



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

FRANCIELE MARIA PELISSARI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO  
DE MANDIOCA, QUITOSANA E GLICEROL COM  
INCORPORAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO**

---

Londrina  
2009

FRANCIELE MARIA PELISSARI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO  
DE MANDIOCA, QUITOSANA E GLICEROL COM  
INCORPORAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência de Alimentos, do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Victoria Eiras Grossmann  
Co-Orientador: Prof. Dr. Fabio Yamashita

Londrina  
2009

FRANCIELE MARIA PELISSARI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO DE  
MANDIOCA, QUITOSANA E GLICEROL COM INCORPORAÇÃO DE  
ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência de Alimentos, do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Victoria Eiras Grossmann  
UEL – Londrina – PR

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Suzana Mali  
UEL – Londrina – PR

---

Dr<sup>a</sup>. Melicia Cintia Galdeano  
SL Cereais e Alimentos

Londrina, 15 de janeiro de 2009.

## **DEDICATÓRIA**

*À minha Vó, Maria de Lourdes, aonde quer que esteja, dedico-lhe com o mesmo infinito amor que incessantemente dedicou à toda família Pelissari durante a sua vivência.*

## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Victoria Eiras Grossmann, pela forma amiga como conduziu esse trabalho, por toda a confiança em mim depositada, pela oportunidade, por despertar em mim a crescente vontade de saber, de aprender, de conhecer, de me dedicar mais e mais e, por me ajudar a desenvolver o senso crítico e a vontade de vencer os desafios.

À meu co-orientador Prof. Dr. Fabio Yamashita, pelos conhecimentos compartilhados, pela oportunidade de trabalharmos juntos e pelo educador exemplar que é.

Ao Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gomez Pineda, pela inestimável ajuda e disposição durante o desenvolvimento da dissertação.

Ao grupo de Biofilmes, Prof<sup>ª</sup>. Suzana Mali, Renata, Mônica, Ana Paula e, em especial, à Daryne, que compartilhou seu tempo e seus conhecimentos comigo.

Ao Nelson Heitor Fuzinato, cuja a experiência, sinceridade, competência e habilidade foram imprescindíveis para a realização desse trabalho.

À secretária Sandra Rezende, pela eficiência e competência que contribuem para o sucesso do programa de mestrado e doutorado em Ciência de Alimentos da UEL.

Às minhas amigas: Cássia, Danieli, Elisangela, Gisele, Gislaine, Karla, Lílian, Marcí e Romilaine, pela amizade, companhia e muitas risadas! Nunca me esquecerei de vocês!

À meus pais, Pedro e Daisy, pelo apoio incondicional, irrestrito e constante, pelos imensuráveis esforços à minha formação. Vocês foram a sustentação para que esse trabalho fosse possível.

Ao Gustavo, meu querido, pela inestimável ajuda na realização deste trabalho, pelos abraços ternos, pelo sorriso meigo e pelo amor incessante.

Aos meus irmãos queridos, Daniele e Pedro Henrique, pelo amor, carinho, companheirismo e laço de união que sempre nos acompanha.

À Lisa, minha fiel companheira, que esteve ao meu lado durante toda a elaboração deste trabalho.

Aos meus avós Orlando, Maria de Lourdes (*in memoriam*), Oswaldo e Inês, pelos ensinamentos inestimáveis e por servirem de inspiração para minha formação.

À Tia Ney, Bi e Júnior, por me acolherem com muito amor e carinho durante a minha estada em Londrina.

À CAPES pelo apoio financeiro.

PELISSARI, F. M. **Produção e caracterização de filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano**. 2009. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

## RESUMO

O crescente acúmulo de lixo não-biodegradável, aliado às dificuldades de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas, são uns dos grandes problemas ambientais da atualidade. Diversas alternativas têm sido buscadas para minimizar o impacto ambiental causado pelos polímeros convencionais, sendo uma delas o uso de polímeros biodegradáveis. Dentre eles, o amido e a quitosana vem sendo propostos como matérias-primas formadoras de filmes com futuro promissor. Ao mesmo tempo, estudos epidemiológicos têm demonstrado a necessidade de proteger os alimentos contra contaminações, bem como os consumidores contra toxinfecções causadas por bactérias patogênicas de origem alimentar. Deste modo, o uso de filmes flexíveis com incorporação de antimicrobianos (como o óleo essencial de orégano (OEO)) tem despertado um grande interesse, por promoverem uma melhora na segurança e vida útil dos alimentos. Neste contexto, o trabalho foi dividido em três etapas. Na primeira, foram produzidos biofilmes com diferentes teores de amido de mandioca, quitosana e glicerol, pelo processo de extrusão, e avaliados quanto às propriedades mecânicas, de barreira ao vapor de água e opacidade. O filme com formulação de 77% de amido, 5% de quitosana e 18% de glicerol apresentou melhores características mecânicas e menor permeabilidade ao vapor de água (PVA), sendo selecionado para os estudos subseqüentes. Na segunda etapa foi realizada a incorporação do OEO (0,1; 0,5 e 1,0%) na formulação escolhida. Os filmes resultantes foram caracterizados quanto às propriedades antimicrobiana, mecânicas, de barreira, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria (TGA). Observou-se que, além da adição de OEO possibilitar a ação antimicrobiana, também colaborou com melhorias nas propriedades de barreira de filmes de amido de mandioca-quitosana. A análise de espectroscopia no infravermelho sugeriu compatibilidade entre amido e quitosana. A estabilidade térmica dos filmes não foi afetada pela adição de quitosana e/ou OEO. Na terceira etapa foi investigada a influência das variáveis do processo de extrusão: temperatura na matriz (120, 130 e 140°C) e velocidade do parafuso (25, 35 e 45 rpm), em filmes de amido-quitosana-OEO. As propriedades mecânicas, de barreira, opacidade e estiramento transversal dos filmes foram determinadas. Os resultados demonstraram que as variáveis afetaram significativamente as propriedades dos filmes, acarretando mudanças em suas características e afetando potencialmente suas performances. Portanto, para possibilitar a permanência dos biofilmes dentro dos padrões do mercado, torna-se imprescindível aprofundar os conhecimentos em torno do assunto e desenvolver processos adequados, para que haja êxito na utilização de novos biopolímeros.

**Palavras-chave:** Embalagem ativa. Biopolímeros. Propriedades mecânicas. Atividade antimicrobiana. Extrusão.

PELISSARI, F.M. **Production and characterization of cassava starch, chitosan and glycerol films incorporated with oregano essential oil.** 2009. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

## ABSTRACT

The accumulation of non-biodegradable garbage together with difficulties in the recycling of most of the synthetic packaging is one of the major environment problems at the time. Several alternatives have been sought to minimize the environmental impact caused by conventional polymers, and one of them is the use of biodegradable polymers. Among these, starch and chitosan are promising as raw materials for film forming. At the same time, epidemiological studies have demonstrated the need to protect the food against contamination as well as the consumer against infection by foodborne pathogenic bacteria. Thus, the use of flexible films with the addition of antimicrobials (such as oregano essential oil (OEO)) has attracted greater interest by promoting an improvement in safety and shelf life of foods. In this context, this work was divided into three stages. At first, biofilms with different levels of cassava starch, chitosan and glycerol were produced by extrusion and evaluated by mechanical, water vapor barrier and opacity properties. The film formulated with 77% starch, 5% chitosan and 18% glycerol showed better features to protect the food during handling and prevent or at least reduce the moisture transfer between the food and the environment. The second stage was performed incorporating the OEO (0.1, 0.5 and 1.0%) in the film chosen before. The resulting films were characterized by antimicrobial, mechanical, thermal and barrier properties and by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The OEO addition not only offers the antimicrobial efficiency, but also improve the water vapor barrier properties of cassava starch-chitosan films. Analysis of infrared spectroscopy suggested compatibility between starch and chitosan components. Thermal stability of starch films was not affected by chitosan and OEO addition. In the third stage, the influence of extrusion process variables (die temperature 120, 130 and 140°C and speed screw 25, 35 and 45 rpm) in starch-chitosan-OEO films was investigated. Mechanical, barrier, opacity and transversal stretching properties of films were determined. The results showed that extrusion process variables significantly affect the properties of films, causing changes in its characteristics and potentially affecting their performance. Therefore, to make possible the permanence of biofilms within the market standards, it is essential to increase knowledge about this subject and to develop the proper techniques in order to ensure success in new biopolymers uses.

**Keywords:** Active packaging. Biopolymers. mechanical properties. Antimicrobial activity. Extrusion.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

<b>Figura 1</b> – Estrutura química da amilose .....	22
<b>Figura 2</b> – Estrutura química da amilopectina .....	23
<b>Figura 3</b> – Modelo de cluster da amilopectina de acordo com Hizukuri (1986) .....	23
<b>Figura 4</b> – Micrografias por microscopia eletrônica de varredura ambiental: (a) amido em forma granular e (b) amido termoplástico .....	25
<b>Figura 5</b> – Estrutura química da quitosana, sendo $n$ o grau de polimerização .....	27
<b>Figura 6</b> – Estrutura química do carvacrol (a) e $p$ -cimeno (b) .....	34
<b>Figura 7</b> – Esquema de uma extrusora monorosca .....	36
<b>Figura 8</b> – Processo de extrusão de filme tubular .....	38
<b>Figura 9</b> – Curvas de TGA (linha tracejada) e DTG (linha sólida) de uma reação de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa .....	42

### CAPÍTULO 2

<b>Figura 1</b> – Extrusora utilizada para produção dos filmes.....	55
<b>Figura 2</b> – Produção de filme através da técnica de balão.....	56
<b>Figura 3</b> – Representação dos pontos experimentais do planejamento em termos de pseudocomponentes .....	59
<b>Figura 4</b> – Fotos dos filmes: (a) quitosana:glicerol (Q:G) (0,0:18); (b) Q:G (2,5:18); (c) Q:G (5,0:18); (d) Q:G (0,0:21,5); (e) Q:G (2,5:21,5); (f) Q:G (5,0:21,5); (g) Q:G (0,0:25); (h) Q:G (2,5:25); (i) Q:G (5,0:25) .....	61
<b>Figura 5</b> – Modelos quadráticos de superfícies de resposta das propriedades mecânicas dos filmes, em termos de pseudocomponentes: (a) tensão na ruptura (MPa), (b) alongação na ruptura (%) e (c) módulo de Young (MPa). Área demarcada entre os pontos demonstra a região analisada experimentalmente .....	65

- Figura 6** – Superfície de resposta para o modelo quadrático da variável permeabilidade ao vapor de água ( $\times 10^{-10}$  (g/Pa.m.s)), em termos de pseudocomponentes. Área demarcada entre os pontos demonstra a região analisada experimentalmente .....67
- Figura 7** – Superfície de resposta para o modelo cúbico especial da variável opacidade ( $\%.\mu\text{m}^{-1}$ ), em termos de pseudocomponentes. Área demarcada entre os pontos demonstra a região analisada experimentalmente .....69

### CAPÍTULO 3

- Figura 1** – Comparação das zonas de inibição de filmes de amido de mandiocaquitosana com incorporação de 1% de óleo essencial de orégano, com os controles, contra os microorganismos testados. (a) sem quitosana, (b) com quitosana, (c) *Salmonella enteritidis*, (d) *Escherichia coli*, (e) *Bacillus cereus* e (f) *Staphylococcus aureus* .....82
- Figura 2** – Espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de filmes de (a) amido, (b) amido-quitosana, (c) amido-quitosana com 0,1%, (d) 0,5% e (e) 1,0% de óleo essencial de orégano .....87
- Figura 3** – Curvas termogravimétricas dos filmes de amido, amido-quitosana, amidoquitosana com 0,1%, 0,5% e 1% de óleo essencial de orégano .....88
- Figura 4** – Derivadas das curvas de TGA dos filmes de (a) amido, (b) amidoquitosana, (c) amido-quitosana com 0,1%, (d) 0,5% e (e) 1,0% de óleo essencial de orégano .....89

### CAPÍTULO 4

- Figura 1** – Superfícies de respostas das propriedades dos filmes: (a) ET e (b) opacidade ( $\%.\mu\text{m}^{-1}$ ), em função da temperatura na matriz e velocidade do parafuso .....105

<b>Figura 2</b> – Superfícies de respostas das propriedades mecânicas dos filmes: (a) tensão na ruptura (Mpa), (b) alongação na ruptura (%) e (c) módulo de Young (MPa), em função da temperatura na matriz e velocidade do parafuso .....	108
<b>Figura 3</b> – Superfície de resposta da PVA ( $\times 10^{-10}$ (g/Pa.m.s)) dos filmes, em função da temperatura na matriz e velocidade do parafuso.....	110
<b>Figura 4</b> – Isotermas de sorção de filmes de amido-quitosana-OEO produzidos em diferentes condições de processo de extrusão .....	112
<b>Figura 5</b> – Cinética de sorção de água dos filmes sob 11, 33, 43, 53, 64, 75 e 90% de URE a 25°C. ■120°C 25 rpm; ▲120°C 45 rpm; ●140°C 25 rpm; ■140°C 45 rpm; ▲130°C 35 rpm (1); ●130°C 35 rpm (2) .....	114

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

<b>Tabela 1</b> – Constituição dos principais amidos comerciais .....	24
---	----

### CAPÍTULO 2

<b>Tabela 1</b> – Planejamento experimental para estudo das propriedades dos filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol, em proporções reais dos componentes na mistura e em pseudocomponentes .....	59
<b>Tabela 2</b> – Respostas das variáveis dependentes para os filmes preparados com diferentes teores de amido, quitosana e glicerol .....	62
<b>Tabela 3</b> – Coeficientes de regressão das variáveis resposta e análise de variância dos modelos polinomiais.....	62

### CAPÍTULO 3

<b>Tabela 1</b> – Composição dos filmes biodegradáveis .....	76
<b>Tabela 2</b> – Atividade antimicrobiana de filmes de amido de mandioca-quitosana com incorporação de óleo essencial de orégano contra os microorganismos testados.....	80
<b>Tabela 3</b> – Efeitos das concentrações de quitosana e óleo essencial de orégano nas propriedades: tensão na ruptura (T), alongação na ruptura (E), módulo de Young (Y) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes biodegradáveis .....	83
<b>Tabela 4</b> – Parâmetros das curvas de TGA e DTG dos filmes .....	89

### CAPÍTULO 4

<b>Tabela 1</b> – Umidades relativas de equilíbrio (URE) das soluções salinas saturadas a 25°C .....	100
<b>Tabela 2</b> – Respostas das variáveis dependentes para as diferentes condições de produção dos filmes .....	102

<b>Tabela 3</b> – Coeficientes de regressão dos modelos ajustados às variáveis resposta .....	103
<b>Tabela 4</b> – Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção de filmes de amido-quitosana-OEO produzidos em diferentes condições de processo de extrusão .....	113
<b>Tabela 5</b> – Valores das constantes ( $m_0$ , $k_1$ e $k_2$ ) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para equações de curvas de sorção (modelo de Singh e Kulshrestha) <sup>(a)</sup> para os filmes de amido-quitosana-OEO produzidos em diferentes condições de processo.....	115

## SUMÁRIO

OBJETIVOS .....	16
-----------------	----

### CAPÍTULO 1

<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: FILMES BIODEGRADÁVEIS: USO DE BIOPOLÍMEROS, APLICAÇÃO DE ANTIMICROBIANOS E PRODUÇÃO PELO PROCESSO DE EXTRUSÃO. ....</b>	<b>17</b>
1 INTRODUÇÃO .....	17
2 UTILIZAÇÃO DE PLÁSTICOS EM EMBALAGENS .....	19
3 IMPORTÂNCIA DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS .....	20
4 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS .....	21
4.1 AMIDO .....	21
4.1.1 <i>Amido de Mandioca</i> .....	26
4.2 QUITOSANA .....	26
5 UTILIZAÇÃO DE PLASTIFICANTES EM FILMES BIODEGRADÁVEIS .....	30
5.1 GLICEROL .....	31
6 UTILIZAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS COMO ANTIMICROBIANOS EM FILMES BIODEGRADÁVEIS .....	32
7 PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS .....	35
8 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS .....	39
8.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS .....	39
8.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	40
8.3 PROPRIEDADES DE BARREIRA .....	41
8.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS .....	41
9 REFERÊNCIAS .....	43

### CAPÍTULO 2

<b>CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA, QUITOSANA E GLICEROL PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO. ....</b>	<b>52</b>
RESUMO .....	52
1 INTRODUÇÃO .....	52
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	54
2.1 Material .....	54

2.2	Produção dos filmes .....	55
2.3	Caracterização dos filmes .....	56
2.3.1	<i>Propriedades mecânicas</i> .....	56
2.3.2	<i>Permeabilidade ao vapor de água (PVA)</i> .....	57
2.3.3	<i>Opacidade aparente</i> .....	58
2.4	Planejamento experimental .....	58
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	60
3.1	Análise estatística .....	60
3.2	Propriedades mecânicas .....	63
3.3	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) .....	66
3.4	Opacidade aparente .....	68
4	CONCLUSÃO .....	69
5	REFERÊNCIAS .....	70

### **CAPÍTULO 3**

	<b>PROPRIEDADES ANTIMICROBIANA, MECÂNICAS E DE BARREIRA DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA-QUITOSANA COM INCORPORAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO.</b> .....	73
	RESUMO .....	73
1	INTRODUÇÃO .....	74
2	MATERIAL E MÉTODOS .....	75
2.1	Material .....	75
2.2	Produção dos filmes .....	76
2.3	Caracterização dos filmes .....	77
2.3.1	<i>Atividade antimicrobiana</i> .....	77
2.3.2	<i>Propriedades mecânicas</i> .....	77
2.3.3	<i>Permeabilidade ao vapor de água (PVA)</i> .....	78
2.3.4	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	79
2.3.5	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....	79
2.4	Análise estatística .....	79
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	80
3.1	Atividade antimicrobiana .....	80
3.2	Propriedades mecânicas .....	83

3.3	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) .....	84
3.4	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	85
3.5	Análise termogravimétrica (TGA) .....	88
4	CONCLUSÃO .....	90
5	REFERÊNCIAS .....	90

## **CAPÍTULO 4**

	<b>INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE EXTRUSÃO NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA-QUITOSANA-ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO.</b> .....	94
	RESUMO .....	94
1	INTRODUÇÃO .....	94
2	MATERIAL E MÉTODOS .....	96
2.1	Material .....	96
2.2	Produção dos filmes .....	97
2.3	Caracterização dos filmes .....	98
2.3.1	<i>Razão de estiramento transversal (ET)</i> .....	98
2.3.2	<i>Opacidade aparente</i> .....	98
2.3.3	<i>Propriedades mecânicas</i> .....	98
2.3.4	<i>Permeabilidade ao vapor de água (PVA)</i> .....	99
2.3.5	<i>Isotermas de sorção de água</i> .....	100
2.3.6	<i>Cinética de sorção de água</i> .....	101
2.4	Planejamento experimental .....	101
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	102
3.1	Análise estatística .....	102
3.2	Estiramento transversal (ET) e Opacidade .....	103
3.3	Propriedades mecânicas .....	106
3.4	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) .....	109
3.5	Isotermas de sorção de água .....	111
3.6	Cinética de sorção de água .....	113
4	CONCLUSÃO .....	116
5	REFERÊNCIAS .....	117
	<b>CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	122

## OBJETIVOS

---

Este trabalho teve como objetivos:

- Determinar a influência de diferentes níveis de amido de mandioca, quitosana e glicerol nas propriedades de filmes biodegradáveis produzidos por extrusão, empregando o planejamento experimental para misturas;
- Realizar a incorporação de óleo essencial de orégano em diferentes concentrações em filme de amido de mandioca-quitosana e verificar suas propriedades antimicrobiana, mecânicas e de barreira;
- Estudar a influência das variáveis do processo de extrusão: temperatura na matriz e velocidade do parafuso, nas propriedades de filmes de amido de mandioca-quitosana-óleo essencial de orégano.

## CAPÍTULO 1

---

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:**

### **FILMES BIODEGRADÁVEIS: USO DE BIOPOLÍMEROS, APLICAÇÃO DE ANTIMICROBIANOS E PRODUÇÃO PELO PROCESSO DE EXTRUSÃO**

---

## **1. INTRODUÇÃO**

---

A reciclagem de embalagens têm sido um dos fatores de maior preocupação por parte da população mundial, tendo em vista o crescente volume de utilização e as implicações ambientais inerentes ao seu descarte não racional pós-consumo (FORLIN; FARIA, 2002).

Atualmente, no Brasil, 16,5% do total de plásticos rígidos e filmes flexíveis produzidos são reciclados, o que equivale a 200 mil toneladas por ano. Contudo, a maior limitação para reciclagem de plásticos é a diversidade de polímeros com que são produzidos, o que pode ocasionar problemas em seu reaproveitamento industrial (ABRE, 2008).

Com o intuito de aumentar o índice de degradação de materiais plásticos pós-consumo, no meio ambiente, a produção de polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis tornou-se a melhor alternativa, frente ao problema da disposição dos resíduos plásticos (DAVIS; SONG, 2006).

Do ponto de vista científico, polímero biodegradável é definido como aquele cuja degradação resulta primariamente da ação de microrganismos de ocorrência natural, entre eles, bactérias, fungos ou algas (ROSA; PENTEADO; CALIL, 2000). Pode ser derivado de petróleo ou de origem biológica, como é o caso dos polissacarídeos.

Em meio aos polissacarídeos estudados, o amido é um dos que vem sendo amplamente explorado para a produção de materiais termoplásticos biodegradáveis, devido ao seu baixo custo, disponibilidade e produção a partir de fontes renováveis (SANTAYANON; WOOTHIKANOKKHAN, 2003). É um componente natural de plantas, como arroz, batata, milho, trigo e mandioca, sendo este último merecedor de destaque. Isto porque, segundo dados do Instituto Brasileiro de Economia (IBRE),

a produção de mandioca (*Manihot esculenta*) no Brasil tem evoluído positivamente nos últimos anos, com aumento de 35% no período de 1998 a 2005 (IEA, 2007).

O emprego de amido de mandioca como única matéria-prima em embalagens resulta em filmes quebradiços, fracos e com propriedades mecânicas inadequadas. A adição de plastificantes tem sido realizada com o objetivo de superar a fragilidade dos filmes, sendo que dentre os mais utilizados está o glicerol, devido à sua compatibilidade. Contudo, os plastificantes apresentam algumas desvantagens, como o aumento da permeabilidade ao oxigênio e o caráter hidrofílico, que induz a uma baixa resistência à umidade (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006).

Com a finalidade de aperfeiçoar as características de barreira, a combinação de quitosana em filmes de amido tem sido utilizada por diversas razões. Primeiro, a quitosana é uma fibra biopolimérica, obtida através da desacetilação da quitina, que é o segundo polissacarídeo mais abundante da terra, depois da celulose. Segundo, possui excelentes propriedades de barreira ao oxigênio e é relativamente mais hidrofóbica que o amido, o que pode favorecer a formação de filmes com menor permeabilidade ao vapor de água. Adicionalmente, a quitosana, além de ser antimicrobiana, possui propriedades como biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade, tornando seu uso abrangente em várias aplicações. Em vista disso, a sua utilização em filmes a base de amido de mandioca possui um grande potencial (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006; DEVLIEGHERE; VERMEULEN; DEBEVERE, 2004; XU *et al.*, 2005).

Segundo estudos epidemiológicos, o número de doenças de origem alimentar causada por microrganismos patogênicos tem aumentado nos últimos anos. Sendo assim, o uso de filmes flexíveis incorporados com antimicrobianos tem despertado interesse, por promoverem uma melhora na segurança e vida útil dos alimentos (FRIEDMAN; HENIKA; MANDRELL, 2002; ROJAS-GRAÜ *et al.*, 2006).

Dentre os antimicrobianos, os óleos essenciais derivados de extratos de plantas têm se sobressaído por serem compostos naturais. Através de estudos realizados que avaliaram as atividades bactericidas de diversos óleos essenciais de plantas, o de orégano demonstrou ser o mais eficaz (FRIEDMAN; HENIKA; MANDRELL, 2002; ROJAS-GRAÜ *et al.*, 2006; SEYDIM; SARIKUS, 2006). Portanto, a incorporação de óleo de orégano em filmes flexíveis a base de amido de mandioca e quitosana pode ser eficiente no controle microbiano em alimentos, além de

possibilitar uma redução na permeabilidade ao vapor de água, por apresentar propriedades hidrofóbicas características dos óleos.

Para a produção dos filmes biodegradáveis, cada vez mais vem sendo utilizada a tecnologia de extrusão, que tem se tornado uma alternativa atrativa devido à alta produtividade, menor requerimento de espaço em comparação ao método de *casting* (SOTHORNVIT *et al.*, 2007) e por ser o processo pelo qual são produzidos os filmes comerciais tradicionais.

## **2. UTILIZAÇÃO DE PLÁSTICOS EM EMBALAGENS**

---

O consumo de plásticos no Brasil e no mundo aumentou de forma significativa nas últimas décadas, demonstrando o enorme sucesso obtido por estes materiais nas mais variadas aplicações.

A América do Norte, a Europa Ocidental e o Japão são os maiores mercados para os plásticos. Em alguns desses países, o consumo per capita atingiu patamares muito elevados (cerca de 100 kg nos EUA e na Europa Ocidental e de 90 kg no Japão, em 2005). O Brasil pode ser incluído no grupo de países com potencial de aumento do consumo (24,9 kg/per capita em 2006 e 26,9 kg/ per capita em 2007) (ABIPLAST, 2008).

A produção mundial de plásticos (resinas e transformados) atingiu o patamar estimado de 245 milhões de toneladas em 2006. Somente a Ásia, foi responsável por cerca de 40% desse total (China, 14,5%; Japão, 6%), seguida pelo conjunto de países europeus (25%), América do Norte (23%) e América Latina (4%, Brasil, 3%). (PLASTICS EUROPE, 2008).

Na indústria de alimentos, os plásticos são amplamente empregados em embalagens, devido às suas vantagens em relação aos outros materiais, por possuírem maior durabilidade, custo na maioria das vezes praticamente irrisório, baixo peso, rigidez ou flexibilidade (dependendo da aplicação), transparência e boas propriedades de barreira. Além disso, podem ser termossoldados ou impressos, o que se torna um diferencial perante os demais materiais, sendo um atrativo ainda maior para os consumidores.

Apesar das características positivas relacionadas à utilização de embalagens plásticas, deve se destacar o fato de que apresentam desvantagens significativas,

por provirem de fontes não renováveis e se acumularem no meio ambiente, contrariando as atuais expectativas de minimização dos impactos ambientais.

### **3. IMPORTÂNCIA DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS**

---

A questão do crescente acúmulo de lixo não-biodegradável, aliado às dificuldades de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas disponíveis, são um dos grandes problemas ambientais que as nações industrialmente avançadas enfrentam atualmente. Desta forma, inúmeras pesquisas visam incrementar e/ou desenvolver materiais seguros ecologicamente, como é o caso dos polímeros biodegradáveis que têm despertado grande interesse ultimamente.

A biodegradação é um processo natural e complexo onde compostos orgânicos, por intermédio de mecanismos bioquímicos, são convertidos em simples compostos mineralizados e, então, redistribuídos no meio ambiente, através do ciclo elementar, tal como o do carbono, nitrogênio e enxofre (SALAME apud SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007). Em síntese, a biodegradação de um polímero é o processo intrínseco pelo qual microrganismos e suas enzimas consomem este polímero como fonte de nutrientes, em condições normais de umidade, temperatura e pressão; os polímeros melhor adaptados à biodegradação completa são os naturais, aqueles hidrolisáveis a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ou a  $\text{CH}_4$  e os polímeros sintéticos que possuam estruturas próximas aos naturais (LIMA, 2004).

Devido às características atrativas dos filmes e revestimentos biodegradáveis, tais como: serem oriundos de fontes renováveis, possuírem capacidade de transportar aditivos alimentares (p.ex. antioxidantes e antimicrobianos), proverem nutrientes adicionais e poderem ser consumidos com alimentos (comestíveis), pesquisas têm sido realizadas com a intenção de encontrar um filme ideal, que possa substituir as embalagens sintéticas (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996; LAZARIDOU; BILIADERIS, 2002). Além disso, o esgotamento das reservas de petróleo no mundo tem estimulado a busca por novas matérias-primas, uma vez que a enorme quantidade de plásticos utilizada na produção de embalagens é proveniente de polímeros não-biodegradáveis derivados de petróleo (PETERSSON; STADING, 2005).

Contudo, as aplicações tecnológicas dos filmes biodegradáveis normalmente requerem melhorias nas suas propriedades físicas e mecânicas ou, ao menos, um

balanço entre a capacidade de degradação e as propriedades do produto final, além de um custo acessível (YU; DEAN; LI, 2006). Em vista disso, a escolha do material a ser utilizado na formulação dos biofilmes é de fundamental importância, pois as interações entre os componentes dependerão diretamente de suas características, que poderão interferir nas propriedades de barreira e mecânicas (BALDWIN, 1994).

#### **4. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS**

---

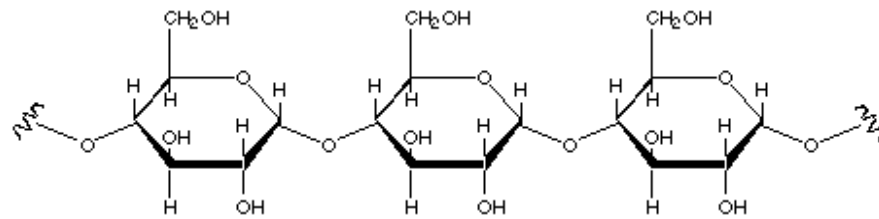
Geralmente, os polímeros podem ser classificados em quatro grupos: (1) polímeros obtidos de fontes não renováveis (p.ex. co-poliéster alifático aromático (Ecoflex<sup>®</sup>)); (2) polímeros sintéticos oriundos de monômeros naturais por processos biotecnológicos (p.ex. ácido polilático (PLA)); (3) polímeros resultantes do metabolismo de microrganismos (p.ex. polihidroxialcanoato (PHA), polihidroxibutirato (PHB)); (4) polímeros naturais, onde se encontram os agropolímeros, provenientes de plantas e que compreendem a família dos polissacarídeos (ex. amido e celulose), ligninas e proteínas (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004).

##### **4.1 AMIDO**

O amido é um polímero de alta massa molar, de ocorrência natural, formado por unidades de glicose. Constitui o principal reservatório de energia de espécies botânicas, sendo a fonte de energia mais importante na dieta de humanos e animais. Junto com a celulose, o amido é um dos carboidratos mais abundantes encontrados nos alimentos. Pode ser subdividido em amidos de cereais (ex. trigo e arroz) e amidos derivados de tubérculos ou raízes (ex. batata e mandioca). Em plantas, é armazenado na forma de grânulos semi-cristalinos, tendo sua composição, tamanho e forma variados, conforme as diferentes fontes (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996).

Quimicamente, o termo amido se aplica a uma mistura de dois polissacarídeos: amilose e amilopectina. A amilose (Figura 1) é um polímero solúvel em água, de cadeia praticamente linear, com ligações  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4), cuja massa molar varia de  $10^5$  a  $10^6$  Da (BULÉON *et al.*, 1998; WHISTLER; BEMILLER; PASCHALL, 1984). Devido à sua linearidade, mobilidade e grupos hidroxilas, as cadeias de amilose tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que

se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado dessa associação intermolecular, pastas opacas e filmes resistentes são formados (JONHED, 2006).

