



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

TALITA PIRES DE CAMARGO ANDRADE-MOLINA

**EMBALAGEM ATIVA BIODEGRADÁVEL PARA MASSA
ALIMENTÍCIA FRESCA**

TALITA PIRES DE CAMARGO ANDRADE-MOLINA

**EMBALAGEM ATIVA BIODEGRADÁVEL PARA MASSA
ALIMENTÍCIA FRESCA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Fábio Yamashita

Londrina
2012

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

A553e Andrade-Molina, Talita Pires de Camargo.
Embalagem ativa biodegradável para massa alimentícia fresca /
Talita Pires de Camargo Andrade-Molina. – Londrina, 2012.
75 f. : il.

Orientador: Fábio Yamashita.

Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) –
Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias,
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2012.

Inclui bibliografia.

1. Alimentos – Embalagens – Teses. 2. Filmes biodegradáveis –
Propriedades mecânicas – Teses. 3. Revestimentos para comestíveis
– Teses. 4. Plásticos nas embalagens – Teses. 5. Alimentos –
Conservação – Teses. I. Yamashita, Fábio. II. Universidade Estadual
de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-
Graduação em Ciência de Alimentos. III. Título.

CDU 664.004.3

TALITA PIRES DE CAMARGO ANDRADE-MOLINA

**EMBALAGEM ATIVA BIODEGRADÁVEL PARA MASSA
ALIMENTÍCIA FRESCA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fábio Yamashita
UEL – Londrina - PR

Profa. Dra. Lyssa Setsuko Sakanaka
UTFPR – Londrina - PR

Profa. Dra. Ana Paula Bilck
UNOPAR – Londrina - PR

Londrina, 05 de Julho de 2012.

Ao meu avô, Lauro de Camargo Andrade e
minha avó, Luzia Palermo Pires, aonde quer
que estejam, dedico-lhes com o mesmo
infinito amor que incessantemente me
dedicaram durante sua vivencia.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fábio Yamashita, pela forma amiga como conduziu esse trabalho, por toda confiança em mim depositada, pela oportunidade e pela preocupação em dividir seus conhecimentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Ao grupo Polibiotec, Profa. Maria Victória Eiras Grossmann, Marianne, Igor, Ana Paula, Patrícia, Juliana pelos conhecimentos compartilhados e pela amizade.

Ao Nelson Heitor Fuzinato cuja experiência foi fundamental para realização deste trabalho.

Aos estagiários Patrícia Sanchez e Gabriel Coelho pela contribuição na realização dos experimentos.

Aos professores e funcionários do Programa de Mestrado pela ajuda na formação e realização do trabalho.

À Simira Molina, Aline, Guilherme e Matheus por toda paciência e apoio.

Aqueles que durante esses dois anos foram companheiros e estiveram ao meu lado em todos os momentos, em especial Jaqueline Vieira, Carolina Marcucci, Mayra Catherino, Aline Orse, Danilo Nanini, Malu Brusse e Neuza Urquiza.

A todos os tios e tias, primos e primas que sempre acreditaram em mim, especialmente Kika e Tavinho.

Aos meus pais, Beto e Pimpa e a minha irmã Karina pelo apoio incondicional, irrestrito e constante e por serem a razão da minha vida.

Aos meus avós, Maria Aparecida e Octávio por todo amor.

Ao Paulo, pelas palavras sensatas e verdadeiras, por alegrar todos os meus dias e por estar sempre presente.

À Deus por toda essa conquista.

ANDRADE-MOLINA, Talita Pires de Camargo. **Embalagem ativa biodegradável para massa alimentícia fresca**. 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Paraná, 2012.

RESUMO

Uma das principais funções das embalagens ativas para alimentos é controlar ou inibir o crescimento microbiano através da incorporação de conservadores na matriz polimérica. A demanda por alimentos frescos com maior vida útil e a preocupação com o meio ambiente estimula o desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos. Entre os polímeros naturais, o amido é o mais promissor pela combinação de baixo preço, abundância e características adequadas para produção de filmes biodegradáveis a partir de blends com polímeros sintéticos biodegradáveis, como o poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT). O objetivo do trabalho foi desenvolver embalagens ativas biodegradáveis para massa alimentícia fresca visando o aumento da vida de prateleira do produto. Foram avaliadas as propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes biodegradáveis de amido + PBAT, contendo conservador (ácido sórbico ou sorbato de potássio). Foi feita contagem de microrganismos (mesófilos totais, bolores, leveduras e coliformes) em massas frescas alimentícias embaladas com os filmes ativos e armazenadas sob refrigeração. Foi avaliada também a migração do conservador para a massa. Os filmes apresentaram propriedades (mecânicas e de barreira ao vapor de água) adequadas para utilização como embalagem ativa de massas alimentícias frescas. Tanto os filmes contendo ácido sórbico quanto sorbato de potássio controlaram o desenvolvimento de microrganismos, aumentando a vida de prateleira das massas frescas. Além disso, as quantidades de ácido sórbico / sorbato de potássio que migraram para o produto foram bem menores que as concentrações permitidas pela legislação brasileira para massas frescas. Filmes contendo 4,5% de sorbato de potássio controlaram melhor o desenvolvimento de microrganismos durante a armazenagem sobre refrigeração e podem ser considerados adequados para utilização como embalagem ativa para massas frescas alimentícias.

