determinação do índice de solidez ( $1-c_1$ ), que está associado ao comportamento global do material, o ajuste do modelo foi realizado levando em conta todos os dados experimentais.

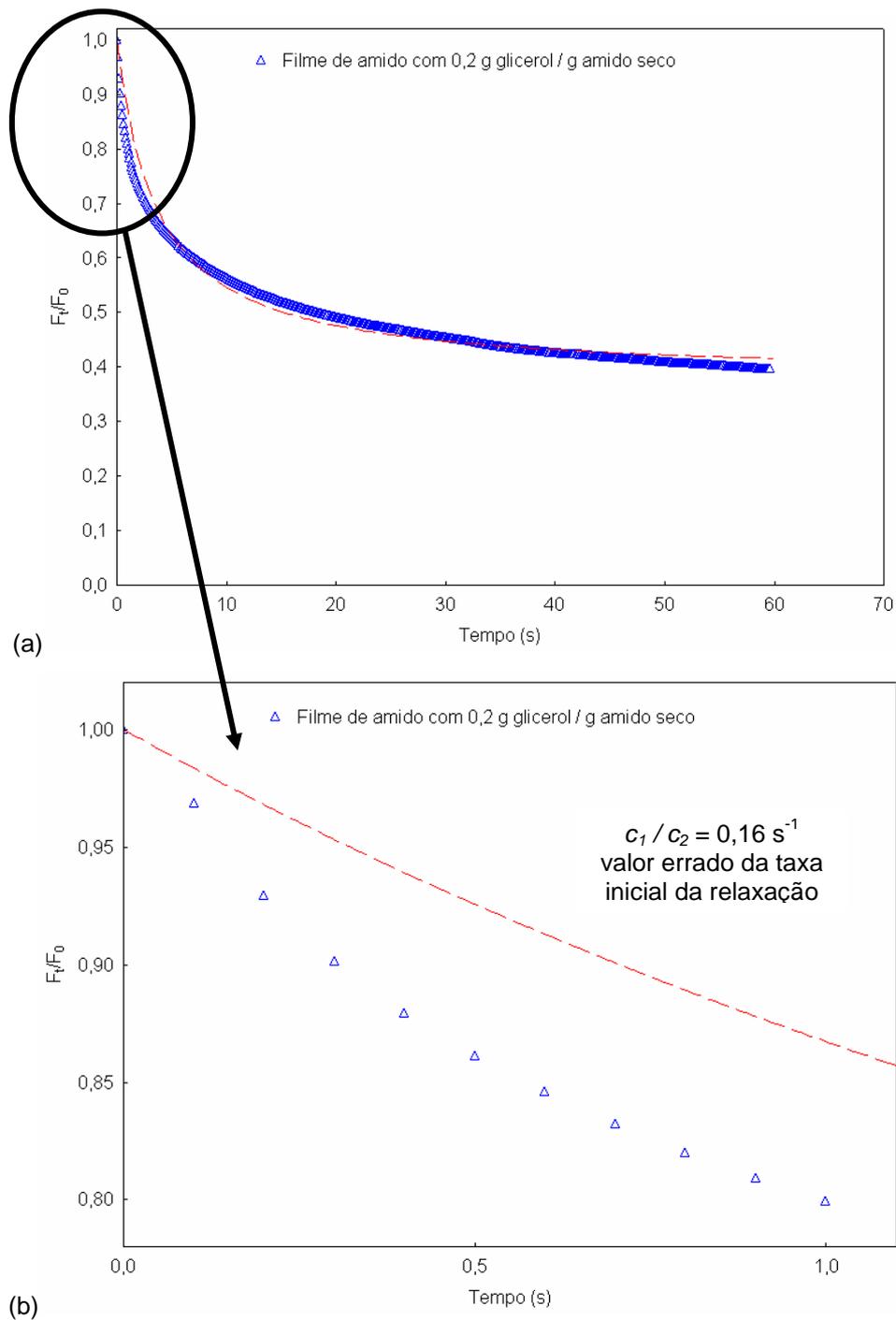


Figura 4.12 – Ajuste do modelo de Peleg aos dados experimentais de relaxação mecânica de uma amostra de filme de amido de arroz utilizando todos os dados experimentais. (a) todos os dados experimentais; (b) amplificação, para ilustrar a má qualidade do ajuste e o conseqüente erro na avaliação da derivada (taxa de relaxação inicial).

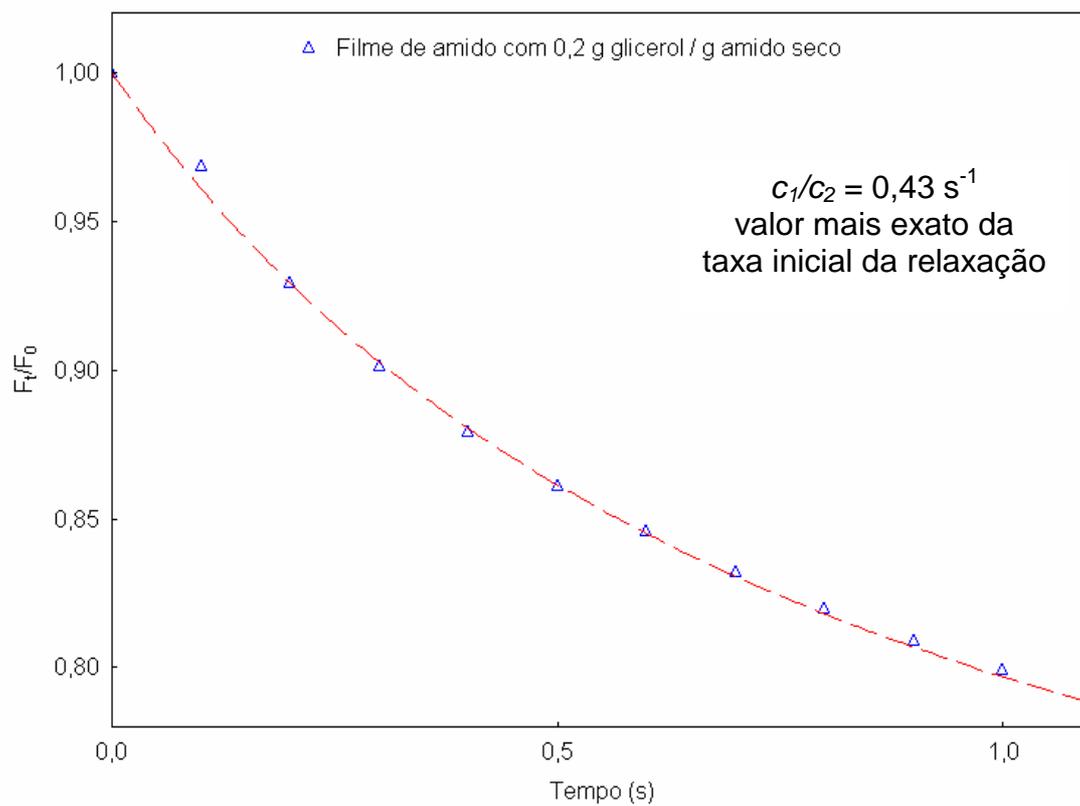


Figura 4.13 – Ajuste do modelo de Peleg aos dados experimentais de relaxação mecânica de uma amostra de filme de amido de arroz utilizando os onze primeiros dados.

## CAPÍTULO V

### 5 Resultados e discussão da caracterização de filmes desenvolvidos com farinha de arroz e fibras de celulose

Neste capítulo apresentam-se os resultados da influência da adição de fibras de celulose como agente reforçador dos filmes de farinha de arroz. Apresentam-se também os resultados de filmes de farinha já apresentados no capítulo anterior para facilitar uma comparação entre as formulações.

#### 5.1 Análise subjetiva

Os filmes de farinha com fibras de celulose passaram por uma análise subjetiva e os resultados estão apresentados na Tabela 5.1, formulações FFG02, FFG03, FFS02 e FFS03.

Tabela 5.1 – Avaliação subjetiva dos filmes de farinha sem fibras e com fibras de celulose.

Formulação	Material do filme	Plastificante	Quantidade			
			de plastificante *	Continuidade	Homogeneidade	Manuseabilidade
FG02	Farinha	Glicerol	0,2	xx	x	xx
FG03	Farinha	Glicerol	0,3	xxx	x	xxx
FS02	Farinha	Sorbitol	0,2	x	x	x
FS03	Farinha	Sorbitol	0,3	x	x	x
FFG02**	Farinha	Glicerol	0,2	xxx	x	xxx
FFG03**	Farinha	Glicerol	0,3	xxx	x	xxx
FFS02**	Farinha	Sorbitol	0,2	xxx	x	xxx
FFS03**	Farinha	Sorbitol	0,3	xxx	x	xxx

xxx excelente, xx boa, x deficiente

\* g plastificante / g material seco.

\*\* Formulações com 0,3 g fibras de celulose / g farinha.

A adição de fibras aos filmes de farinha melhorou a continuidade estrutural dos filmes, demonstrada pela ausência de fraturas ou rupturas nos

filmes após a etapa de secagem. Por outro lado, a homogeneidade dos filmes foi avaliada como deficiente, devido à presença de bolhas.

A manuseabilidade dos filmes melhorou com a adição de fibras, principalmente em filmes plastificados com sorbitol. Alguns trabalhos na literatura indicam que as fibras adicionadas a um material frágil tendem a melhorar as propriedades mecânicas, refletindo nas propriedades de manuseio dos mesmos (DUFRESNE e VIGNON, 1998; WOLLERDORFER e BADER, 1998; AVÉROUS *et al.*, 2001; ALVAREZ e VÁZQUEZ, 2004).

De modo geral, a análise subjetiva dos filmes com fibras mostrou que a quantidade e o tipo de plastificante não influenciou suas características globais, ou seja, as quatro formulações com fibras foram macroscopicamente iguais.