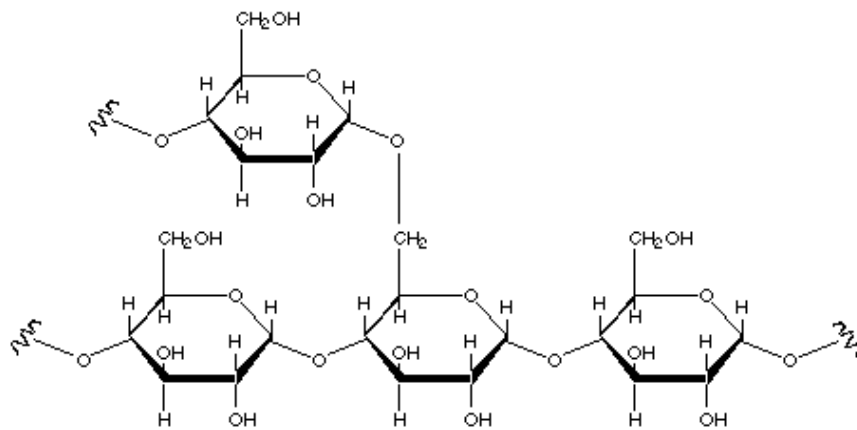


**Figura 1.** Estrutura química da amilose.  
Fonte: Jonhed (2006).

Embora se diga que a estrutura da amilose seja linear, é bem estabelecido que haja alguma ramificação na molécula. Devido a isso, sua configuração ainda é muito debatida, visto que, em água, se apresenta na forma de espiral aleatória, enquanto que, em um bom solvente (ex. dimetilsulfóxido) encontra-se na forma de espiral estendida. Na presença de agentes complexantes (ex. I<sub>2</sub> e lipídios) a amilose possui formato de hélice (BANKS; GREENWOOD apud JONHED, 2006).

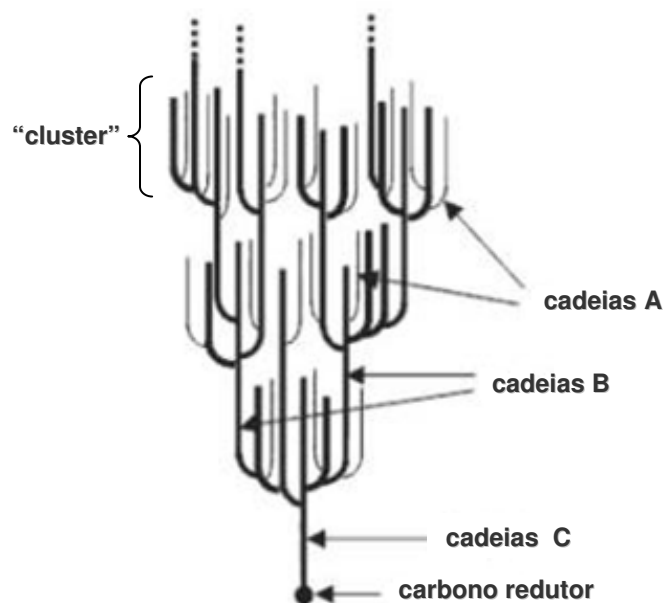
Em vista da sua característica linear, a amilose forma filmes com melhores propriedades de barreira e mecânicas do que os filmes de amilopectina (FORSSELL *et al.* 2002; RINDLAV; HULLEMAN; GATENHOLM, 1997; RINDLAV-WESTLING *et al.*, 1998).

Já, por outro lado, a amilopectina (Figura 2) é um polímero altamente ramificado, cuja massa molar varia de 10<sup>6</sup> a 10<sup>8</sup> Da (WHISTLER; BEMILLER; PASCHALL, 1984). Além de conter as unidades de glicose unidas por ligações α (1→4), também possui ligações α (1→6) nos pontos de ramificação, localizados a cada 20 ou 30 unidades de glicose. Seu tamanho volumoso, causado pelas ramificações, reduz a mobilidade e previne os polímeros de amilopectina de se aproximarem o suficiente para que haja a formação de ligações de hidrogênio. Como resultado, as soluções aquosas de amilopectina são transparentes e mais resistentes à formação de gel durante a estocagem (JONHED, 2006).



**Figura 2.** Estrutura química da amilopectina.  
Fonte: Jonhed (2006).

A estrutura molecular da amilopectina foi primeiramente descrita pelo modelo de *cluster* proposto por French (apud JONHED, 2006) e Robin *et al.* (1974). Atualmente, o modelo de *cluster* aceito é o de Hizukuri (1986), no qual a amilopectina possui uma cadeia contendo o grupo de carbono redutor (cadeia C), da qual saem ramificações de ligações simples (1, 6), chamadas de cadeia B, que, por sua vez, contém cadeias A ligadas a ela (Figura 3). Essas cadeias A são associadas a um *cluster*, enquanto que as cadeias B podem estar envolvidas com um, dois ou três *clusters* (JENKINS; DONALD, 1995).



**Figura 3.** Modelo de *cluster* da amilopectina de acordo com Hizukuri (1986).  
Fonte: Sajilata, Singhal e Kulkarni (2006).

As diferenças encontradas entre as variedades de amido influenciam as suas propriedades funcionais e de processamento. Normalmente, a proporção de amilose e amilopectina varia juntamente com a distribuição do comprimento da cadeia, tamanho granular e conteúdo de lipídios (JONHED, 2006). A Tabela 1 mostra a constituição dos principais amidos nativos e modificados.

**Tabela 1.** Constituição dos principais amidos comerciais.

Fontes de Amido	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Amido de milho com alto teor de amilose	50-85	15-50
Milho	26	74
Amido de milho ceroso	1	99
Trigo	25	75
Mandioca	17	83
Batata	21	79

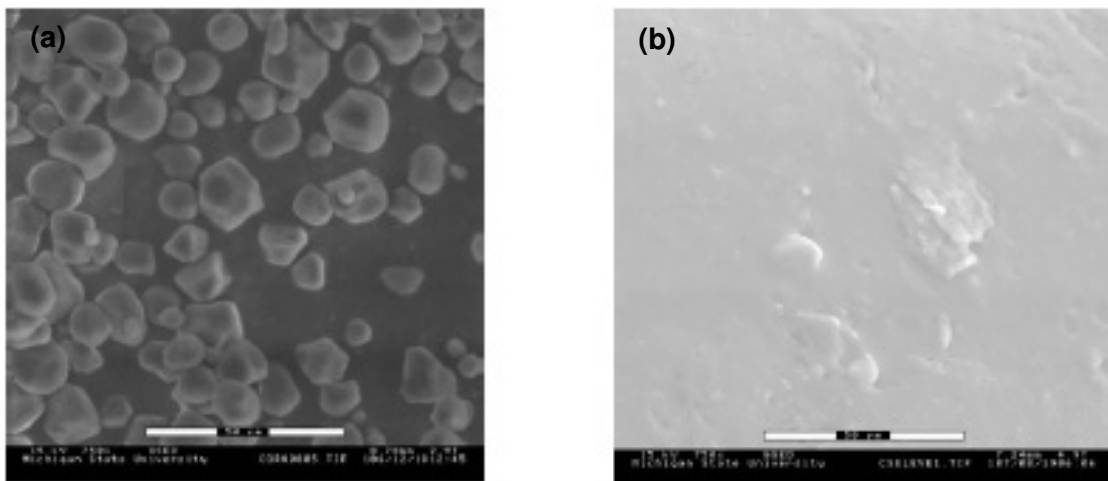
Fonte: Zobel e Stephen (1995).

O grânulo de amido pode ser submetido ao processo de formação de gel, que consiste no aquecimento de uma solução de amido-água até uma determinada temperatura, variando de acordo com a fonte botânica do amido. Durante esse fenômeno ocorre a ruptura das estruturas cristalinas do grânulo de amido, o qual absorve água e intumescce irreversivelmente, adquirindo tamanho maior que o original. A amilose encontrada no interior dos grânulos é liberada durante e após a gelatinização, formando uma fase contínua de gel ao redor destes grânulos, resultando em um aumento da viscosidade. Após a gelatinização do amido, quando a temperatura é reduzida à ambiente, ocorre um rearranjo das moléculas por ligações de hidrogênio, fator que favorece a recristalização, comumente chamada de retrogradação. No processo de retrogradação, há liberação de moléculas de água anteriormente ligadas às cadeias de amilose, esse fenômeno é denominado sinérese (BOBBIO; BOBBIO, 2003; HERMANSSON; SVEGMARK, 1996; WEBER; CHANG; MUNHOZ, 2004).

Autores têm reportado inúmeras características satisfatórias e atrativas do amido. Sedas e Kubiak (1994) observaram que o amido de mandioca é muito utilizado por sua claridade, baixa temperatura de gelatinização e boa estabilidade do gel, enquanto Alves, Grossmann e Silva (1999) e Mali *et al.* (2002) relataram que o amido de cará possui tendência média à retrogradação e é capaz de formar géis firmes e opacos.

Devido à sua abundância e degradabilidade, muitos trabalhos têm utilizado o amido para produção de filmes biodegradáveis (ALVES *et al.*, 2007; MALI *et al.*, 2004, 2006; MÜLLER, 2007; PARRA *et al.*, 2004; SANTAYANON; WOOTTHIKANOKKHAN, 2003; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007; YAVUZ; BABAÇ, 2003).

Apesar disso, sua aplicação em biofilmes pode não ser satisfatória, uma vez que estes são solúveis em água, quebradiços e de difícil processamento (DUFRESNE; VIGNON, 1998). Porém, na presença de um plastificante (água, glicerol, sorbitol, etc.), altas temperaturas (90-180°C) e cisalhamento, ele funde e flui, tornando-se termoplástico, permitindo seu uso em equipamentos de injeção, extrusão e sopro, como para os plásticos sintéticos (VILPOUX; AVÉROUS, 2003). A Figura 4 apresenta as micrografias de amido granular (a) e termoplástico (b).



**Figura 4.** Micrografias por microscopia eletrônica de varredura ambiental: (a) amido em forma granular e (b) amido termoplástico.  
Fonte: Alves (2007).

Sendo assim, é de fundamental importância conhecer o tipo de amido envolvido, a umidade, pressão, temperatura, tipo e quantidade de plastificante, pois a partir desses fatores podem ser preparados filmes com diferentes propriedades (MATZINOS *et al.*, 2002).

#### 4.1.1 Amido de Mandioca

A produção de mandioca (*Manihot esculenta*) encontra-se em ascensão no país, nos últimos anos. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Economia (IBRE), o Brasil é o maior produtor de mandioca do continente, com 24 milhões de toneladas. Durante o período de 1998 a 2005, a produção nacional aumentou 35%, sendo que o Paraná ocupa o terceiro lugar entre os maiores produtores, ficando atrás apenas dos estados do Pará e da Bahia (IEA, 2007).

No âmbito mundial, a mandioca é uma das principais explorações agrícolas, com produção acima de 160 milhões de toneladas/ano. Entre as tuberosas, perde apenas para a batata, e encontra-se entre os seis principais produtos alimentares: trigo, arroz, milho, batata, cevada e mandioca (IEA, 2007). Apesar deste volume de produção, a mandioca continua sendo consumida quase que exclusivamente na forma *in natura*, sem passar pelo processo de industrialização (ABAM, 2008a).

Estima-se que o consumo per capita de mandioca, no país, seja da ordem de 70 kg/ano, equivalente raiz. A farinha destaca-se como seu principal derivado, sendo consumida em todo o Brasil, especialmente pela população de renda mais baixa. O consumo médio de farinha é de aproximadamente 18 kg/habitante/ano (60 kg equivalente raiz) (IEA, 2007).

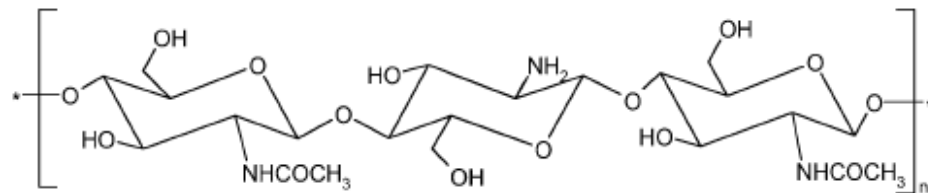
A produção brasileira de amido de mandioca, em 2007, foi de aproximadamente 545 mil toneladas, tendo o Paraná como maior produtor, responsável por 56% do volume nacional registrado (ABAM, 2008b). O Paraná destaca-se pelo maior e mais moderno parque industrial de produção de amido (CONAB, 2008).

## 4.2 QUITOSANA

A quitosana é uma fibra biopolimérica produzida através da desacetilação da quitina. Pode ser obtida de carapaças de crustáceos (ex. caranguejo, lagosta e camarões) por meio de processos químicos e microbiológicos ou, ainda, ser produzida por alguns fungos (ex. *Aspergillus niger*, *Mucor rouxii* e *Penicillium notatum*) (DEVLIEGHERE; VERMEULEN; DEBEVERE, 2004).

A estrutura da quitosana (Figura 5) é composta por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopirranose e 2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose unidas por ligações

glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$  (SIGNINI; CAMPANA-FILHO, 2001). O grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) presente em sua estrutura, quando em meio ácido, apresenta cargas positivas devido à sua protonação ( $\text{NH}_3^+$ ).



**Figura 5.** Estrutura química da quitosana, sendo  $n$  o grau de polimerização.  
Fonte: Möller *et al.* (2004).

Dentre os vários materiais disponíveis para formação de filmes biodegradáveis, a quitosana tem recebido uma atenção especial, devido às suas propriedades singulares. Pesquisas têm reportado os efeitos de fatores como: concentração de plastificantes, tempo de estocagem (BUTLER *et al.*, 1996), tipo de ácido e concentração (CANER; VERGANO; WILES, 1998), massa molar (PARK; MARSH; RHIM, 2002) e o grau de acetilação da quitosana (WILES *et al.*, 2000) nas propriedades mecânicas e de barreira de filmes que empregam a quitosana.

Seu emprego em embalagens de alimentos decorre das excelentes propriedades de formação de gel, capacidade filmogênica e boa barreira ao oxigênio e dióxido de carbono. Adicionalmente, a quitosana é um componente antimicrobiano natural (DEVLIEGHERE; VERMEULEN; DEBEVERE, 2004) que possui propriedades como biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade, tornando o seu uso satisfatório em diversas aplicações (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006; SASHIWA *et al.*, 2003).

Möller *et al.* (2004) testaram a atividade antimicrobiana de filmes de quitosana - hidroxipropil metil celulose (HPMC), quitosana-HPMC associada com lipídio (ácido esteárico) e quitosana-HPMC modificada quimicamente por ligação cruzada (ácido cítrico) contra *Listeria monocytogenes*. Os resultados da pesquisa demonstraram que os filmes a base de quitosana-HPMC, com e sem ácido esteárico, inibiram completamente o crescimento da *Listeria monocytogenes*. Por outro lado, foi observada uma perda considerável da atividade antimicrobiana após modificação química por ligação cruzada.

Beverly *et al.* (2008) observaram que filmes comestíveis de quitosana podem ser usados no controle de *Listeria monocytogenes* em carnes assadas.

Em uma outra pesquisa, estudou-se o efeito da atividade antimicrobiana de revestimentos de quitosana, analisando sua aplicabilidade em morangos e alfaces. Segundo os autores deste trabalho, as coberturas em morangos mostraram-se aplicáveis, enquanto em alfaces não foram satisfatórias, devido ao desenvolvimento de gosto amargo no vegetal. Já o efeito antimicrobiano do revestimento de quitosana na alface desapareceu após 4 dias de estocagem, enquanto que, em morangos, manteve-se durante 12 dias (DEVLIEGHIERE; VERMEULEN; DEBEVERE, 2004).

López-Caballero *et al.* (2005) reportaram que revestimentos de quitosana-gelatina preveniram a deterioração de bolinho de bacalhau, através da redução do nitrogênio volátil total e da contagem de microrganismos, em particular os gram negativos.

Diversos estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de elucidar por completo o mecanismo da atividade antimicrobiana da quitosana. Acredita-se que esta atividade esteja relacionada à sua natureza policatiônica, que por ação de forças eletrostáticas, resultará na interação entre o grupo amino protonado, constituinte de sua estrutura, com os resíduos negativos das superfícies celulares (BEVERLYA *et al.*, 2008; DEVLIEGHIERE; VERMEULEN; DEBEVERE, 2004). Sendo assim, o número de grupos amino protonados presente na quitosana influenciará em sua atividade antimicrobiana, visto que quanto maior o grau de desacetilação, maior o número desses grupos (TSAI *et al.*, 2002).

Apesar de tudo, uma característica que limita o pleno emprego da quitosana é a sua hidrofiliçidade. A predominância dos grupos amino, caracterizados por ligações covalentes (N-H), nos quais a eletronegatividade das ligações gera sítios de alta polaridade é favorável ao rearranjo de água e outras moléculas em torno desses sítios. Essa característica estrutural, associada aos grupos acetamida, que também são polares e estão presentes na cadeia polimérica, caracterizam um material com alto grau de afinidade e retenção de água (SIGNINI; CAMPANA-FILHO, 2001).

Essa elevada taxa de absorção de água traz conseqüências indesejáveis, como a redução da estabilidade estrutural do polímero. Ou seja, a constante presença de umidade na estrutura do polissacarídeo provoca o intumescimento da matriz, com conseqüente destacamento do filme, além da aceleração da degradação por ataque de microrganismos. Uma série de trabalhos tem sido proposta para

reduzir essa hidrofiliçidade, através do uso de agentes de ligação cruzada hidrofóbicos, que adicionados à cadeia da quitosana, diminuem sua afinidade por moléculas polares (ASSIS; SILVA, 2003). Contudo, a combinação de quitosana com outros materiais formadores de filmes ainda está sendo realizada com maior freqüência (XU *et al.*, 2005).

Hoagland e Parris (1996) prepararam filmes interagindo grupos catiônicos pertencentes à quitosana com grupos aniônicos da pectina. Já Hosokawa *et al.* (1990) reportaram que filmes biodegradáveis feitos a partir de quitosana e celulose oxidada na presença de ozônio, demonstraram uma maior interação entre os grupos carbonil e carboxil, presentes na celulose, com os grupos amino da quitosana. Com relação à permeabilidade a água, sua propriedade de barreira é aperfeiçoada pela incorporação de materiais hidrofóbicos, como ácidos graxos, que aumentam a hidrofobicidade dos filmes (WONG *et al.*, 1992).

Bangyekan, Aht-Ong e Srikulkit (2006) estudaram a influência das diferentes concentrações de quitosana e do plastificante glicerol em filmes de amido de mandioca. Os resultados da pesquisa demonstraram que a permeabilidade ao vapor de água diminuiu com o aumento da concentração de quitosana, efeito contrário ao do glicerol. Os autores explicam que isso pode ocorrer devido à hidrofobicidade da quitosana presente nos grupos acetil, provenientes da incompleta desacetilação. Em um outro trabalho, verificou-se que filmes formados com quitosana de baixo grau de desacetilação (78,9%) tiveram menor permeabilidade ao vapor de água e alta força de tensão, quando comparados com filmes de quitosana de alto grau de desacetilação (92,3%) (KIM *et al.*, 2006).

Portanto, de um modo geral, a incorporação de quitosana em filmes de amido de mandioca promove melhorias nas propriedades físicas e mecânicas. A combinação de ligações de hidrogênio, hidrofiliçidade e atração entre os cátions da quitosana e as cargas opostas do amido fazem com que as moléculas sejam compatíveis umas com as outras, contribuindo para formação de um filme homogêneo (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006).

## 5. UTILIZAÇÃO DE PLASTIFICANTES EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

---

Filmes confeccionados exclusivamente com amido são pouco flexíveis, quebradiços e apresentam baixa maquinabilidade, ou seja, se adequam com dificuldade aos processamentos convencionais para a produção de embalagens. Por esses motivos, a introdução de aditivos às matrizes poliméricas torna-se necessária, sendo a questão da rigidez dos filmes resolvida através da adição de plastificantes, que melhoram suas propriedades mecânicas (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

O primeiro plástico produzido pelo homem foi fabricado em 1862, na cidade de Londres, por Alexander Parkes. Porém, somente no século 19 o conceito plastificante foi introduzido pela primeira vez e, a partir de então, as indústrias de plásticos e de plastificantes vem demonstrando um crescimento notável. No começo dos anos 90, a produção anual de plastificantes nos Estados Unidos girou em torno de 2 bilhões de libras. Em 1999, sua demanda global aumentou para 10,1 bilhões de libras, o equivalente a 7 bilhões de dólares, enquanto na América do Norte foi de 2,2 bilhões de libras. Atualmente, os principais consumidores de plastificantes do mundo são a Europa, América do Norte e Japão, apresentando uma demanda estimada de 28, 22 e 10%, respectivamente (RAHMAN; BRAZEL, 2004).

Espera-se que um plastificante reduza a rigidez, força de tensão, dureza, densidade, viscosidade do material fundido e temperatura de transição vítrea, enquanto que, ao mesmo tempo, aumente a flexibilidade, alongamento na ruptura, tenacidade, constante dielétrica e fator de potência. Um plastificante ideal deve ser compatível com o polímero, estável em altas e baixas temperaturas de ambiente, lubrificar suficientemente em uma ampla faixa de temperatura, ser insensível à radiação ultravioleta do sol, ter baixo custo e, acima de tudo, cumprir os regulamentos de saúde e segurança (RAHMAN; BRAZEL, 2004). O mercado atual oferece numerosas opções de plastificantes, contudo, sua escolha deve ser realizada de acordo com as características do polímero ao qual será adicionado.

## 5.1 GLICEROL

O glicerol é um composto orgânico utilizado como plastificante em filmes biodegradáveis, pertencente à classe dos polióis (RAHMAN; BRAZEL, 2004). É líquido à temperatura ambiente, higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. Se encontra presente em todos os óleos e gorduras de origem animal e vegetal, em sua forma combinada, ou seja, ligado a ácidos graxos tais como o ácido estereático, oleico, palmítico e láurico para formar a molécula de triacilglicerol. O glicerol combinado também está presente em todas as células animais e vegetais, fazendo parte de sua membrana celular, na forma de fosfolipídios (BOBBIO; BOBBIO, 2003).

Todo o glicerol produzido no mundo, até 1949, era proveniente da indústria de sabão. Atualmente, 70% da produção de glicerol nos Estados Unidos ainda provém dos glicerídeos (óleos e gorduras naturais) e, o restante, da produção do glicerol sintético (subproduto da fabricação de propileno), da produção de ácidos graxos e também de ésteres de ácidos graxos (biodiesel). Em 2000, a produção mundial de glicerol foi de 800 mil toneladas, sendo que 10% disto foram oriundos de indústrias responsáveis pela produção de biodiesel (BIODIESELBR, 2007).

Diversas pesquisas têm sido realizadas utilizando o glicerol como plastificante em filmes biodegradáveis. Devido a sua compatibilidade e interação com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade, é o mais estudado em filmes de amido. Contudo, um efeito negativo do seu uso nesses filmes é o aumento da hidrofiliidade e permeabilidade ao vapor de água, causado por seu caráter hidrofílico (MALI *et al.*, 2004; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

Carvalho *et al.* (2003) observaram os efeitos do glicerol na prevenção da degradação de amidos termoplásticos enriquecidos com fibras de celulose. O aumento no conteúdo do plastificante reduziu a degradação das cadeias consideravelmente, ao contrário do que foi analisado com as fibras. Em outros experimentos o glicerol foi considerado ser um excelente plastificante para o amido (MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007; ZHAI; YOSHII; KUME, 2003).

## 6. UTILIZAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS COMO ANTIMICROBIANOS EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

---

A qualidade, segurança e vida útil de alimentos prontos para o consumo são, em parte, determinadas pelo tipo e número de bactérias patogênicas e deteriorantes presentes na superfície dos mesmos (CAGRI; USTUNOL; RYSER, 2004).

Segundo estudos epidemiológicos, os sorotipos da *Escherichia coli* são responsáveis por 100.000 ataques/ano de doenças de origem alimentar nos Estados Unidos, resultando em torno de 110 fatalidades, onde o sorotipo O157:H7 é considerado o causador, na maioria dos casos. Estes dados sugerem a necessidade de proteger os alimentos contra contaminações, bem como os consumidores contra toxinfecções causadas por bactérias patogênicas de origem alimentar (ROJAS-GRAÜ *et al.*, 2006).

Na maioria dos casos, a contaminação ocorre durante a manipulação e embalagem do produto. Diversos tratamentos têm sido utilizados com o intuito de reduzir a contaminação pós-processo, sendo a pasteurização um dos meios empregados para inativar os contaminantes de superfície em produtos cárneos cozidos prontos para o consumo. Este tratamento utiliza-se da estratégia dos alimentos embalados a vácuo serem individualmente pasteurizados pelo calor ou outros recursos, como alta pressão e radiação ultravioleta. Entretanto, a efetividade dessas aplicações, ao longo do tempo, é limitada, devido à contínua difusão que ocorre no interior do alimento (CAGRI; USTUNOL; RYSER, 2004).

Tendo em vista que o maior desafio na indústria de alimentos processados nos últimos anos é controlar a presença e desenvolvimento de bactérias patogênicas, o emprego de filmes e de revestimentos comestíveis tem despertado grande interesse, por servirem como carregadores de aditivos, incluindo antimicrobianos, para uma ampla variedade de alimentos (CAGRI; USTUNOL; RYSER, 2004; GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996; PRANOTO; SALOKHE; RAKSHIT, 2005; ROJAS-GRAÜ *et al.*, 2006).

Para um aumento significativo na segurança e vida útil de alimentos prontos para o consumo, realiza-se a incorporação de compostos antimicrobianos no interior de filmes flexíveis (ROJAS-GRAÜ *et al.*, 2006). Dentre os mais utilizados estão os benzoatos, propionatos, sorbatos, agentes acidulantes (ex. ácido acético e láctico), conservantes (ex. cloreto de sódio e nitrito de sódio), bacteriocinas e preservativos

naturais (ex. óleos essenciais, lisozima e fumaça líquida) (CAGRI; USTUNOL; RYSER, 2004).

Os óleos essenciais são substâncias naturais de origem vegetal classificados como GRAS (Generally Regarded As Safe - Geralmente Considerado Como Seguro), o que os torna atrativos ao consumidor por não apresentarem efeito tóxico, mesmo quando empregados em concentrações relativamente elevadas (PEREIRA *et al.*, 2006). Além disso, podem ser usados como agentes saborizantes em produtos de panificação, doces, sorvetes, bebidas e chicletes (BURT, 2004; ROJAS-GRAÜ *et al.*, 2006).

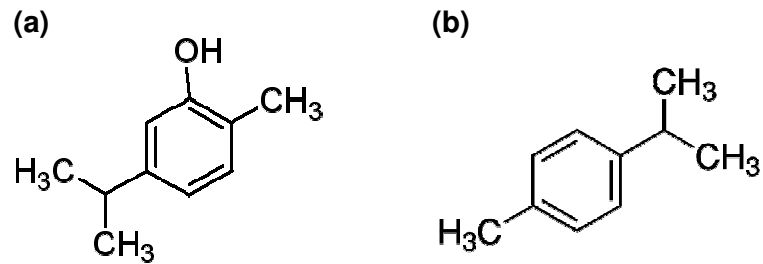
Os óleos essenciais são responsáveis pelo odor, aroma e sabor de temperos e ervas (CAGRI; USTUNOL; RYSER, 2004), sendo sua atividade antimicrobiana associada a terpenóides e compostos fenólicos, como carvacrol, eugenol e timol (BURT, 2004). Geralmente, o modo de ação de atividade antimicrobiana se dá através da perturbação da membrana citoplasmática do microrganismo, por meio do rompimento da força próton-motriz, fluxo de elétrons, transporte ativo e/ou coagulação do conteúdo de células (BURT, 2004; SEYDIM; SARIKUS, 2006).

Inúmeros estudos têm comprovado o efeito bactericida e fungicida de óleos essenciais de plantas, mostrando a eficácia de seus constituintes (HITOKOTO *et al.*, 1980; OUSSALLAH *et al.*, 2004; SEYDIM; SARIKUS, 2006; SINGH; PRASAD; SINHA, 1993).

Hitokoto *et al.* (1980) testaram 29 condimentos e observaram uma inibição completa de três espécies toxigênicas de *Aspergillus* por extratos de cravo, semente de anis e pimenta, enquanto os outros condimentos foram eficientes somente na inibição da produção de toxina. Singh, Prasad e Sinha (1993) concluíram em seus estudos que o óleo de menta, além de antifúngico, desempenha um papel antibacteriano, controlando o desenvolvimento de *Salmonella* sp e *Staphylococcus* sp; entre os fungos houve o controle de *Alternaria* sp, *Fusarium* sp, *Sclerotium rolfii* Sacc. e *Aspergillus parasiticus*. Segundo Oussallah *et al.* (2004), a incorporação de óleos essenciais de alguns temperos em materiais de embalagem pode controlar a contaminação microbiana em carnes, através da redução do crescimento da *Escherichia coli* O157:H7 e *Pseudomonas* spp.

No entanto, pesquisas têm comprovado que, dentre os diversos óleos essenciais de plantas, o de orégano encontra-se em evidência por demonstrar maior eficácia quando comparado ao demais antimicrobianos. Isto pode ser explicado pela

alta concentração do composto fenólico carvacrol e do monoterpeneo *p*-cimeno em sua composição, que possuem pontos de ebulição de 106 e 47°C, respectivamente (Figura 6) (FRIEDMAN; HENIKA; MANDRELL, 2002; ROJAS-GRAÜ *et al.*, 2006; SEYDIM; SARIKUS, 2006; SIGMA ALDRICH, 2008).



**Figura 6.** Estrutura química do carvacrol (a) e *p*-cimeno (b).  
Fonte: Sigma Aldrich (2008).

Frações de óleo essencial de orégano e pimenta revelaram ser eficientes contra várias bactérias de origem alimentar, como a *Salmonella* (HELANDER *et al.*, 1998; PASTER *et al.*, 1990) e *E. coli* O157:H7 (BURT; REINDERS, 2003). Além do mais, evidências têm sugerido que extratos de temperos de orégano, cravo, gerânio, noz moscada, tomilho e pimenta possuem atividades antioxidantes, que são propriedades favoráveis no combate à deterioração organoléptica ocasionada por radicais livres (DORMAN; DEANS, 2000).

Seydim e Sarikus (2006) reportaram que filmes comestíveis a base de proteína de soro de leite com incorporação de óleo essencial de orégano, possuem maior eficiência contra *Escherichia coli* O157:H7, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella enteritidis*, *Listeria monocytogenes* e *Lactobacillus plantarum* do que os de alecrim e alho. Em um outro estudo realizado, a adição de orégano em filmes comestíveis de purê de maçã, além de obter maior eficácia contra *Escherichia coli* O157:H7, diminuiu a permeabilidade ao vapor de água e aumentou a permeabilidade ao oxigênio, sem alterar significativamente as propriedades mecânicas dos filmes (ROJAS-GRAÜ *et al.*, 2006).

Em suma, a utilização de filmes antimicrobianos tem se tornado um grande atrativo para a indústria alimentícia, por sua diversidade de aplicações e pelos êxitos nos resultados obtidos até o presente momento. Em contrapartida, esta área ainda requer avanços tecnológicos e maiores detalhamentos quanto ao potencial de cada

agente antimicrobiano, o que impulsionará ainda mais este segmento que se encontra em franca expansão.