Palavras-chaves: Amido. Filme biodegradável. PBAT. Ecoflex. Vida de prateleira. Sorbato de potássio e ácido sórbico.

ANDRADE-MOLINA, Talita Pires de Camargo. **Active biodegradable packaging for fresh pasta**. 2012. 75 p. Dissertation (Master's degree in Food Science) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

ABSTRACT

One of the main roles of active packaging for food products is to control or inhibit microbial by means of the added preservatives in the polymer matrix. The great demand for fresh foods with extended shelf life and the environmental issues has stimulated the development of biodegradable film from blends with biodegradable synthetic polymers such as poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT). The goal of the work was to develop biodegradable active packaging for fresh pasta to increase the product's shelf life. The mechanical properties and water vapor permeability (WVP) of biodegradable starch + PBAT films containing food preservative (sorbic acid or potassium sorbate) were evaluated. Counts of mesophilic aerobic bacteria, molds and yeasts, total and fecal coliforms were made in fresh pasta products packaged with active films and stored under refrigeration. It was also determined the food preservative migration to the pasta. The films presented mechanical properties and WVP suitable for use as active packaging of fresh pasta. Both films containing sorbic acid and potassium sorbate control the development of microorganisms, increasing the shelf life of fresh pasta. Furthermore, the amount of sorbic acid/potassium sorbate that migrated to the product was less than those allowed by the Brazilian legislation to fresh pasta. Films containing 4.5% potassium sorbate controlled better the development of microorganisms during refrigeration storage and they can be considered suitable for use as active packaging for fresh pasta.

Keywords: Starch. Biodegradable film. Ecoflex. PBAT. Shelf life. Sorbate potassium and sorbic acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura química do poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT).....	16
Figura 2	Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b)	17
Figura 3	Fórmula estrutural do glicerol	21
Figura 4	Estrutura molecular do ácido cítrico	22
Figura 5	Esquema da reação entre ácido cítrico e amido	22
Figura 6	Formação do balão e extrusora mono-rosca utilizada para fabricação de filmes por sopro em balão	24
Figura 7	Opacidade aparente dos filmes biodegradáveis ao longo do período de armazenagem	42
Figura 8	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes biodegradáveis antes e após 66 dias de contato com a massa alimentícia fresca.....	45
Figura 9	Contagem total de aeróbio mesófilos das massas alimentícias embaladas ao longo do período de armazenamento	46
Figura 10	Contagem de bolores e leveduras, em massas acondicionadas com FC e FAS durante o período de armazenamento de 55 dias	48
Figura 11	Alteração de cor das massas alimentícias ao longo de 52 dias de armazenamento.....	53
Figura 13	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes biodegradáveis antes e após contato de 40 dias com a massa alimentícia fresca.....	58
Figura 14	Contagem de bolores e leveduras das massas alimentícias embaladas com filmes biodegradáveis ao longo de 43 dias de armazenagem a 10°C.....	60
Figura 15	Alteração de cor das amostras FC, FS1,5%, FC3,0% e FS4,5% ao longo de 38 dias de armazenamento	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Constituição dos principais amidos comerciais	18
Tabela 2	Massa molar e solubilidade do ácido sórbico e do sorbato de potássio	20
Tabela 3	Formulações das embalagens ativas biodegradáveis	34
Tabela 4	Formulações das embalagens ativas biodegradáveis com sorbato de potássio	35
Tabela 5	Propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis ao longo de 62 dias.....	43
Tabela 6	Atividade de água das massas alimentícias embaladas após 3 e 55 dias de armazenagem	49
Tabela 7	Umidade das massas alimentícias embaladas após 8 e 56 dias de armazenagem	50
Tabela 8	Parâmetros de cor L^* , a^* e b^* das massas alimentícias embaladas ao longo do período de armazenamento	52
Tabela 9	Concentração de ácido sórbico presente nas massas alimentícias intercaladas com filme ativo contendo 1,25% do conservador.....	54
Tabela 10	Propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis determinadas antes e após a embalagem da massa alimentícia por 28 dias.....	56
Tabela 11	Atividade de água das massas alimentícias embaladas com filmes biodegradáveis após 1 e 36 dias de armazenagem.....	61
Tabela 12	Teor de umidade das massas acondicionadas em FC, FS1,5%, FS3,0% e FS4,5% determinado no 1° e no 30° dia de armazenagem	62
Tabela 13	Valores de L^* , a^* e b^* determinados durante o período de armazenamento das amostras FC, FS1,5%, FS3,0% e FS4,5%	63
Tabela 14	Concentração de sorbato presente nas massas alimentícias embaladas no período de 36 dias de armazenamento	66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	FILMES BIODEGRADÁVEIS	14
2.1.1	Importância	14
2.1.2.1	Polímeros biodegradáveis	15
2.1.2.2	Poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT)	15
2.1.2.3	Amido	16
2.1.2.4	Ácido Sórbico e seus sais	19
2.1.2.6	Plastificante	21
2.1.2.7	Compatibilizantes	21
2.1.3	Processamento de Polímeros por Extrusão	23
2.1.4	Propriedades Óticas	24
2.1.5	Propriedades Mecânicas	25
2.1.6	Propriedades de Barreira	27
2.1.7	Análises Microbiológicas	28
2.1.7.1	Contagem total de mesófilos	28
2.1.7.2	Contagem de coliformes a 45°C	28
2.1.7.3	Contagem de bolores e leveduras	29
2.1.8	Ensaio Físico-Químicos	30
2.1.8.1	Atividade de água e umidade	30
2.1.8.2	Determinação da cor das massas	31
2.1.9	Interação Massa Alimentícia / Filme	32
3	MATERIAL E MÉTODOS	34
3.1	MATERIAL	34
3.1.1	Filmes Incorporados com Ácido Sórbico	34
3.1.2	Filmes Incorporados com Sorbato de Potássio	34
3.2	MÉTODOS	35
3.2.1	Produção dos Filmes	35
3.2.2.1	Opacidade aparente	36
3.2.2.2	Propriedades mecânicas de tração e alongação na ruptura	36