## **5.2 Microscopia eletrônica de varredura**

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada nos filmes de farinha de arroz com fibras de celulose preparados com 0,3 g plastificante/ g material. As Figuras 5.1 e 5.2 mostram as micrografias das superfícies dos filmes com fibras plastificados com glicerol e com sorbitol, respectivamente. A Figura 5.3 apresenta as micrografias das fraturas dos filmes reforçados com fibras e plastificados com glicerol e com sorbitol. De acordo com as micrografias, observou-se que as fibras ficaram bem cimentadas pela rede formada pela mistura polimérica gelatinizada. Visualmente, não há diferenças entre as micrografias dos filmes plastificados com glicerol e com sorbitol. As micrografias permitiram observar que, assim como nos filmes de farinha sem fibras, a presença de partículas que não penetraram na rede polimérica também foi observada. A distribuição das fibras nos filmes ocorreu em várias direções, de forma aleatória, efeito também encontrado por Müller (2007), adicionando fibras de celulose em filmes de amido de mandioca.

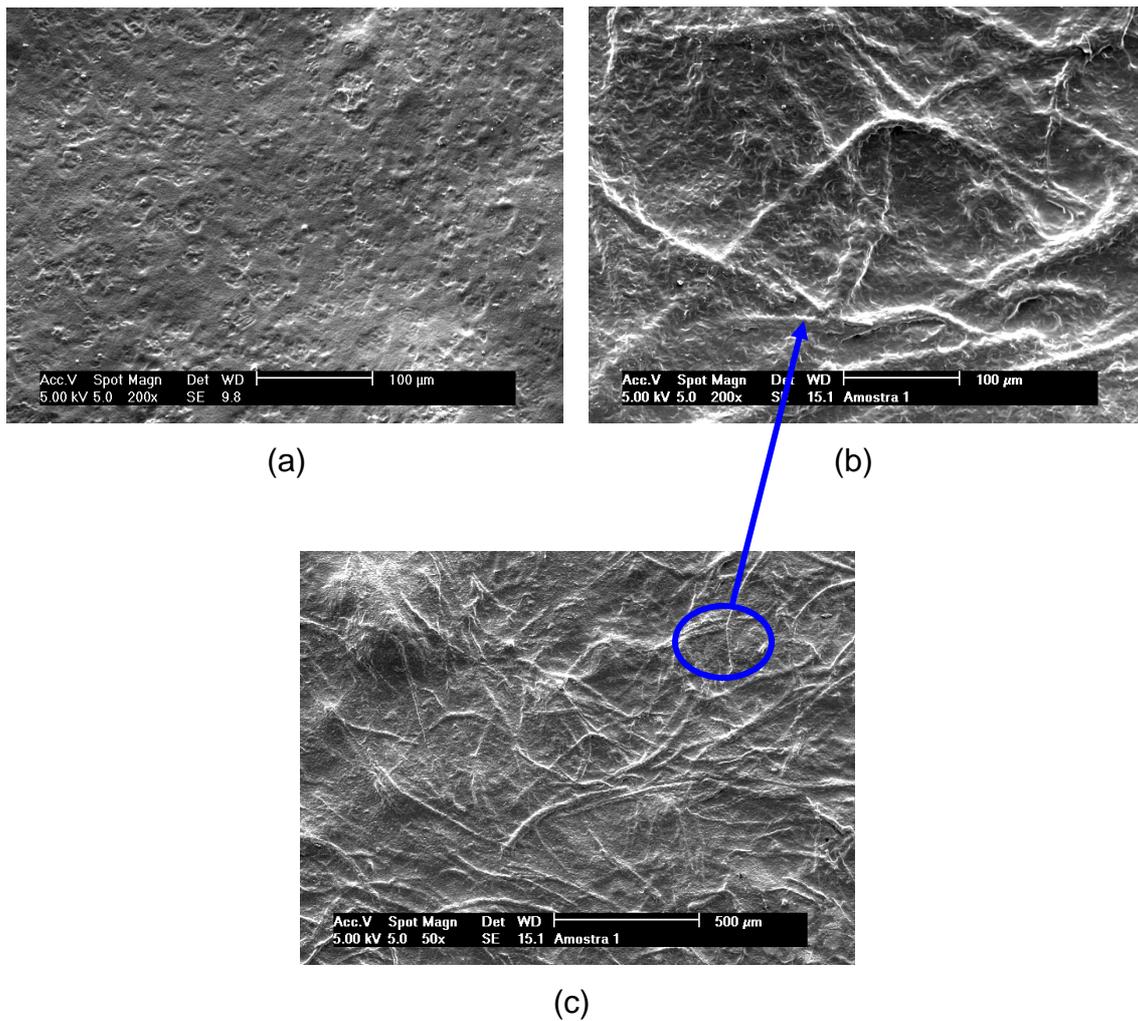


Figura 5.1 – Micrografias de superfície dos filmes obtidas através da microscopia eletrônica de varredura: (a) filme de farinha de arroz com 0,3 g glicerol / g farinha seca; (b) e (c) filme de farinha de arroz e fibras de celulose com 0,3 g glicerol / g farinha seca.

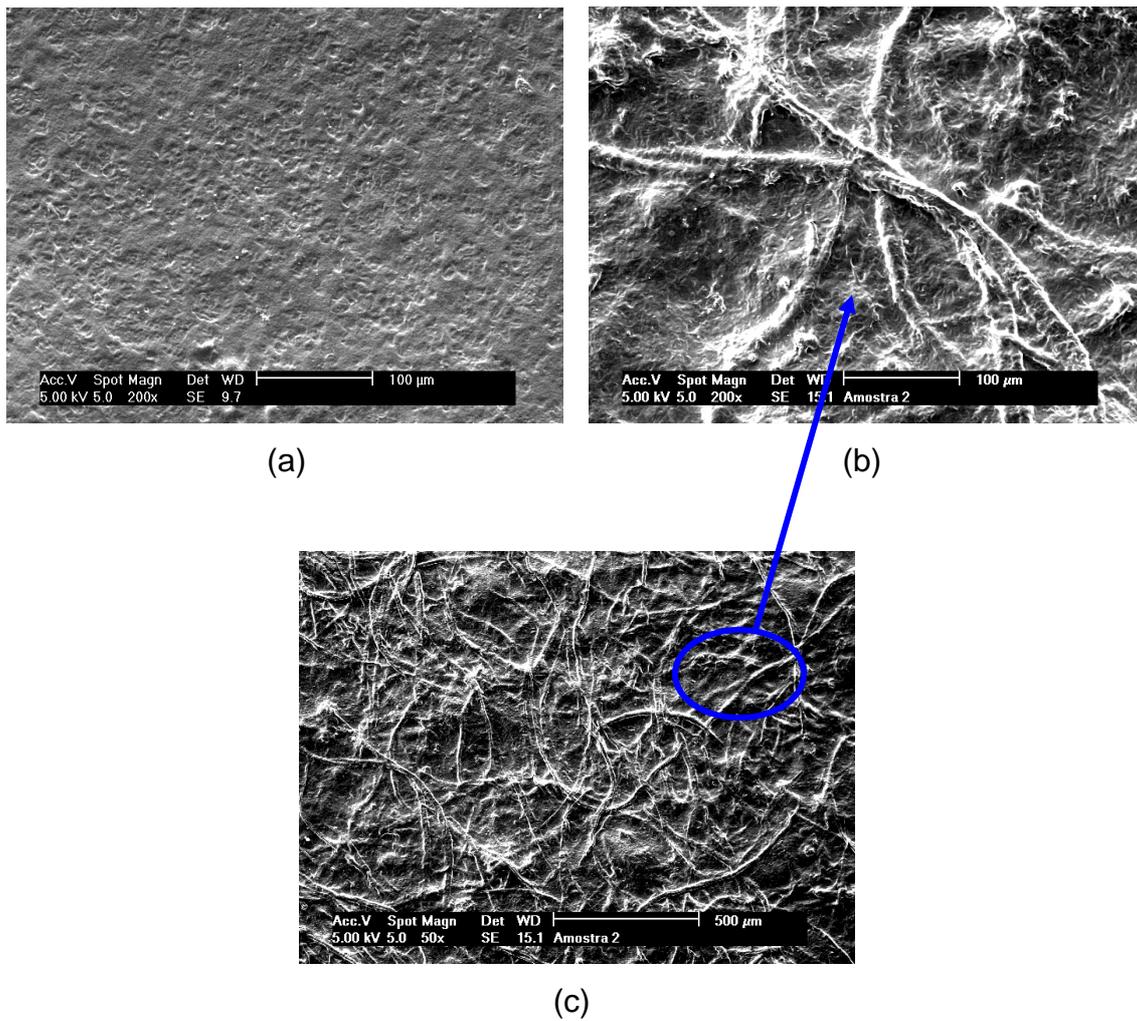
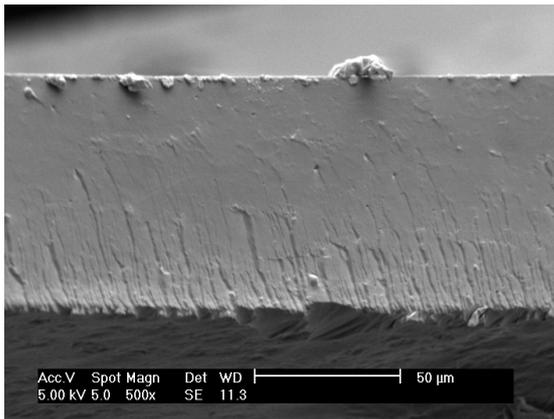
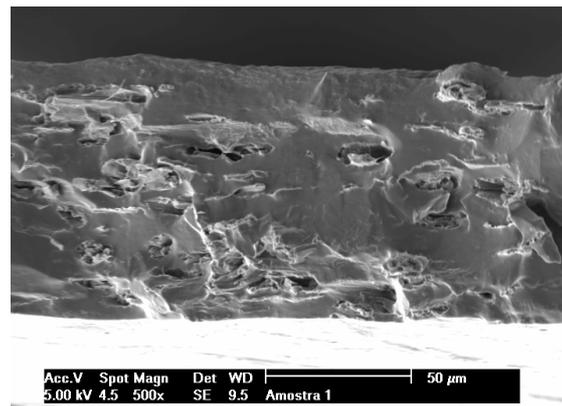


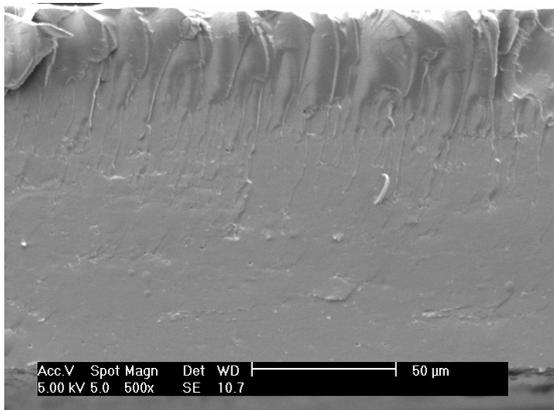
Figura 5.2 – Micrografias de superfície dos filmes obtidas através da microscopia eletrônica de varredura: (a) filme de farinha de arroz com 0,3 g sorbitol / g farinha seca; (b) e (c) filme de farinha de arroz e fibras de celulose com 0,3 g sorbitol / g farinha seca.