## 7. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

---

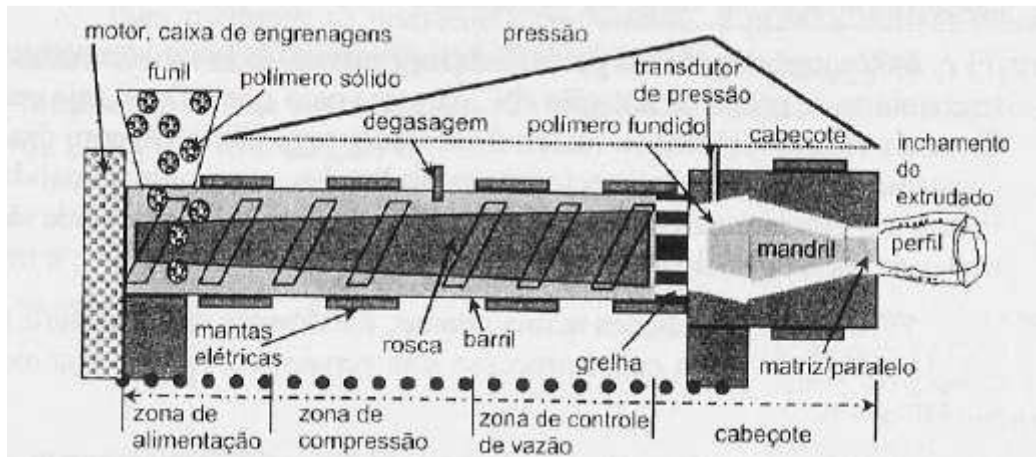
A técnica de *casting* é altamente difundida entre os procedimentos empregados para formação e aplicação de filmes e consiste na secagem de uma solução formadora de filme sobre um suporte (TAPIA-BLACIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2005).

Por esta técnica pode-se obter filmes a partir do amido, através de uma dispersão seguida de solubilização e gelatinização do amido em um solvente, geralmente água, com formação de uma solução filmogênica. A formação dos filmes se dá após a correta aplicação da solução sobre um suporte e posterior evaporação do solvente. Após a gelatinização térmica dos grânulos com excesso de água, a amilose e amilopectina se dispersam na solução aquosa e, durante a secagem, se reorganizam, formando uma matriz contínua que dá origem aos filmes (MALI *et al.*, 2004; YAMASHITA *et al.*, 2005).

Diversos trabalhos têm reportado a elaboração de filmes de amido pelo processo de *casting* (MALI *et al.*, 2002, 2004; PARRA *et al.*, 2004; YAVUZ; BABAÇ, 2003). No entanto, por ser uma técnica onerosa, métodos alternativos têm sido investigados (WANG; PADUA, 2003).

Deste modo, a extrusão torna-se uma escolha atrativa de processamento devido à rapidez, por requerer menos espaço e um número menor de etapas de produção em comparação ao método de *casting* (SOTHORNVIT *et al.*, 2007) e por ser o método pelo qual é produzido grande parte dos filmes comerciais.

A extrusora é um equipamento constituído, basicamente, de alimentador, pré-condicionador, rosca sem-fim, cilindro encamisado, matriz de saída do material e sistema de corte (Figura 7). O alimentador deve ser equipado com um agitador ou rosca, a fim de manter um fluxo contínuo de alimentação e permitir um bom funcionamento da extrusora, evitando flutuações no cozimento e nas características do produto extrusado. A rosca é a parte central e principal do equipamento e sua geometria influencia diretamente o processo (SAKANAKA, 2007).



**Figura 7.** Esquema de uma extrusora monorosca.  
Fonte: Manrich (2005).

As extrusoras disponíveis comercialmente podem ser de rosca cônica simples, rosca dupla, ou rosca “supercônica”. Equipamentos com rosca dupla, amplamente empregados no preparo e na extrusão de formulações de resinas termoplásticas, atingem o máximo de sua capacidade quando o seu torque é plenamente utilizado. Devido às suas excelentes características de mistura e à sua estrutura flexível, as máquinas extrusoras com duas roscas, que giram sob velocidades idênticas, são mais viáveis econômica e tecnicamente no preparo de formulações de biopolímeros termoplásticos (CRIPPA, 2006).

A matriz da extrusora define a configuração geométrica desejada ao biopolímero fundido, ou seja, uma matriz cilíndrica produz um extrusado de forma tubular, e uma matriz plana produz um extrusado em forma de folha (CRIPPA, 2006).

No processo de extrusão, o biopolímero termoplástico é introduzido em um cilindro aquecido e o material amolecido é forçado, por um parafuso rotativo, a entrar através de uma abertura em uma matriz, para a obtenção de formas contínuas. Depois de sair do molde, a peça extrusada deve ser resfriada abaixo da temperatura de transição vítrea do material, de modo a assegurar a estabilidade dimensional requerida. O resfriamento é geralmente realizado com jato de ar ou com água (SMITH, 1998).

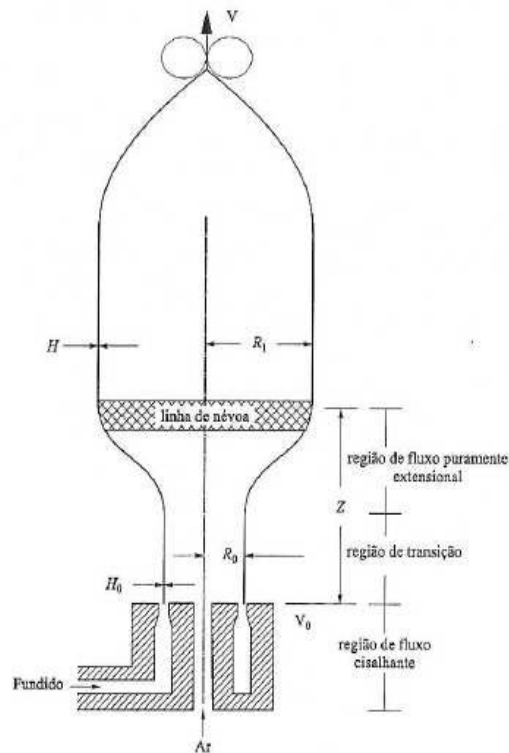
De acordo com Ferdinand *et al.* (1990), a extrusora se comporta como um trocador de calor devido às trocas envolvendo as paredes do cilindro, a rosca e o material. Desempenha também a função de reator químico de processamento de biopolímero e de misturas de alimentos, pois é capaz de cozinhar, gelatinizar,

desnaturar e esterilizar, usando altas temperaturas (até 250°C) num tempo de residência relativamente curto (de 1 a 2 minutos) e altas pressões (que podem atingir até 25MPa). Diferentes condições de taxa de alimentação, temperatura e rotação do parafuso irão promover diferentes graus de modificação nos polímeros processados, afetando parâmetros como pressão, temperatura do material fundido, e características reológicas que, por sua vez, afetarão as propriedades do produto final.

O amido nativo, uma matéria-prima importante para a produção de filmes biodegradáveis, não possui propriedades termoplásticas, por si próprio. Porém, com o emprego de calor, pressão e força de cisalhamento, que podem ser obtidos através do processo de extrusão, os grânulos de amido fundem e dispersam formando um material amorfo denominado amido termoplástico (TPS), que pode ser processado, assim como os polímeros sintéticos termoplásticos (RAHMAN; BRAZEL, 2004).

O processamento de filme tubular apresenta características singulares, se comparado à maioria das linhas de extrusão, devido à formação de um balão. Os filmes soprados são produzidos pela extrusão do biopolímero fundido, na forma de um tubo, através de uma matriz anelar, no centro da qual ar é injetado, inflando o tubo até este atingir um diâmetro maior. Um balão então é formado, cujas paredes são estiradas na circunferência (pelo ar injetado) e na vertical, por rolos puxadores, ao mesmo tempo em que são resfriadas, conferindo então ao filme soprado uma orientação biaxial. A Figura 8 demonstra esquematicamente o processo de extrusão de filmes tubulares (GUERRINI *et al.*, 2004).

Os parâmetros mais importantes deste processo são: a razão de sopro ( $R_1/R_0$ , onde  $R_1$  = raio final do filme soprado e  $R_0$  = raio inicial do filme); a razão de estiramento ( $V/V_0$ , onde  $V$  = velocidade de puxamento e  $V_0$  = velocidade na saída da matriz); e a linha de névoa (ver Figura 8). Acima da linha de névoa considera-se que o biopolímero está solidificado, com a sua estrutura cristalina e orientação congelada. Estes dois últimos parâmetros moleculares dependerão das condições do fluxo, ou seja, das propriedades reológicas do biopolímero. Existem três tipos de fluxos durante o sopro: na matriz anelar, o fluxo é predominantemente de cisalhamento; entre a saída da matriz e o início do balão, o fluxo é uma mistura de cisalhamento com fluxo elongacional; e até a linha de congelamento, o fluxo é predominantemente elongacional (GUERRINI *et al.*, 2004).



$H$  = espessura final do filme;  $H_0$  = espessura do filme na saída da matriz.

**Figura 8.** Processo de extrusão de filme tubular.

Fonte: Guerrini *et al.* (2004).

O cabeçote de sopro da matriz, além da extrusora, também é um dos componentes mais importantes para uma produção flexível e de alta qualidade. Sua função é assegurar que um espectro mais amplo possível de materiais possa ser processado em uma matriz, sob altos níveis de produção, e que o balão de filme extrusado seja o mais homogêneo possível, em termos de espessura e temperatura. O resfriamento do extrusado ainda é o fator que limita a magnitude da produção de filmes tubulares e também exerce uma grande influência na qualidade do produto, uma vez que as condições heterogêneas de resfriamento podem provocar efeitos adversos não apenas na espessura do filme, mas também em sua transparência e brilho. A utilização de sistemas internos de resfriamento tem contribuído para aumentar a capacidade de produção de filmes em escala industrial, devido ao fato de que ambas as faces do balão do filme são resfriadas. Isto é limitado apenas pelo diâmetro da matriz de extrusão. Com este processo, pode-se obter um resfriamento mais intenso no filme extrusado, evitando o bloqueio do filme em função de uma temperatura excessiva do balão antes da passagem pelos rolos de achatamento (CRIPPA, 2006).

## 8. CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

---

A funcionalidade e a performance dos filmes biodegradáveis dependem de suas propriedades ópticas, térmicas, mecânicas, microestruturais e de barreira, e estas características, por sua vez, são dependentes da composição do filme, do processo de formação e do alimento no qual serão aplicados.

### 8.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Atualmente, as propriedades ópticas dos filmes são parâmetros fundamentais para o devido acondicionamento de produtos. Uma embalagem plástica com elevado brilho e transparência torna-se uma ferramenta valiosa para o setor de *marketing*, que cada vez mais busca uma boa apresentação visual dos produtos. Por outro lado, muitas vezes, a proteção contra a incidência de luz se faz necessária, quando se trata de acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz (SAKANAKA, 2007).

Os parâmetros opacidade e cor são os mais utilizados para caracterização das propriedades ópticas. Em filmes a base de amido, a opacidade é geralmente influenciada pela proporção de amilose e amilopectina presente. De acordo com Wang, Rakotonirainy e Padua (2003), amidos que contém alto teor de amilose apresentam menores valores de transmitância, devido à forte tendência de associação de suas cadeias lineares através da formação de ligações de hidrogênio por forças eletrostáticas. Adicionalmente, o amido, ao ser misturado com outros materiais, como proteínas, lipídios, plastificantes e emulsificantes, sofre reações que podem resultar em mudanças de cor e afetar sua aplicabilidade (JENSEN, 2007).

Em filmes tubulares produzidos por extrusão, a cristalinidade induzida pelo processamento e o grau de orientação afetam o brilho e a transparência. Com o aumento da cristalinidade, os filmes podem ser translúcidos, opacos ou transparentes, dependendo do grau de cristalinidade, tamanho dos cristais e posição relativa entre eles (MANRICH, 2005).

## 8.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas de biomateriais são características importantes para a sua utilização como embalagem para alimentos, devido ao manuseio a que estão sujeitos os produtos durante a distribuição e comercialização. Geralmente, essas propriedades são avaliadas através de ensaios onde se obtém um perfil de tensão-deformação (CUQ *et al.*, 1996).

Nesse sentido, uma limitação dos filmes de amido é que os mesmos apresentam flexibilidade limitada, quando comparados aos filmes sintéticos, pois o amido gelatinizado apresenta inúmeras ligações polares que os tornam quebradiços. Este problema é parcialmente resolvido pela incorporação de um agente plastificante que atua entre as cadeias do polímero promovendo um enfraquecimento das forças intermoleculares e permitindo que as mesmas aumentem sua mobilidade (BERTUZZI; ARMANDA; GOTTIFREDI, 2007).

Por outro lado, dada a natureza hidrofílica dos filmes de amido, podem ocorrer processos de sorção de água, resultando em alteração nas propriedades dos filmes, uma vez que a mesma atua como plastificante (GODBILLOT *et al.*, 2006; LOURDIN *et al.*, 1997).

Outros fatores que afetam as propriedades mecânicas dos biofilmes são o teor de amido e as características das cadeias poliméricas. Sendo assim, o aumento do teor de amido na solução filmogênica conduz à formação de uma matriz mais densa, rica em interações inter e intramoleculares produzindo, desta forma, filmes mais resistentes à tração (MALI, 2002; STADING; RINDLAV-WESTLING; GATENHOLM, 2001). No que se refere à natureza do polímero, amidos ricos em amilose tendem a recristalizar mais rapidamente, dada a linearidade das cadeias poliméricas, formando estruturas mais estáveis (HULLEMAN *et al.*, 1999; STADING; RINDLAV-WESTLING; GATENHOLM, 2001).

Portanto, é importante compreender a influência de todos estes fatores para que a especificação de uma embalagem flexível, por meio de propriedades mecânicas, seja efetiva e possa, de fato, representar uma garantia do desempenho mecânico da embalagem na aplicação a que se destina.

### 8.3 PROPRIEDADES DE BARREIRA

Dentre as inúmeras funções desempenhadas pela embalagem, a principal é a de atuar na proteção do produto, que geralmente está associada a dois aspectos. Primeiramente, o produto precisa ser protegido contra danos físicos e mecânicos durante a movimentação, transporte e distribuição. Em segundo lugar, os produtos, especialmente alimentos e bebidas, precisam ser protegidos contra a ação de fatores ambientais como gases, luz, vapor d'água e odores. Desta forma, a embalagem deve constituir uma barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o interior do produto (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Dentre as propriedades de barreira, a mais discutida é a permeabilidade ao vapor de água (PVA) que, em filmes hidrofílicos, é influenciada pelas características intrínsecas do material, pelo teor de plastificante e pelas condições ambientais de umidade relativa e temperatura às quais se encontram expostos.

O aumento da PVA com o aumento do teor de plastificante em filmes hidrofílicos foi verificado por vários autores (ALVES *et al.*, 2007; BERTUZZI; ARMANDA; GOTTIFREDI, 2007; GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; MÜLLER, 2007; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008). Gontard, Guilbert e Cuq (1993) atribuem este comportamento à grande flexibilidade da estrutura polimérica originada pelo uso dos plastificantes, o que levaria a um aumento da difusão da água na matriz.

Outro fator que influencia na PVA dos filmes, é o conteúdo de amido ou de outros componentes hidrofílicos. Autores têm reportado que o aumento do teor de amido eleva a PVA, devido ao aumento do número de grupos hidrofílicos provenientes das cadeias do amido (ALVES *et al.*, 2007; BERTUZZI; ARMANDA; GOTTIFREDI, 2007).

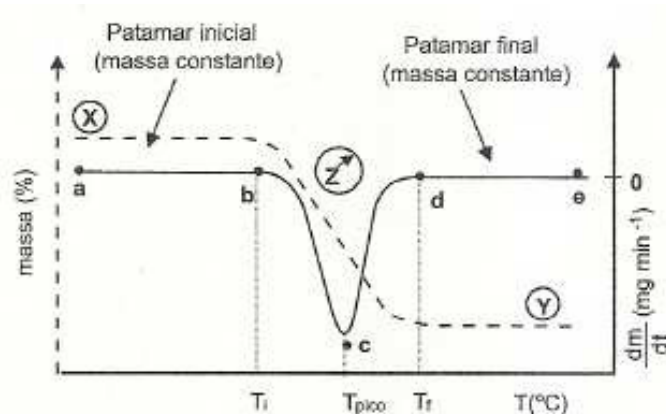
### 8.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A análise térmica de materiais é definida como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física da substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera especificada (CANEVAROLO, 2003).

As duas principais técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais são a termogravimetria (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A termogravimetria (TGA) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento da desidratação e de reações de oxidação, combustão, decomposição, etc. (CANEVAROLO, 2003).

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, são registradas curvas de massa da amostra em função da temperatura ou do tempo. Essas curvas são denominadas curvas termogravimétrica ou simplesmente, curvas de TGA. Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas de TGA e correspondem as derivadas primeiras da variação de massa em relação ao tempo (Figura 9).



**Figura 9.** Curvas de TGA (linha tracejada) e DTG (linha sólida) de uma reação de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa.  
Fonte: Canevarolo (2003).

Em materiais poliméricos, a TGA tem sido largamente utilizada para avaliação da estabilidade térmica, determinação de conteúdo de umidade e de aditivos, estudos de cinética de degradação, análise de sistemas de copolímeros, estabilidade a oxidação e temperaturas de degradação.

## 9. REFERÊNCIAS

---

ABAM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE AMIDO E MANDIOCA. *A Indústria de mandioca na Ásia*. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/artigos.php>>. Acesso em: 16 set. 2008a.

ABAM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE AMIDO E MANDIOCA. *Produção Brasileira de Amido de Mandioca 1990 a 2007*. Disponível em: <[http://www.abam.com.br/prod\\_bra\\_9007.php](http://www.abam.com.br/prod_bra_9007.php)>. Acesso em: 16 set. 2008b.

ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. *Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico*. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br>>. Acesso em: 18 set. 2008.

ABRE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS. Disponível em: <[http://www.abre.org.br/meio\\_reci\\_brasil.php](http://www.abre.org.br/meio_reci_brasil.php)>. Acesso em: 17 jul. 2008.

ALVES, R. M. L.; GROSSMANN, M. V. E.; SILVA, R. S. S. F. Gelling properties of extruded yam (*Dioscorea alata*) starch. *Food Chemistry*, v.67, p.123-127, 1999.

ALVES, V. D. *Produção e caracterização de biomateriais a partir de fibras naturais ou amidos com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)*. 2007. 186p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, v.78, p.941–946, 2007.

ASSIS, O. B. G.; SILVA, V. L. Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.13, n.4, p.223-228, 2003.

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

BALDWIN, E. A. Edible coatings for fruits and vegetables, past, present and future. In: KROCHTA, J.M.; BALDWIN, E.A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. *Edible Coatings and films to improve food quality*. Lancaster (USA): Technomic Publishing Co., p. 25-64. 1994. 392p.

BANGYEKAN, C; AHT-ONG, D; SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*, v.63, p.61-67, 2006.

BERTUZZI, M. A.; ARMANDA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Physicochemical characterization of starch based films. *Journal of Food Engineering*, v.82, p.17-25, 2007.

BEVERLYA, R. L.; JANES, M. E.; PRINYAWIWATKULA, W.; NO, H. K. Edible chitosan films on ready-to-eat roast beef for the control of *Listeria monocytogenes*. *Food Microbiology*, v.25, p.534–537, 2008.

BIODIESELBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>>. Acesso em: 28 jul. 2007.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. *Introdução à química de alimentos*. 3ª ed. São Paulo : Varela, p. 63-64. 2003. 237p.

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

BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. *International Journal of Food Microbiology*, v.94, p.223-253, 2004.

BURT, S. A.; REINDERS, R. D. Antibacterial activity of selected plant essential oils against *Escherichia coli* O157:H7. *Letters in Applied Microbiology*, v.36, p.162-167, 2003.

BUTLER, B. L.; VERGANO, P. J.; TESTIN, R. F.; BUNN, J. M.; WILES, J. L. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *Journal of Food Science*, v.61, p.953–955, 1996.

CAGRI, A.; USTUNOL, Z.; RYSER, E. T. Antimicrobial edible films and coatings, *Journal of Food Protection*, v. 67, n.4, p.833-848, 2004.

CANER, C.; VERGANO, P. J.; WILES, J. L. Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer, and storage. *Journal of Food Science*, v.63, p.1049–1053, 1998.

CANEVAROLO-JR, S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Ed. Artliber. 2004. 448p.

CARVALHO, A. J. F.; ZAMBON, M. D.; CURVELO, A. A. S.; GANDINI, A. Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites. 1. Influence of plasticizer and fibre content. *Polymer Degradation and Stability*, v.79, n.1, p.133-138, 2003.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/conabweb>>. Acesso em: 16 abr. 2008.

CRIPPA, A. *Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas*. 2006. 151p. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Rheological model for the mechanical properties of myofibrillar protein-based films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.44, p.1116-1122, 1996.

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Industrial Crops and Products*, v.23, p.147-161, 2006.

DEVLIEGHERE, F.; VERMEULEN, A.; DEBEVERE, J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. *Food Microbiology*, v.21, p.703-714, 2004.

DORMAN, H. J. D.; DEANS, S. G. Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *Journal of Applied Microbiology*, v.88, p.308-316, 2000.

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

FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. F. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.12, n.1, p.1-10, 2002.

FERDINAND, J. M.; LAI-FOOK, R. A.; OLLETT, A. L.; SMITH, A. C.; CLARK, S. A. Structure formation by carbon dioxide injection in extrusion cooking. *Journal of Food Engineering*, v.11, p.209-224, 1990.

FORSSELL, P.; LAHTINEN, R.; LAHELIN, M.; MYLLÄRINEN, P. Oxygen permeability of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, v.47, p.125-129, 2002.

FRIEDMAN, M.; HENIKA, P. R.; MANDRELL, R. E. Bactericidal activities of plant essential oils and some of their isolated constituents against *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli* O157:H7, *Listeria monocytogenes*, and *Salmonella enterica*. *Journal of Food Protection*, v.65, p.1545-1560, 2002.

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

GUERRINI, L. M.; PAULIN FILHO, P. I.; BRETAS, R. E. S.; BERNARDI, A. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n.1, p.38-45, 2004.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L. G. M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, v.29, p. 10-17, 1996.

HELANDER, I. M.; ALOKOMI, H. L.; LATVA-KALA, K.; MATTILA-SANDHOLM, T.; POL, I.; SMID, E. J.; GORRIS, L. G. M.; WRIGHT, A. V. Characterization of the action of selected essential oil components on gram-negative bacteria. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.46, p.3590-3595, 1998.

HERMANSSON, A-M; SVEGMARK, K. Developments in the understanding of starch functionality. *Trends in Food Science & Technology*, v.7, p.345-353, 1996.

HITOKOTO, H.; MOROZUMI, S.; WAUKE, T.; SAKAI, S.; KURATA, H. Inhibitory effects of spices on growth and toxin production of toxigenic fungi. *Applied and Environmental Microbiology*, v.39, p.818-822, 1980.

HIZUKURI, S. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carbohydrate Research*, v.147, p.342-347, 1986.

HOAGLAND, P. D.; PARRIS, N. Chitosan/pectin laminated films. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.44, p.1915-1919, 1996.

HOSOKAWA, J.; NISHIYAMA, M.; YOSHIHARA, K.; KUBO, T. Biodegradable film derived from chitosan and homogenized cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.29, p.800-805, 1990.

HULLEMAN, S. H. D.; KALISVAART, M. G.; JANSSEN, F. H. P.; FEIL, H.; VLIEGENTHART, J. F. G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticized, compression moulded potato starches. *Carbohydrate Polymers*, v.39, p.351-360, 1999.

IEA - INSTITUTO DE ECÔNOMIA AGRÍCOLA. *O agronegócio da mandioca na região paulista do Médio Paranapanema* Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br>>. Acesso em: 23 jul. 2007.

JENKINS, P. J.; DONALD, A. M. The influence of amylose on starch granule structure. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.17, p. 315-352, 1995.

JENSEN, S. *Emulsificantes com diferentes EHL (equilíbrio hidrofílico-lipofílico) em filmes de amido de mandioca*. 2007. 92p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

JONHED, A. *Properties of modified starches and their use in the surface treatment of paper*. 2006. 89p. Dissertação (Faculty of Technology and Science Chemical Engineering), Karlstad University Studies, Sweden, 2006.

KIM, K. M.; SON, J. H.; KIM, S-K.; WELLER, C. L.; HANNA, M.A. Properties of chitosan films as a function of pH and solvent type. *Journal of Food Science*, v. 71, n.3, p.E119-E124, 2006.

LAZARIDOU, A.; BILIADERIS, C. G. Thermophysical properties of chitosan, chitosan-starch, and chitosan-pullulan films near the glass transition. *Carbohydrate Polymers*, v.48, p.179-190, 2002.

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

LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; PÉREZ-MATEOS, M.; MONTERO, P. A chitosan–gelatin blend as a coating for fish patties. *Food Hydrocolloids*, v.19, p.303-311, 2005.

LOURDIN, D.; COIGNARD, H.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticized concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, v.38, p.5401-5406, 1997.

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

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

MANRICH, S. *Processamento de Termoplásticos: Rosca Única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes*. São Paulo : Artliber Editora, p.34. 2005. 431p.

MATZINOS, P.; TSERKI, V.; KONTOYIANNIS, A.; PANAYIOTOU, C. Processing and characterization of starch / polycaprolactone products. *Polymer Degradation and Stability*, v.77, p.17-24, 2002.

MÖLLER, H.; GRELIER, S.; PARDON, P.; COMA, V. Antimicrobial and physicochemical properties of chitosan-HPMC-based films. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.52, p.6585-6591, 2004.

MÜLLER, C. M. A. *Estudo de processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose*. 2007. 165p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

MÜLLER, C. M. A.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the 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.

OUSSALLAH, M.; CAILLET, S.; SALMIERI, S.; SAUCIER, L.; LACROIX, M. Antimicrobial and antioxidant effects of milk protein based film containing essential oils for the preservation of whole beef muscle. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.52, p.5598–5605, 2004.

PARK, S. Y.; MARSH, K. S.; RHIM, J. W. Characteristics of different molecular weight chitosan films affected by the type of organic solvents. *Journal of Food Science*, v.67, p.194–197, 2002.

PARRA, D. F.; TADINI, C. C.; PONCE, P.; LUGÃO, A. B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, v.58, p.475-481, 2004.

PASTER, N.; JUVEN, B. J.; SHAYYA, E.; MENASHEROV, M.; NITZAN, R.; WEISSLOWIEZ, H.; RAVID, U. Inhibitory effect of oregano and thyme essential oils on moulds and foodborne bacteria. *Letters in Applied Microbiology*, v.11, p.33-37, 1990.

PEREIRA, M. C.; VILELA, G. R.; COSTA, L. M. A. S.; SILVA, R. F.; FERNANDES, A. F.; FONSECA, E. W. N.; PICCOLI, R. H. Inibição do desenvolvimento fúngico através da utilização de óleos essenciais de condimentos. *Ciências e Agrotecnologia*, v.30, n.4, p.731-738, 2006.

PETERSSON, M.; STADING, M. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions. *Food Hydrocolloids*, v.19, p.123-132, 2005.

PLASTICS EUROPE. *The Compelling Facts about Plastics: an analysis of plastics production, demand and recovery for 2006 in Europe*. Disponível em: <<http://www.plasticseurope.org/Content/Default.asp?PageID=957>>. Acesso em: 20 set. 2008.

PRANOTO, Y.; SALOKHE, V. M.; RAKSHIT, S. K. Physical and antibacterial properties of alginate-based edible film incorporated with garlic oil. *Food Research International*, v.38, p.267-272, 2005.

RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science*, v.29, p.1223-1248, 2004.

RINDLAV, Å.; HULLEMAN, S. H. D.; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, v.34, p.25-30, 1997.

RINDLAV-WESTLING, Å.; STADING, M.; HERMANSSON, A-M.; GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, v.36, p.217-224, 1998.

ROBIN, J.; MERCIER, C.; CHARBONNIER, R.; GUILBOT, A. Lintnerized starches gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chemistry*, v.51, p.389-405, 1974.

ROJAS-GRAÜ, M. A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; FRIEDMAN, M.; HENIKA, P. R.; MARTÍN-BELLOSO, O.; MCHUGH, T. H. Mechanical, barrier, and antimicrobial properties of apple puree edible films containing plant essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.54, p. 9262-9267, 2006.

ROSA, D. S.; PENTEADO, D. F.; CALIL, M. R. Propriedades térmicas e biodegradabilidade de PCL e PHB em pool de fungos. *Revista Ciência & Tecnologia*, v.8, n.15, p.75-80, 2000.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Resistant starch - A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v.5, p.1-17, 2006.

SAKANAKA, L. S. *Confecção Filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)*. 2007. 117p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SANTAYANON, R.; WOOTHKANOKKHAN, J. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. *Carbohydrate Polymers*, v.51, p.17-24, 2003.

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*. 1ª ed. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SASHIWA, H.; FUJISHIMA, S.; YAMANO, N.; KAWASAKI, N.; NAKAYAMA, A.; MURAKI, E.; SUKWATTANASINITT, M.; PICHYANGKURA, R.; AIBA, S. Enzymatic production of N-acetyl-D-glucosamine from chitin. Degradation study of N-acetylchitooligosaccharide and the effect of mixing of crude enzymes. *Carbohydrate Polymers*, v.51, n.4, p.391-395, 2003.

SEDAS, V. T. P.; KUBIAK, K. N. W. Cassava starch in the food industry. *Food Marketing and Technology*, v.8, p.18-20, 1994.

SEYDIM, A. C.; SARIKUS, G. Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with oregano, rosemary and garlic essential oils. *Food Research International*, v.39, p. 639-644, 2006.

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

SIGMA ALDRICH. Disponível em: <[www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)>. Acesso em: 23 ago. 2008.

SIGNINI, R.; CAMPANA-FILHO, S. P. Efeito de aditivos na desacetilação de quitina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.11, n.4, p.169-173, 2001.

SINGH, H. N. P.; PRASAD, M. M.; SINHA, K. K. Efficacy of leaf extracts of some medicinal plants against disease development in banana. *Letters in Applied Microbiology*, v.17, p.269-271, 1993.

SMITH, W. F. *Princípios de ciência e engenharia dos materiais*. 3ª ed. Portugal: McGraw-Hill, 1998.

SOTHORNVIT, R.; OLSEN, C. W.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding condition and glycerol-content effects and comparison with solution-cast films. *Journal of Food Engineering*, v.78, p.855-860, 2007.

STADING, M.; RINDLAV-WESTLING, Å.; GATENHOLM, P. Humidity-induced structural transitions in amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, v.45, p.209-217, 2001.

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

TSAI, G.; SU, W.; CHEN, H.; PAN, C. Antimicrobial activity of shrimp chitin and chitosan from different treatment and application of fish preservation. *Fisheries Science*, v.68, p.170-177, 2002.

VILPOUX, O. F.; AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. *Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. Volume 3: Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas*. São Paulo: Fundação Cargill, capítulo 18, p.499-529. 2003. 711p.

WANG, Y.; PADUA, G.W. Tensile properties of extruded zein sheets and extrusion blown films. *Macromolecular Materials Engineering*, v.288, p.886–893, 2003.

WANG, Y.; RAKOTONIRAINY, A. M.; PADUA, G. W. Thermal behavior of zein-based biodegradable films. *Starch/Stärke*, v.55, p.25-29, 2003.

WEBER, F. H.; CHANG, Y. K.; MUNHOZ, M. P. Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.24, n.3, p.403-406, 2004.

WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J.; PASCHALL, E. F. *Starch: Chemistry and Technology*. Orlando: Academic Press, 1984.