3.2.2.3	Permeabilidade ao vapor de água.....	37
3.2.3	Produção de Massas	38
3.2.3.1	Massas alimentícias embaladas com filmes incorporados com ácido sórbico	38
3.2.3.2	Massas alimentícias embaladas com filmes incorporados com sorbato de potássio	38
3.2.4	Caracterização das Massas.....	38
3.2.4.1.1	Contagem total de aeróbio mesófilos	39
3.2.4.1.2	<i>Contagem coliformes a 45°C</i>	39
3.2.4.1.3	<i>Contagem de bolores e leveduras</i>	40
3.2.4.2	Ensaio físicos e químicos	40
3.2.4.2.1	Determinação da atividade de água e do teor de umidade	40
3.2.4.2.2	Determinação de cor	40
3.2.4.3	Ensaio da interação massa/filme.....	40
4	FILMES BIODEGRADÁVEIS INCORPORADOS COM ÁCIDO SÓRBICO	41
4.1	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1.1	Caracterização dos Filmes	41
4.1.1.1	Opacidade aparente	41
4.1.1.2	Propriedades mecânicas	42
4.1.2	Caracterização das Massas Alimentícias	46
4.1.2.1	Análises microbiológicas	46
4.1.2.1.1	Contagem total de aeróbios mesófilos	46
4.1.2.1.1	Contagem de bolores e leveduras.....	47
4.1.2.2	Ensaio fisico-quimicos	49
4.1.2.2.1	Atividade de água e umidade	49
4.1.3	Interação Massa / Filme.....	53
5	FILMES BIODEGRADÁVEIS INCORPORADOS COM SORBATO DE POTÁSSIO	54
5.1	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1.1	Caracterização dos Filmes	54
5.1.1.1	Opacidade aparente	54

5.1.1.2	Propriedades mecânicas	56
5.1.2	Caracterização das Massas Alimentícias	59
5.1.2.1	Análises microbiológicas	59
5.1.2.1.1	Contagem de coliformes a 45°C.....	59
5.1.2.1.1	Contagem de bolores e leveduras.....	59
5.1.3	Interação Massa/Filme.....	66
6	CONCLUSÕES.....	66
	REFERÊNCIAS.....	68

1. INTRODUÇÃO

Durante a armazenagem de alimentos ocorrem alterações indesejáveis por fatores químicos, físicos, microbiológicos e/ou enzimáticos devido à atividade biológica de cada produto. É responsabilidade das indústrias alimentícias minimizarem essas alterações que degradam o alimento através da utilização de matérias primas de boa qualidade, de processamentos compatíveis, da utilização de boas práticas de fabricação e da utilização de embalagens adequadas. A escolha da embalagem em termos de permeabilidade ao vapor de água e aos gases, transmitância a luz e selabilidade depende das características do produto a ser embalado (composição, textura, pH, teor de umidade, propensão à oxidação entre outros).