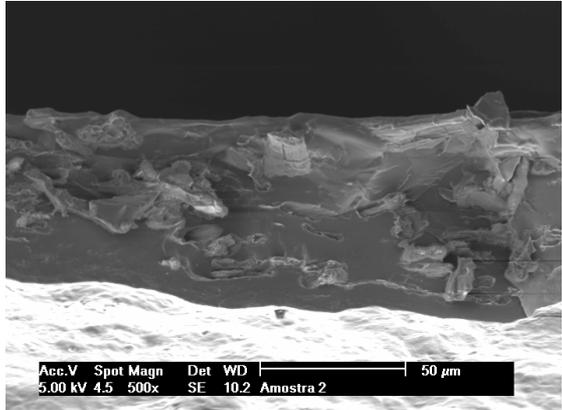
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.3 – Micrografias de fratura dos filmes obtidas através da microscopia eletrônica de varredura: (a) filme de farinha de arroz com 0,3 g glicerol / g farinha seca; (b) filme de farinha de arroz e fibras de celulose com 0,3 g glicerol / g farinha seca; (c) filme de farinha de arroz com 0,3 g sorbitol / g farinha seca; (d) filme de farinha de arroz e fibras de celulose com 0,3 g sorbitol / g farinha seca.

### 5.3 Densidade e espessura

Os valores de densidade e espessura dos filmes sem fibras e com fibras de celulose, encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Densidade e espessura dos filmes de farinha sem fibras e com fibras de celulose.

<i>Formulação</i>	<i>Densidade* (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Espessura (mm)</i>
FG02	1,17 ± 0,06 <sup>cd</sup>	0,11 ± 0,04 <sup>a</sup>
FG03	1,40 ± 0,17 <sup>d</sup>	0,13 ± 0,04 <sup>a</sup>
FS02	1,13 ± 0,08 <sup>bd</sup>	0,13 ± 0,05 <sup>a</sup>
FS03	1,24 ± 0,07 <sup>d</sup>	0,12 ± 0,04 <sup>a</sup>
FFG02	0,96 ± 0,07 <sup>abc</sup>	0,14 ± 0,03 <sup>a</sup>
FFG03	1,01 ± 0,10 <sup>abc</sup>	0,14 ± 0,03 <sup>a</sup>
FFS02	0,84 ± 0,07 <sup>a</sup>	0,14 ± 0,03 <sup>a</sup>
FFS03	0,90 ± 0,09 <sup>ab</sup>	0,14 ± 0,02 <sup>a</sup>

(FG02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FG03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de glicerol / g farinha seca, (FS02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FS03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de sorbitol / g farinha seca, (FFG02) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FFG03) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,3 g de glicerol / g farinha seca, (FFS02) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FFS03) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,3 g de sorbitol / g farinha seca.

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (5%).

\* Densidade realizada com o filme desidratado.

Segundo a Tabela 5.2, os valores de densidade dos filmes sem fibras variaram de 1,13 a 1,40 g / cm<sup>3</sup>, enquanto os filmes adicionados de fibras apresentaram densidades que variaram de 0,84 a 1,01 g / cm<sup>3</sup>. Como era de se esperar, a adição de fibras diminuiu a densidade dos filmes, pois a fibra de celulose é menos densa que o amido. Este fato é muito comentado por autores que trabalharam com adição de fibras em polímeros biodegradáveis (DUFRESNE e VIGNON, 1998; WOLLERDORFER e BADER, 1998, AVÉROUS e BOQUILLON, 2004). Müller (2007) também encontrou valores de densidade que diminuíram com o acréscimo de fibras. O autor relata que a adição de 0,3 g fibras de celulose / g amido em filmes de amido de mandioca, em uma formulação com 0,3 g glicerol / g amido, resultou em um valor de densidade de 1,32 ± 0,08 g / cm<sup>3</sup>, enquanto que nos filmes sem fibras o valor da densidade foi 2,41 ± 0,12 g / cm<sup>3</sup>.

As espessuras dos filmes com fibras foram estatisticamente iguais aos filmes sem fibras.

#### 5.4 Isotermas de sorção de água

As isotermas de sorção de umidade dos filmes de farinha sem fibras e com fibras de celulose, plastificados com glicerol e com sorbitol, estão apresentadas nas Figuras 5.4 e 5.5. Os dados experimentais também foram ajustados pelo modelo de Guggenheim - Anderson - de Boer e os valores dos parâmetros deste modelo encontram-se na Tabela 5.3. O modelo de GAB ajustou-se satisfatoriamente aos dados experimentais, com coeficientes de correlação acima de 0,99.

De acordo com as isotermas dos filmes plastificados com glicerol (Figura 5.4), as umidades de equilíbrio em filmes com fibras foram menores que nos filmes sem fibras nas maiores zonas de umidade relativa. Observou-se também que as umidades de equilíbrio dos filmes plastificados com glicerol foram mais sensíveis à concentração do plastificante, quando se comparou com resultados dos filmes preparados com de sorbitol (Figura 5.5).

Dufresne e Vignon (1998) e Curvelo *et al.* (2001) adicionaram fibras de celulose em filmes de amido de batata e milho, respectivamente, e observaram uma diminuição da quantidade de água adsorvida pelo material. Avérous *et al.* (2001) atribuem essa diminuição da afinidade com a água às interações das fibras com a matriz polimérica, onde as fibras substituem os sítios ativos que se ligavam predominantemente com a água.

Valores muito próximos aos encontrados neste trabalho foram relatados por Dufresne e Vignon (1998). Estes autores apresentaram dados de umidade de equilíbrio de filmes de amido com 0,3 g fibras de celulose / g amido, acondicionados a 95% de umidade relativa. Os filmes elaborados por esses autores apresentaram uma umidade de equilíbrio de 0,47 g água / g sólidos secos, enquanto no presente trabalho, os filmes de farinha com formulação análoga atingiram uma umidade de equilíbrio de aproximadamente 0,5 g água / g sólidos secos, quando condicionados em atmosfera com 90% de umidade relativa. Müller (2007) em filmes de amido de mandioca com 0,3 g fibras de celulose / g amido encontrou valores de umidade de equilíbrio de 0,55 g água / g sólidos secos, também quando condicionados a 90% de umidade relativa.

A formulação com farinha, fibras de celulose e 0,2 g sorbitol / g farinha foi a formulação que apresentou menor umidade de equilíbrio em altas

umidades relativas, 0,25 g água / g sólidos secos em uma ambiente de 90% de umidade relativa, valor menor que os de filmes de amido de arroz apresentados no capítulo anterior.

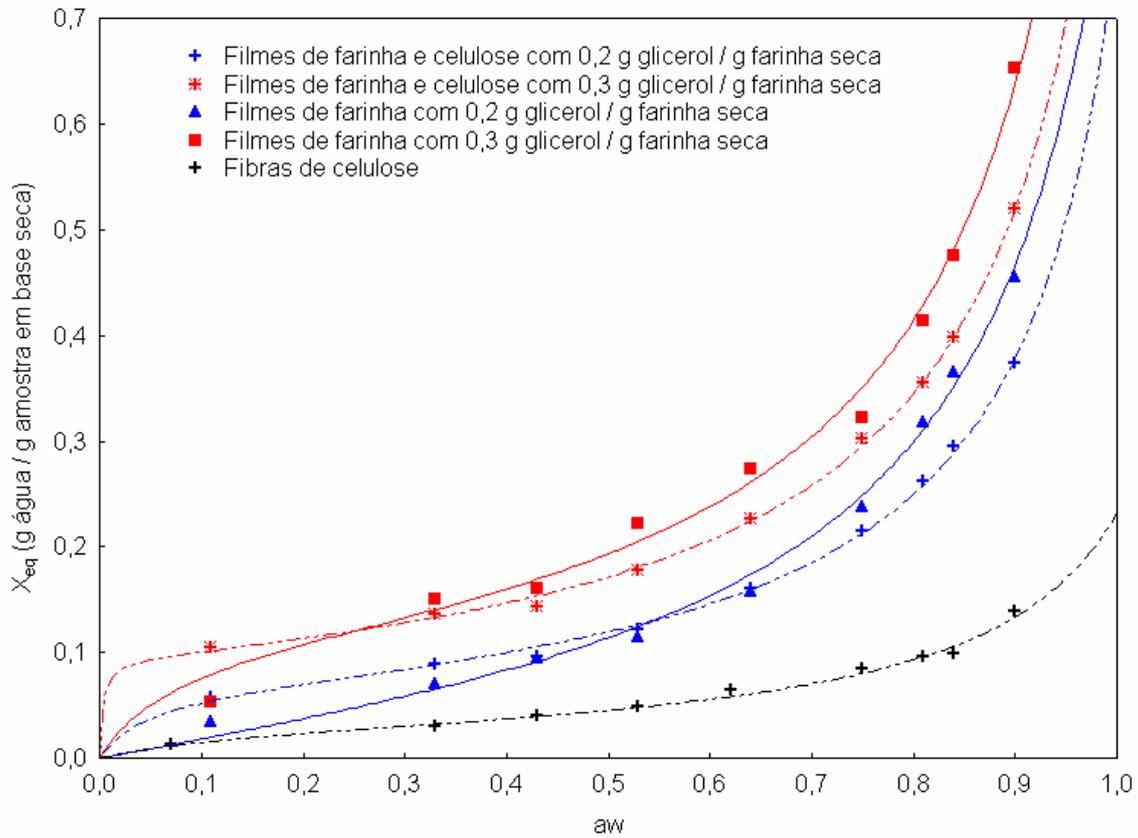


Figura 5.4 – Isothermas de sorção de água dos filmes de farinha sem fibras e com fibras de celulose plastificados com glicerol. Símbolos: valores experimentais, médias de duplicatas.

Curvas: modelo de GAB.