WILES, J. L.; VERGANO, P. J.; BARRON, F. H.; BUNN, J. M.; TESTIN, R. F. Water vapor transmission rates and sorption behavior of chitosan films. *Journal of Food Science*, v.65, p.1175-1179, 2000.

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.

XU, Y. X.; KIM, K. M.; HANNA, M. A.; NAG, D. Chitosan–starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, v.21, p.185-192, 2005.

YAMASHITA, F.; NAKAGAWA, A.; VEIGA, G. F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Filmes Biodegradáveis para Aplicação em Frutas e Hortaliças Minimamente Processadas. *Brazilian Journal of Food Technology*, v.8, n.4, p. 335-343, 2005.

YAVUZ, H.; BABAÇ, C. Preparation and biodegradation of starch/polycaprolactone films. *Journal of Polymers and the Environment*, v.11, n.3, p.107-113, 2003.

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

ZHAI, M.; YOSHII, F.; KUME, T. Radiation modification of starch-based plastic sheets. *Carbohydrate Polymers*, v.52, n.3, p.311-317, 2003.

ZOBEL, H. F.; STEPHEN, A. M. Starch: structure, analysis, and application. In: STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. M.; WILLIAMS, P. A. *Food polysaccharides and their applications*. New York: Marcel Dekker, p.19-66. 1995. 676p.

## CAPÍTULO 2

---

### CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA, QUITOSANA E GLICEROL PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO

---

#### RESUMO

---

As propriedades de filmes a base de amido de mandioca, quitosana e glicerol produzidos pelo processo de extrusão, foram investigadas empregando o planejamento experimental para misturas e análise de superfície de resposta. As propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e opacidade aparente dos filmes foram determinadas. Foi observado que o conteúdo de amido afetou positivamente todas as propriedades analisadas, enquanto que a adição de quitosana influenciou positivamente a tensão na ruptura e opacidade e, negativamente, a alongação. O plastificante glicerol e suas interações com os outros componentes tiveram um efeito positivo no aumento da PVA, de maneira que os menores valores de permeabilidade foram obtidos com o maior teor de quitosana. Pôde-se concluir que as concentrações de amido, quitosana e glicerol acarretaram mudanças nas propriedades dos filmes, afetando potencialmente suas performances.

*Palavras-chave:* biopolímeros, propriedades mecânicas, permeabilidade, planejamento de misturas.

#### 1. INTRODUÇÃO

---

O crescente acúmulo de lixo não biodegradável aliado à dificuldade de reciclagem da maioria das embalagens, tem estimulado o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de fontes renováveis. Dentre os polímeros naturais o amido tem se destacado devido a seu preço acessível, disponibilidade e biodegradabilidade (AVÉROUS; FRIGRANT, 2001). Desta forma, inúmeros estudos têm sido realizados para analisar as propriedades de filmes a base de amido

(ALVES *et al.*, 2007; BOURTOOM; CHINNAN, 2008; CHILLO *et al.*, 2008; MALI *et al.*, 2004, 2006; PARRA *et al.*, 2004; SANTAYANON; WOOTHIKANOKKHAN, 2003; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007; YAVUZ; BABAÇ, 2003).

Dentre os amidos comerciais, o amido de mandioca (*Manihot esculenta*) é uma fonte interessante para produção de biofilmes, uma vez que constitui uma cultura em expansão na América do Sul. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Economia (IBRE), o Brasil é o maior produtor de mandioca do continente, com 24 milhões de toneladas. No âmbito mundial, a mandioca é uma das principais explorações agrícolas, com produção acima de 160 milhões de toneladas/ano. Entre as tuberosas, perde apenas para a batata e encontra-se entre os seis principais produtos alimentares: trigo, arroz, milho, batata, cevada e mandioca (IEA, 2007). Apesar deste volume de produção, a mandioca continua sendo consumida quase que exclusivamente na forma *in natura*, sem passar pelo processo de industrialização (ABAM, 2008).

Filmes a base de amido de mandioca são apreciados pela ausência de cor, odor e sabor, além de serem pouco permeáveis ao oxigênio (CHILLO *et al.*, 2008). Contudo, o emprego de amido como única matéria-prima em embalagens resulta em filmes quebradiços, fracos e com propriedades mecânicas inadequadas (DUFRESNE; VIGNON, 1998). A adição de plastificantes tem sido realizada com a finalidade de superar a fragilidade dos filmes, sendo que dentre os mais utilizados está o glicerol, devido à sua compatibilidade. Entretanto, estes plastificantes apresentam algumas desvantagens, como o aumento da permeabilidade ao oxigênio e o caráter hidrofílico, que induz a uma baixa resistência à umidade (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006).

Uma alternativa para aperfeiçoar as características de barreira de filmes de amido, é a adição de quitosana. A quitosana é uma fibra biopolimérica, obtida através da desacetilação da quitina, que é o polissacarídeo mais abundante da terra depois da celulose. Sua estrutura é composta por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranosose e 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$  (SIGNINI; CAMPANA FILHO, 2001).

A quitosana possui excelentes propriedades de barreira ao oxigênio e é relativamente mais hidrofóbica que o amido, o que pode favorecer a formação de filmes com menor permeabilidade ao vapor de água. Além de ser um composto com ação antimicrobiana, possui propriedades como biodegradabilidade,

biocompatibilidade e não toxicidade, tornando seu uso abrangente em várias aplicações. Em vista disso, sua utilização em filmes a base de amido possui um grande potencial (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006; CHILLO *et al.*, 2008; DEVLIEGHERE; VERMEULEN; DEBEVERE, 2004; XU *et al.*, 2005).

Bangyekan, Aht-Ong e Srikulkit (2006) estudaram a influência das diferentes concentrações de quitosana e do plastificante glicerol em filmes de amido de mandioca. Os resultados da pesquisa demonstraram que a permeabilidade ao vapor de água diminuiu com o aumento da concentração de quitosana, efeito contrário ao do glicerol. Os autores explicam que isso pode ocorrer devido à hidrofobicidade da quitosana, presente nos grupos acetil, provenientes de sua incompleta desacetilação. Em um outro trabalho, verificou-se um efeito positivo nas propriedades mecânicas de filmes a base de amido com a adição de quitosana, enquanto que, para o glicerol, o efeito foi negativo (CHILLO *et al.*, 2008).

Alguns estudos têm reportado a influência da quitosana e do glicerol nas propriedades de filmes a base de amido de mandioca (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006; CHILLO *et al.*, 2008). No entanto, não se tem conhecimento de nenhum estudo utilizando a tecnologia de extrusão para a produção desses filmes, apesar de ter se tornado uma alternativa atrativa devido à alta produtividade, menor requerimento de espaço em comparação ao método de *casting* (SOTHORNVIT *et al.*, 2007; THUNWALL *et al.*, 2008), além de ser o processo pelo qual são produzidos os filmes comerciais tradicionais.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades de filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol, produzidos pelo processo de extrusão, empregando o planejamento experimental para misturas.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

---

### **2.1 Material**

Foram utilizados amido de mandioca nativo (Indemil, Paranavaí, PR - Brasil), glicerol P.A. (Nuclear, Diadema, SP - Brasil) e quitosana de massa molar média (100 a 300 kDa) (Acros Organics, Geel - Bélgica).

## 2.2 Produção dos filmes

Os filmes foram produzidos pelo processo de extrusão, utilizando uma extrusora de laboratório (Figura 1), marca BGM (modelo EL-25, Brasil), com rosca com diâmetro de 25 mm e comprimento de 700 mm; caixa de alimentação com refrigeração a água; acionamento por motor de 10 CV com inversor de frequência; 4 zonas de aquecimento para produção de *pellets* e matriz com 2 orifícios circulares de 3 mm de diâmetro; 5 zonas de aquecimento para produção de filmes tubulares; matriz circular de 50 mm com sistema de ar interno para formação do balão e anel de ar externo para resfriamento; 2 bobinas de acionamento pneumático; controladores e indicadores digitais microprocessados de temperatura; controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento e refrigeração da torre de resfriamento; bobinador automático e granulador com regulador de velocidade.



**Figura 1.** Extrusora utilizada para produção dos filmes.

Foram feitas diferentes formulações para os filmes, variando-se as concentrações de amido de mandioca, quitosana e glicerol, de acordo com o planejamento experimental. Os componentes das formulações foram misturados com o auxílio de uma batedeira doméstica Arno (modelo Ciranda Classic, Brasil), em velocidade mínima (aproximadamente 780 rpm), por 5 minutos.

Na primeira etapa do processo, as misturas foram extrudadas e peletizadas, utilizando-se um perfil de temperatura 120/120/120/110°C e velocidade da rosca de

35 rpm. Para uma melhor homogeneização, os *pellets* obtidos foram reprocessados. Na segunda etapa, os *pellets* reprocessados foram novamente extrusados para formação de filme pela técnica de balão (Figura 2), utilizando-se o perfil de temperatura 120/120/120/120/130°C e velocidade da rosca de 35 rpm.



**Figura 2.** Produção de filme através da técnica de balão.

## 2.3 Caracterização dos filmes

### 2.3.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de tração foram determinadas em um texturômetro Stable MicroSystems (modelo TATX2i, Inglaterra), de acordo com os procedimentos descritos por Sarantópoulos *et al.* (2002), baseados na metodologia da *American Society for Testing and Material* - ASTM D882-00 (2001). As amostras dos filmes foram cortadas (100 mm de comprimento e 25,4 mm de largura) e ajustadas às garras pneumáticas do equipamento. A distância entre as garras foi de 50 mm e a velocidade de tração de 8,3 mm/s. As propriedades de tração determinadas foram: tensão na ruptura (MPa), alongação na ruptura (%) e módulo de Young (MPa). Foram realizadas 5 medidas por formulação e as amostras foram cortadas no sentido paralelo ao fluxo do filme. Para as análises, as amostras foram condicionadas durante 48 horas em dessecadores de vidro, sob umidade relativa de 64% e temperatura de 25°C.

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

A determinação gravimétrica da permeabilidade ao vapor de água (PVA) baseou-se na metodologia ASTM E96-00 (2000), com algumas adaptações. O filme (previamente condicionado em umidade relativa de 64% e temperatura de 25°C, durante 48 horas) foi fixado na abertura circular (60 mm de diâmetro) da cápsula de permeabilidade, através do emprego de graxa de silicone, de modo a garantir que a migração de umidade ocorresse exclusivamente através do filme. O interior da cápsula foi parcialmente preenchido com cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$  - 0% de umidade relativa) e o sistema foi introduzido em um dessecador contendo solução saturada de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$  - 75% de umidade relativa). Os dessecadores contendo os filmes foram armazenados em estufa incubadora, tipo B.O.D., a 25°C. O ensaio para cada formulação foi realizado em duplicata. Foram feitas 10 pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 12 horas. O ganho de massa ( $m$ ) foi representado graficamente em função do tempo de análise ( $t$ ), determinando-se o coeficiente angular ( $m/t$ ) e calculando-se a taxa de permeação ao vapor de água (TPVA), através da Equação 1:

$$TPVA = \frac{m}{t} \cdot \frac{1}{A} \quad (1)$$

onde:  $m/t$  é o coeficiente angular da reta (g água/s) e  $A$  é a área de permeação da amostra ( $\text{m}^2$ ).

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

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{p_s(UR_1 - UR_2)} \quad (2)$$

onde:  $e$  é a espessura média da amostra (m),  $p_s$  é a pressão de saturação de vapor de água à temperatura do ensaio (Pa),  $UR_1$  é a umidade relativa da câmara e  $UR_2$  é a umidade relativa no interior da cápsula.

### 2.3.3 Opacidade aparente

Foi determinada mediante utilização de um colorímetro BYK Gardner, sob ângulo visual de  $10^\circ$  e iluminante  $D_{65}$  (luz do dia). A opacidade da amostra ( $Y$ ) foi calculada como a relação entre a opacidade da amostra colocada sobre o padrão preto ( $Y_p$ ) e a opacidade da amostra colocada sobre o padrão branco ( $Y_b$ ), sendo apresentada em escala arbitrária (entre 0 e 100%). Uma vez que as amostras não possuíam mesma espessura, a opacidade aparente foi dividida pela espessura de cada amostra para que pudessem ser feitas as devidas comparações. As determinações foram feitas em triplicata.

## 2.4 Planejamento experimental

Na prática, os problemas de otimização de misturas normalmente requerem a presença de todos os seus componentes, para que se obtenha um produto com características aceitáveis. Considerando a impossibilidade de obter filmes com formulações em que qualquer um dos componentes (amido, quitosana e glicerol) esteja presente perfazendo a totalidade (100%) da mistura, houve a necessidade de restringir as proporções destes componentes dentro de faixas estabelecidas em ensaios prévios: amido (70 - 82%), quitosana (0 - 5%) e glicerol (18 - 25%). Não foram utilizadas concentrações de quitosana superiores a 5% porque, devido ao seu alto custo, a idéia era a de que este componente entrasse em pequena proporção.

Quando essas limitações experimentais ocorrem, torna-se necessário ajustar o planejamento de misturas para as condições em que se possa realizar as medidas, reduzindo a escala original, mas garantindo que a correta distribuição dos experimentos seja obedecida. Isto pode ser feito por meio dos pseudocomponentes, que são combinações dos componentes originais, utilizados para redefinir as coordenadas de misturas em relação ao espaço experimental a ser efetivamente estudado (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2007; COSCIONE; ANDRADE; MAY, 2005) .

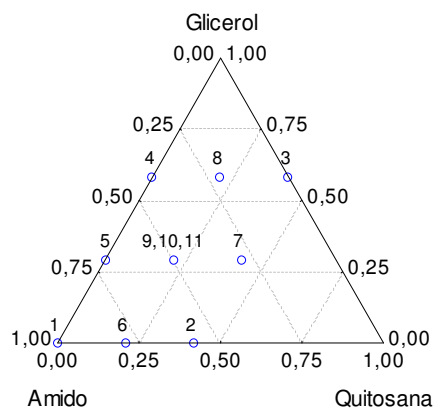
O planejamento experimental, com os teores dos componentes em valores reais e em pseudocomponentes é apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Planejamento experimental para estudo das propriedades dos filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol, em proporções reais dos componentes na mistura e em pseudocomponentes.

Formulação <sup>(a)</sup>	Proporção dos componentes na mistura ternária					
	Em concentrações reais			Em pseudocomponentes <sup>(b)</sup>		
	Amido (%)	Quitosana (%)	Glicerol (%)	Amido (x <sub>1</sub> )	Quitosana (x <sub>2</sub> )	Glicerol (x <sub>3</sub> )
1	82,0	0,0	18,0	1,000	0,000	0,000
2	70,0	5,0	25,0	0,000	0,417	0,583
3	77,0	5,0	18,0	0,583	0,417	0,000
4	75,0	0,0	25,0	0,417	0,000	0,583
5	78,5	0,0	21,5	0,708	0,000	0,292
6	73,5	5,0	21,5	0,291	0,417	0,292
7	79,5	2,5	18,0	0,792	0,208	0,000
8	72,5	2,5	25,0	0,209	0,208	0,583
9 <sup>(c)</sup>	76,0	2,5	21,5	0,500	0,208	0,292
10 <sup>(c)</sup>	76,0	2,5	21,5	0,500	0,208	0,292
11 <sup>(c)</sup>	76,0	2,5	21,5	0,500	0,208	0,292

<sup>(a)</sup> Correspondente aos pontos experimentais assinalados na Figura 3; <sup>(b)</sup> Calculados a partir das equações:  $x_1=(C_{\text{amido}} - 0,70)/0,12$ ;  $x_2=(C_{\text{quitosana}} - 0,00)/0,12$ ;  $x_3=(C_{\text{glicerol}} - 0,18)/0,12$ ; <sup>(c)</sup> replicatas do ponto central.

A representação do sistema de misturas apresentado na Tabela 1 foi construída utilizando-se diagramas triangulares, como pode ser visualizado na Figura 3.



**Figura 3.** Representação dos pontos experimentais do planejamento em termos de pseudocomponentes.

Após a execução do experimento e a coleta de dados, fez-se o ajuste de uma equação polinomial para cada resposta, estimando-se os respectivos coeficientes através dos modelos canônicos de Scheffé, para três componentes: linear (Equação 3), quadrático (Equação 4) e cúbico especial (Equação 5):

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 \quad (3)$$

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (4)$$

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (5)$$

onde:  $y$  é a variável dependente,  $\beta$  o coeficiente de regressão para cada componente do modelo,  $x_1$  = amido,  $x_2$  = quitosana e  $x_3$  = glicerol.

As variáveis dependentes avaliadas foram: tensão na ruptura, alongação na ruptura, módulo de Young, permeabilidade ao vapor de água e opacidade. Os modelos matemáticos ajustados a cada resposta foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para avaliar o nível de significância, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e a falta de ajuste. Para a obtenção do planejamento experimental, análise dos dados e construção dos gráficos foi utilizado o programa Statistica versão 7.0 (STATSOFT, 2004).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Os filmes de amido de mandioca-quitosana plastificado com glicerol apresentaram homogeneidade e boa manuseabilidade, não tendo bolhas ou rachaduras na superfície (Figura 4). As espessuras dos filmes resultantes variaram entre 0,19 e 0,23 mm.

#### 3.1 Análise estatística

As proporções dos componentes e os dados das propriedades dos filmes são mostrados na Tabela 2. A Tabela 3 resume os resultados de ANOVA para cada variável resposta.



**Figura 4.** Fotos dos filmes: (a) quitosana:glicerol (Q:G) (0,0:18); (b) Q:G (2,5:18); (c) Q:G (5,0:18); (d) Q:G (0,0:21,5); (e) Q:G (2,5:21,5); (f) Q:G (5,0:21,5); (g) Q:G (0,0:25); (h) Q:G (2,5:25); (i) Q:G (5,0:25).

**Tabela 2.** Respostas das variáveis dependentes para os filmes preparados com diferentes teores de amido, quitosana e glicerol.

Formulação	Proporções dos Componentes (%) <sup>(a)</sup>			Variáveis dependentes <sup>(b)</sup>				
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>
1	82,0	0,0	18,0	2,45 ± 0,20	21,95 ± 1,98	140,36 ± 5,30	1,39 ± 0,16	44,10 ± 2,14
2	70,0	5,0	25,0	0,85 ± 0,08	25,81 ± 2,01	14,76 ± 2,75	1,99 ± 0,23	36,01 ± 0,51
3	77,0	5,0	18,0	2,54 ± 0,01	23,07 ± 1,67	72,34 ± 5,17	1,00 ± 0,01	51,25 ± 1,13
4	75,0	0,0	25,0	1,08 ± 0,03	34,74 ± 1,20	30,76 ± 2,89	2,22 ± 0,06	28,68 ± 2,04
5	78,5	0,0	21,5	1,97 ± 0,10	34,50 ± 0,92	63,34 ± 4,65	2,11 ± 0,09	31,82 ± 2,07
6	73,5	5,0	21,5	2,06 ± 0,21	35,44 ± 3,74	36,44 ± 3,61	1,72 ± 0,08	43,71 ± 0,14
7	79,5	2,5	18,0	2,71 ± 0,25	22,56 ± 4,29	106,64 ± 5,76	1,36 ± 0,30	46,38 ± 2,35
8	72,5	2,5	25,0	0,99 ± 0,05	51,26 ± 1,27	22,98 ± 2,41	2,14 ± 0,16	31,83 ± 0,73
9	76,0	2,5	21,5	1,33 ± 0,05	57,40 ± 2,18	51,58 ± 3,95	1,84 ± 0,05	32,98 ± 1,69
10	76,0	2,5	21,5	1,38 ± 0,03	62,15 ± 2,83	51,50 ± 4,63	1,80 ± 0,00	33,97 ± 0,79
11	76,0	2,5	21,5	1,53 ± 0,05	74,04 ± 2,67	51,08 ± 4,58	1,79 ± 0,06	33,87 ± 0,62

<sup>(a)</sup> x<sub>1</sub> = amido, x<sub>2</sub> = quitosana, x<sub>3</sub> = glicerol; <sup>(b)</sup> Y<sub>1</sub> = tensão na ruptura (MPa), Y<sub>2</sub> = alongação na ruptura (%), Y<sub>3</sub> = módulo de Young (MPa), Y<sub>4</sub> = permeabilidade ao vapor de água x 10<sup>-10</sup> (g/Pa.m.s), Y<sub>5</sub> = opacidade (%.µm<sup>-1</sup>).

**Tabela 3.** Coeficientes de regressão das variáveis resposta e análise de variância dos modelos polinomiais.

Coeficientes	Variáveis resposta <sup>(a)</sup>					
		Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>
Linear	β <sub>1</sub>	2,55***	14,65	137,01***	1,46***	44,69***
	β <sub>2</sub>	6,08*	-241,38*	-5,61	0,46	112,24**
	β <sub>3</sub>	0,09	-37,66	32,16**	1,98***	44,29**
Quadrático	β <sub>12</sub>	-5,46	450,15*			-84,73*
	β <sub>13</sub>		206,86*	-184,74***	1,98*	-64,77*
	β <sub>23</sub>	-6,78	615,66*		2,64*	-148,76*
Cúbico	β <sub>123</sub>					97,28
R <sup>2(b)</sup>		0,92	0,84	0,99	0,97	0,98
Significância do modelo (p)		0,0025	0,0476	0,0000	0,0001	0,0015
Falta de ajuste (p)		0,111	0,386	0,003	0,077	0,068

$Y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3$ , x<sub>1</sub> = amido, x<sub>2</sub> = quitosana, x<sub>3</sub> = glicerol; \* = p ≤ 0,05, \*\* = p ≤ 0,01, \*\*\* = p ≤ 0,001; <sup>(a)</sup> Y<sub>1</sub> = tensão na ruptura (MPa), Y<sub>2</sub> = alongação na ruptura (%), Y<sub>3</sub> = módulo de Young (MPa), Y<sub>4</sub> = permeabilidade ao vapor de água x 10<sup>-10</sup> (g/Pa.m.s), Y<sub>5</sub> = opacidade (%.µm<sup>-1</sup>); <sup>(b)</sup> R<sup>2</sup> = coeficiente de determinação.

De acordo com a análise de variância (Tabela 3), os modelos gerados para as diferentes propriedades foram significativos ( $p \leq 0,05$ ) e apresentaram valores para  $R^2 \geq 0,84$ . A falta de ajuste significativa do modelo do módulo de Young ( $p \leq 0,05$ ) é consequência do baixo valor do erro puro, podendo ser desconsiderada sem afetar a validade para fins preditivos. Portanto, os modelos gerados mostraram-se satisfatórios e adequados para estudar o efeito das proporções dos componentes nas propriedades dos filmes.

### 3.2 Propriedades mecânicas

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

A tensão na ruptura é a resistência oferecida pelo material no ponto da ruptura durante o teste de tração. Geralmente é requerida alta tensão na ruptura, mas esta exigência depende da finalidade a que a embalagem se destina (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992).

De acordo com a ANOVA (Tabela 3), a tensão na ruptura foi influenciada positivamente pelos efeitos lineares das concentrações de amido ( $x_1$ ) e quitosana ( $x_2$ ). As interações entre esses dois componentes e entre quitosana e glicerol, embora não significativas, contribuíram para o ajuste do modelo, com coeficientes da mesma ordem de grandeza que o do efeito linear da quitosana. Estas interações foram antagônicas (sinal negativo), contribuindo, assim, para a diminuição da resistência dos filmes. A superfície de resposta apresentada na Figura 5a mostra que as maiores concentrações de amido e de quitosana (com consequente redução do teor de glicerol) induziram a formação de filmes mais resistentes.

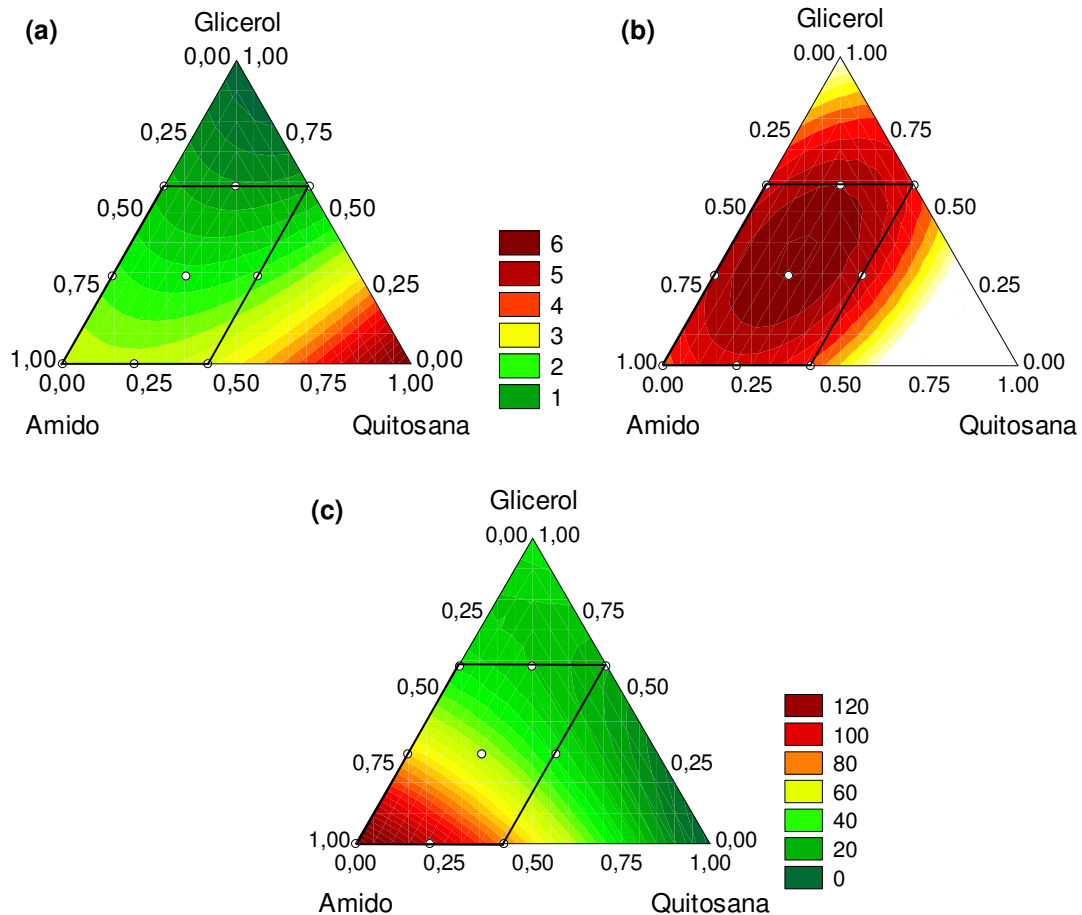
A elevação nos valores da tensão na ruptura dos filmes biodegradáveis com o aumento das concentrações de amido e quitosana é atribuída à formação de ligações de hidrogênio intermoleculares entre o  $\text{NH}_2$  presente na estrutura da quitosana e o OH do amido de mandioca. A estrutura cristalina ordenada das moléculas de amido é desestruturada com o processo de gelatinização que ocorre

na extrusão, resultando na exposição dos grupos OH que rapidamente formam ligações de hidrogênio com o  $\text{NH}_2$  da quitosana. À medida que o conteúdo de quitosana presente na formulação dos filmes é aumentado, o número de grupos  $\text{NH}_2$  também aumenta.

Resultados similares foram reportados por Bourtoom e Chinnam (2008), que verificaram que a tensão na ruptura de filmes de amido de arroz-quitosana aumentou com o aumento da concentração de quitosana. Segundo os autores, esses filmes, produzidos por *casting*, apresentaram valores de tensão na ruptura que variaram de 27,5 a 38,1 MPa, enquanto os de amido de mandioca-quitosana, produzidos por extrusão no presente trabalho, obtiveram valores entre 0,85 e 2,71 MPa. A discrepância nos resultados pode ser conseqüência dos diferentes processos empregados na produção dos filmes, do teor muito maior de quitosana (20 a 45%) utilizado nos filmes produzidos por *casting* e, ainda, a que neste processo, há maior susceptibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre o amido e a quitosana devido à protonação do grupo amino ( $\text{NH}_3^+$ ) decorrente do emprego de meio ácido para diluição da quitosana.

Galdeano *et al.* (2008) estudaram os efeitos do processo de produção nas propriedades de filmes de amido de aveia. Os resultados da pesquisa demonstraram que os filmes plastificados com glicerol, produzidos por *casting*, apresentaram tensão na ruptura de aproximadamente 15 MPa, enquanto os produzidos por extrusão, valores próximos a 2 MPa, para uma umidade relativa de equilíbrio (URE) de 64%. Segundos os autores, durante a extrusão, as cadeias de amido expostas a altas temperaturas e cisalhamento podem ser degradadas, o que justificaria a redução da resistência.

Dada a natureza hidrofílica dos filmes de amido, podem ocorrer processos de sorção de água, o que altera as propriedades dos filmes, uma vez que a mesma atua como plastificante. Os filmes produzidos neste trabalho, acondicionados a 64% de URE, tiveram teor de umidade variando entre 0,1358 a 0,1616 g de água/g de sólidos. Por ser uma diferença pequena, acredita-se que a água presente nos filmes não tenha afetado de maneira significativa as propriedades mecânicas entre as diferentes formulações testadas.



**Figura 5.** Modelos quadráticos de superfícies de resposta das propriedades mecânicas dos filmes, em termos de pseudocomponentes: (a) tensão na ruptura (MPa), (b) alongação na ruptura (%) e (c) módulo de Young (MPa). Área demarcada entre os pontos demonstra a região analisada experimentalmente.

A alongação na ruptura indica a flexibilidade e a capacidade de estiramento dos filmes. Sua determinação é feita no ponto em que o filme se rompe durante o teste de tração e é expressa como a porcentagem de mudança do comprimento original da amostra (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

A propriedade alongação na ruptura foi negativamente afetada pelo efeito linear da quitosana, mas positivamente influenciada pelas interações amido-quitosana, amido-glicerol e quitosana-glicerol (Tabela 3). Pode-se visualizar, através da Figura 5b, que existe um alto efeito sinérgico entre os componentes, ocasionando máxima alongação na região em volta do ponto central, ligeiramente deslocada no sentido de maior teor de glicerol. O afastamento dessa região no sentido de aumento de quitosana e diminuição do amido ou glicerol, provocam redução da alongação. Os filmes produzidos com maior teor de glicerol e sem quitosana, apresentaram alongação de 34,74%, no entanto, empregando-se concentrações

máxima e mínima de quitosana e glicerol, respectivamente, este valor sofreu um decréscimo para 23,07%. A razão deste comportamento está, primeiramente, ligada à redução do plastificante, mas poderia ser atribuída, também, a um possível aumento da cristalinidade do amido provocado pela quitosana. Xu *et al.* (2005) observaram que a estrutura cristalina de amido *waxy* (rico em amilopectina), na composição de filmes, foi aparentemente ocasionada pela adição de quitosana, enquanto Bourtoom e Chinnam (2008) também obtiveram resultados semelhantes, com filmes de amido de arroz-quitosana.

O módulo de Young é um indicador da rigidez do filme, sendo que quanto maior este módulo mais rígido é o material. Para sua determinação deve-se traçar uma tangente à curva tensão de tração *versus* deformação, na região linear inicial, e escolher qualquer ponto dessa tangente, calculando-se a razão entre a tensão e a deformação correspondente (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

De acordo com a Tabela 3, o módulo de Young foi influenciado positivamente pelos efeitos lineares de amido e glicerol e negativamente pela interação entre estes componentes. Os maiores valores de módulo de Young foram obtidos, principalmente, em altas concentrações de amido, havendo uma tendência à formação de filmes rígidos (Figura 5c). Enquanto filmes sem quitosana e com menor teor de glicerol apresentaram módulo de 140 MPa, este diminuiu para 20 MPa, quando se empregou as concentrações máximas de quitosana e glicerol. As condições empregadas durante o processo de fabricação dos filmes, como a alta temperatura, pressão e cisalhamento da extrusora, permitiram a aproximação das cadeias de amido, favorecendo a formação de uma matriz mais densa e rígida.