A maioria das embalagens plásticas é produzida a partir de polímeros derivados de petróleo que não são biodegradáveis e levam muitos anos para se decomporem na natureza, tornando-se um sério problema, principalmente pelo acúmulo de lixo urbano. A substituição dos polímeros convencionais, como o polietileno e o polipropileno, por polímeros biodegradáveis diminuiria o impacto ambiental causado pelas embalagens. Entre os polímeros naturais, o amido tem sido considerado um dos mais promissores para futuros materiais, principalmente devido à atrativa combinação de preço e desempenho.

Há poucos anos atrás, as embalagens nos alimentos exerciam somente a função de *marketing* e de proteção passiva. Entretanto, esse conceito vem se modificando e o papel da embalagem como fator ativo na conservação, na manutenção da qualidade e na segurança dos alimentos vem aumentando nos últimos anos. Muitos estudos se baseiam no desenvolvimento de novas tecnologias que visam controlar ou inibir o crescimento microbiano através de embalagens ativas. Essas embalagens atuam principalmente na superfície de alimentos, exemplos disso são aquelas capazes de eliminar ou inibir o desenvolvimento de microrganismos deteriorantes e/ou patogênicos.

As embalagens ativas têm sido utilizadas em uma variedade de produtos, como pães, biscoitos, bolos, pizzas, massas frescas, queijos, carnes, frutas, entre outros. Cada um desses produtos tem mecanismos diferentes de deterioração, sendo

necessário seu conhecimento para que se possa selecionar a embalagem ativa mais apropriada.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2000), a massa alimentícia úmida ou fresca é o produto que pode ou não ser submetido a um processo de secagem parcial, de forma que o produto final apresente umidade máxima de 35% b.u (base úmida). O principal mecanismo de deterioração de massas frescas é o desenvolvimento de bolores e leveduras, devido à atividade de água (Aa) na faixa de 0,85, sendo o produto considerado de Aa intermediária (PEDRELLI et al., 1994).

A contaminação de massas frescas pode também ser proveniente dos ingredientes utilizados na formulação, que incluem farinha de trigo, ovos, água, bem como dos equipamentos, do ambiente de processamento e dos manipuladores (MAYOU; MOBERG, 1992), caso não sejam observadas as Boas Práticas de Fabricação.

As massas alimentícias são muito consumidas no Brasil e em diversos países. Características como boa aparência, preparo rápido e sabor agradável têm proporcionado às massas frescas uma aceitação cada vez maior no mercado, passando a fazer parte do hábito alimentar brasileiro, havendo, conseqüentemente, uma tendência à modernização do setor. Esse tipo de produto apresenta alta perecibilidade, havendo a necessidade de adição de conservadores para inibir o crescimento de microrganismos patogênicos e deteriorantes. Atualmente, há uma tendência no setor de alimentos de substituição dos métodos de prevenção que alterem química e fisicamente os alimentos, por métodos menos severos. Por isso, grande atenção tem sido dada a novas tecnologias de processamento e acondicionamento, tais como atmosfera modificada, embalagens ativas, dentre outras. Assim, procura-se atender a uma crescente demanda dos consumidores por alimentos frescos e de boa qualidade, com maior vida útil, porém sem aditivos (CRUZ; SOARES, 2002).

A embalagem ativa contendo substâncias antimicrobianas é interessante, pois há um controle da multiplicação de microrganismos por meio da redução da taxa de crescimento e do máximo crescimento populacional, permitindo estender a fase "lag" do microrganismo alvo, prolongando a vida de prateleira e mantendo a segurança do produto (HAN, 2000).

A liberação de aditivos por intermédio de embalagens ativas aumenta a segurança do consumidor, pois esses compostos, em vez de serem diretamente adicionados ao alimento, são liberados de forma controlada em menores quantidades, e apenas onde sua presença é requerida (SOARES et al., 2002).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver embalagens ativas biodegradáveis para massas alimentícias frescas visando o aumento da vida de prateleira do produto.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS

2.1.1 Importância

As embalagens plásticas, normalmente, são compostas por diferentes tipos de polímeros, aditivos e podem apresentar mais de uma camada ou revestimento. A dificuldade na coleta, identificação, classificação, transporte, limpeza e reprocessamento dos materiais plásticos muitas vezes tornam a reciclagem economicamente inviável (DAVIS; SONG, 2006).