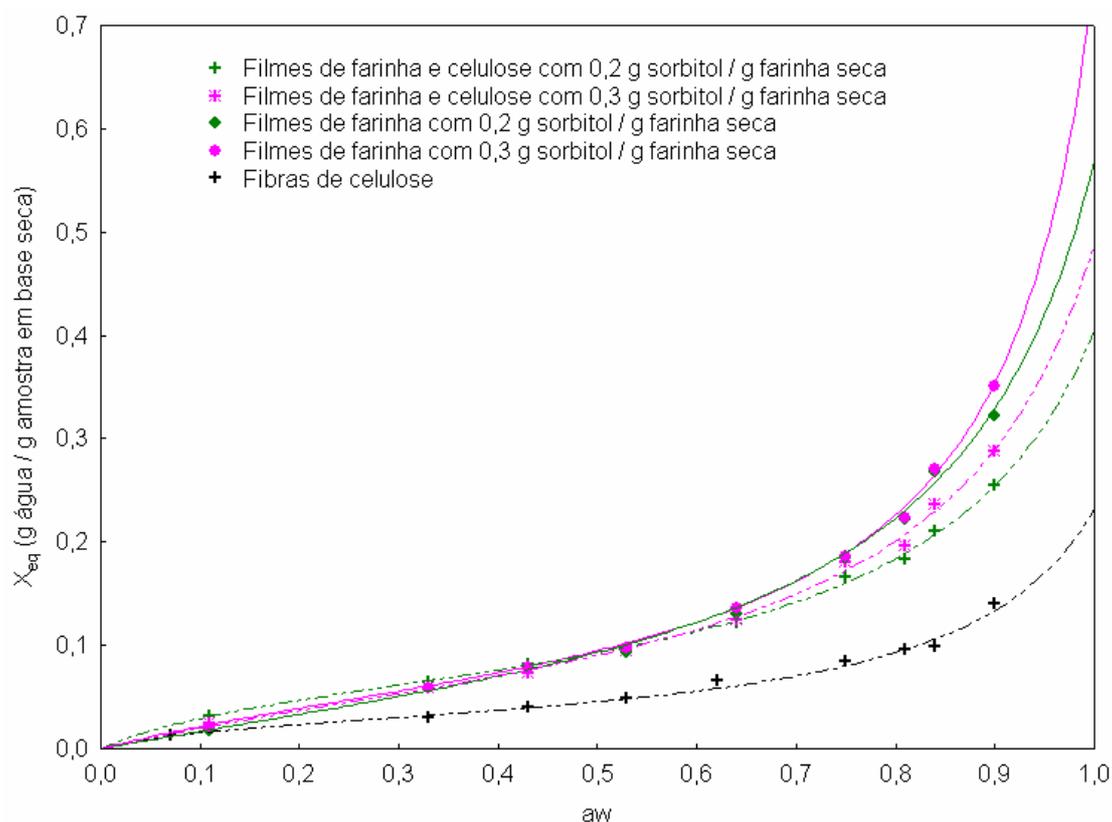


Figura 5.5 – Isotermas de sorção de água dos filmes de farinha sem fibras e com fibras de celulose plastificados com sorbitol. Símbolos: valores experimentais, médias de duplicatas.  
Curvas: modelo de GAB.

Tabela 5.3 – Parâmetros do modelo de Guggenheim - Anderson - de Boer das isotermas de sorção para os filmes sem fibras e com fibras de celulose.

Formulação	Parâmetros			
	$X_0^*$	$k$	$C$	$R^2$
FG02	$0,103 \pm 0,011^{dc}$	$0,89 \pm 0,01^{ab}$	$1,96 \pm 0,55^a$	> 0,99
FG03	$0,113 \pm 0,003^d$	$0,92 \pm 0,01^b$	$15,37 \pm 0,66^a$	> 0,97
FS02	$0,081 \pm 0,013^{abc}$	$0,87 \pm 0,03^{ab}$	$2,46 \pm 0,81^a$	> 0,99
FS03	$0,066 \pm 0,007^{ab}$	$0,91 \pm 0,01^{ab}$	$4,16 \pm 2,02^a$	> 0,99
FFG02	$0,068 \pm 0,0003^{ab}$	$0,91 \pm 0,003^{ab}$	$22,16 \pm 1,76^a$	> 0,99
FFG03	$0,094 \pm 0,0005^{bc}$	$0,91 \pm 0,001^{ab}$	$308,75 \pm 72,57^b$	> 0,99
FFS02	$0,062 \pm 0,002^{ae}$	$0,85 \pm 0,01^a$	$8,13 \pm 1,12^a$	> 0,99
FFS03	$0,069 \pm 0,007^{be}$	$0,86 \pm 0,02^{ab}$	$3,73 \pm 0,80^a$	> 0,99

(FG02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FG03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de glicerol / g farinha seca, (FS02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FS03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de sorbitol / g farinha seca, (FFG02) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FFG03) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,3 g de glicerol / g farinha seca, (FFS02) Filmes de farinha de arroz com

fibras de celulose e 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FFS03) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,3 g de sorbitol / g farinha seca.

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (5%).

\* g água / g amostra seca.

A umidade na monocamada dos filmes ( $X_0$ ) foi afetada pela adição de fibras apenas nos filmes plastificados com glicerol, onde a mesma diminuiu. Nos filmes plastificados com sorbitol, a inclusão de fibras não alterou a umidade na monocamada. Uma possível explicação reside no fato do sorbitol possuir uma interação maior com o amido, diminuindo a capacidade dos filmes interagirem com a água. No presente caso, essa interação poderia se dar também com a celulose.

O valor de  $k$ , novamente não foi afetado significativamente pela composição do filme. O parâmetro  $C$  apresentou grandes variações, mas como o valor desse parâmetro depende muito do método usado na estimativa do mesmo, não serão feitas comparações com resultados de outros autores.

## 5.5 Permeabilidade ao vapor de água

As curvas médias de ganho de umidade durante as 24 horas de experimento encontram-se na Figura 5.6. A Tabela 5.4 apresenta os valores de permeabilidade para os filmes de farinha sem fibras e com fibras de celulose.

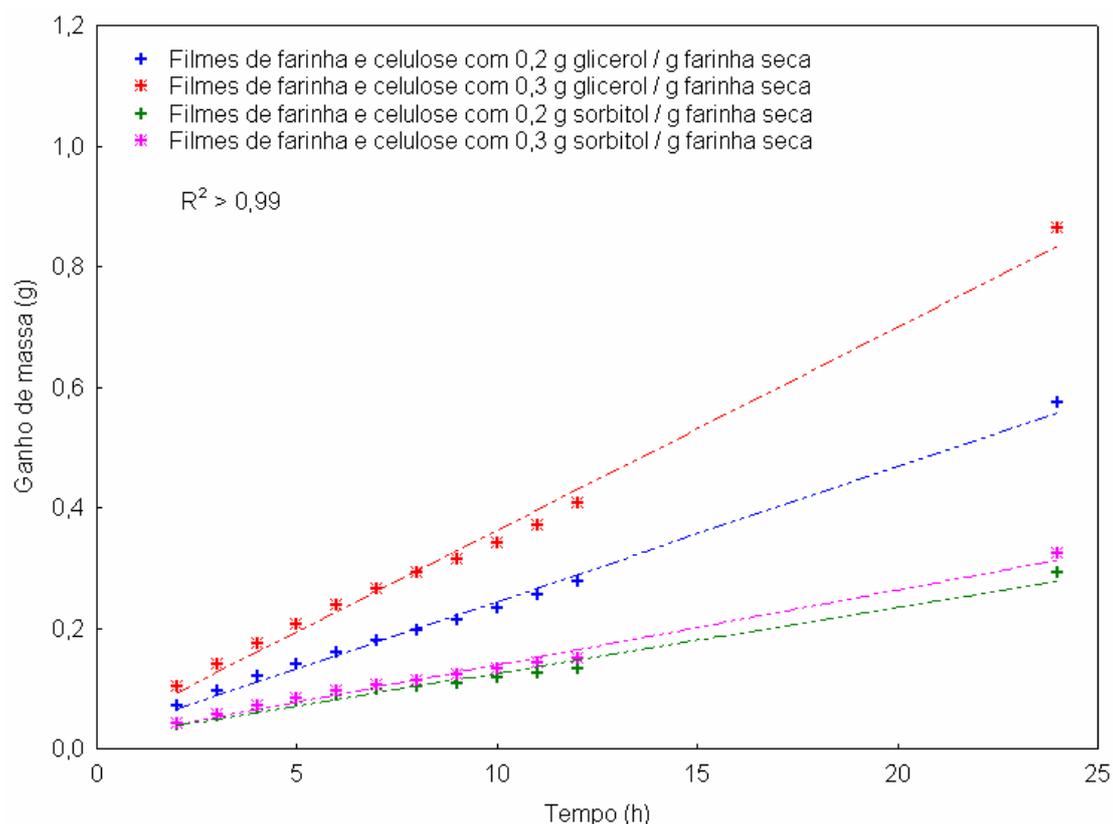


Figura 5.6 – Ganho de umidade do  $\text{CaCl}_2$  (UR = 2%) durante 24 horas a 25 °C e UR = 75% através dos filmes de farinha de arroz com fibras de celulose.

Tabela 5.4 – Valores de permeabilidade ao vapor de água para filmes de farinha sem fibras e com fibras de celulose.

Formulação	$K^w$ (g / (h.m.Pa)) x $10^8$
FG02	41,00 ± 3,64 <sup>c</sup>
FG03	63,62 ± 6,08 <sup>d</sup>
FS02	12,61 ± 0,54 <sup>a</sup>
FS03	13,95 ± 0,10 <sup>a</sup>
FFG02	27,28 ± 0,64 <sup>b</sup>
FFG03	40,09 ± 0,95 <sup>c</sup>
FFS02	11,29 ± 1,23 <sup>a</sup>
FFS03	11,74 ± 0,31 <sup>a</sup>

(FG02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FG03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de glicerol / g farinha seca, (FS02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FS03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de sorbitol / g farinha seca, (FFG02) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FFG03) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,3 g de glicerol / g farinha seca, (FFS02) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FFS03) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,3 g de sorbitol / g farinha seca.

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (5%).