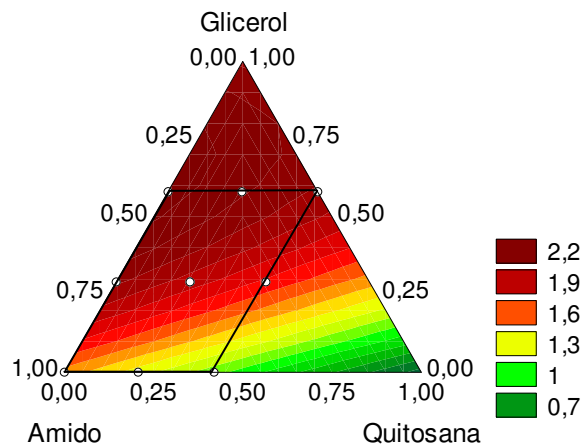
Diversos trabalhos têm reportado que o aumento da concentração de glicerol em filmes diminui o módulo de Young (ALVES *et al.*, 2007; MALI *et al.*, 2004; SOBRAL *et al.*, 2001). Os autores relataram que a adição do plastificante tornou a matriz dos filmes menos densa, facilitando a movimentação das cadeias do polímero, melhorando a flexibilidade dos filmes. Estes resultados estão de acordo com o encontrado no presente trabalho.

### **3.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)**

Muitas vezes, a principal função de uma embalagem para o alimento é prevenir ou reduzir a transferência de umidade entre o alimento e a atmosfera ao

seu redor, ou mesmo entre dois componentes de um produto alimentício heterogêneo. Sendo assim, a permeabilidade ao vapor de água deve ser a mais baixa possível (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992; SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

A PVA dos filmes biodegradáveis foi influenciada, positivamente, pelos efeitos lineares do amido e do glicerol e, ainda, pelos efeitos das interações destes e de quitosana-glicerol (Tabela 3). Os maiores valores de PVA ( $2,22 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s) foram obtidos em altas concentrações de amido e glicerol (Figura 6). Estas tendências estão de acordo com resultados anteriores de outros autores (ALVES *et al.*, 2007; BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006; CHILLO *et al.*, 2008; MALI *et al.*, 2004).



**Figura 6.** Superfície de resposta para o modelo quadrático da variável permeabilidade ao vapor de água ( $\times 10^{-10}$  g/Pa.m.s), em termos de pseudocomponentes. Área demarcada entre os pontos demonstra a região analisada experimentalmente.

O aumento dos valores de PVA em altas concentrações de glicerol pode estar relacionado às modificações na estrutura da rede de amido, que pode tornar-se menos densa devido ao efeito plastificante do glicerol (ARVANITOYANNIS; BILIADERIS, 1998; MALI *et al.*, 2004). Os biofilmes também exibiram maiores valores de PVA com o aumento da concentração de amido, o que pode ser atribuído ao maior número de grupos hidroxila livres e conseqüente aumento na interação com a água, favorecendo a permeabilidade. Entretanto, o aumento das interações entre quitosana e amido (ligações de hidrogênio), com o aumento da concentração de quitosana, reduz a disponibilidade dos grupos hidrofílicos, diminuindo a taxa de permeação ao vapor de água (CHILLO *et al.*, 2008; XU *et al.*, 2005). Assim, com a

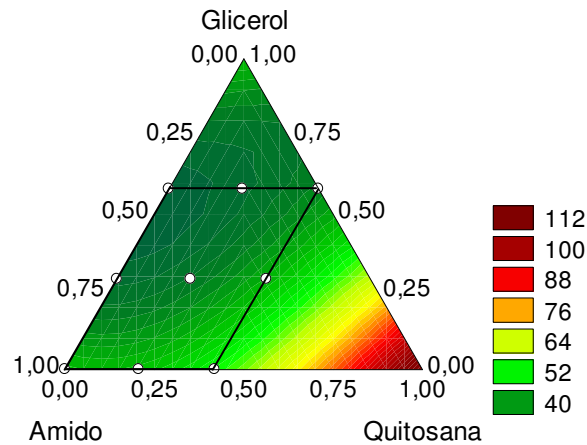
inclusão do teor máximo de quitosana e mínimo de glicerol, a PVA foi reduzida para  $1,00 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s.

Os filmes de amido de mandioca-quitosana plastificado com glicerol tiveram maiores valores de PVA do que os de polietileno de baixa densidade (PEBD) ( $0,0036 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s) (SHELLAMMER; KROCHTA, 1997) e de amido de aveia plastificado com glicerol produzido por *casting* ( $0,042 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s) e extrusão ( $0,22 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s) (GALDEANO *et al.*, 2008). No entanto, estes foram menores do que os de outros filmes biodegradáveis como, por exemplo, de glúten de trigo plastificado com glicerol ( $7,00 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s) e de amilose ( $3,80 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s) (GENNADIOS; WELLER; GOODING, 1994), e, ainda, levemente maiores do que os de celofone ( $0,84 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s) (SHELLAMMER; KROCHTA, 1997) e de metilcelulose ( $0,50 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s) (TURHAN; SAHBAZ, 2004).

### 3.4 Opacidade aparente

Atualmente, as propriedades ópticas dos filmes são parâmetros fundamentais para o devido acondicionamento de produtos. Além disso, uma embalagem plástica com elevado brilho e transparência torna-se uma ferramenta valiosa para o setor de marketing, que cada vez mais busca uma boa apresentação visual dos produtos. Muitas vezes a proteção contra a incidência de luz se faz necessária, por se tratar do acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz. Desta forma, a opacidade é uma propriedade de fundamental importância em filmes utilizados para recobrimento ou embalagem de alimentos (GONTARD, GUILBER; CUQ, 1992). Baixos valores de opacidade indicam transparência no filme.

Baseado nos coeficientes significativos da regressão (Tabela 3), a opacidade dos filmes foi influenciada positivamente pelo efeitos lineares de amido, quitosana e glicerol e, negativamente, pelas suas interações binárias (interações antagônicas). A Figura 7 mostra que os maiores valores de opacidade foram obtidos, principalmente, em altas concentrações de quitosana. Estes resultados sugerem que a presença do biopolímero quitosana possa originar filmes mais opacos e escuros, possivelmente devido à sua coloração amarelada característica. Resultados similares, porém baseados na avaliação de cor, foram encontrados por Bourtoom e Chinnam (2008) e Chillo *et al.* (2008).



**Figura 7.** Superfície de resposta para o modelo cúbico especial da variável opacidade ( $\% \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ), em termos de pseudocomponentes. Área demarcada entre os pontos demonstra a região analisada experimentalmente.

#### 4. CONCLUSÃO

---

As concentrações de amido, quitosana e glicerol tiveram uma considerável influência nas propriedades dos filmes. O aumento do conteúdo de amido resultou no aumento de todas as propriedades analisadas. Altas concentrações de quitosana ainda resultaram no aumento da tensão na ruptura e opacidade, enquanto que diminuiu a elongação. O efeito plastificante do glicerol resultou principalmente no aumento da elongação e PVA dos filmes.

O planejamento de misturas e a metodologia de superfície de resposta provaram ser ferramentas efetivas para este tipo de estudo, devido à complexidade das condições de formação dos filmes envolvendo variáveis inter-relacionadas.

A seleção de uma formulação ótima depende do uso específico do filme, técnicas de aplicação e outras considerações. Por exemplo, se o filme a ser usado tiver que proteger o alimento durante o manuseio e prevenir ou pelo menos reduzir ao máximo a transferência de umidade entre o alimento e a atmosfera ao seu redor, a formulação ótima seria: 77% de amido, 5% de quitosana e 18% de glicerol, com a qual o segundo maior valor de tensão (2,54 MPa) e menor de PVA ( $1,00 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s) foram registrados.

Em geral, a adição de quitosana proporcionou a formação de filmes ligeiramente mais resistentes e com menor PVA, o que viabilizaria a sua utilização para proteger alimentos durante seu transporte e manuseio e, contra a transferência de umidade.

## 5. REFERÊNCIAS

---

ABAM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE AMIDO E MANDIOCA. *A Indústria de mandioca na Ásia*. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/artigos.php>>. Acesso em: 16 set. 2008.

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, v.78, p.941–946, 2007.

ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. *Food Chemistry*, v.62, n.3, p.333-342, 1998.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for water vapor transmission of material - E-96-00. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia: ASTM, 2000.

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

BANGYEKAN, C; AHT-ONG, D; SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*, v.63, p.61-67, 2006.

BARROS NETO, B; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas: Unicamp, p.390-392. 2007. 480p.

BOURTOOM, T.; CHINAN, M. S. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. *Food Science and Technology*, v.41, p.1633-1641, 2008.

CHILLO, S.; FLORES, S.; MASTROMATTEO, M.; CONTE, A.; GERSCHENSON, L.; DEL NOBILE, M.A. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. *Journal of Food Engineering*, v.88, p.159-168, 2008.

COSCIONE, A. R.; ANDRADE, J. C.; MAY, G. M. O modelamento estatístico de misturas: Experimento tutorial usando voltametria de redissolução anódica. *Química Nova*, v.28, n.6, p.1116-1122, 2005.

DEVLIEGHERE, F.; VERMEULEN, A.; DEBEVERE, J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. *Food Microbiology*, v.21, p.703–714, 2004.

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

GALDEANO, M. C.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; BELLO-PEREZ, L. A.; GARCIA, M. A.; ZAMUDIO-FLORES, P. B. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. *Materials Science and Engineering C*, doi:10.1016/j.msec.2008.08.031, 2008.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; GOODING, C. H. Measurements errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *Journal of Food Engineering*, v.21, p.395-409, 1994.

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

IEA - INSTITUTO DE ECÔNOMIA AGRÍCOLA. *O agronegócio da mandioca na região paulista do Médio Paranapanema*. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br>>. Acesso em: 23 jul. 2007.

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.; 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.

PARRA, D. F.; TADINI, C. C.; PONCE, P.; LUGÃO, A. B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, v.58, p.475-481, 2004.

SANTAYANON, R.; WOOTHIKANOKKHAN, J. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. *Carbohydrate Polymers*, v.51, p.17-24, 2003.

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*. 1ª ed. Campinas: CETEA/ITAL. p.143-146. 2002. 265p.

SHELLHAMMER, T. H.; KROCHTA, J. M. Whey protein emulsion film performance as affected by lipid type amount. *Journal of Food Science*, v.62, n.2, p.390-394, 1997.

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

SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P. Efeito de aditivos na desacetilação de quitina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.11, n.4, p.169-173, 2001.

SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; HUBINGER, M. D.; ROQUES, M. A. Mechanical water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, v.15, n.6, p.423-432, 2001.

SOTHORNVIT, R.; OLSEN, C. W.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding condition and glycerol-content effects and comparison with solution-cast films. *Journal of Food Engineering*, v.78, p.855-860, 2007.

STATSOFT. *STATISTICA for Windows - Computer program manual*. Tulsa: Statsoft Inc., 2004.

THUNWALL, M.; KUTHANOVA, V.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, v.71, p.583-590, 2008.

TURHAN, K. N.; SAHBAZ, F. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. *Journal of Food Engineering*, v.61, n.3, p.459-466, 2004.

XU, Y. X.; KIM, K. M.; HANNA, M. A.; NAG, D. Chitosan–starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, v.21, p.185-192, 2005.

YAVUZ, H.; BABAÇ, C. Preparation and biodegradation of starch/polycaprolactone films. *Journal of Polymers and the Environment*, v.11, n.3, p.107-113, 2003.

## CAPÍTULO 3

---

### PROPRIEDADES ANTIMICROBIANA, MECÂNICAS E DE BARREIRA DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA-QUITOSANA COM INCORPORAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO

---

#### RESUMO

---

As propriedades físico-químicas e antimicrobiana de filmes de amido-quitosana com incorporação de óleo essencial de orégano (OEO) foram investigadas. O efeito antimicrobiano dos filmes de amido-quitosana-OEO contra *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Salmonella enteritidis* e *Staphylococcus aureus* foi determinado pelo ensaio de zona de inibição de disco. As propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água (PVA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria (TGA) também foram determinadas. Os filmes adicionados de OEO conseguiram inibir de maneira efetiva os quatro microrganismos testados, além de apresentarem melhores propriedades de barreira. Os melhores resultados foram obtidos em filmes com 1,0% de OEO, onde os maiores halos de inibição (19,50 a 33,88 mm) e menor PVA ( $0,62 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s) foram registrados. A presença do OEO nos filmes de amido-quitosana levou à formação de filmes mais flexíveis. A quitosana não foi efetiva contra os microrganismos testados. Sua adição produziu filmes menos rígidos e com menor PVA. Os espectros de FTIR dos filmes sugeriram uma miscibilidade entre os componentes amido e a quitosana. As análises de TGA demonstraram que a adição de quitosana e OEO não afetou a estabilidade térmica dos filmes.

*Palavras-chave:* embalagem ativa, óleo essencial de orégano, atividade antimicrobiana, permeabilidade.

## 1. INTRODUÇÃO

---

Recentemente, diversas alternativas têm sido buscadas para minimizar o impacto ambiental causado pelos polímeros convencionais. Uma delas é o uso de polímeros biodegradáveis. Devido à abundância, baixo custo e degradabilidade (SANTAYANON; WOOTHIKANOKKHAN, 2003), muitos trabalhos têm utilizado o amido de mandioca para produção de filmes biodegradáveis (ALVES *et al.*, 2007; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008; PARRA *et al.*, 2004; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007). Entretanto, suas aplicações tecnológicas normalmente requerem melhorias nas propriedades mecânicas e de barreira, uma vez que esses filmes são solúveis em água, quebradiços e de difícil processamento.

Esses problemas podem ser contornados pela adição de plastificantes, sendo que dentre os mais utilizados está o glicerol, devido à sua compatibilidade e disponibilidade. No entanto, estes plastificantes apresentam algumas desvantagens, como o aumento da permeabilidade ao oxigênio e o seu caráter hidrofílico, que induz a uma baixa resistência à umidade (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006).

A combinação de quitosana em filmes de amido tem sido amplamente utilizada, principalmente com a finalidade de aperfeiçoar as características de barreira dos filmes. A quitosana é uma fibra biopolimérica obtida através da desacetilação da quitina, que é o polissacarídeo mais abundante da terra, depois da celulose. Além disso, possui excelentes propriedades de barreira ao oxigênio e é relativamente mais hidrofóbica que o amido, o que pode favorecer a formação de filmes com menor permeabilidade ao vapor de água. Adicionalmente, a quitosana, além de ser um composto antimicrobiano (DEVLIEGHIERE; VERMEULEN; DEBEVERE, 2004), possui propriedades como biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade, tornando seu uso abrangente em várias aplicações (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006; SASHIWA *et al.*, 2003). Em vista disso, a sua utilização em filmes a base de amido possui um grande potencial (BOURTOOM; CHINNAN, 2008; CHILLO *et al.*, 2008; XU *et al.*, 2005).

Segundo estudos epidemiológicos, o número de doenças de origem alimentar causada por microrganismos patogênicos tem aumentado nos últimos anos. Desta forma, o uso de filmes flexíveis com incorporação de agentes antimicrobianos tem despertado um grande interesse, por promoverem uma melhora na segurança e vida

útil dos alimentos (FRIEDMAN; HENIKA; MANDRELL, 2002; ROJAS-GRAÜ *et al.*, 2006).

Dentre estes antimicrobianos, os óleos essenciais derivados de extratos de plantas têm se sobressaído por serem compostos naturais. Através de estudos realizados, que avaliaram as atividades bactericidas de diversos óleos essenciais de plantas, o orégano (*Thymus capitatus*) demonstrou ser o mais eficaz (FRIEDMAN; HENIKA; MANDRELL, 2002; ROJAS-GRAÜ *et al.*, 2006; SEYDIM; SARIKUS, 2006).

Frações de óleo essencial de orégano (OEO) e pimenta revelaram ser eficientes contra várias bactérias de origem alimentar, como a *Salmonella* (HELANDER *et al.*, 1998; PASTER *et al.*, 1990) e *E. coli* O157:H7 (BURT; REINDERS, 2003). Seydim e Sarikus (2006) reportaram que filmes comestíveis a base de proteína de soro de leite com incorporação de OEO possuem maior eficiência contra *Escherichia coli* O157:H7, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella enteritidis*, *Listeria monocytogenes* e *Lactobacillus plantarum* do que os de alecrim e alho.

Em suma, a utilização de filmes antimicrobianos tem se tornado um grande atrativo para a indústria alimentícia, por sua diversidade de aplicações e pelos êxitos nos resultados obtidos até o presente momento. Em contrapartida, esta área ainda requer avanços tecnológicos e maiores detalhamentos quanto ao potencial de cada agente antimicrobiano, o que impulsionará ainda mais este segmento que se encontra em franca expansão.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi investigar as propriedades de filmes de amido de mandioca-quitosana adicionados de óleo essencial de orégano, produzidos pelo processo de extrusão.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

---

### **2.1 Material**

Foram utilizados amido de mandioca nativo (Indemil, Paranaíba, PR - Brasil), glicerol P.A. (Nuclear, Diadema, SP - Brasil), quitosana de massa molar média (100 a 300 kDa) (Acros Organics, Geel - Bélgica) e óleo essencial de orégano (*Thymus capitatus*) (Sigma-Aldrich, Steinheim - Alemanha).

Nas análises microbiológicas empregaram-se culturas de *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis* pertencentes à coleção de culturas do Laboratório de Microbiologia do CCA/DCTA/UEL.

## 2.2 Produção dos filmes

Os filmes foram produzidos pelo processo de extrusão, utilizando uma extrusora de laboratório, marca BGM (modelo EL-25, Brasil), com rosca com diâmetro de 25 mm e comprimento de 700 mm; caixa de alimentação com refrigeração a água; acionamento por motor de 10 CV com inversor de frequência; 4 zonas de aquecimento para produção de *pellets* e matriz com 2 orifícios circulares de 3 mm de diâmetro; 5 zonas de aquecimento para produção de filmes tubulares; matriz circular de 50 mm com sistema de ar interno para formação do balão e anel de ar externo para resfriamento; 2 bobinas de acionamento pneumático; controladores e indicadores digitais microprocessados de temperatura; controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento e refrigeração da torre de resfriamento; bobinador automático e granulador com regulador de velocidade.

A formulação contendo 77% de amido, 5% de quitosana e 18% de glicerol foi escolhida para incorporação do OEO, por ter apresentado melhores resultados quanto a propriedades mecânicas e de barreira, conforme observado no Capítulo 2. O antimicrobiano foi adicionado nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1,0%. Um filme controle (sem quitosana), com 82% de amido e 18% de glicerol, também foi produzido (Tabela 1). Os componentes das formulações (sem o OEO) foram misturados com o auxílio de uma batedeira doméstica Arno (modelo Ciranda Classic, Brasil), em velocidade mínima (aproximadamente 780 rpm), por 5 minutos.

**Tabela 1.** Composição dos filmes biodegradáveis.

Formulação	Proporções dos componentes (%)			
	Amido	Quitosana	Glicerol	Óleo essencial de orégano
1	82	0	18	0
2	77	5	18	0
3	77	5	18	0,1
4	77	5	18	0,5
5	77	5	18	1,0

Na primeira etapa do processo, essas misturas foram extrusadas e peletizadas, utilizando-se um perfil de temperatura 120/120/120/110°C e velocidade da rosca de 35 rpm. Para uma melhor homogeneização, os *pellets* obtidos foram reprocessados, fazendo-se antes a adição do OEO. Na seqüência, os *pellets* reprocessados foram submetidos a um novo processo de extrusão para formação de filme pela técnica de balão, utilizando-se o perfil de temperatura 120/120/120/120/130°C e velocidade da rosca de 35 rpm.

## 2.3 Caracterização dos filmes

### 2.3.1 Atividade antimicrobiana

O ensaio de zona de inibição de disco foi executado como teste qualitativo, para verificar a atividade antimicrobiana dos filmes. Esta análise foi conduzida conforme Rojas-Graü *et al.* (2006), com algumas adaptações. Os filmes produzidos com e sem (controle) OEO e quitosana foram assepticamente cortados em discos de 10 mm de diâmetro e introduzidos em placas contendo meio ágar Mueller-Hinton (MHA) (Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro - RJ), previamente inoculadas com *Escherichia coli*, *Salmonella enteritidis*, *Staphylococcus aureus* ou *Bacillus cereus*. Os inóculos com aproximadamente  $10^8$  UFC ml<sup>-1</sup>, foram padronizados anteriormente, utilizando-se a Escala de McFarland. As placas foram incubadas a 37°C por 24h. Os diâmetros das zonas de inibição do crescimento ao redor dos discos foram mensurados utilizando-se um paquímetro milimétrico e, o crescimento abaixo dos discos dos filmes (área de contato do filme com a superfície do ágar), foi examinado visualmente. Os testes foram realizados em triplicata para cada formulação.

### 2.3.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de tração foram determinadas em um texturômetro Stable MicroSystems (modelo TATX2i, Inglaterra), de acordo com os procedimentos descritos por Sarantópoulos *et al.* (2002), baseados na metodologia da *American Society for Testing and Material* - ASTM D882-00 (2001). As amostras dos filmes foram cortadas (100 mm de comprimento e 25,4 mm de largura) e ajustadas às garras pneumáticas do equipamento. A distância entre as garras foi de

50 mm e a velocidade de tração de 8,3 mm/s. As propriedades de tração determinadas foram: tensão na ruptura (MPa), alongação na ruptura (%) e módulo de Young (MPa). Foram realizadas 5 medidas por formulação e as amostras foram cortadas no sentido paralelo ao fluxo do filme. Para as análises, as amostras foram condicionadas durante 48 horas em dessecadores de vidro, sob umidade relativa de 64% e temperatura de 25°C.

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

A determinação gravimétrica da permeabilidade ao vapor de água (PVA) baseou-se na metodologia ASTM E96-00 (2000), com algumas adaptações. O filme (previamente condicionado em umidade relativa de 64% e temperatura de 25°C, durante 48 horas) foi fixado na abertura circular (60 mm de diâmetro) da cápsula de permeabilidade, através do emprego de graxa de silicone, de modo a garantir que a migração de umidade ocorresse exclusivamente através do filme. O interior da cápsula foi parcialmente preenchido com cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$  - 0% de umidade relativa) e o sistema foi introduzido em um dessecador contendo solução saturada de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$  - 75% de umidade relativa). Os dessecadores contendo os filmes foram armazenados em estufa incubadora, tipo B.O.D., a 25°C. O ensaio para cada formulação foi realizado em duplicata. Foram feitas 10 pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 12 horas. O ganho de massa ( $m$ ) foi representado graficamente em função do tempo de análise ( $t$ ), determinando-se o coeficiente angular ( $m/t$ ) e calculando-se a taxa de permeação ao vapor de água (TPVA), através da Equação 1:

$$TPVA = \frac{m}{t} \cdot \frac{1}{A} \quad (1)$$

onde:  $m/t$  é o coeficiente angular da reta (g água/s) e  $A$  é a área de permeação da amostra ( $\text{m}^2$ ).

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

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{ps(UR_1 - UR_2)} \quad (2)$$

onde:  $e$  é a espessura média da amostra (m),  $ps$  é a pressão de saturação de vapor de água à temperatura do ensaio (Pa),  $UR_1$  é a umidade relativa da câmara e  $UR_2$  é a umidade relativa no interior da cápsula.

#### 2.3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram secas em dessecador contendo  $\text{CaCl}_2$ , por 3 semanas, antes das análises. Os espectros de FTIR foram realizados em um espectrofotômetro Bomem, modelo FT-100, provido de um módulo para leitura de Refletância Total Atenuada Universal (UATR) Pike Miracle™ HATR, equipado com cristal de diamante/ZnSe com tripla reflexão para análise dos filmes. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com transformada de Fourier, abrangendo o número de onda de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras foram previamente condicionadas sob umidade relativa de 64% e temperatura de 25°C, durante 48 horas. As curvas termogravimétricas foram obtidas por um analisador de marca Shimadzu, modelo TGA50, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 50 mL/min. As amostras foram aquecidas de 25°C a 450°C utilizando uma taxa de 10°C/min.

## 2.4 Análise estatística

Para análise estatística dos resultados foi empregado o programa computacional Statistic versão 7.0 (STATSOFT, 2004). Foram realizadas análises de variância (ANOVA) e teste de Tukey para comparação das médias, com nível de significância de 5%.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes de amido de mandioca-quitosana-óleo essencial de orégano apresentaram homogeneidade e boa manuseabilidade, não tendo bolhas ou rachaduras na superfície. As espessuras dos filmes resultantes variaram entre 0,20 e 0,24 mm.

#### 3.1 Atividade antimicrobiana

Concentrações crescentes de OEO foram incorporadas em filmes de amido de mandioca-quitosana e testadas contra microrganismos, para determinar sua atividade antimicrobiana (Tabela 2). À medida que a concentração do óleo aumentou, as zonas de inibição também aumentaram significativamente ( $p \leq 0,05$ ), para todos microrganismos testados. Em todas as concentrações estudadas, o *Bacillus cereus* obteve a maior inibição, quando comparado aos demais microrganismos, enquanto a *Salmonella enteritidis* apresentou a menor inibição.

**Tabela 2.** Atividade antimicrobiana de filmes de amido de mandioca-quitosana com incorporação de óleo essencial de orégano contra os microrganismos testados.

Microrganismo	Zona de inibição (mm)		
	Concentração de óleo de orégano		
	0,1%	0,5%	1,0%
<i>Salmonella enteritidis</i>	6,28 <sup>aA</sup> ± 0,97	14,97 <sup>aB</sup> ± 0,57	19,50 <sup>aC</sup> ± 0,50
<i>Escherichia coli</i>	9,99 <sup>bA</sup> ± 0,78	18,92 <sup>bB</sup> ± 0,67	23,73 <sup>bC</sup> ± 1,91
<i>Staphylococcus aureus</i>	13,26 <sup>cA</sup> ± 0,89	22,21 <sup>cB</sup> ± 1,53	30,81 <sup>cC</sup> ± 1,30
<i>Bacillus cereus</i>	13,98 <sup>cA</sup> ± 1,15	22,84 <sup>cB</sup> ± 2,33	33,88 <sup>dC</sup> ± 1,44

As letras sobrescritas minúsculas indicam a diferença entre os tipos de microrganismos para cada coluna, e as letras maiúsculas indicam a diferença entre as concentrações de OEO para cada linha ( $p \leq 0,05$ ).

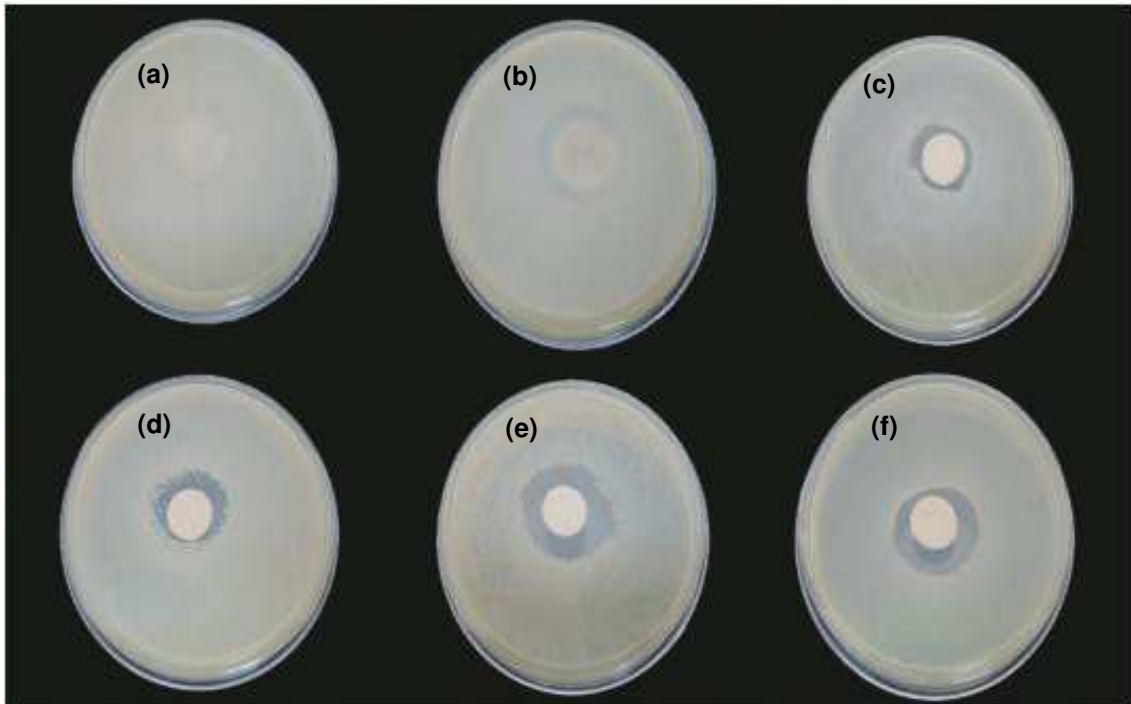
Os maiores halos de inibição foram observados em bactérias gram-positivas, *Bacillus cereus* e *Staphylococcus aureus*, enquanto que os menores puderam ser visualizados nas bactérias gram-negativas, *Salmonella enteritidis* e *Escherichia coli* (Figura 1). Este fato pode estar relacionado à presença de uma membrana externa adicional nas bactérias gram-negativas, responsável por afetar ou interferir na atuação do óleo de orégano. Outra forma de coibir parcialmente a ação do óleo essencial de orégano pode estar relacionada aos fatores específicos de ataque e agressão de bactérias gram-positivas e negativas, as quais apresentam diferentes

graus de virulência. Isto pode ser explicado pela presença de uma endotoxina, o lipopolissacarídeo (LPS), presente na composição da membrana externa das bactérias gram-negativas, o que lhes confere maior patogenicidade. Enquanto nas bactérias gram-positivas a exotoxina, composta pelo ácido lipoteicóico, tem a aderência como principal característica (JAY, 2005).

A quitosana não foi efetiva na inibição dos quatro microrganismos testados neste trabalho. Por ter uma atividade antimicrobiana intrínseca, a qual é expressa eficientemente em sistemas aquosos (ZIVANOVIC; CHI; DRAUGHON, 2005), as moléculas de quitosana carregadas positivamente podem interagir com as membranas das bactérias carregadas negativamente, causando rompimento e morte celular (HELANDER *et al.*, 2001). Contudo, sua atividade antimicrobiana torna-se desprezível, quando se encontra retida em filmes insolúveis, sem possibilidade de interagir com microrganismos (OUATTARA *et al.*, 2000).

O fato de que em filmes de quitosana produzidos por *casting* outros pesquisadores (BEVERLYA *et al.*, 2008; DEVLIEGHERE; VERMEULEN; DEBEVERE, 2004; LÓPEZ-CABALLERO *et al.*, 2005) tenham verificado a sua ação antimicrobiana, se deve a que neste processo a quitosana é dissolvida em solução de ácido acético, ocasionando a protonação dos grupos  $\text{NH}_2$  e possibilitando a posterior ação inibidora de microrganismos. Uma vez que no processo de extrusão não há necessidade de dissolver a quitosana em meio aquoso (solução ácida), os grupos  $\text{NH}_2$  não sofreram protonação, o que justifica a ausência de atividade antimicrobiana.