As embalagens biodegradáveis que utilizam matérias-primas de fontes renováveis são potencialmente mais sustentáveis, como a utilização de amido em vez do petróleo, e reduzem a quantidade de aterros sanitários (DAVIS; SONG, 2006).

Estima-se que no Brasil a quantidade total de embalagens primárias geradas anualmente varia entre 700 e 800 toneladas dos quais cerca de 60% são plástico e 40% outros materiais (VALORFITO, 2012).

Segundo o IBGE, os brasileiros produzem 260 toneladas de lixo por dia, das quais menos de 2 toneladas vão para unidades de compostagem e viram resíduos orgânicos (FONTES, 2012).

2.1.2 Matérias-Primas

2.1.2.1 Polímeros biodegradáveis

Algumas normas têm procurado definir o que são os plásticos biodegradáveis, como a ISO 472 de 1988 (apud CHANDRA; RUSTGI, 1998) que os define como sendo àqueles destinados a sofrer mudanças significativas em sua estrutura química, sob condições ambientais específicas, resultando em perdas de algumas propriedades, durante um determinado tempo. As mudanças na estrutura química são resultados da ação natural de microrganismos (CHANDRA; RUSTGI, 1998). Já a ASTM D 20.96 (apud CHANDRA; RUSTGI, 1998) define como sendo materiais plásticos que sofrem cisão do polímero através de “armas” químicas, biológicas e/ou forças físicas do ambiente a uma taxa elevada de fragmentação ou desintegração.

Os polímeros naturais são formados na natureza durante o ciclo de crescimento dos organismos. Sua síntese geralmente envolve enzimas catalíticas, que normalmente são formadas dentro das células por processos metabólicos.

Os filmes biodegradáveis não são destinados a substituir totalmente as embalagens sintéticas, no entanto, eles têm potencial para substituir as embalagens comerciais em algumas aplicações. Segundo Queiroz e Collares-Queiroz (2009), a indústria de bioplásticos está ainda na sua infância, procurando identificar e explorar nichos de mercado que consideram uma abordagem, não somente de biodegradabilidade, reciclagem e/ou substituição dos plásticos de origem petroquímica por plásticos oriundos de fontes renováveis como também se preocupando com o ciclo de carbono e a sustentabilidade. Segundo os autores os polímeros biodegradáveis constituem um segmento emergente e inovador, caracterizado uma boa sinergia entre o produto químico, biotecnológico, agrícola, e setores de consumo.

2.1.2.2 Poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT)

Os polímeros biodegradáveis apresentam algumas desvantagens que limitam sua utilização na fabricação de embalagens, como o alto custo de produção, baixo ponto de fusão, alta hidrofobicidade e solubilidade em água, propriedades mecânicas e de barreira não adequadas para produção industrial (COSTA, 2008).

O poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) (Figura 1), é a combinação de um polímero sintético biodegradável (poliéster alifático) com um polímero sintético não biodegradável (poliéster aromático) formado a partir da reação entre 1,4 butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico. O PBAT supera as desvantagens de muitos materiais alifáticos, pois possui maior resistência à tensão, maior taxa de alongação e menor permeabilidade ao oxigênio, aliando estas boas propriedades materiais com a biodegradabilidade.

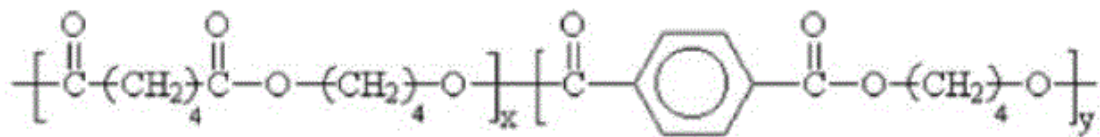


Figura 1 Estrutura química do poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT).

O PBAT é totalmente biodegradável, se degrada em algumas semanas pela ação de enzimas naturais.