As permeabilidades dos filmes sem fibras variaram entre 12,61 e 63,62 x 10<sup>-8</sup> g / (h.m.Pa), enquanto as permeabilidades dos filmes adicionados de fibras variaram entre 11,29 a 40,09 x 10<sup>-8</sup> g / (h.m.Pa). Para as mesmas concentrações de plastificante, a adição de fibras aos filmes plastificados com glicerol diminuiu em aproximadamente 35% o valor da permeabilidade ao vapor de água. Para filmes plastificados com sorbitol, a adição de fibras não modificou a permeabilidade, corroborando com a hipótese que o sorbitol tem uma maior afinidade com o amido do que com moléculas como a água ou a celulose. Também foi observado que, nos filmes plastificados com sorbitol (na presença ou não de fibras), a variação da concentração de plastificante influenciou pouco a permeabilidade ao vapor de água dos mesmos.

O único trabalho encontrado sobre a influencia da adição de fibras sobre a permeabilidade ao vapor de água de filmes de amido foi o recente trabalho de Müller (2007). Trabalhando com umidade relativa de 64% no interior e de 90% no exterior da célula, o autor observou que a adição de fibras (0,30 g fibras / g amido) em filmes de amido de mandioca com 0,3 g glicerol / g amido ocasionou um decréscimo de 33% na permeabilidade ao vapor de água, quando comparado com os filmes sem fibras.

## **5.6 Coeficiente de solubilidade da água nos filmes**

As derivadas do modelo de GAB ajustadas para filmes de farinha desenvolvidos com fibras de celulose estão apresentadas na Figura 5.7. Os valores dos coeficientes de solubilidade da água nos filmes a 75% de umidade relativa encontram-se na Tabela 5.5.

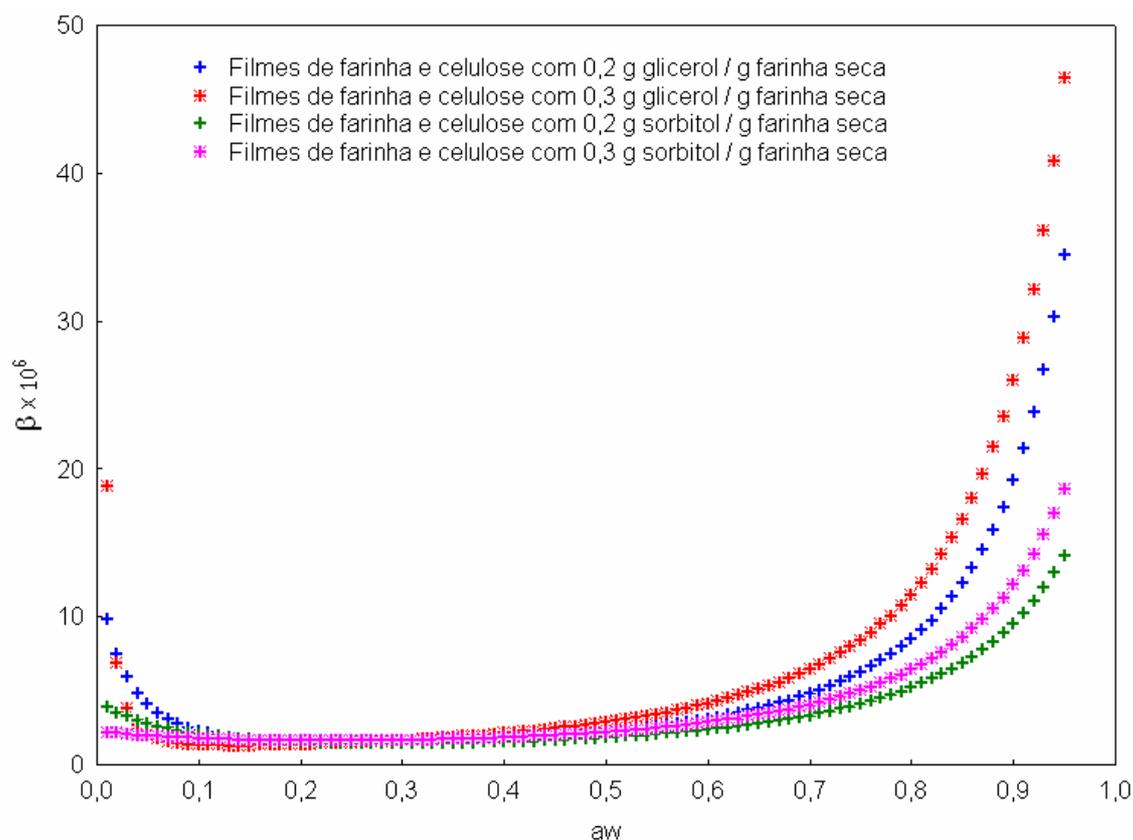


Figura 5.7 – Coeficientes de solubilidade da água nos filmes de farinha com fibras de celulose em diferentes umidades relativas.

Tabela 5.5 – Coeficientes de solubilidade da água nos filmes de farinha sem fibras e com fibras de celulose.

Formulação	$\beta \times 10^6$ (g água / (g sólidos.Pa))
FG02	8,68
FG03	10,70
FS02	5,91
FS03	6,23
FFG02	6,24
FFG03	8,42
FFS02	4,10
FFS03	5,00

(FG02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FG03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de glicerol / g farinha seca, (FS02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FS03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de sorbitol / g farinha seca, (FFG02) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FFG03) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,3 g de glicerol / g farinha seca, (FFS02) Filmes de farinha de arroz com

fibras de celulose e 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FFS03) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,3 g de sorbitol / g farinha seca.

Segundo a Figura 5.7, o coeficiente de solubilidade em atividade de água entre 0,10 e 0,60 permaneceu constante, aumentando consideravelmente a partir de 0,70.

O coeficiente de solubilidade da água nos filmes diminuiu com a adição de fibras, de 5,91 a 10,70 g água / (g sólidos.Pa) (filmes sem fibras) até 4,10 a 8,42 g água / (g sólidos.Pa) (filmes com fibras). Müller (2007) também encontrou valores do coeficiente de solubilidade que diminuam com o incremento de fibras de celulose em filmes de amido de mandioca, comportamento que foi associado ao forte caráter hidrofílico do amido quando comparado com as fibras de celulose, descrito também por outros autores (FUNKE *et al.*, 1997; AVÉROUS *et al.*, 2001; CURVELO *et al.*, 2001).

## 5.7 Propriedades mecânicas

### 5.7.1 Testes de tração

As propriedades de tração dos filmes de farinha na ausência e presença de fibras de celulose encontram-se na Tabela 5.6. Na Figura 5.8, são apresentadas as curvas médias obtidas para os filmes adicionados de fibras.

Tabela 5.6 – Propriedades de tração dos filmes de farinha de arroz sem fibras e com fibras de celulose.

<i>Formulação</i>	<i>Tensão de ruptura (MPa)</i>	<i>Alongamento (%)</i>	<i>Módulo Young (MPa)</i>
FG02	10,31 ± 1,02 <sup>c</sup>	2,73 ± 0,50 <sup>a</sup>	560,74 ± 64,29 <sup>cd</sup>
FG03	1,34 ± 0,11 <sup>a</sup>	66,43 ± 8,48 <sup>e</sup>	22,21 ± 5,97 <sup>a</sup>
FS02	14,99 ± 2,92 <sup>de</sup>	2,24 ± 0,39 <sup>a</sup>	815,99 ± 116,71 <sup>ef</sup>
FS03	7,23 ± 1,51 <sup>b</sup>	4,32 ± 0,28 <sup>ab</sup>	248,57 ± 54,75 <sup>b</sup>
FFG02	20,64 ± 0,81 <sup>f</sup>	4,03 ± 0,68 <sup>ac</sup>	1001,30 ± 194,39 <sup>e</sup>
FFG03	13,49 ± 1,55 <sup>d</sup>	8,78 ± 2,21 <sup>bcd</sup>	492,03 ± 86,59 <sup>c</sup>

FFS02	22,51 ± 2,58 <sup>f</sup>	3,27 ± 0,76 <sup>a</sup>	1242,02 ± 149,28 <sup>g</sup>
FFS03	16,76 ± 1,09 <sup>e</sup>	4,67 ± 0,47 <sup>ad</sup>	728,08 ± 94,39 <sup>df</sup>

(FG02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FG03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de glicerol / g farinha seca, (FS02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FS03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de sorbitol / g farinha seca, (FFG02) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FFG03) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,3 g de glicerol / g farinha seca, (FFS02) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FFS03) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,3 g de sorbitol / g farinha seca.

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (5%).

Os filmes adicionados de fibras apresentaram maiores tensões na ruptura, comportamento também encontrado por outros autores que trabalharam com a adição de fibras em compósitos biodegradáveis (FUNKE *et al.*, 1997; AVÉROUS *et al.*, 2001; CURVELO *et al.*, 2001; AVÉROUS e BOQUILLON, 2004; MA *et al.*, 2005; AVÉROUS e DIGABEL, 2006; MÜLLER, 2007). Estes altos valores de tensão admitem que haja uma grande adesão entre a matriz polimérica e as fibras de celulose.

A adição de fibras aos filmes não modificou muito a capacidade de alongamento dos mesmos, exceção feita à formulação com 0,3 g glicerol, onde a capacidade de alongamento dos filmes diminuiu de 66,43% para 8,78%.

Analogamente à tensão de ruptura, o módulo de Young também aumentou com a adição de fibras. O maior impacto, entretanto, foi observado para a maior concentração de glicerol, onde o módulo de Young aumentou 22 vezes. Müller (2007), incorporando 0,3 g fibras de celulose / g amido em filmes de amido de mandioca, também encontrou um módulo de elasticidade exatamente 22 vezes maior que em filme sem fibras.

Ma *et al.* (2005), trabalhando com filmes de amido de milho com 0,3 g glicerol / g amido, encontraram valores de tensão em torno de 5 MPa, alongamento próximo a 100% e módulo de Young de 50 MPa. Quando esses autores incorporaram 20% de fibras de celulose, eles encontraram 15 MPa, 2% e 140 MPa de tensão, alongamento e módulo de Young, respectivamente. O aumento da tensão e do módulo de Young foi atribuído às fortes ligações entre as macromoléculas amido e celulose causada pela semelhança química das moléculas.