Através da Figura 1, pode ser visualizada a comparação entre os filmes controles (sem e com quitosana) e aqueles com adição de 1% de OEO, contra os microrganismos testados.



**Figura 1.** Comparação das zonas de inibição de filmes de amido de mandioca-quitosana com incorporação de 1% de óleo essencial de orégano, com os controles, contra os microrganismos testados. (a) sem quitosana, (b) com quitosana, (c) *Salmonella enteritidis*, (d) *Escherichia coli*, (e) *Bacillus cereus* e (f) *Staphylococcus aureus*.

Dadalioglu e Evrendilek (2004) reportaram o poderoso efeito inibitório do óleo essencial de orégano (*Origanum minutiflorum*), através da sua aplicação direta em *E. coli* O157:H7, *L. monocytogenes*, *S. typhimurium* e *S. aureus*. Segundo estes pesquisadores, a atividade antimicrobiana do orégano pode ser explicada pela alta concentração do composto fenólico carvacrol e do monoterpeneo *p*-cimeno em sua composição. Burt (2004) descreveu que o modo de ação do carvacrol se dá através da desintegração da membrana externa da bactéria gram-negativa, encadeando a liberação dos lipopolissacarídeos presentes e, conseqüentemente, aumentando a permeabilidade da membrana citoplasmática ao ATP.

Em um outro estudo, a incorporação de 1% de OEO em filmes de proteína isolada de soro de leite (PISL) foi efetiva contra *E. coli* O157:H7 e *Pseudomonas* spp. em superfícies de carne bovina (OUSSALLAH *et al.*, 2004). Os autores sugerem o uso de 2% de OEO em filmes de PISL para atingir o nível inibitório mínimo contra *S. aureus*, *S. enteritidis*, *L. monocytogenes*, *L. plantarum* e *E. coli* O157:H7. Já o presente trabalho comprovou que a concentração de 0,5% de OEO conseguiu inibir de maneira efetiva os microrganismos testados, obtendo halos entre 14,97 e 22,84 mm. Portanto, pode-se concluir que a fonte e a concentração dos

compostos ativos dos extratos da planta, e as composições dos filmes têm efeito crucial na atividade biológica dos filmes.

### 3.2 Propriedades mecânicas

Os valores das propriedades mecânicas dos filmes de amido de mandioca-quitosana com incorporação de OEO são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Efeito das concentrações de quitosana e óleo essencial de orégano nas propriedades: tensão na ruptura (T), alongação na ruptura (E), módulo de Young (Y) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes biodegradáveis.

Concentração (%)		T (MPa)	E (%)	Y (MPa)	PVA . 10 <sup>-10</sup> (g/Pa.m.s)
Quitosana	Óleo de orégano				
0	0	2,45 <sup>a</sup> ± 0,20	21,95 <sup>a</sup> ± 1,98	140,36 <sup>a</sup> ± 5,3	1,39 <sup>a</sup> ± 1,56
5	0	2,54 <sup>a</sup> ± 0,01	23,07 <sup>a</sup> ± 1,67	72,34 <sup>b</sup> ± 5,17	1,00 <sup>b</sup> ± 0,06
5	0,1	1,96 <sup>b</sup> ± 0,44	27,18 <sup>a</sup> ± 2,85	67,72 <sup>b</sup> ± 4,26	0,99 <sup>b</sup> ± 0,04
5	0,5	1,78 <sup>bc</sup> ± 0,25	40,73 <sup>b</sup> ± 2,40	49,36 <sup>c</sup> ± 6,43	0,74 <sup>bc</sup> ± 0,08
5	1,0	1,43 <sup>c</sup> ± 0,26	48,40 <sup>c</sup> ± 5,32	18,90 <sup>d</sup> ± 2,61	0,62 <sup>c</sup> ± 0,15

As médias na mesma coluna com diferentes letras diferem significativamente para  $p \leq 0,05$ .

Um filme biodegradável deve resistir a uma tensão normal encontrada durante sua aplicação e subsequente transporte e manuseio, a fim de manter a integridade e propriedades do alimento. De acordo com a Tabela 3, a propriedade tensão na ruptura dos biofilmes foi afetada pela adição do óleo de orégano. A presença do OEO ocasionou a redução da tensão na ruptura nos filmes, provavelmente devido ao seu poder plastificante.

A alongação na ruptura indica a flexibilidade e a capacidade de estiramento dos filmes. De acordo com a Tabela 3, o conteúdo de óleo de orégano afetou significativamente ( $p \leq 0,05$ ) esta propriedade. Utilizando concentrações de 0,1 e 0,5% de OEO, a alongação na ruptura aumentou de 27,18 a 40,73%, respectivamente, atingindo seu valor máximo de 48,70% com 1% de óleo. Zivanovic, Chi e Draughon (2005) observaram um decréscimo na tensão na ruptura e um aumento na alongação em filmes de quitosana enriquecidos com óleos essenciais. Estes resultados estão de acordo com os encontrados neste trabalho.

O módulo de Young é um indicador da rigidez do filme, sendo que quanto maior este módulo, mais rígido é o material. A Tabela 3 mostra que, tanto a quitosana quanto OEO, influenciaram nos valores desta propriedade. A adição de quitosana e óleo fez com que o módulo diminuísse significativamente ( $p \leq 0,05$ ),

promovendo a formação de filmes menos rígidos. O filme produzido somente com amido e glicerol obteve o maior valor de módulo de Young, 140,36 MPa. Este fato está relacionado às condições empregadas durante o processo de fabricação dos filmes, como a alta temperatura, pressão e cisalhamento da extrusora, que permitem a aproximação e interação entre as cadeias de amido, favorecendo a formação de uma matriz mais densa e rígida.

Considerando a natureza hidrofílica dos filmes, em virtude, principalmente, da presença de amido e glicerol, podem ocorrer processos de sorção de água, o que pode ser responsável por modificações nas propriedades dos filmes, uma vez que a mesma atua como plastificante. Neste trabalho, os filmes produzidos foram acondicionados a 64% de umidade relativa de equilíbrio e, obtiveram teor de umidade variando de 0,0868 a 0,1396 g de água/g de sólidos. Por ser uma diferença substancial, acredita-se que a água presente nos filmes tenha também afetado de alguma forma as propriedades mecânicas.

De um modo geral, a adição de OEO tornou a matriz dos filmes menos densa, facilitando a movimentação das cadeias do polímero e melhorando a flexibilidade dos filmes. A presença de quitosana levou à formação de filmes menos rígidos.

### **3.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)**

Dentre as diversas funções desempenhas pela embalagem, a principal é a sua capacidade de proteger o alimento, prevenindo ou reduzindo a transferência de umidade, constituindo uma barreira capaz de impedir ou dificultar o contato entre o alimento e o ambiente externo (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

De acordo com a Tabela 3 pôde visualizar-se que a PVA dos filmes diminuiu significativamente ( $p \leq 0,05$ ) com a adição de quitosana. O filme de amido de mandioca (controle) exibiu o maior valor de PVA,  $1,39 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s, o que pode ser atribuído ao maior número de grupos hidroxila livres e conseqüente aumento na interação com a água, favorecendo a permeabilidade. Entretanto, a adição de quitosana causou um aumento nas interações entre quitosana e amido, devido à formação de ligações de hidrogênio entre o  $\text{NH}_2$  presente na quitosana e o OH do amido de mandioca, reduzindo a disponibilidade dos grupos hidrofílicos e diminuindo a PVA para  $1,00 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s.

A PVA também reduziu significativamente ( $p \leq 0,05$ ) com o aumento da concentração de OEO. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por outros autores (ROJAS-GRAÜ *et al.*, 2006; ZIVANOVIC; CHI; DRAUGHON, 2005). Para a concentração máxima de 1% de OEO, a PVA foi  $0,62 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s.

Pelo fato dos óleos essenciais serem altamente hidrofóbicos e misturas complexas, o aumento da hidrofobicidade da matriz dos filmes reduzirá a absorção de água (ZIVANOVIC; CHI; DRAUGHON, 2005). De forma análoga, a PVA diminuirá com o aumento da fração do composto hidrofóbico, uma vez que a transferência do vapor de água ocorre através da porção hidrofílica do filme e, portanto, depende da razão hidrofílica-hidrofóbica dos constituintes do filme (ROJAS-GRAÜ *et al.*, 2006). Sendo assim, além da adição de OEO oferecer a possibilidade de controlar a eficiência antimicrobiana, também pode melhorar as propriedades de barreira de filmes de amido de mandioca-quitosana.

### 3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de FTIR foi empregada para examinar as interações entre amido, quitosana e OEO. Os espectros no infravermelho dos filmes de amido, amido-quitosana e amido-quitosana com 0,1; 0,5 e 1,0% de óleo essencial de orégano são apresentados na Figura 2.

A banda larga a  $3304 \text{ cm}^{-1}$ , presente no espectro do filme de amido (Figura 2a), é devida às ligações de hidrogênio formadas a partir de grupamentos hidroxila do amido e do glicerol (SOLOMONS; FRYHLE, 2001). A banda  $2922 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C-H (SOLOMONS; FRYHLE, 2001), enquanto as bandas  $1164 \text{ cm}^{-1}$  e  $1077 \text{ cm}^{-1}$  e  $1019 \text{ cm}^{-1}$  e  $921 \text{ cm}^{-1}$ , aos estiramentos C-O em C-O-H e C-O em ligações C-O-C, respectivamente (NING *et al.*, 2007).

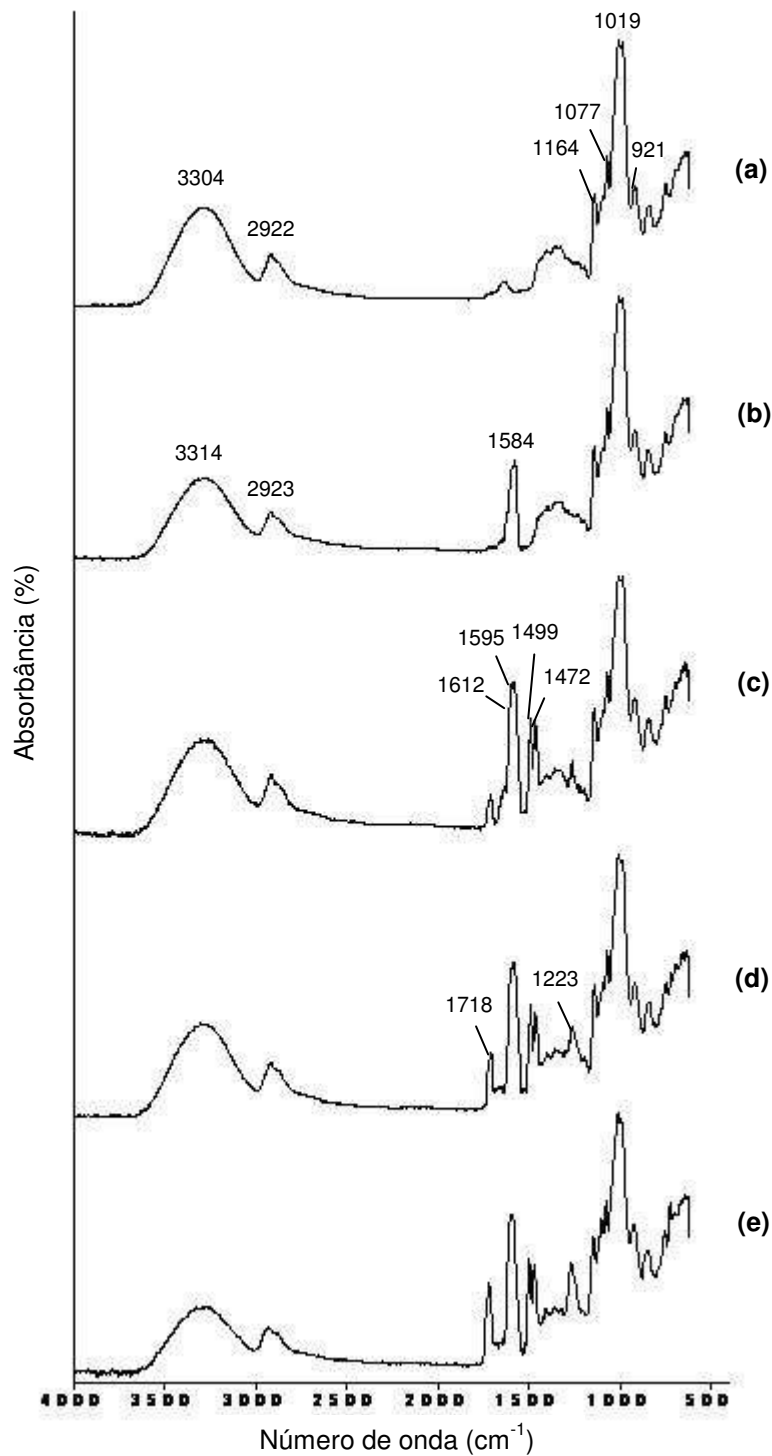
Xu *et al.* (2005) reportaram que o espectro de filme de quitosana possui uma banda larga a  $3351 \text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento OH, ao qual se sobrepõe o estiramento NH, na mesma região. O estiramento C-H foi observado a  $2923 \text{ cm}^{-1}$ , e a banda  $1578 \text{ cm}^{-1}$  representa a deformação no plano do estiramento NH.

Quando duas ou mais substâncias são misturadas, as combinações físicas *versus* as interações químicas são refletidas por mudanças características nas bandas dos espectros (GUAN *et al.*, 1998; YIN *et al.*, 1999). No espectro do filme de amido-quitosana (Figura 2b), a banda referente ao grupo amino foi deslocada no

sentido do aumento do número de onda, de 1578 para 1584  $\text{cm}^{-1}$ , com a adição do amido. Este resultado indicou a presença das interações entre os grupos hidroxila do amido e grupos amino da quitosana (MEENAKSHI *et al.*, 2002; XU *et al.*, 2005). Os dados encontrados neste trabalho sugerem compatibilidade entre os dois componentes, bem como a existência de uma interação entre eles. A banda dos grupamentos hidroxila não pôde ser usada para avaliar as interações, devido aos efeitos dos conteúdos do glicerol e da água.

A adição de OEO ocasionou o aparecimento de seis novas bandas. Quatro delas, entre 1600 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 2c), são referentes às três insaturações do anel benzênico e uma do próprio anel. O motivo para o aparecimento dessas bandas deve-se à presença dos hidrocarbonetos aromáticos p-cimeno, timol e  $\gamma$ -terpineno e, ainda, do composto fenólico carvacrol, na composição do OEO. O não rompimento da estrutura do anel benzênico com o processo de extrusão é explicado através da sua estabilidade anormal proveniente da ressonância (SOLOMONS; FRYHLE, 2001). A banda 1223  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C-O-H do composto fenólico carvacrol, enquanto a de 1718  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de um grupo carbonila (C=O) (Figura 2d). Durante o processo de extrusão, o OEO pode ter atuado como catalisador promovendo a oxidação dos radicais hidroxila do amido, quitosana ou glicerol, tornando propenso à formação do grupo carbonila.

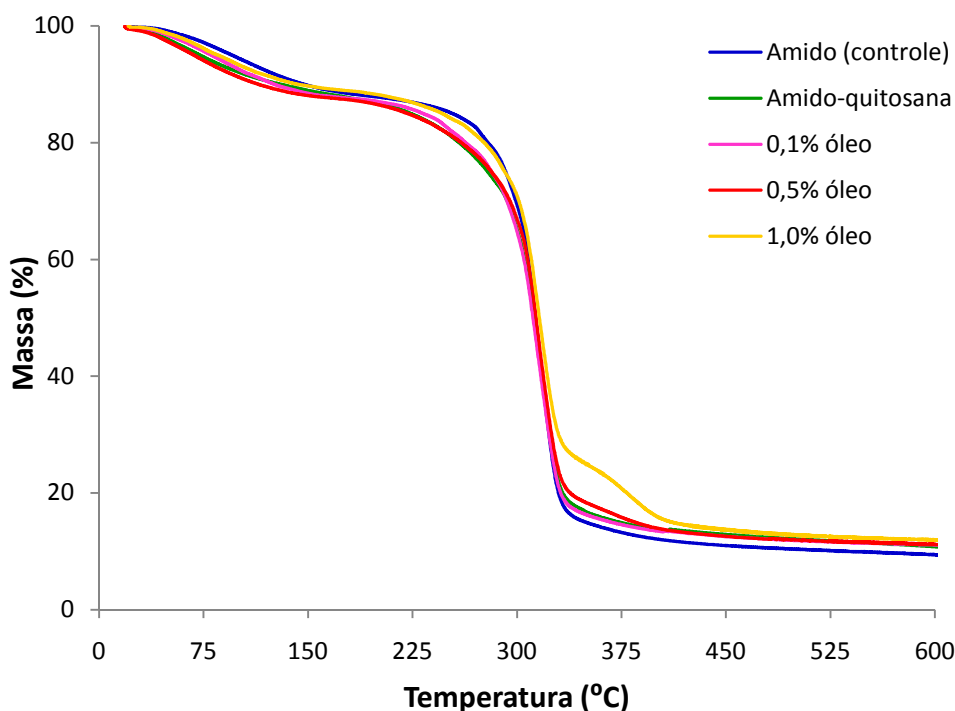
Comparando os espectros dos filmes de amido-quitosana-OEO (Figuras c,d,e), verifica-se um aumento na absorbância das bandas 1223 e 1718  $\text{cm}^{-1}$ . Como a absorbância fornece dados quantitativos das ligações, este aumento está diretamente relacionado com o aumento da concentração de OEO, indicando uma maior quantidade de ligações características desse componente da mistura.



**Figura 2.** Espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de filmes de (a) amido, (b) amido-quitosana, (c) amido-quitosana com 0,1%, (d) 0,5% e (e) 1,0% de óleo essencial de orégano.

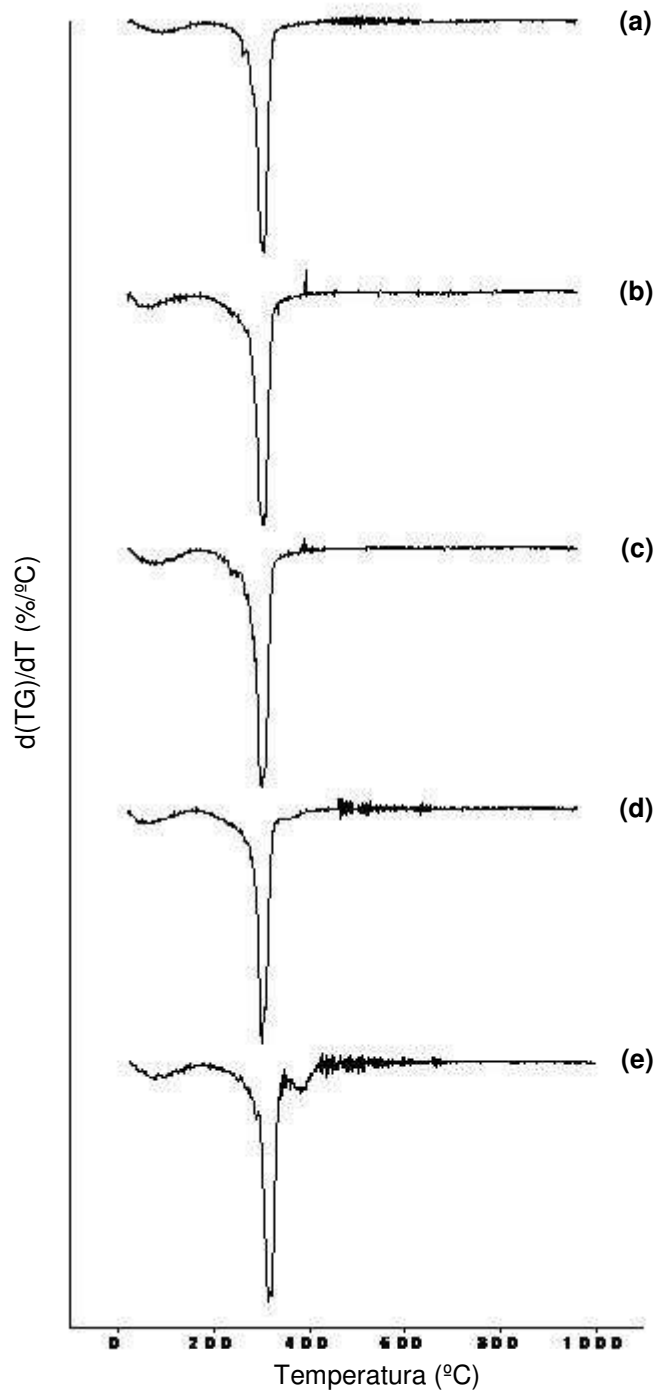
### 3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a estabilidade térmica dos filmes de amido, amido-quitosana e amido-quitosana-OEO. As curvas termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) são apresentadas nas Figuras 3 e 4. Os resultados em termos de temperatura de decomposição máxima ( $T_{d \text{ máxima}}$ ) e porcentagem de resíduo são mostrados na Tabela 4. Os valores de  $T_{d \text{ máxima}}$  foram determinados a partir das temperaturas máximas dos picos observados nas derivadas das curvas de TGA.



**Figura 3.** Curvas termogravimétricas dos filmes de amido, amido-quitosana, amido-quitosana com 0,1%, 0,5% e 1% de óleo essencial de orégano.

Observou-se que o filme de amido-quitosana com 1% de OEO sofreu três estágios de perda de massa, enquanto o restante dos filmes apenas dois (Figura 3). As estruturas aromáticas pertencentes ao OEO são altamente estáveis devido à ressonância do anel benzênico, o que ocasionaria a decomposição desses compostos em temperaturas mais elevadas (380°C). É possível que nos filmes com 0,1 e 0,5% de OEO essa decomposição também tenha ocorrido, mas o baixo teor utilizado não tenha permitido a detecção.



**Figura 4.** Derivadas das curvas de TGA dos filmes de (a) amido, (b) amido-quitosana, (c) amido-quitosana com 0,1%, (d) 0,5% e (e) 1,0% de óleo essencial de orégano.

**Tabela 4.** Parâmetros das curvas de TGA e DTG dos filmes.

Concentração (%)		$T_{d \text{ máxima}} (^{\circ}\text{C})$			Resíduos (%)
Quitosana	Óleo de orégano	1 <sup>o</sup> estágio	2 <sup>o</sup> estágio	3 <sup>o</sup> estágio	
0	0	99	318	---	6,44
5	0	78	318	---	6,34
5	0,1	80	315	---	9,09
5	0,5	72	314	---	8,79
5	1,0	78	314	380	10,99

O primeiro estágio, compreendido entre  $T_{d \text{ máxima}}$  de 72 a 99°C, representa a evaporação da água absorvida pelo amido, quitosana e glicerol, juntamente com a evaporação dos compostos de baixa massa molar. Em torno de 250 a 350°C, observou-se a decomposição do amido e da quitosana. Resultados similares foram reportados por outros autores que trabalharam com estes tipos de materiais (CHEN *et al.*, 2008; CYRAS *et al.*, 2008; DING *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2007). A adição de quitosana e OEO não influenciou a estabilidade térmica dos filmes, como pode ser verificado através da pequena variação nos valores de  $T_{d \text{ máxima}}$  do segundo estágio (314 a 318°C). Entretanto, foi observado um aumento na porcentagem de resíduos com a incorporação do OEO.

#### 4. CONCLUSÃO

---

A incorporação de OEO em filmes de amido-quitosana resultou na inibição das bactérias patogênicas testadas e propiciou uma melhor propriedade de barreira. O filme produzido com 1,0% de OEO obteve os melhores resultados, com halos de inibição entre 19,50 e 33,88 mm e PVA de  $0,62 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s. Nas propriedades mecânicas, a presença do óleo demonstrou um efeito plastificante, tornando a matriz dos filmes menos densa, facilitando a movimentação das cadeias do polímero e melhorando a flexibilidade dos filmes. A quitosana não foi efetiva contra os quatro microrganismos testados. Sua adição levou a formação de filmes menos rígidos e com menor PVA, quando comparados com os de amido. Os espectros de FTIR dos filmes sugeriram uma compatibilidade entre o amido e a quitosana. As análises de TGA demonstraram que a adição de quitosana e OEO não influenciou a estabilidade térmica dos filmes.

#### 5. REFERÊNCIAS

---

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, v.78, p.941–946, 2007.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for water vapor transmission of material - E-96-00. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia: ASTM, 2000.

- BANGYEKAN, C.; AHT-ONG, D.; SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*, v.63, p.61-67, 2006.
- BEVERLYA, R. L.; JANES, M. E.; PRINYAWIWATKULA, W.; NO, H. K. Edible chitosan films on ready-to-eat roast beef for the control of *Listeria monocytogenes*. *Food Microbiology*, v.25, p.534–537, 2008.
- BOURTOOM, T.; CHINAN, M. S. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. *Food Science and Technology*, v.41, p.1633-1641, 2008.
- BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. *International Journal of Food Microbiology*, v.94, p.223-253, 2004.
- BURT, S. A.; REINDERS, R. D. Antibacterial activity of selected plant essential oils against *Escherichia coli* O157:H7. *Letters in Applied Microbiology*, v.36, p.162-167, 2003.
- CHEN, C-H.; WANG, F-Y.; MAO, C-F.; LIAO, W-T.; HSIEH, C-D. Studies of chitosan: II. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol)/gelatin ternary blend films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.43, p.37-42, 2008.
- CHILLO, S.; FLORES, S.; MASTROMATTEO, M.; CONTE, A.; GERSCHENSON, L.; DEL NOBILE, M.A. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. *Journal of Food Engineering*, v.88, p.159-168, 2008.
- CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M-T.; VÁZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, v.73, p.55-63, 2008.
- DADALIOGLU, I.; EVRENDILEK, G. Chemical compositions and antibacterial effects of essential oils of Turkish oregano (*Origanum minutiflorum*), bay laurel (*Laurus nobilis*), Spanish lavender (*Lavandula stoechas L.*), and fennel (*Foeniculum vulgare*) on common foodborne pathogens. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.52, p.8255-8260, 2004.
- DEVLIEGHERE, F.; VERMEULEN, A.; DEBEVERE, J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. *Food Microbiology*, v.21, p.703–714, 2004.
- DING, W.; LIAN, Q.; SAMUEL, R. J.; POLK, M. B. Synthesis and characterization of a novel derivative of chitosan. *Polymer*, v.44, p.547-556, 2003.
- FRIEDMAN, M.; HENIKA, P. R.; MANDRELL, R. E. Bactericidal activities of plant essential oils and some of their isolated constituents against *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli* O157:H7, *Listeria monocytogenes*, and *Salmonella enterica*. *Journal of Food Protection*, v.65, p.1545-1560, 2002.

- GUAN, Y. L.; LIU, X. F.; ZHANG, Y. P.; YAO, K. D. Study of phase behavior on chitosan/viscose rayon blend film. *Journal of Applied Polymer Science*, v.67, p.1965-1972, 1998.
- HELANDER, I. M.; ALOKOMI, H. L.; LATVA-KALA, K.; MATTILA-SANDHOLM, T.; POL, I.; SMID, E. J.; GORRIS, L. G. M.; WRIGHT, A. V. Characterization of the action of selected essential oil components on gram-negative bacteria. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.46, p.3590-3595, 1998.
- HELANDER, I. M.; NURMIAHO-LASSILA, E. L.; AHVENAINEN, R.; RHOADES, J.; ROLLER, S. Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of Gram-negative bacteria. *International Journal of Food Microbiology*, v.71, p.235-244, 2001.
- JAY, J. M. *Microbiologia de alimentos*. 6<sup>a</sup> ed. – Porto Alegre: Artmed, 2005.
- LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; PÉREZ-MATEOS, M.; MONTERO, P. A chitosan–gelatin blend as a coating for fish patties. *Food Hydrocolloids*, v.19, p.303-311, 2005.
- MEENAKSHI, P.; NOORJAHAN, S. E.; RAJINI, R.; VENKATESWARLU, U.; ROSE, C.; SASTRY, T. P. Mechanical and microstructure studies on the modification of CA films by blending with PS. *Bulletin of Materials Science*, v.25, p.25-29, 2002.
- MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the 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.
- NING, W. ; JIUGAO, Y.; XIAOFEI, M.; YING, W. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. *Carbohydrate Polymers*, v.67, p.446-453, 2007.
- OUATTARA, B; SIMARD, R. E.; PIETTE, G.; BEGIN, A.; ROLLE, R. A. Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan. *International Journal of Food Microbiology*, v.62, p.139-148, 2000.
- OUSSALLAH, M.; CAILLET, S.; SALMIERI, S.; SAUCIER, L.; LACROIX, M. Antimicrobial and antioxidant effects of milk protein based film containing essential oils for the preservation of whole beef muscle. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.52, p.5598-5605, 2004.
- PARRA, D. F.; TADINI, C. C.; PONCE, P.; LUGÃO, A. B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, v.58, p.475-481, 2004.
- PASTER, N.; JUVEN, B. J.; SHAAYA, E.; MENASHEROV, M.; NITZAN, R.; WEISSLOWIEZ, H.; RAVID, U. Inhibitory effect of oregano and thyme essential oils on moulds and foodborne bacteria. *Letters in Applied Microbiology*, v.11, p.33-37, 1990.

ROJAS-GRAÜ, M. A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; FRIEDMAN, M.; HENIKA, P. R.; MARTÍN-BELLOSO, O.; MCHUGH, T. H. Mechanical, barrier, and antimicrobial properties of apple puree edible films containing plant essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.54, p. 9262-9267, 2006.

SANTAYANON, R.; WOOTTHIKANOKKHAN, J. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. *Carbohydrate Polymers*, v.51, p.17-24, 2003.

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*. 1ª ed. Campinas: CETEA/ITAL. p.143-146. 2002. 265p.

SASHIWA, H.; FUJISHIMA, S.; YAMANO, N.; KAWASAKI, N.; NAKAYAMA, A.; MURAKI, E.; SUKWATTANASINITT, M.; PICHYANGKURA, R.; AIBA, S. Enzymatic production of N-acetyl-D-glucosamine from chitin. Degradation study of N-acetylchitooligosaccharide and the effect of mixing of crude enzymes. *Carbohydrate Polymers*, v.51, n.4, p.391–395, 2003.

SEYDIM, A. C.; SARIKUS, G. Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with oregano, rosemary and garlic essential oils. *Food Research International*, v.39, p. 639–644, 2006.

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

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. *Química Orgânica, volume 1*. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001.

STATSOFT. *STATISTICA for Windows - Computer program manual*. Tulsa: Statsoft Inc., 2004.

XU, Y. X.; KIM, K. M.; HANNA, M. A.; NAG, D. Chitosan–starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, v.21, p.185-192, 2005.

YIN, Y. J.; YAO, K. D.; CHENG G. X.; MA, J. B. Properties of polyelectrolyte complex films of chitosan and gelatin. *Polymer International*, v.48, p.429-433, 1999.

ZHANG, Q-X.; YU, Z-Z.; XIE, X-L.; NAITO, K. KAGAWA, Y. Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. *Polymer*, v.48, p.7193-7200, 2007.

ZIVANOVIC, S.; CHI, S.; DRAUGHON, A. F. Antimicrobial activity of chitosan films enriched with essential oils. *Journal of Food Science*, v.70, n.1, p. M45-M51, 2005.