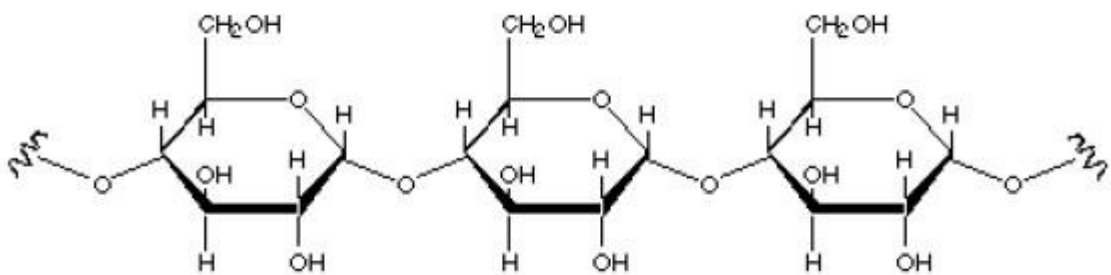
Segundo Ren et al. (2009) filmes biodegradáveis compostos de amido termoplástico, PBAT, ácido poli(lático) (PLA) e compatibilizantes apresentaram excelentes propriedades mecânicas. A alongação dos filmes aumentou drasticamente com o aumento da concentração de PBAT. A concentração de PBAT era inversamente proporcional à concentração de PLA, variando de 0 a 50% do volume total.

2.1.2.3 Amido

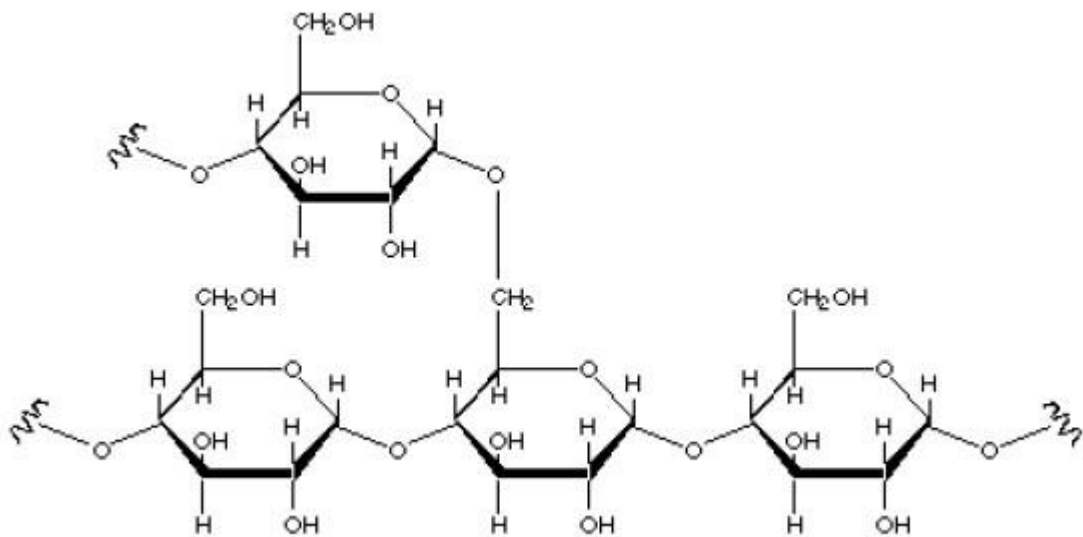
Os principais polissacarídeos utilizados no desenvolvimento de materiais biodegradáveis são a celulose e o amido. O amido é um polímero que ocorre amplamente em plantas e é encontrado na forma de grânulos, que varia em tamanho e em composição de planta para planta. Em geral, o polímero linear, amilose, compõe aproximadamente 20%, do total, em base úmida, e o polímero ramificado, amilopectina, 80%, (Figura 2).

A amilose é essencialmente uma cadeia linear de unidades de α -D-glicopiranosil unidas por ligações (1 \rightarrow 4), com massa molecular em média 10^6 Da. Muitas moléculas de amilose contêm um pequeno número de ramos conectados por

ligações α -D- (1 \rightarrow 6), nos pontos de ramificação (cerca de 0,3-0,5% das ligações). Os ramos das moléculas de amilose ramificadas são muito longos ou muito curtos, sendo que a maioria dos pontos de ramificação é separada por longas distâncias, de modo que as propriedades da amilose são aquelas da molécula linear. Elas tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para formação de pontes de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes, formando pastas opacas (BEMILLER; HUBER, 2010; JONHED, 2006).



(a)



(b)

Figura 2 Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b).

A amilopectina é uma molécula grande e altamente ramificada, suas ramificações constituem entre 4 e 5% do total das ligações, a massa molecular varia de 10^7 até 5×10^8 Da. A molécula contém unidades de glicose unidas por ligações

$\alpha(1\rightarrow4)$ e $(1\rightarrow6)$ nos pontos de ramificação. Seu tamanho volumoso (ramificações) reduz a mobilidade e previne os polímeros de amilopectina de se aproximarem (BEMILLER; HUBER, 2010).