Filmes sem fibras com 0,3 g glicerol / g farinha seca atingiram uma umidade de 0,23 g água / g amostra seca, quando acondicionados em umidade relativa de 58%. Por outro lado, filmes com fibras preparados com a mesma quantidade de plastificante e nas mesmas condições de armazenamento alcançaram 0,14 g água / g amostra seca. Tendo a água um poder plastificante, esta diminuição da umidade com a adição de fibras também contribui para o aumento da tensão, diminuição do alongamento e aumento do módulo elástico.

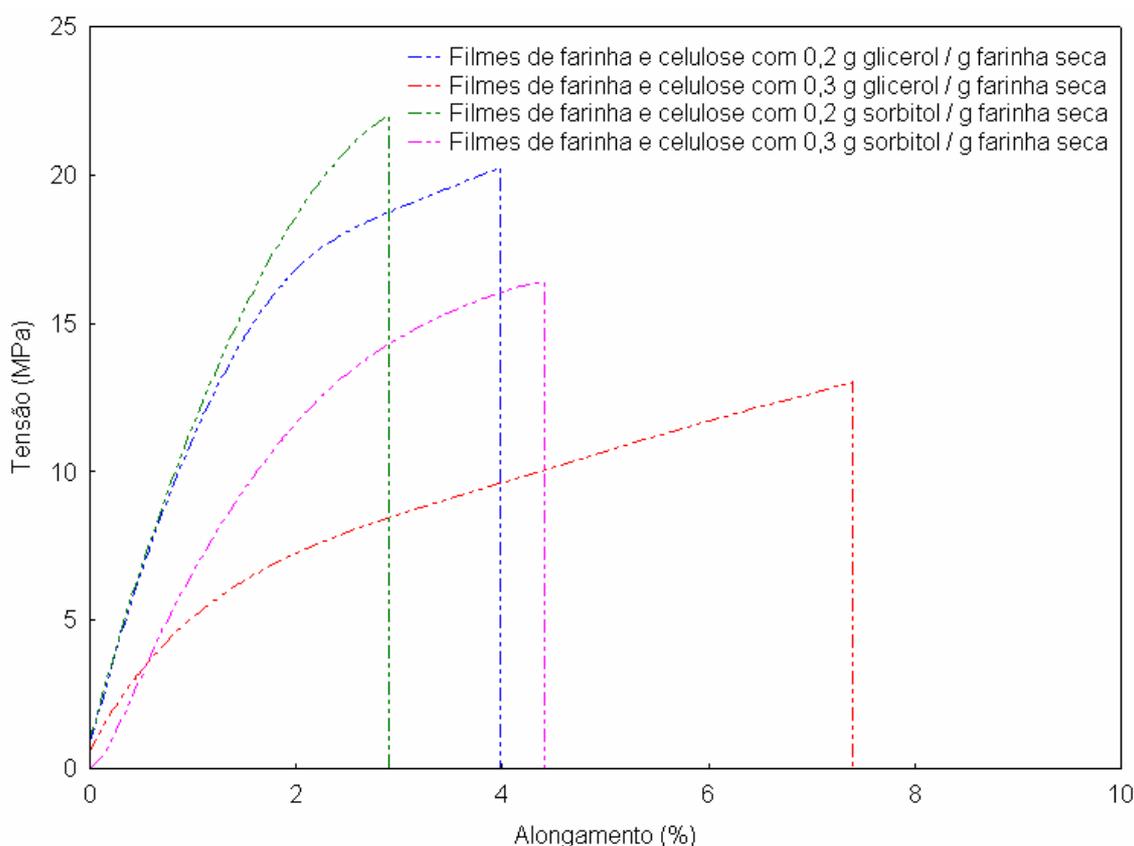


Figura 5.8 – Tensão vs alongamento dos filmes de farinha adicionados de fibras de celulose.

### 5.7.2 Ensaio de relaxação

As curvas de relaxação dos filmes adicionados de fibras encontram-se na Figura 5.9 e os valores de força máxima, razão de relaxação e parâmetros de Peleg (1980) encontram-se na Tabela 5.7.

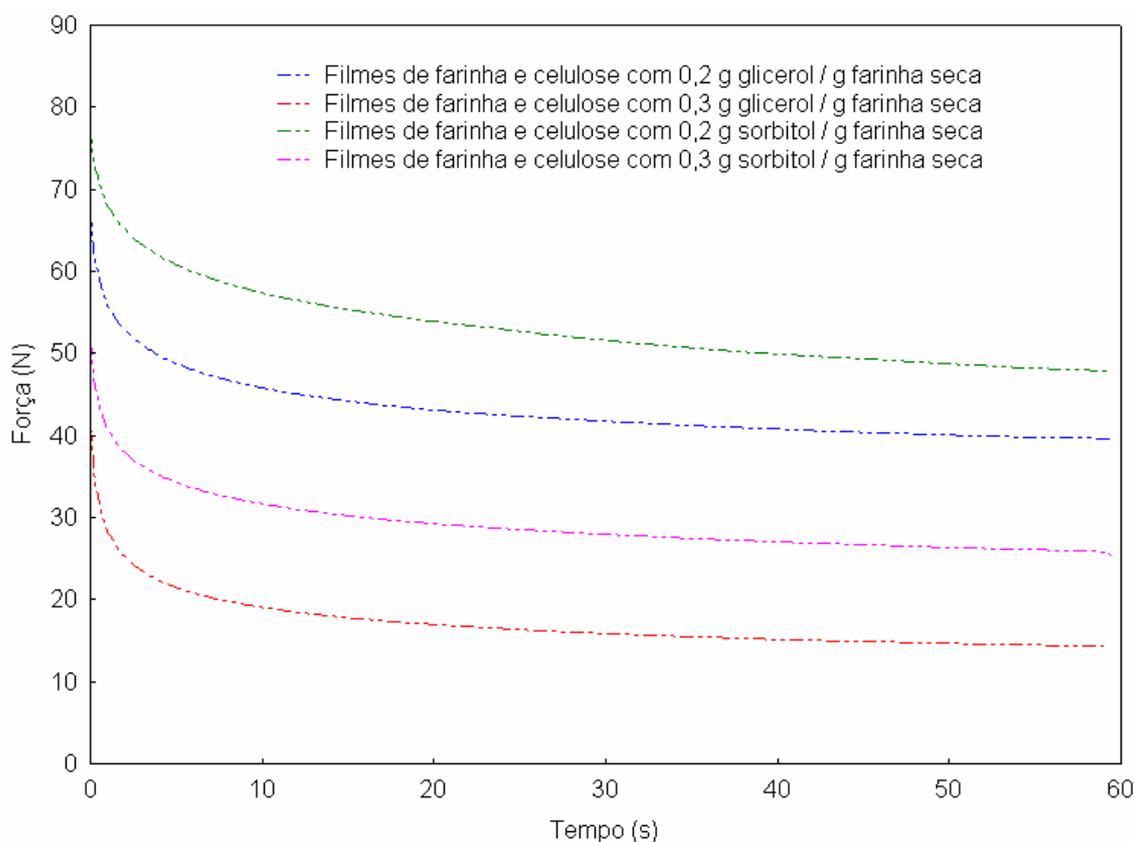


Figura 5.9 – Curvas de relaxação para os filmes de farinha com fibras de celulose.

Tabela 5.7 – Força máxima, razão de relaxação ( $F_t/F_0$ , após um minuto de teste) e parâmetros do modelo empírico de Peleg dos filmes sem fibras e com fibras de celulose.

Formulação	Força máxima (N)	Razão de Relaxação*	$1-c_1$	$c_1/c_2^{**}$ ( $s^{-1}$ )	$R^2$
FG02	$31,41 \pm 1,27^b$	$0,49 \pm 0,02^c$	$0,48 \pm 0,02^c$	$0,35 \pm 0,02^a$	$> 0,97$
FG03	$10,17 \pm 0,99^a$	$0,29 \pm 0,02^a$	$0,28 \pm 0,04^a$	$0,75 \pm 0,11^b$	$> 0,98$
FFG02	$68,57 \pm 4,62^e$	$0,58 \pm 0,02^d$	$0,57 \pm 0,02^d$	$0,60 \pm 0,09^b$	$> 0,95$
FFG03	$42,01 \pm 0,83^c$	$0,34 \pm 0,02^b$	$0,34 \pm 0,02^b$	$0,95 \pm 0,17^c$	$> 0,95$
FFS02	$77,22 \pm 3,58^f$	$0,62 \pm 0,02^d$	$0,61 \pm 0,02^d$	$0,33 \pm 0,08^a$	$> 0,95$
FFS03	$51,31 \pm 3,04^d$	$0,50 \pm 0,02^c$	$0,50 \pm 0,02^c$	$0,68 \pm 0,03^b$	$> 0,95$

(FG02) Filmes de farinha de arroz com 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FG03) Filmes de farinha de arroz com 0,3 g de glicerol / g farinha seca, (FFG02) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,2 g de glicerol / g farinha seca, (FFG03) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,3 g de glicerol / g farinha seca, (FFS02) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,2 g de sorbitol / g farinha seca, (FFS03) Filmes de farinha de arroz com fibras de celulose e 0,3 g de sorbitol / g farinha seca.

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (5%).

\* Após um minuto de ensaio.

\*\* Ajuste dos onze primeiros pontos.

Os valores de força máxima para os filmes adicionados de fibras variaram entre 42,01 a 77,22 N. A força máxima aumentou com a adição das fibras. Por exemplo, em filmes com fibras e 0,2 g glicerol / g farinha, a força máxima atingiu 68,57 N enquanto no filme sem fibras atingiu 31,41 N.

Os valores de razão de relaxação dos filmes indicaram que a adição de fibras fortaleceu a matriz polimérica, não permitindo que a estrutura do filme relaxasse com mais facilidade, comparado com os filmes somente de farinha. Avérous *et al.* (2001) e Avérous e Boquillon (2004), realizando análises dinâmicas de relaxação, encontraram um aumento do módulo de armazenagem em filmes de amido quando adicionados de fibras, apontando para um comportamento próximo aos sólidos elásticos ideais.

O modelo de Peleg (1980) descreveu os pontos experimentais com coeficientes de correlação maiores que 0,95. De acordo com a Tabela 5.7, filmes plastificados com glicerol apresentaram valores do parâmetro  $1-c_1$  superiores quando adicionado de fibras, onde a quantidade de fibra adicionada tornou o filme mais sólido.