## CAPÍTULO 4

---

### INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE EXTRUSÃO NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA-QUITOSANA-ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO

---

#### RESUMO

---

Foi investigada a influência das variáveis do processo de extrusão: temperatura da matriz (120, 130 e 140°C) e velocidade do parafuso (25, 35 e 45 rpm), em filmes de amido-QUITOSANA-ÓLEO essencial de orégano (OEO). As propriedades mecânicas, de barreira, opacidade aparente e estiramento transversal (ET) dos filmes foram determinadas. Observou-se que o aumento da velocidade do parafuso afetou de forma positiva o ET e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) e, negativamente, a opacidade, tensão na ruptura e alongação na ruptura dos filmes. Empregando-se baixas temperaturas na matriz, a tensão na ruptura, alongação na ruptura, módulo de Young e PVA dos filmes sofreram redução em seus valores. As isotermas e cinéticas de sorção dos filmes foram diretamente influenciadas pelas condições empregadas no processo de extrusão, sendo que os filmes produzidos a 130°C e 35 rpm apresentaram menor hidrofobicidade e capacidade de sorção de água. Conclui-se que as variáveis do processo de extrusão apresentam efeitos significativos nas propriedades dos filmes, acarretando mudanças em suas características e afetando potencialmente suas performances.

*Palavras-chave:* filmes biodegradáveis, extrusão, temperatura da matriz, velocidade do parafuso.

#### 1. INTRODUÇÃO

---

O impacto ambiental causado pelo aumento na demanda de plásticos oriundos da indústria petroquímica e seu conseqüente acúmulo no meio ambiente,

potencializaram o desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis (AVÉROUS; FRIGANT; MORO, 2001).

Dentre os biopolímeros, o uso do amido e quitosana como matérias-primas formadoras de filmes mostra-se promissor. Devido à combinação atrativa de preço, abundância e comportamento termoplástico, inúmeros estudos têm utilizado o amido para a produção de biofilmes (ALVES *et al.*, 2007; GALDEANO *et al.*, 2008; MA *et al.*, 2009; MALI *et al.*, 2004, 2006; PARRA *et al.*, 2004; SANTAYANON; WOOTTHIKANOKKHAN, 2003; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007; YAVUZ; BABAÇ, 2003). A quitosana, obtida através da desacetilação da quitina, é o polissacarídeo mais abundante da terra depois da celulose e tem chamado atenção por possuir excelentes propriedades de barreira ao oxigênio, apresentar ação antimicrobiana (DEVLIEGHIERE; VERMEULEN; DEBEVERE, 2004) e características como biocompatibilidade e não toxicidade (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006; SASHIWA *et al.*, 2003), tornando seu uso abrangente nas mais distintas aplicações.

Diversos trabalhos têm utilizado a mistura destes dois biopolímeros para a produção de filmes biodegradáveis por processo de *casting* (BOURTOOM; CHINNAN, 2008; CHILLO *et al.*, 2008; XU *et al.*, 2005). Os resultados obtidos pelos autores sugerem a ocorrência de miscibilidade molecular entre os dois componentes, o que proporciona a formação de filmes com propriedades mecânicas e de barreira adequadas.

Atualmente, o uso de filmes flexíveis incorporados com antimicrobianos tem despertado um grande interesse, por promoverem uma melhora na segurança e vida útil dos alimentos (ZIVANOVIC; CHI; DRAUGHON, 2005). Dentre os antimicrobianos, os óleos essenciais derivados de extratos de plantas têm se sobressaído, por serem compostos naturais. Através de estudos que avaliaram as atividades bactericidas de diversos óleos essenciais de plantas, o de orégano demonstrou ser muito eficaz (FRIEDMAN; HENIKA; MANDRELL, 2002; ROJAS-GRAÜ *et al.*, 2006; SEYDIM; SARIKUS, 2006).

A tecnologia de extrusão tem se tornado uma alternativa atrativa para a produção de filmes biodegradáveis, principalmente devido à sua alta produtividade, menor requerimento de espaço em comparação ao método de *casting* e ainda por ser o processo pelo qual são produzidos os filmes comerciais tradicionais (SOTHORNVIT *et al.*, 2007).

De acordo com Ferdinand *et al.* (1990), a extrusora se comporta como um trocador de calor, devido às trocas envolvendo as paredes do cilindro, a rosca e o material. Além disso, desempenha a função de reator químico de processamento de biopolímero e de misturas de alimentos, pois é capaz de cozinhar, gelatinizar, desnaturar e esterilizar, empregando altas temperaturas (até 250°C), em um tempo de residência relativamente curto (de 1 a 2 minutos) e altas pressões (que podem atingir até 25MPa).

O processamento de filme tubular apresenta características singulares se comparado à maioria das linhas de extrusão, devido à formação de um balão de filme. Os filmes soprados são produzidos pela extrusão do biopolímero fundido, na forma de um tubo, através de uma matriz anelar, no centro da qual o ar é injetado, inflando o tubo até que atinja um diâmetro maior. Há formação de um balão, cujas paredes são estiradas na circunferência (pelo ar injetado) e, na vertical, por rolos puxadores, ao mesmo tempo em que são resfriadas, conferindo ao filme soprado uma orientação biaxial (CRIPPA, 2006; GUERRINI *et al.*, 2004).

Apesar do emprego da tecnologia de extrusão estar em ascensão, seu processo ainda é complexo se comparado aos demais, sendo necessário maior domínio sobre o equipamento. Pequenas variações nas condições do processamento afetam consideravelmente as variáveis do processo, bem como a qualidade dos filmes (DESRUMAUX; BOUVIER; BURRI, 1999). As características dos filmes resultantes podem variar conforme o tipo de extrusora utilizada, configuração e velocidade do parafuso, umidade do material na alimentação, perfil de temperatura do canhão, taxa de alimentação e perfil da matriz. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos da temperatura e velocidade do parafuso nas propriedades de filmes de amido-quitosana-óleo essencial de orégano, produzidos por extrusão.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

---

### **2.1 Material**

Foram utilizados amido de mandioca nativo (Indemil, Paranavaí, PR - Brasil), glicerol P.A. (Nuclear, Diadema, SP - Brasil), quitosana de massa molar média (100

a 300 kDa) (Acros Organics, Geel - Bélgica) e óleo essencial de orégano (*Thymus capitatus*) (Sigma-Aldrich, Steinheim - Alemanha).

## 2.2 Produção dos filmes

Os filmes foram produzidos pelo processo de extrusão, utilizando uma extrusora de laboratório, marca BGM (modelo EL-25, Brasil), com rosca com diâmetro de 25 mm e comprimento de 700 mm; caixa de alimentação com refrigeração a água; acionamento por motor de 10 CV com inversor de frequência; 4 zonas de aquecimento para produção de *pellets* e matriz com 2 orifícios circulares de 3 mm de diâmetro; 5 zonas de aquecimento para produção de filmes tubulares; matriz circular de 50 mm com sistema de ar interno para formação do balão e anel de ar externo para resfriamento; 2 bobinas de acionamento pneumático; controladores e indicadores digitais microprocessados de temperatura; controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento e refrigeração da torre de resfriamento; bobinador automático e granulador com regulador de velocidade.

A formulação contendo 77% de amido de mandioca, 5% de quitosana e 18% de glicerol foi selecionada no estudo apresentado no Capítulo 2, em função das boas características apresentadas pelos filmes. Nesta, foi adicionado 0,5% (p/p) de óleo essencial de orégano (OEO), sendo esta proporção escolhida por ter conseguido inibir de maneira efetiva os microrganismos testados no Capítulo 3.

Os componentes da formulação (amido, quitosana e glicerol) foram misturados com o auxílio de uma batedeira doméstica Arno (modelo Ciranda Classic, Brasil), em velocidade mínima (aproximadamente 780 rpm), por 5 minutos. As formulações foram preparadas no dia anterior à produção dos filmes, o que diferiu do processamento seguido nos experimentos dos Capítulos 2 e 3, nos quais as misturas foram preparadas no mesmo dia.

Na primeira etapa do processo, essas misturas foram extrusadas e peletizadas, utilizando-se um perfil de temperatura 120/120/120/110°C e velocidade do parafuso de 35 rpm. Para uma melhor homogeneização, os *pellets* obtidos foram reprocessados e o OEO foi adicionado aos *pellets*, durante a etapa de reprocessamento. Na segunda etapa, os *pellets* reprocessados foram novamente extrusados para formação de filme pela técnica de balão. A pressão do ar no interior

do balão foi regulada em cada ensaio, como a máxima possível para a formação de um filme contínuo e estável, afetando, assim, o estiramento transversal. Nesta etapa, a temperatura da matriz e a velocidade do parafuso variaram conforme o planejamento experimental.

## **2.3 Caracterização dos filmes**

### *2.3.1 Razão de estiramento transversal (ET)*

O estiramento transversal (ET), razão do diâmetro do filme pelo diâmetro da matriz, foi usado para expressar a capacidade de alongamento dos filmes e está relacionado com a elasticidade do material recém saído da matriz. O ET final foi fixado como sendo a média aritmética de 10 medidas aleatórias.

### *2.3.2 Opacidade aparente*

Foi determinada mediante utilização de um colorímetro BYK Gardner, sob ângulo visual de  $10^\circ$  e iluminante  $D_{65}$  (luz do dia). A opacidade da amostra ( $Y$ ) foi calculada como a relação entre a opacidade da amostra colocada sobre o padrão preto ( $Y_p$ ) e a opacidade da amostra colocada sobre o padrão branco ( $Y_b$ ), sendo apresentada em escala arbitrária (entre 0 e 100%) . Uma vez que as amostras não possuíam mesma espessura, a opacidade aparente foi dividida pela espessura de cada amostra para que pudessem ser feitas as devidas comparações. As determinações foram feitas em triplicata.

### *2.3.3 Propriedades mecânicas*

As propriedades mecânicas de tração foram determinadas em um texturômetro Stable MicroSystems (modelo TATX2i, Inglaterra), de acordo com os procedimentos descritos por Sarantópoulos *et al.* (2002), baseados na metodologia da *American Society for Testing and Material* - ASTM D882-00 (2001). As amostras dos filmes foram cortadas (100 mm de comprimento e 25,4 mm de largura) e ajustadas às garras pneumáticas do equipamento. A distância entre as garras foi de 50 mm e a velocidade de tração de 8,3 mm/s. As propriedades de tração

determinadas foram: tensão na ruptura (MPa), alongação na ruptura (%) e módulo de Young (MPa). Foram realizadas 5 medidas por formulação e as amostras foram cortadas no sentido paralelo ao fluxo do filme. Para as análises, as amostras foram condicionadas durante 48 horas em dessecadores de vidro, sob umidade relativa de 64% e temperatura de 25°C.

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

A determinação gravimétrica da permeabilidade ao vapor de água (PVA) baseou-se na metodologia ASTM E96-00 (2000), com algumas adaptações. O filme (previamente condicionado em umidade relativa de 64% e temperatura de 25°C, durante 48 horas) foi fixado na abertura circular (60 mm de diâmetro) da cápsula de permeabilidade, através do emprego de graxa de silicone, de modo a garantir que a migração de umidade ocorresse exclusivamente através do filme. O interior da cápsula foi parcialmente preenchido com cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$  - 0% de umidade relativa) e o sistema foi introduzido em um dessecador contendo solução saturada de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$  - 75% de umidade relativa). Os dessecadores contendo os filmes foram armazenados em estufa incubadora, tipo B.O.D., a 25°C. O ensaio para cada formulação foi realizado em duplicata. Foram feitas 10 pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 12 horas. O ganho de massa ( $m$ ) foi representado graficamente em função do tempo de análise ( $t$ ), determinando-se o coeficiente angular ( $m/t$ ) e calculando-se a taxa de permeação ao vapor de água (TPVA), através da Equação 1:

$$TPVA = \frac{m}{t} \cdot \frac{1}{A} \quad (1)$$

onde:  $m/t$  é o coeficiente angular da reta (g água/s) e  $A$  é a área de permeação da amostra ( $\text{m}^2$ ).

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

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{ps(UR_1 - UR_2)} \quad (2)$$

onde:  $e$  é a espessura média da amostra (m),  $p_s$  é a pressão de saturação de vapor de água à temperatura do ensaio (Pa),  $UR_1$  é a umidade relativa da câmara e  $UR_2$  é a umidade relativa no interior da cápsula.

### 2.3.5 Isotermas de sorção de água

Amostras de 20 x 20 mm foram desidratadas por 3 semanas em dessecador contendo  $\text{CaCl}_2$ , que mantém a umidade relativa de equilíbrio (URE) próxima a 0%. Após esse período as amostras foram condicionadas a 25°C em frascos herméticos contendo diferentes soluções saturadas de sais (Tabela 1). As amostras foram pesadas de 2 em 2 horas até a décima segunda hora e, a partir de então, a cada 24 horas até atingirem o equilíbrio. Após este período as amostras tiveram sua umidade absoluta (% base seca) determinada gravimetricamente pelo método de secagem em estufa a 105°C por 24h (AOAC, 1995). As isotermas foram obtidas pela plotagem dos dados de umidade atingida pelas amostras no equilíbrio *versus* a URE. O modelo de Guggenheim, Anderson e de Bôer (GAB), dado pela Equação 3, foi utilizado para ajuste dos dados. As isotermas de sorção dos filmes foram determinadas em triplicata.

$$X_w = \frac{C \cdot k \cdot m_0 \cdot a_w}{[(1 - k \cdot a_w)(1 - k \cdot a_w + C \cdot k \cdot a_w)]} \quad (3)$$

onde:  $X_w$  é a umidade de equilíbrio (g água/g massa seca),  $m_0$  é o teor de água na monocamada,  $a_w$  é a atividade de água (URE/100),  $C$  é a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada e  $k$  é o calor de sorção das multicamadas.

**Tabela 1.** Umidades relativas de equilíbrio (URE) das soluções salinas saturadas a 25°C.

Sal	$a_w$
Cloreto de lítio ( $\text{LiCl}$ )	11,3
Cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ )	32,8
Carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )	43,2
Nitrato de Magnésio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ )	52,9
Nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ )	64,5
Cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ )	75,3
Cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2$ )	90,2

### 3.2.6 Cinética de sorção de água

Os dados obtidos para a construção das isotermas de sorção foram utilizados para a construção dos gráficos de cinética de sorção de água, plotando a umidade *versus* o tempo para cada formulação e URE utilizada.

As umidades obtidas nos diferentes tempos foram ajustadas pelo modelo de Singh-Kulshrestha (1987) (Equação 4).

$$m(t) = m_0 + \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot t} \quad (4)$$

onde:  $m$  é a umidade (g de água/g de sólidos) no tempo  $t$ ,  $m_0$  a umidade no tempo 0 (g de água/g de sólidos),  $k_1$  a constante de taxa ( $\text{h}^{-1}$ ) e  $k_2$  a constante de capacidade de absorção de água (g de água/g de sólidos).

## 2.4 Planejamento Experimental

Para determinar a influência das variáveis independentes nas propriedades dos filmes, foi adotado um planejamento fatorial completo ( $2^2$ ) com duas repetições no ponto central, totalizando 6 experimentos. Os níveis das duas variáveis, perfil de temperatura (120/120/120/120/120, 120/120/120/120/130, 120/120/120/120/140°C) e velocidade do parafuso (25, 35, 45 rpm), foram definidos através de ensaios preliminares. Para análise estatística, os níveis foram codificados em -1, 0 e 1 (Tabela 2). As variáveis dependentes foram: razão de estiramento transversal (ET), opacidade, tensão na ruptura, alongação na ruptura, módulo de Young e permeabilidade ao vapor de água (PVA). Os modelos polinomiais ajustados a cada resposta foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para avaliar o nível de significância, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e a falta de ajuste. Para a obtenção do planejamento experimental, análise dos dados e construção dos gráficos de superfície de resposta, foi utilizado o programa Statistica versão 7.0 (STATSOFT, 2004).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A maior parte dos filmes de amido de mandioca-quitosana-óleo essencial de orégano apresentou homogeneidade e boa manuseabilidade, não tendo bolhas ou rachaduras. Somente os produzidos com temperatura da matriz de 140°C apresentaram bolhas na superfície, provavelmente devido à evaporação da água. As espessuras dos filmes resultaram entre 0,19 e 0,22 mm.

#### 3.1 Análise estatística

As condições de produção e os dados das propriedades dos filmes são mostrados na Tabela 2. A Tabela 3 resume os resultados de ANOVA para cada variável resposta.

**Tabela 2.** Respostas das variáveis dependentes para as diferentes condições de produção dos filmes.

Tratamento	Variáveis independentes <sup>(a)</sup> (codificadas e valores reais)		Variáveis dependentes <sup>(b)</sup>					
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>	Y <sub>6</sub>
1	-1(120)	-1(25)	5,14 ± 0,78	66,70 ± 1,02	3,26 ± 0,11	41,49 ± 5,04	77,40 ± 4,30	1,85 ± 0,18
2	-1(120)	1(45)	9,17 ± 0,94	43,93 ± 0,48	2,55 ± 0,18	30,29 ± 2,03	72,32 ± 5,83	2,45 ± 0,04
3	1(140)	-1(25)	6,43 ± 0,14	66,23 ± 3,30	2,89 ± 0,16	38,22 ± 2,83	66,40 ± 6,79	0,87 ± 0,08
4	1(140)	1(45)	12,61 ± 0,94	45,42 ± 1,34	2,33 ± 0,07	16,55 ± 1,46	69,18 ± 4,73	1,33 ± 1,06
5	0(130)	0(35)	7,76 ± 0,31	59,99 ± 0,64	2,95 ± 0,17	28,59 ± 2,91	73,86 ± 8,35	1,58 ± 0,02
6	0(130)	0(35)	8,10 ± 0,71	57,89 ± 1,38	2,93 ± 0,14	29,32 ± 4,14	73,36 ± 6,48	1,56 ± 0,16

<sup>(a)</sup> x<sub>1</sub> = temperatura da matriz (°C), x<sub>2</sub> = velocidade do parafuso (rpm); <sup>(b)</sup> Y<sub>1</sub> = estiramento transversal (ET), Y<sub>2</sub> = opacidade (%.µm<sup>-1</sup>), Y<sub>3</sub> = tensão na ruptura (MPa), Y<sub>4</sub> = alongação na ruptura (%), Y<sub>5</sub> = módulo de Young (MPa), Y<sub>6</sub> = permeabilidade ao vapor de água x 10<sup>-10</sup> (g/Pa.m.s).

Os modelos gerados para as diferentes propriedades foram significativos ( $p \leq 0,05$ ), apresentando valores para  $R^2 \geq 0,89$  e falta de ajuste não significativas (Tabela 3). Portanto, os modelos mostraram-se satisfatórios e adequados para

estudar o efeito das condições do processo de extrusão nas propriedades dos filmes.

**Tabela 3.** Coeficientes de regressão dos modelos ajustados às variáveis resposta.

Coeficientes	Variáveis resposta <sup>(a)</sup>						
	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>	Y <sub>6</sub>	
	β <sub>0</sub>	8,20	56,69	2,82	30,74	72,09	1,61
Linear	β <sub>1</sub>	2,37		-0,30*	-8,51*	-7,07*	-1,05**
	β <sub>2</sub>	5,11*	-21,79*	-0,64*	-16,44*		0,53*
Interação	β <sub>12</sub>	1,08			-5,24	3,93	-0,07
R <sup>2</sup> <sup>(b)</sup>		0,99	0,96	0,91	0,97	0,89	0,99
Falta de ajuste (p)		0,30	0,43	0,06	0,11	0,12	0,14

$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + e$ ,  $x_1$  = temperatura da matriz (°C),  $x_2$  = velocidade do parafuso (rpm); \* =  $p \leq 0,05$ , \*\* =  $p \leq 0,01$ ; <sup>(a)</sup> Y<sub>1</sub> = estiramento transversal, Y<sub>2</sub> = opacidade (%.μm<sup>-1</sup>), Y<sub>3</sub> = tensão na ruptura (MPa), Y<sub>4</sub> = alongação na ruptura (%), Y<sub>5</sub> = módulo de Young (MPa), Y<sub>6</sub> = permeabilidade ao vapor de água x 10<sup>-10</sup> (g/Pa.m.s); <sup>(b)</sup> R<sup>2</sup> = coeficiente de determinação.

### 3.2 Estiramento transversal (ET) e Opacidade

De acordo com a Tabela 3, o ET foi influenciado positivamente pelo efeito linear da velocidade do parafuso, sendo os maiores valores obtidos em altas velocidades (Figura 1a). Os efeitos da temperatura e da interação desta com a rotação do parafuso, apesar de não significativos, contribuíram positivamente para o ET. As condições de 140°C e 45 rpm, para temperatura da matriz e velocidade do parafuso na extrusora, respectivamente, resultaram na formação do filme com maior ET (12,61), enquanto que, para a mesma temperatura e velocidade do parafuso de 25 rpm, o filme produzido apresentou ET de 6,43.

Segundo Fletcher, Richmond e Smith (1985), o aumento da velocidade do parafuso pode reduzir a viscosidade do material fundido, aumentando sua elasticidade, e conseqüentemente, sua capacidade de expansão. Entretanto, há controvérsias a respeito do comportamento dos materiais em relação a esta variável. Alguns autores relataram que uma velocidade do parafuso mais baixa está relacionada com a redução do cisalhamento exercido nos polímeros fundidos e, portanto, em uma menor viscosidade do material fundido (DELLA VALLE *et al.*, 1995; DELLA VALLE; TAYEB; MELCION, 1987).

As controvérsias se justificam, porque ao mesmo tempo em que o aumento da velocidade do parafuso aumenta o atrito, o cisalhamento e a temperatura do produto, diminuindo a viscosidade e favorecendo a homogeneização das blendas ou compósitos, ocorre um efeito contrário causado pela diminuição do tempo de residência, o que pode diminuir, inclusive, a eficiência da plastificação.

A variável temperatura também traz mudanças significativas na viscosidade do material fundido. Segundo El-Dash, Gonzales e Ciol (1983), em altas temperaturas, a utilização de misturas complexas no processo de extrusão tende a aumentar a intensidade e o grau de gelatinização do amido, ao mesmo tempo em que diminui a viscosidade da mistura. Visto que o filme produzido neste trabalho possui uma formulação complexa, composta por amido, quitosana, glicerol e OEO, altas temperaturas na matriz contribuiriam para uma menor viscosidade, resultando na formação de filmes com maior capacidade de expandir sob o efeito da pressão do ar no balão e com maiores ET.

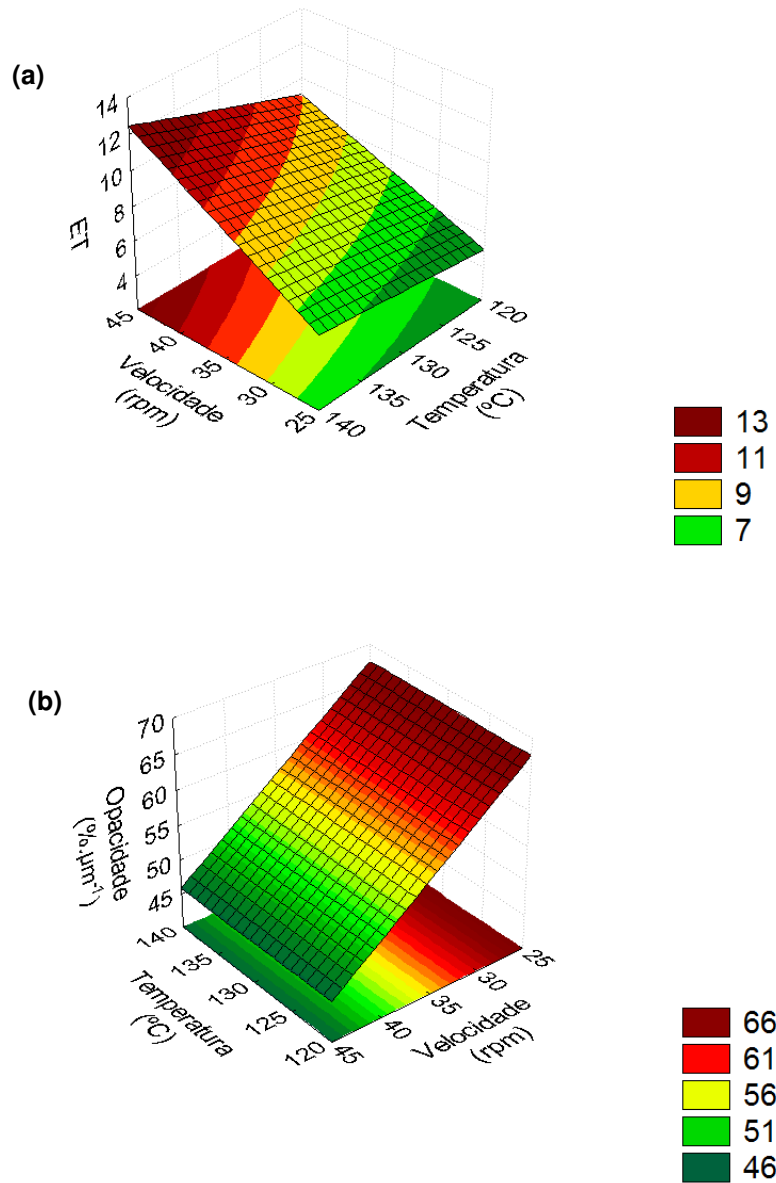
Chaudhary *et al.* (2008) utilizaram a temperatura máxima da extrusora (150°C) para assegurar a gelatinização do amido, bem como a fluidez do material no equipamento, devido ao conteúdo de água limitado e à alta concentração de polióis na formulação.

A embalagem de um produto é freqüentemente a única forma de exposição do mesmo ao consumidor antes de sua compra (MARSH; BUGUSU, 2007). Dessa forma, os materiais escolhidos na confecção de embalagens desempenham um papel fundamental no *marketing* de produtos.

As propriedades ópticas de filmes de polímeros estão relacionadas à opacidade (transparência), cor e brilho, sendo a opacidade a propriedade que desempenha o papel de maior importância, uma vez que determinados produtos, principalmente alimentícios, são suscetíveis à fotodegradação ou fotoxidação, tornando a embalagem uma ferramenta fundamental de barreira à ação da luz (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992).

A opacidade dos filmes foi influenciada negativamente pelo efeito linear da velocidade do parafuso (Tabela 3). A Figura 1b mostra que os maiores valores de opacidade foram obtidos em baixas velocidades, independente da temperatura da matriz utilizada. Mantendo constante a velocidade do parafuso a 25 rpm e variando a temperatura, 120 e 140°C, as opacidades dos filmes resultantes foram 66,70 e 66,23 %. $\mu\text{m}^{-1}$ , respectivamente. Estes resultados sugerem que o emprego de baixa

velocidade do parafuso na extrusora possa originar filmes mais opacos devido à menor expansão dos filmes nestas condições. Outra possível causa seria a má homogeneização do material, ocasionada pelo baixo cisalhamento, como reportado por Thuwall, Boldizar e Rigdahl (2006).



**Figura 1.** Superfícies de respostas das propriedades dos filmes: (a) ET e (b) opacidade (%·μm<sup>-1</sup>), em função da temperatura da matriz e velocidade do parafuso.

Um fator adicional que influencia a opacidade dos filmes é a cristalinidade induzida pelo processamento, em consequência da pré-orientação dos polímeros dentro do extrusor e da orientação causada pelo estiramento transversal ao fluxo (MANRICH, 2005).

Provavelmente, filmes produzidos com menor velocidade do parafuso apresentarão mais resíduos cristalinos em sua estrutura do que os obtidos em maior velocidade, isto porque, o baixo cisalhamento e a má homogeneização, ocasionados pela baixa velocidade, promoverão a incompleta fusão do material, favorecendo a presença de resíduos cristalinos e, conseqüentemente, a formação de filmes mais opacos.

Análises de difração de raios-X em filmes de amido de batata, produzidos por extrusão, indicaram a presença de um material de composição parcialmente amorfa (THUNWALL *et al.*, 2008). Os autores relataram que os filmes não apresentaram total transparência, o que significa que algum resíduo cristalino não pôde ser excluído.

### **3.3 Propriedades mecânicas**

A utilização de biofilmes como embalagem exige que estes materiais sejam resistentes à ruptura e abrasão, de forma a permitir que o alimento mantenha sua integridade e proteção durante o manuseio e transporte e, ao mesmo tempo, mantenham sua flexibilidade para se adaptar a eventuais deformações do produto sem que ocorra dano mecânico (GONTARD; GUILBERT, 1996).

De acordo com a Tabela 3, a propriedade tensão na ruptura dos biofilmes foi influenciada negativamente pelos efeitos lineares da temperatura da matriz e da velocidade do parafuso. A superfície de resposta apresentada na Figura 2a mostra que baixos valores de temperatura e velocidade promoveram a formação de filmes mais resistentes.

O aumento da tensão na ruptura nas condições de baixa temperatura da matriz e velocidade do parafuso pode ser atribuído à presença de estruturas cristalinas. As regiões cristalinas funcionam como ligações cruzadas, reforçando a estrutura dos filmes (LEGROS *et al.*, 1998). Santana e Manrich (2005) verificaram que filmes tubulares de compósitos, processados a 32 rpm, apresentaram grau de cristalinidade superior do que os processados a 51 rpm.

Segundo Hermansson e Svegmarm (1996), a mudança na cristalinidade do amido ocorre quando, na presença de água e aquecimento, as ligações de hidrogênio presentes nas regiões amorfas são rompidas. Este fenômeno permite o intumescimento do grânulo e seu posterior rompimento, desaparecendo sua ordem

estrutural. Essa desagregação, além de causar mudanças que podem refletir nas propriedades mecânicas dos filmes, é facilitada com a utilização de altas temperaturas e velocidade do parafuso.

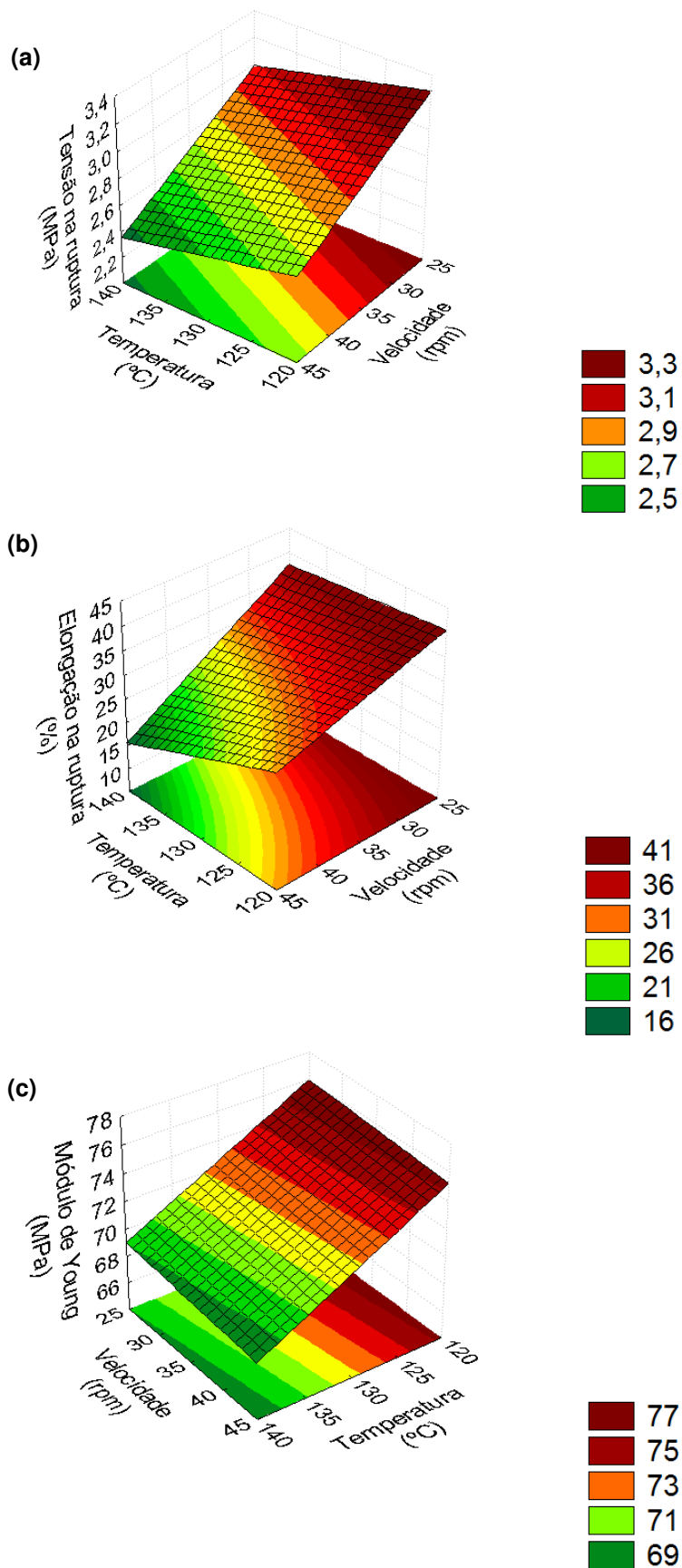
É de se esperar que o processo drástico da extrusão seja suficiente para fazer a transição da estrutura cristalina do amido em amorfa, porém a presença de cristais após o processamento de filme tubular não pode ser descartada.