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 amido tem sido amplamente estudado como matéria-prima na produção de filmes biodegradáveis devido ao alto preço e baixa disponibilidade dos polímeros biodegradáveis comerciais. Entretanto, embalagens contendo o amido apresentam baixa resistência mecânica e alta suscetibilidade à umidade. Para obtenção de uma boa performance, são adicionados polímeros hidrofóbicos, como o PBAT, resultando em uma embalagem mais resistente e menos permeável (RAQUÉZ et al., 2008; REDDY e YANG, 2010; OLIVATO, 2010).

Pelissari, Yamashita e Grossmann (2011) desenvolveram filmes ativos biodegradáveis de amido, quitosana, óleo essencial de orégano e glicerol. Os filmes foram produzidos pelo método de extrusão e as variáveis desse processo foram estudadas. De maneira geral, os filmes apresentaram boa permeabilidade ao vapor de água, mas se mostraram opacos.

Filmes de amido e glicerol foram desenvolvidos por Alves et al. (2007) pelo método casting e a permeabilidade ao vapor de água dos filmes e suas propriedades mecânicas foram avaliadas. Os autores observaram que o enriquecimento da

solução formadora de filme com solução de amilose originou filmes mais fortes e permeáveis. A adição de glicerol provocou aumento da permeabilidade ao vapor de água.

2.1.2.4 Ácido Sórbico e seus sais

O ácido sórbico ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$, $\text{PM}=112,13$ e $\text{pK}_a=4,80$) é um ácido graxo insaturado muito utilizado para inibição de desenvolvimento de bolores e leveduras em diversos alimentos, como queijos, produtos de panificação, sucos de fruta, vinho e picles. O ácido sórbico é encontrado na natureza, mais em frutos de *Sorbus americana*. A atividade do ácido sórbico aumenta à medida que o pH diminui, em geral, ele é efetivo em pH até 6,5 (LINDSAY, 2010).

Os conservadores são substâncias químicas capazes de inibir ou retardar o crescimento microbiano, não sendo capazes, portanto, de reduzir a contagem dos microrganismos. Eles apenas interrompem quimicamente o processo de multiplicação celular dos mesmos (MITCHELL, 1990). A maior parte dos conservadores químicos utilizados em alimentos é ácido, como por exemplo, os ácidos orgânicos e seus sais como sorbato e benzoatos. Esses conservadores são mais efetivos na faixa de $\text{pH} \leq 5,5$. A ação antimicrobiana do ácido sórbico e seus sais parece ser oriunda da incapacidade dos fungos de metabolizar sistemas de dieno α -insaturados de sua cadeia alifática (LINDSAY, 2010).

O ácido sórbico e seus sais podem ser adicionados a vários alimentos, como massas frescas, bombons, entre outros, a um limite máximo de 0,1% (BRASIL, 2001b).

O ácido sórbico ocorre naturalmente em frutas e vegetais. Assim, como o ácido benzóico, o ácido sórbico e os sorbatos apresentam atividade reduzida em pH mais elevado; porém seu limite de atividade é considerado alto, podendo agir em pH entre 6,0 e 6,5, sendo sua forma dissociada a que apresenta ação contra o desenvolvimento de microrganismos. Sua ingestão diária máxima recomendada é de $12,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ de massa corpórea (MITCHELL, 1990). Devido a baixa solubilidade da forma livre do ácido, este conservante é introduzido à formulação na forma de sais de sódio, potássio e cálcio, sempre atentando ao fato de se evitar a precipitação do ácido livre em condições de baixos valores de pH. Segundo Silveira (2005) massas

de pastéis apresentaram pH próximos de 5,9, mas com tempo de armazenamento de 40 dias este valor chegou a 4,5.

A Tabela 2 apresenta a massa molar e solubilidade do ácido sórbico e do sorbato de potássio.

Tabela 2 Massa molar e solubilidade do ácido sórbico e do sorbato de potássio.

	Ácido Sórbico	Sorbato de Potássio
Massa Molar (g/mol)	112,12	150,22
Solubilidade (g/100 g)		
Água a 20°C	0,16	138
Água a 50°C	0,60	150
Água a 100°C	3,90	175
Gorduras e ácidos graxos	0,70	0,01

Fonte: SBRT, 2008.