A taxa inicial de decaimento  $c_1 / c_2$  aumentou com a adição de fibras, onde estas deveriam atuar como um reforçador. Uma explicação para este acontecimento pode ser que, o tracionamento de 50% do alongamento na ruptura utilizado para realizar o teste de relaxação, foi muito elevado, ocasionando uma desestruturação rápida logo no início do teste. Entretanto, mesmo com maiores taxas de relaxação no início do teste, os filmes adicionados de fibras relaxaram menos que filmes sem fibras. A Figura 5.10 mostra graficamente como isto ocorreu em amostras de filmes com e sem fibras, onde a taxa (derivada) do filme com fibras foi maior.

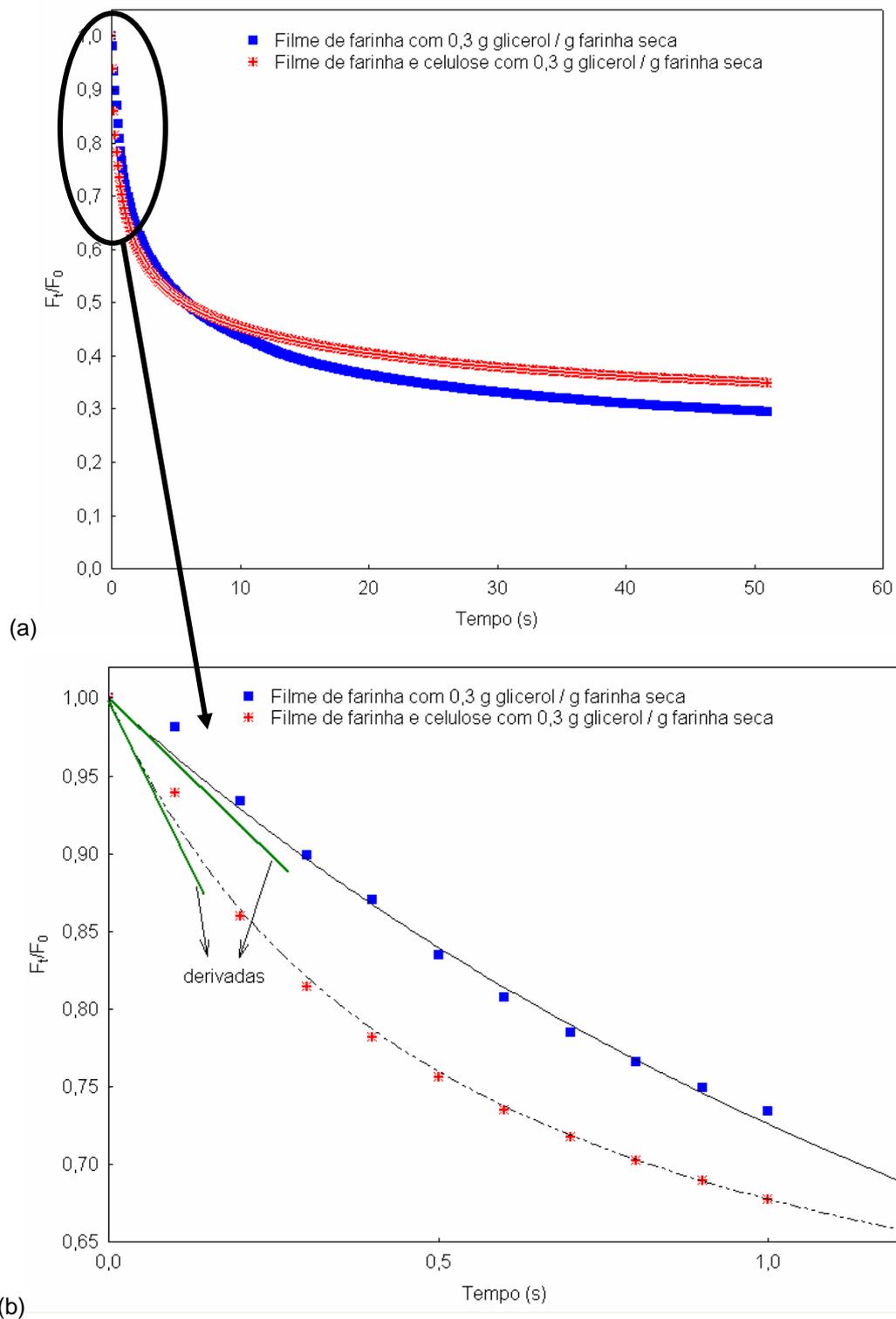


Figura 5.10 – (a) Dados experimentais de relaxação mecânica de amostras de filmes de farinha de arroz com e sem fibras; (b) amplificação, para ilustrar a maior derivada (taxa de relaxação inicial) do filme de farinha com fibras.

A formulação de farinha e fibras de celulose com 0,2 g sorbitol foi uma formulação que desestruturou devagar inicialmente e foram os filmes que menos relaxaram nos ensaios, com isso, esses possuem características mais próximas de um material sólido elástico, comparado com todas as formulações deste trabalho.

## CAPÍTULO VI

### 6 Conclusões

De maneira geral, os filmes de amido de arroz têm propriedades mecânicas desejáveis e parecidas com os filmes de amido de mandioca e milho. Quanto à propriedade de barreira ao vapor de água, uma comparação com resultados da literatura mostra que os filmes de amido de arroz obtidos neste trabalho são menos permeáveis ao vapor de água que filmes biodegradáveis de fontes renováveis da literatura. Entretanto, o custo do amido de arroz tende a ser elevado, se considerarmos que este produto não é encontrado comercialmente no Brasil e que o mesmo teria que ser extraído da farinha de arroz.

Os filmes de farinha de arroz apresentam propriedades mecânicas semelhantes às dos filmes de amido de arroz, mas a permeabilidade ao vapor de água é duas vezes maior que a permeabilidade típica dos filmes de amido de arroz obtidos. Ao contrário do amido de arroz, a farinha deste cereal é um produto disponível a baixo custo no Brasil, se comparado aos amidos comercial de milho e mandioca.

A adição de fibras de celulose aos filmes de farinha de arroz reforça as propriedades mecânicas dos filmes, aumentando a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade, mas diminui a capacidade de alongamento dos mesmos. A adição dessas fibras também reduz a permeabilidade ao vapor de água em até 35%, reduzindo essa deficiência dos filmes de farinha em relação aos filmes de amido.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o uso da farinha de arroz juntamente com fibras de celulose permitem a preparação de filmes com resistência mecânica superior e permeabilidade ao vapor de água inferior, se comparados aos filmes de amido de diversas fontes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, V. A.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 13-21, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. ASTM D882-00**. Philadelphia: ASTM, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard test methods for water vapor transmission of materials. ASTM E96-00**. Philadelphia: ASTM, 2000.

ARMAS-PINCHI, M.; TAPIA-BLÁCIDO, D.; MEDINA-VIVANCO, M.; MENEGALLI, F. C.; MENDIETA-TABOADA, O. **Caracterización de biofilmes elaborados con almidón de arroz (*Oriza sativa*)**. In: Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Arequipa, v. 1. p. 54-57, 2003.

ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 89-104, 1998.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 16 ed. Gaithersburg: AOAC, 1996.

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

AVÉROUS, L.; DIGABEL, F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 480-493, 2006.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. **Polymer**, v. 42, p. 6565-6572, 2001.

AYHLLON-MEIXUEIRO, F.; VACA-GARCIA, C.; SILVESTRE, F. Biodegradable films from isolate of sunflower (*Helianthus annuus*) proteins. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 48, p. 3032- 3036, 2000.

BAN, W.; SONG, J.; ARGYROPOULOS, D. S.; LUCIA, L. A. Influence of natural biomaterials on the elastic properties of starch-derived films: an optimization study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 627-633, 2006.

BAO, J.; KONG, X.; XIE, J., XU, L. Analysis of genotypic and environmental effects on rice starch. 1. Apparent amylose content, pasting viscosity, and gel texture. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 52, p. 6010-6016, 2004.

BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. 1. ed. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005. 533 p.

BERTAN, L. C. **Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco**. 2003. 157f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 69, p. 60-78, 1991.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibers. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 221-274, 1999.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Varela, 1995. 151 p.

BORNET, F. Technologie des amidons, digestibilité et effets métaboliques. **Cahiers Nutrition et de Diététique**, v. 27, n. 3, p. 170-178, 1991.

BRIASSOULIS, D. An overview on the mechanical behaviour of biodegradable agriculture films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 12, p. 65-81, 2004.

BRISTON, J. H. Plastic Films. In: BAKKER, M. **The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology**. New York: John Wiley & Sons, 1986.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85-112, 1998.

CEMPRE – **Compromisso Empresarial para Reciclagem**. Disponível em <[http://www.cempre.org.br/fichas\\_tecnicas\\_plastico\\_filme.php](http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas_plastico_filme.php)>, acesso dia 9 de janeiro de 2008.

CEREDA, M. P.; FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. Propriedades gerais do amido. In: **Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**, v. 1. São Paulo: Fundação Cargill, 2002.

CERVERA, M. F.; HEINÄMÄKI, J.; KROGARS, K.; JÖRGENSEN, A. C.; KARJALAINEN, M.; COLARTE, A. I.; YLIRUUSI, J. Solid-state and mechanical properties of aqueous chitosan-amylose starch films plasticized with polyols. **American Association of Pharmaceutical Scientists PharmSciTech**, v. 5, p.1-6, 2004.

CHANG, Y. P.; KARIM, A. A.; SEOW, C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 1-8, 2006.

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

CHANDRA, P. K.; SOBRAL, P. J. A. Calculation of viscoelastic properties of edible films: application of three models. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, p.250-256, 2000.

CHO, S. Y.; RHEE, C. Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties. **Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie**, v. 35, p. 151-157, 2002.

CNNPA – Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Aprova as normas técnicas especiais do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos e bebidas. Resolução n. 12 de 24 de julho de 1978. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, jul. 1978.

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, p. 25-30, 2000.

CUQ, B.; AYMARD, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible packaging films based on fish myofibrillar protein: formulation and functional properties. **Journal of Food Science**, v. 60, p. 1369-1374, 1995.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 45, p. 622-626, 1997.

CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 183-188, 2001.

DA RÓZ, A. L. O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 4-5, 2003.