Além de uma cristalinidade residual, deve-se pensar também na cristalinidade induzida pelo processamento.

A presença da quitosana na formulação também promove o aumento da tensão na ruptura dos filmes, uma vez que esta auxilia na formação de ligações de hidrogênio intermoleculares entre o  $\text{NH}_2$  presente na sua estrutura e o OH do amido de mandioca. Com o processo de extrusão, a estrutura cristalina ordenada das moléculas de amido é desestruturada através da gelatinização, resultando na exposição dos grupos OH, que rapidamente formam ligações de hidrogênio com o  $\text{NH}_2$  da quitosana. Resultados em espectros de infravermelho (Capítulo 3) confirmaram a compatibilidade entre esses dois componentes, bem como a existência de uma interação entre eles. As condições de menor velocidade do parafuso e menor temperatura devem ter favorecido esta interação.

A elongação na ruptura foi negativamente afetada pelos efeitos lineares da temperatura da matriz e velocidade do parafuso (Tabela 3). A interação entre essas duas variáveis, embora não significativa, contribuiu para o ajuste do modelo, com coeficiente da mesma ordem de grandeza que o do efeito linear da temperatura da matriz. Esta interação foi antagônica, contribuindo, assim, para a diminuição da elongação dos filmes. Através da Figura 2b, pode ser visualizado que baixas temperaturas e velocidades produziram filmes com maior elongação na ruptura. O filme produzido nas condições mínimas ( $120^\circ\text{C}$  e 25 rpm), apresentou elongação de 41,49% mas, empregando as condições máximas,  $140^\circ\text{C}$  e 45 rpm, este valor sofreu um decréscimo para 16,55%. As condições de baixa velocidade e temperatura aumentaram tanto a resistência (Figura 2a) como a elongação dos filmes (Figura 2b).

Tang (2008) estudou os efeitos das variáveis do processo de extrusão em filmes de amido-nanoargila e observou que aqueles produzidos em baixas temperaturas e velocidades do parafuso apresentaram maiores valores de elongação. Este resultado está de acordo com o encontrado neste trabalho.



**Figura 2.** Superfícies de respostas das propriedades mecânicas dos filmes: (a) tensão na ruptura (Mpa), (b) alongação na ruptura (%) e (c) módulo de Young (MPa), em função da temperatura da matriz e velocidade do parafuso.

O módulo de Young é um indicador da rigidez do filme, sendo que, quanto maior este módulo mais rígido é o material. Pela Tabela 3 observa-se que a temperatura da matriz influenciou negativamente os valores desta propriedade, enquanto a interação entre as variáveis teve um efeito positivo, embora menos importante. Os maiores valores de módulo de Young foram obtidos em baixas temperaturas, havendo uma tendência à formação de filmes rígidos (Figura 2c). O filme produzido a 120°C e 25 rpm apresentou módulo de 77,40 MPa, enquanto outro, produzido com mesma velocidade do parafuso e temperatura da matriz de 140°C, obteve 66,40 MPa.

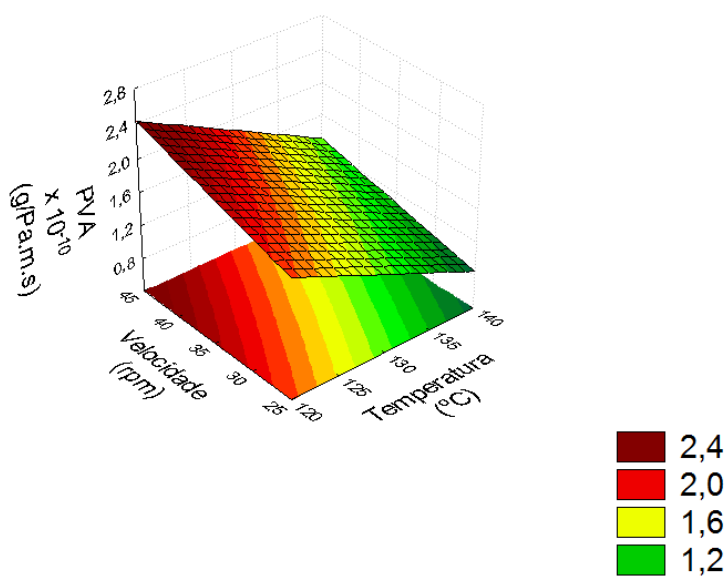
As próprias condições empregadas durante o processo de fabricação dos filmes como a alta temperatura, pressão e cisalhamento da extrusora, favoreceram a formação de uma matriz mais densa e rígida, devido à aproximação das cadeias de amido e, ainda, a presença de quitosana e o uso de temperaturas mais baixas tendem a promover um aumento na cristalinidade do amido. Xu *et al.* (2005) observaram que a estrutura cristalina de amido *waxy* (rico em amilopectina), na composição de filmes, foi aparentemente ocasionada pela adição de quitosana, enquanto Bourtoom e Chinnam (2008) também obtiveram resultados semelhantes, com filmes de amido de arroz-quitosana.

É importante ressaltar que, ao contrário do que acontece em filmes obtidos por *casting*, filmes obtidos por extrusão podem apresentar um comportamento anisotrópico. Desta forma, as propriedades de tensão no sentido do processamento (longitudinal) do balão, podem diferir das do sentido de expansão (transversal) (THUNWALL *et al.*, 2008). Sendo assim, torna-se necessário investigar este comportamento, a fim de obter melhores resultados a respeito da influência das variáveis do processo de extrusão nas propriedades mecânicas dos filmes.

### **3.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)**

Muitos produtos necessitam de embalagens que proporcionem uma barreira efetiva contra a permeação de vapor de água, a fim de evitar alterações de umidade, o que pode afetar o crescimento microbiano no produto, suas propriedades funcionais e sua qualidade sensorial. Portanto, a PVA de um filme, para aplicação em alimentos, deve ser a menor possível (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

A PVA dos filmes biodegradáveis foi influenciada de forma positiva pelo efeito linear da velocidade do parafuso e, negativamente, pelo efeito linear da temperatura da matriz (Tabela 3). Os maiores valores de PVA foram obtidos em baixas temperaturas e altas velocidades (Figura 3). Para as condições do processo, 140°C e 25 rpm, o filme produzido obteve a menor PVA,  $0,87 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s.



**Figura 3.** Superfície de resposta da PVA ( $\times 10^{-10}$  g/Pa.m.s) dos filmes, em função da temperatura da matriz e velocidade do parafuso.

Resultados similares foram encontrados na produção de filmes de amido-nanoargila, onde se observou que os filmes produzidos em altas temperaturas apresentaram menores valores de PVA (TANG, 2008). Segundo o autor, temperaturas elevadas favorecem a gelatinização, resultando em um maior rompimento dos grânulos de amido e maior liberação de amilose e amilopectina, facilitando assim, a interação entre as cadeias de amido e nanoargila. O mesmo processo pode ter acontecido com os filmes produzidos neste trabalho. Visto que, altas temperaturas favorecem a desestruturação da estrutura cristalina do amido, resultando na exposição dos grupos hidroxila, que por sua vez, podem formar pontes de hidrogênio com os grupos  $\text{NH}_2$  pertencentes da quitosana, ocasionando a redução da disponibilidade dos grupos hidrofílicos e diminuindo a PVA.

Comparando os resultados do Capítulo 3 com os do 4, observa-se que as propriedades mecânicas e de PVA do filme adicionado de 0,5% de OEO (Capítulo 3) foram muito diferentes daqueles produzidos na condição de 130°C e 35 rpm do Capítulo 4, sendo que são amostras iguais. Esta divergência nos resultados pode

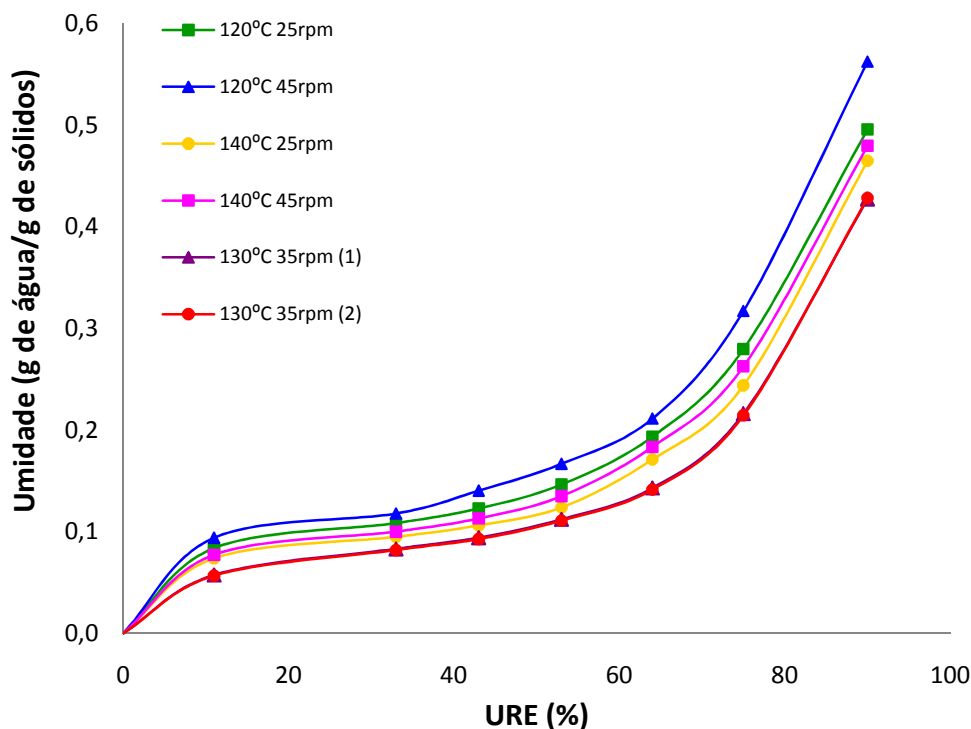
ser atribuída ao preparo das formulações (amido, quitosana e glicerol) no dia anterior à produção dos filmes, uma vez em que, os filmes do Capítulo 3 tiveram suas formulações misturadas no mesmo dia em que foram produzidos. Ensaio posteriores, realizados com misturas de amido-glicerol-pectina, mostraram a influência do tempo decorrido entre o preparo das blendas e o processamento por extrusão, provavelmente em consequência da difusão do glicerol e da absorção de água do ambiente.

### 3.5 Isotermas de sorção de água

As isotermas de sorção de umidade dos filmes, produzidos com diferentes condições de processo de extrusão, são apresentadas na Figura 4. Os parâmetros do modelo de GAB ( $m_0$ , C e k) e os coeficientes de determinação ajustados estão na Tabela 4. O modelo de GAB ajustou-se satisfatoriamente aos dados experimentais, como já foi verificado por outros autores (GODBILLOT *et al.*, 2006; LAROTONDA *et al.*, 2005; MARTELLI *et al.*, 2006).

Para todos os filmes, as isotermas de sorção foram do tipo sigmoidal, um comportamento característico de materiais hidrofílicos. De uma forma geral, os filmes não apresentaram grande variação na umidade, até a URE de 75%. Acima deste valor, o ganho de umidade e a hidroflicidade foi maior, pois a disponibilidade de água no ambiente de condicionamento facilitou a transferência de massa nos filmes.

Observa-se, através da Figura 4, que filmes produzidos com menor temperatura da matriz e maior velocidade do parafuso, apresentaram umidades de equilíbrio superiores quando comparados aos demais. O filme produzido a 120°C e 45 rpm apresentou umidade de 0,56 g de água/g de sólidos quando submetido a URE de 90%, enquanto outro filme, produzido com temperatura da matriz de 140°C e velocidade do parafuso de 25 rpm, sofreu um decréscimo para 0,46 g de água/g de sólidos sob mesma URE.



**Figura 4.** Isotermas de sorção de filmes de amido-quitosana-OEO produzidos em diferentes condições de processo de extrusão.

A diferença de comportamento dos filmes produzidos deve-se, principalmente, à maior fragmentação do amido de mandioca em altas velocidades do parafuso, aumentando o número de grupos hidroxila livres que podem interagir com a água, tornando os filmes mais hidrofílicos. A temperatura da matriz também exerce um efeito importante nas propriedades dos filmes. A utilização de baixas temperaturas na matriz tende a não favorecer a gelatinização do amido, dificultando a formação de ligações de hidrogênio entre o amido e a quitosana e, aumentando a presença de grupos hidrofílicos nos filmes.

As isotermas de sorção dos filmes de amido de mandioca-quitosana-OEO apresentaram comportamento similar às de filmes de amido de mandioca preparados por *casting* (MALI *et al.*, 2005).

**Tabela 4.** Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção de filmes de amido-quitosana-OEO produzidos em diferentes condições de processo de extrusão.

Tratamento	Parâmetros do modelo de GAB		
	$m_0$	C	k
120°C 25 rpm	0,0793	84,6	0,935
120°C 45 rpm	0,0885	85,1	0,938
140°C 25 rpm	0,0667	76,2	0,952
140°C 45 rpm	0,0733	77,2	0,942
130°C 35 rpm (1)	0,0582	54,4	0,961
130°C 35 rpm (2)	0,0573	55,0	0,963

$m_0$  = teor de umidade da monocamada (g de água/g de sólidos); C = constante relacionada ao calor de sorção da monocamada; k = constante relacionada ao calor de sorção das multicamadas. Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) > 0,99 para todos os ajustes.

Os valores de umidade da monocamada ( $m_0$ ), calculados pelo modelo, estão correlacionados com os efeitos das variáveis do processo de extrusão. De acordo com a Tabela 4, os maiores valores foram obtidos em condições de baixa temperatura e alta velocidade do parafuso, assim como os valores do parâmetro C, usualmente associado ao calor de sorção da monocamada. A ordem de grandeza destas constantes mostrou-se coerente com valores encontrados por outros pesquisadores que desenvolveram trabalhos com biofilmes (BERTAN, 2003; MALI *et al.*, 2005). Observou-se ainda, que o valor de k não foi afetado pelas variáveis do processo na produção dos filmes.

### 3.6 Cinética de sorção de água

As curvas de sorção de umidade são apresentadas na Figura 5. As amostras de filmes produzidos nas condições de 130°C e 35 rpm, apresentaram a menor sorção de umidade para todas as URE.

A sorção de umidade dos filmes mostrou-se grande nas primeiras 12 horas e, após aproximadamente 20 horas de condicionamento, as amostras atingiram o equilíbrio, como se verificou em todas as condições do processo. Resultados similares foram encontrados em filmes de amido de mandioca-poli(butileno adipato co-tereftalato) (COSTA, 2008).



Os valores dos parâmetros  $m_0$ ,  $k_1$  e  $k_2$ , obtidos pelo ajuste dos dados de cinética pelo modelo de Singh e Kulshrestha, podem ser visualizados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Valores das constantes ( $m_0$ ,  $k_1$  e  $k_2$ ) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para equações de curvas de sorção (modelo de Singh e Kulshrestha)<sup>(a)</sup> para os filmes de amido-quitosana-OEO produzidos em diferentes condições de processo.

URE (%)	Tratamento	$m_0$ (g de água/g de sólidos)	$k_1$ ( $h^{-1}$ )	$k_2$ (g de água/g de sólidos)	$R^2$
11	120°C 25 rpm	0,0690	0,35	0,0139	0,95
	120°C 45 rpm	0,0809	0,44	0,0157	0,95
	140°C 25 rpm	0,0637	0,35	0,0105	0,91
	140°C 45 rpm	0,0659	0,27	0,0130	0,94
	130°C 35 rpm (1)	0,0498	0,26	0,0085	0,88
	130°C 35 rpm (2)	0,0494	0,43	0,0074	0,96
33	120°C 25 rpm	0,0761	0,39	0,0341	0,97
	120°C 45 rpm	0,0821	0,29	0,0344	0,97
	140°C 25 rpm	0,0638	0,43	0,0297	0,98
	140°C 45 rpm	0,0736	0,34	0,0328	0,94
	130°C 35 rpm (1)	0,0572	0,29	0,0277	0,99
	130°C 35 rpm (2)	0,0576	0,30	0,0256	0,99
43	120°C 25 rpm	0,0722	0,39	0,0538	0,97
	120°C 45 rpm	0,0824	0,25	0,0631	0,98
	140°C 25 rpm	0,0665	0,63	0,0409	0,97
	140°C 45 rpm	0,0711	0,27	0,0467	0,96
	130°C 35 rpm (1)	0,0608	0,68	0,0352	0,98
	130°C 35 rpm (2)	0,0579	0,62	0,0369	0,98
53	120°C 25 rpm	0,0725	0,31	0,0793	0,96
	120°C 45 rpm	0,0809	0,51	0,0908	0,97
	140°C 25 rpm	0,0653	0,40	0,0619	0,97
	140°C 45 rpm	0,0718	0,63	0,0655	0,97
	130°C 35 rpm (1)	0,0565	0,27	0,0594	0,97
	130°C 35 rpm (2)	0,0514	0,41	0,0632	0,98
64	120°C 25 rpm	0,0776	0,61	0,1205	0,99
	120°C 45 rpm	0,0819	0,76	0,1350	0,98
	140°C 25 rpm	0,0645	0,58	0,1116	0,98
	140°C 45 rpm	0,0759	0,75	0,1124	0,97
	130°C 35 rpm (1)	0,0550	0,75	0,0911	0,97
	130°C 35 rpm (2)	0,0548	0,88	0,0901	0,98
75	120°C 25 rpm	0,0734	0,73	0,2157	0,98
	120°C 45 rpm	0,0809	0,98	0,2439	0,99
	140°C 25 rpm	0,0663	0,58	0,1854	0,98
	140°C 45 rpm	0,0720	0,68	0,1962	0,99
	130°C 35 rpm (1)	0,0531	0,51	0,1708	0,97
	130°C 35 rpm (2)	0,0533	0,50	0,1724	0,97
90	120°C 25 rpm	0,0662	0,53	0,4493	0,98
	120°C 45 rpm	0,0749	0,52	0,5062	0,99
	140°C 25 rpm	0,0550	0,40	0,4314	0,98
	140°C 45 rpm	0,0640	0,55	0,4343	0,98
	130°C 35 rpm (1)	0,0443	0,30	0,4019	0,99
	130°C 35 rpm (2)	0,0409	0,37	0,4070	0,98

<sup>(a)</sup>  $m(t) = m_0 + ((k_1 \cdot k_2 \cdot t) / (k_2 \cdot t + 1))$ ;  $m$  = umidade no tempo  $t$ ,  $m_0$  = umidade no tempo 0,  $k_1$  = constante de taxa e  $k_2$  = constante de capacidade de absorção de água.

A constante  $k_1$  é um indicador da taxa de sorção, pois quanto maior o valor desta variável, maior a velocidade inicial de sorção de água. A constante  $k_2$  está relacionada com a capacidade máxima de sorção, sendo que quanto maior o seu valor, maior a capacidade de sorção (SOPAIDE *et al.*, 2007).

Nas condições estudadas para a produção dos filmes em todas URE, os valores de  $k_1$  não foram coerentes, provavelmente porque não houve uma adequação dos resultados obtidos com o modelo utilizado. Quando se utilizou as condições de 130°C e 35 rpm para a produção dos filmes, a capacidade de sorção ( $k_2$ ) foi menor em todas as umidades relativas estudadas. Destaca-se ainda que o aumento da umidade relativa ocasionou um aumento na capacidade de sorção de água, demonstrando que a transferência de massa nos filmes é facilitada pelo aumento da umidade no ambiente de condicionamento (Figura 5).

#### 4. CONCLUSÃO

---

As variáveis do processo de extrusão demonstraram forte influência sobre as propriedades dos filmes. O aumento da velocidade do parafuso resultou em um aumento no ET e no valor de PVA, ao mesmo tempo em que reduziu a opacidade, tensão na ruptura e alongação na ruptura dos filmes. O emprego de baixas temperaturas na matriz resultou no aumento da tensão na ruptura, alongação na ruptura, módulo de Young e PVA. As diferentes condições de processo de extrusão também apresentaram influência nas isotermas e cinéticas de sorção de água dos filmes.

A cristalinidade pode ter influenciado as diferentes propriedades dos filmes, razão pela qual estudos de difratometria de raios-X poderiam elucidar esse efeito. Também o tempo decorrido entre a mistura dos componentes da formulação e a produção dos filmes parece afetar as suas propriedades, sendo necessários maiores estudos e controle sobre esta etapa do processo.

Para a otimização dos processos envolvidos na produção de filmes, deve-se selecionar criteriosamente as condições específicas utilizadas, direcionadas para atender à finalidade e aplicação dos mesmos. Por exemplo, para um filme a ser empregado na prevenção ou redução da transferência de umidade entre o alimento e a atmosfera ao seu redor, as condições ótimas de processo seriam 140°C e 25 rpm, para o qual o menor valor de PVA ( $0,87 \times 10^{-10}$  g/Pa.m.s) foi registrado.

## 5. REFERÊNCIAS

---

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, v.78, p.941–946, 2007.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. *Official Methods of Analysis*. Washington (USA):AOAC, 1995.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for water vapor transmission of material - E-96-00. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia: ASTM, 2000.

AVÉROUS, L.; FRIGRANT, C.; MORO, L. Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging. *Starch/Stärke*, v.53, p.368-371, 2001.

BANGYEKAN, C; AHT-ONG, D; SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*, v.63, p.61-67, 2006.

BERTAN, L. C. *Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina , ácidos graxos e breu branco*. 2003. 148p. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

BOURTOOM, T.; CHINAN, M. S. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. *Food Science and Technology*, v.41, p.1633-1641, 2008.

CHAUDHARY, A. J.; MILER, M.; TORLEY, P. J.; SOPADE , P. A.; HALLEY, P. J. Amylose content and chemical modification effects on the extrusion of thermoplastic starch from maize. *Carbohydrate Polymers*, v.74, p.907-913, 2008.

CHILLO, S.; FLORES, S.; MASTROMATTEO, M.; CONTE, A.; GERSCHENSON, L.; DEL NOBILE, M.A. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. *Journal of Food Engineering*, v.88, p.159-168, 2008.

COSTA, D. L. M. G. da. *Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)*. 2008. 90p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

CRIPPA, A. *Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas*. 2006. 151p. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

DELLA VALLE, G.; TAYEB, J.; MELCION, J. P. Relationship of extrusion variables with pressure and temperature during twin screw extrusion cooking of starch. *Journal of Food Engineering*, v.6, p.423-444, 1987.

DELLA VALLE, G.; BOCHE, Y.; COLONNA, P.; VERGNES, B. Extrusion behaviour of potato starch. *Carbohydrate Polymers*, v.28, p.255-264, 1995.

DESRUMAUX, A.; BOUVIER, J. M.; BURRI, J. Effect of free fatty acids addition on corn grits extrusion cooking. *Cereal Chemistry*, v.76, p.699-704, 1999.

DEVLIEGHERE, F.; VERMEULEN, A.; DEBEVERE, J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. *Food Microbiology*, v.21, p.703-714, 2004.

EL-DASH, A. A.; GONZALES, R.; CIOL, M. Response Surface Methodology in the Control of Thermoplastic Extrusion of Starch. *Journal of Food Engineering*, v.2, p.129-152, 1983.

FERDINAND, J. M.; LAI-FOOK, R. A.; OLLETT, A. L.; SMITH, A. C.; CLARK, S. A. Structure formation by carbon dioxide injection in extrusion cooking. *Journal of Food Engineering*, v.11, p.209-224, 1990.

FLETCHER, S. I.; RICHMOND, P.; SMITH, A. C. An experimental study of twin-screw extrusion cooking of maize grits. *Journal of Food Engineering*, v.4, p.291-312, 1985.

FRIEDMAN, M.; HENIKA, P. R.; MANDRELL, R. E. Bactericidal activities of plant essential oils and some of their isolated constituents against *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli* O157:H7, *Listeria monocytogenes*, and *Salmonella enterica*. *Journal of Food Protection*, v.65, p.1545-1560, 2002.

GALDEANO, M. C.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; BELLO-PEREZ, L. A.; GARCIA, M. A.; ZAMUDIO-FLORES, P. B. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. *Materials Science and Engineering C*, doi:10.1016/j.msec.2008.08.031, 2008.

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.; GUILBERT, S. Bio-packing: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 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.

GUERRINI, L.M.; PAULIN FILHO, P.I.; BRETAS, R.E.S.; BERNARDI, A. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n.1, p.38-45, 2004.

HERMANSSON, A-M; SVEGMARK, K. Developments in the understanding of starch functionality. *Trends in Food Science & Technology*, v.7, p.345-353, 1996.

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, n.4, p.394-402, 2005.

LEGROS, N.; GHANEH-FARD, A.; COLE, K. C.; AJJI, A.; DUMOULIN, M. M. Tensile Properties and orientation evolution with processing conditions in polyethylene blown films, in *CD do ANTEC*, 1998.

MA, X.; CHANG, P. R.; YU, J.; STUMBORG, M. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. *Carbohydrate Polymers*, v.75, p.1-8, 2009.

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.; 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.

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

MANRICH, S. *Processamento de Termoplásticos: Rosca Única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes*. São Paulo : Artliber Editora, p.34. 2005. 431p.

MARSH, K.; BUGUSU, B. Food Packaging - Roles, materials, and environmental issues. *Journal of Food Science*, v.72, n.3, p.R39-R55, 2007.

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

PARRA, D. F.; TADINI, C. C.; PONCE, P.; LUGÃO, A. B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, v.58, p.475-481, 2004.

ROJAS-GRAÜ, M. A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; FRIEDMAN, M.; HENIKA, P. R.; MARTÍN-BELLOSO, O.; MCHUGH, T. H. Mechanical, barrier, and antimicrobial properties of apple puree edible films containing plant essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.54, p. 9262-9267, 2006.

SANTANA, R. M. C.; MANRICH, S. Filmes tubulares de compósitos de termoplásticos pós-consumo: análise térmica e mecânica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, n.3, p.163-170, 2005.

SANTAYANON, R.; WOOTHKANOKKHAN, J. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. *Carbohydrate Polymers*, v.51, p.17-24, 2003.

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*. 1ª ed. Campinas: CETEA/ITAL. p.143-146. 2002. 265p.

SASHIWA, H.; FUJISHIMA, S.; YAMANO, N.; KAWASAKI, N.; NAKAYAMA, A.; MURAKI, E.; SUKWATTANASINITT, M.; PICHYANGKURA, R.; AIBA, S. Enzymatic production of N-acetyl-D-glucosamine from chitin. Degradation study of N-acetylchitooligosaccharide and the effect of mixing of crude enzymes. *Carbohydrate Polymers*, v.51, n.4, p.391–395, 2003.

SEYDIM, A. C.; SARIKUS, G. Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with oregano, rosemary and garlic essential oils. *Food Research International*, v.39, p. 639–644, 2006.

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

SOPADE, P. A.; XUN, P. Y.; HALLEY, P. J.; HARDIN, M. Equivalence of the Peleg, Pilonis and Singh-Kulshrestha models for water absorption in food. *Journal of Food Engineering*, v.78, p.730-734, 2007.

SOTHORNVIT, R.; OLSEN, C. W.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding condition and glycerol-content effects and comparison with solution-cast films. *Journal of Food Engineering*, v.78, p.855-860, 2007.

STATSOFT. *STATISTICA for Windows - Computer program manual*. Tulsa: Statsoft Inc., 2004.

TANG, X. *Use of extrusion for synthesis of starch-clay nanocomposites for biodegradable packaging films*. 2008. 146p. Tese (Doutorado em Filosofia), Universidade Estadual de Kansas, Manhattan, Kansas, 2008.

THUNWALL, M.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Extrusion processing of high amylose potato starch materials. *Carbohydrate Polymers*, v.65, p.441-446, 2006.

THUNWALL, M.; KUTHANOVÁ, V. BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, v.71, p.583-590, 2008.

XU, Y. X.; KIM, K. M.; HANNA, M. A.; NAG, D. Chitosan–starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, v.21, p.185-192, 2005.

YAVUZ, H.; BABAÇ, C. Preparation and biodegradation of starch/polycaprolactone films. *Journal of Polymers and the Environment*, v.11, n.3, p.107-113, 2003.

ZIVANOVIC, S.; CHI, S.; DRAUGHON, A. F. Antimicrobial activity of chitosan films enriched with essential oils. *Journal of Food Science*, v.70, n.1, p. M45-M51, 2005.

## 1. CONCLUSÕES

---

A produção de filmes de amido de mandioca-quitosana-óleo essencial de orégano em escala industrial é viável, originando filmes pela técnica de extrusão-sopro de balão com boa processabilidade e propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água compatíveis para aplicações onde não haja necessidade de filmes de alta performance.

As propriedades mecânicas e de PVA dos filmes são afetadas pelas concentrações de amido, quitosana e glicerol. A adição de OEO não só oferece a possibilidade da ação antimicrobiana mas, também, a de melhorar as propriedades de barreira dos filmes. A quitosana não é efetiva contra os quatro microrganismos testados, provavelmente porque no processo de produção por extrusão não acontece a protonação dos grupos  $\text{NH}_2$ . No entanto, sua adição leva à formação de filmes mais resistentes e com menor PVA, quando comparados com os de amido. Os resultados das análises de espectroscopia no infravermelho sugerem compatibilidade entre amido e quitosana, bem como a existência de uma interação entre eles. A estabilidade térmica dos filmes não é afetada pela adição de quitosana e OEO. As variáveis do processo de extrusão, temperatura na matriz e velocidade do parafuso, possuem forte influência sobre as propriedades dos filmes.

## 2. CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

Os recentes avanços na tecnologia dos equipamentos utilizados no processamento de biopolímeros, a introdução de novos biopolímeros e o desenvolvimento de novos mercados de aplicação, tornam a utilização de filmes biodegradáveis extrusados ainda mais atraente. Para que haja uma permanência destes dentro dos padrões de mercado, torna-se imprescindível aprofundar os conhecimentos em torno do assunto e desenvolver blendas/compósitos/processos adequados, para que haja êxito na utilização de novos biopolímeros.