DAVANÇO, T. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes à base de gelatina, triacetina, ácido esteárico ou ácido capróico e surfactantes**. 2006. 130 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

DE BONA, J. C. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. 2007. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

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

DOLE, P.; JOLY, C.; ESPUCHE, E.; ALRIC, I.; GONTARD, N. Gas transport properties of starch based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 335-343, 2004.

DUFRESNE, A.; VIGNON, M. R. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. **Macromolecules**, v. 31, p. 2693-2696, 1998.

ELIZONDO, N. J. **Propriedades mecânicas e de barreira, solubilidade e microestrutura de filmes de farinha de amaranto modificada com epicloridrina ou misturada com poli (vinil álcool)**. 2007. 133 f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

EMBRAPA – **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Disponível em <<http://www.cnpaf.embrapa.br>>, acesso em 13 de setembro de 2007.

FAO – **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em <<http://faostat.fao.org>>, acesso em 12 de dezembro de 2007.

FELDMAN, D. Polymer Barrier Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, p. 49-55, 2001.

FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. 672p.

FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LINDHAUER, M. G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 293-296, 1998.

GARCIA, E. E. C.; PADULA, M.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. **Embalagens plásticas: propriedades de barreira**. Campinas: ITAL, 1989. 44p.

GASPAR, A. **Falta de normas emperra reciclagem de lixo**. Disponível em <<http://invertia.terra.com.br/sustentabilidade/>>, acesso em 11 de fevereiro de 2008.

GÁSPAR, M.; BENKÓ, Z.; DOGOSSY, G.; RÉCZEY, K.; CZIGÁNY, T. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 563-569, 2005.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; BOTLAN, D. L.; ILARI, J. L.; COLONNA, P. Plasticization and mobility in starch-sorbitol films. **Journal of Cereal Science**, v. 29, p. 273-284, 1999.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. **Food Technology**, v. 44, p. 63-69, 1990.

GIL, M. H.; FERREIRA, P. Polissacarídeos como biomateriais. **Boletim Sociedade Portuguesa de Química**, v. 100, p. 72-74, 2006.

GODBILLOT, L.; DOLE, P.; JOLY, C.; ROGÉ, B.; MATHLOUTHI, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v. 96, p. 380-386, 2006.

GONTARD, N. **Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten**. 1991. 174 f. Thèse (Docteur en Biochimie, Biologie Cellulaire et Moléculaire – Science des Aliments) – Université Montpellier Montpellier, 1991.

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

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, p. 190-195, 1992.

GUILBERT, S.; CUQ, B.; GONTARD, N. Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials. **Food Additives and Contaminants**, v. 14, p. 741-751, 1997.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985. 533p.

JASSON, A.; THUVANDER, F. Influence of thickness on the mechanical properties for starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 499-503, 2004.

JESSEN, S.; GALDEANO, M. C.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. **Isotermas de adsorção de filmes biodegradáveis de amido de aveia plastificados com glicerol e com sorbitol.** Disponível em < <http://www.encb.ipn.mx/cibia/Tomoll/II-62.pdf> >, acesso em 13 de dezembro de 2006.

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

KROCHTA, J. M. Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status and opportunities. In: GENNADIOS, A. **Protein-Based Films and Coatings**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2002. 672p.

LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. **Starch/Stärke**, v. 56. p. 348-356, 2004.

LAROTONDA, F. D. S. **Desenvolvimento de biofilmes a partir da fécula de mandioca.** 2002. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

LAROTONDA, F. D. S.; MATSUI, K. N.; SOBRAL, P. J. A.; LAURINDO, J. B. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v. 71, p. 394-402, 2005.

LAURINDO, J. B.; PELEG, M. Mechanical measurements in puffed rice cakes. **Journal of Texture Studies**, v. 38, p. 619-634, 2007.

LIMAS, A. O. **Desenvolvimento de farinha fermentada a partir de quirera de arroz.** 2002. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

LOURDIN, D.; VALLE, G. D.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 27, p. 261-270, 1995.

LSBU – **London South Bank University**. Disponível em <<http://www.lsbu.ac.uk/water/hysta.html>>, acesso em 28 de setembro de 2006.

LUDWIG, V. S. **A agroindústria processadora de arroz: um estudo as principais características organizacionais e estratégicas das empresas líderes gaúchas**. 2004. 167 f. Dissertação (Mestrado em Agronegócios) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

LUMDUBWONG, N.; SEIB, P. A. Rice starch isolation by alkaline protease digestion of wet-milled rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 31, p. 63-74, 2000.

MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J. F. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 19-24, 2005.

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

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

MALI, S.; SAKANAKA, F.; 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.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and

barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 453-460, 2006.

MARTELLI, S. M.; MOORE, G.; PAES, S. S.; GANDOLFO, C.; LAURINDO, J. B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 975-982, 2006.

MILLER, K. S.; KROCHTA, J. M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 8, p. 228-238, 1997.

MOORE, G. R. P.; MARTELLI, S. M.; GANDOLFO, C.; SOBRAL, P. J. A.; LAURINDO, J. B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 975-982, 2006.

MÜLLER, C. **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. 2007. 167 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 82-87, 2008.

NABESHIMA, E. H.; EL-DASH, A. A. Modificação química da farinha de arroz como alternativa para o aproveitamento dos subprodutos do beneficiamento de arroz. **Boletim CEPPA**, v. 22, p. 107-120, 2004.

PALMU, P. S. T. **Preparação, propriedades e aplicação de biofilmes comestíveis à base de glúten de trigo**. 2003. 244 f. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

PALMU, P. T.; FAKHOURI, M. F.; GROSSO, C. R. F. Extensão da vida útil de frutas tropicais. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, p. 12-17, 2002.

PARETA, R.; EDIRISINGHE, M. J. A novel method for the preparation of starch films and coatings. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 425-431, 2006.

PARRA, R.; DANTAS, M. L. S.; NEVES, J. M. Embalagens compostas e sua interação com o meio ambiente: logística, análise integrada do descarte e avaliação do impacto ambiental. Disponível em <<http://ciadicyp.unam.edu.ar/trabajos/trabajos/varios/Mangolini-101-IPT-Brasil.pdf>>, acesso em 17 de setembro de 2007.

PELEG, M. Linearization of relaxation and creep curves of solid biological material. **Journal of Rheology**, v. 24, p. 451-463, 1980.

PHAN, T. D.; DEBEAUFORT, F.; LUU, D.; VOILLEY, A. Functional properties of edible agar-based and starch-based films for food quality preservation. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 973-981, 2005.

PRADELLA, J. G. C. Biopolímeros e intermediários químicos. **Relatório Técnico do Centro de Tecnologia de Processos e Produtos – LBI/CTPP**. Disponível em <[http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr06\\_biopolimeros.pdf](http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr06_biopolimeros.pdf)>, acesso dia 20 de agosto de 2006.

RICHARDSON, G.; LANGTON, M.; BARK, A.; HERMANSSON, A. M. Wheat starch gelatinization – the effect of sucrose, emulsifier and the physical state of the emulsifier. **Starch/Stärke**, v. 55, p. 150-161, 2003.

RINDLAV-WESTLING, A.; STADING, M.; GATENHOLM, P. Crystallinity and morphology in films of starch, amylose and amylopectin blends. **Biomacromolecules**, v. 3, p. 84-91, 2003.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 82-88, 2001.

RYU, S. Y.; RHIM, J. W.; ROH, H. J.; KIM, S. S. Preparation and physical properties of zein coated high amylose corn starch film. **Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie**, v. 35, p. 680-686, 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. 267p.

SHAW, N. B.; MONAHAN, F. J.; O'RIORDAN, E. D.; O'SULLIVAN, M. Physical properties of WPI films plasticized with glycerol, xylitol or sorbitol. **Food Engineering and Physical Properties**, v. 67, p. 164-167, 2002.

SHELLHAMMER, T. H.; KROCHTA, J. M. Whey protein emulsion film performance as affected by lipid type and amount. **Journal of Food Science**, v. 62, p. 390-394, 1997.

SOARES, E. P.; NUNES, E. C. D.; SAIKI, M.; WEIBECK, W. Caracterização de polímeros e determinação de constituintes inorgânicos em embalagens plásticas metalizadas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 206-212, 2002.

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

SWAIN, S. N.; BISWAL, S. M.; NANDA, P. K.; NAYAK, P. L. Biodegradable soy-based plastics: opportunities and challenges. **Journal of Polymer and the Environment**, v. 12, p. 35-42, 2004.

TAPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of biofilms base on amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 215-223, 2005.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, v. 14, p. 71-78, 2003.

TIMMERMANN, E. O.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters. **Journal of Food Engineering**, v. 28, p. 19-31, 2001.

TUFVESSON, F.; WAHLGREN, M.; ELIASSON, A. C. Formation of amylase-lipid complexes and effect of temperature treatment. Part 2. Fatty acids. **Starch/Stärke**, v. 55, p. 138-149, 2003.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; ALVES, A. J.; SCAMPARINI, A. R. P. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 341-349, 2005.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. 2003. 198 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003.

WATERS, D. L. E.; HENRY, R. J.; REINKE, R. F.; FITZGERALD, M. A. Gelatinization temperature of rice explained by polymorphisms in starch syntase. **Plant Biotechnology Journal**, v. 4, p. 115-122, 2006.

WOLLERDORFER, M.; BADER, H. Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 8, p. 105-112, 1998.

WONG, D. W. S.; GASTINEAU, F. A.; GREGORSKI, K. S.; TILLIN, S. J.; PAVLATH, A. E. Chitosan-lipid films: Microstructure and surface energy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p. 540-544, 1992.

YAMAMOTO, K.; SUMIE, S.; TOSHIO, O. Properties of rice starch prepared by alkali method with various conditions. **Denpun Kagaku**, v. 20, p. 99-102, 1973.

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

YEH, A. I.; LI, J. Y. A continuous measurement of swelling of rice starch during heating. **Journal of Cereal Science**, v. 23, p. 277-283, 1996.

YOSHIDA, C. M. P. A. **Aplicação de concentrado protéico de soro de leite bovino na elaboração de filmes comestíveis**. 2002. 227 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 576-602, 2006.

ZHONG, F.; YOKOYAMA, W.; WANG, Q.; SHOEMAKER, C. F. Rice starch, amylopectin, and amylose: Molecular weight and solubility in dimethyl sulfoxide-based solvents. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 54, p. 2320-2326, 2006.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, p. 849-868, 2002.