Silveira (2005) desenvolveu filmes de base celulósica com 25 e 70 µm de espessura, incorporados com 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6% (m/m) de ácido sórbico, que foram produzidos e intercalados com massa de pastel sem conservante para avaliar sua ação antimicrobiana. As massas embaladas com filmes de 25 µm de espessura, contendo 6% de ácido sórbico apresentaram contagens de psicrotróficos inferiores a da massa controle (sem conservador). Degirmencioglu et al. (2011) investigaram os efeitos de embalagens com atmosfera modificada (sem modificação, com N₂ e CO₂) e adição do sorbato de potássio (0; 0,15 e 0,3%) em fatias de pão fatiado. Foram realizadas contagens de bolores e leveduras durante 21 dias de armazenamento do pão mantido em condições ambientais. Após 7 dias de armazenamento, a contagem de bolores e leveduras foi menor do que 3 log UFC / g em todas as amostras com atmosfera modificada e com adição do sorbato, com exceção do tratamento sem sorbato. No fim do armazenamento, todas as amostras contendo 0,30% de sorbato apresentaram contagem abaixo de 3 log UFC / g, e a contagem se excedeu a 3,4 log UFC / g apenas na amostra embalada sem adição de CO₂ e N₂.

2.1.2.6 Plastificante

Os filmes compostos apenas de amido são pouco flexíveis, quebradiços e apresentam baixa processabilidade, mas a adição de plastificantes melhora as propriedades mecânicas dos filmes, reduzindo sua rigidez (SHIMAZU; MALI; GROSSMAN, 2007).

O glicerol é um composto orgânico utilizado como plastificante, é líquido em temperatura ambiente, higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado (Figura 3). É encontrado em todos os óleos e gorduras de origem animal e vegetal, ligado com ácidos graxos tais como o ácido esteárico, oléico, 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, 2003).

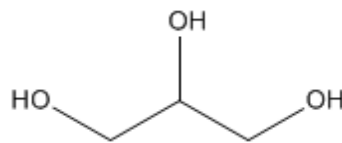


Figura 3 Fórmula estrutural do glicerol.

2.1.2.7 Compatibilizantes

O uso de compatibilizantes, como o ácido cítrico, promove uma melhor compatibilização entre o amido (hidrofilico) e o PBAT (hidrofóbico), aumentando a adesão interfacial entre os dois polímeros e garantindo uma boa estabilidade entre as blendas.

O ácido cítrico apresenta uma estrutura multicarboxílica, de baixo custo e atóxico, com um grupo hidroxila e três grupos carboxílicos por molécula (Figura 4). Em baixas concentrações, ele atua como agente de ligações cruzadas, limitando a mobilidade da cadeia de amido, aumentando a força de tensão e diminuindo a alongação, bem como diminui a capacidade de absorção de água, ou seja, aumenta a resistência em sistemas aquosos (SHI et al., 2008; NING et al., 2007).

Os grupos carboxílicos do ácido cítrico formam ligações por ponte de hidrogênio com os grupos hidroxilas das moléculas de amido (Figura 5). O aumento nas

interações com as moléculas de amido pode retardar a retrogradação, uma vez que a substituição de ácido cítrico nas cadeias de amido pode formar ligações cruzadas que limitam sua mobilidade (SHI et al., 2007; NING et al., 2007; SHI et al., 2008).

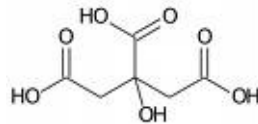


Figura 4 Estrutura molecular do ácido cítrico.

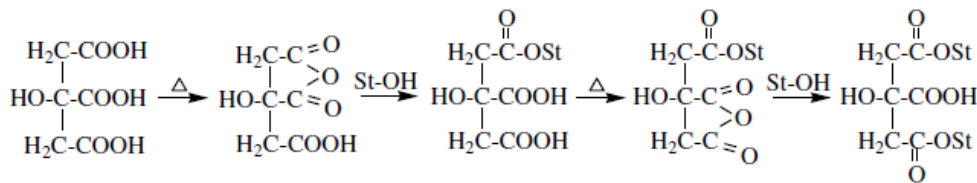


Figura 5 Esquema da reação entre ácido cítrico e amido.

Além disso, os grânulos de amido modificado com ácido cítrico tornam-se mais resistentes. Estes grânulos não são gelatinizados durante o processamento do amido termoplástico, o amido modificado com ácido cítrico pode ser usado como agente reforçador em blendas poliméricas preparadas por extrusão ou *casting* (NING et al., 2007).

Outra função relacionada à utilização do ácido cítrico é a introdução de novos grupos nas moléculas de amido, como grupamentos éster e carboxílicos. A reação de esterificação não só altera as características do material como também introduz pontos potenciais para realização de ligações cruzadas (interesterificação) e com isso, uma maior compatibilidade entre o amido e outros poliésteres biodegradáveis (Figura 5) (SHI et al., 2007).

Olivato et al. (2012) desenvolveram blendas de amido, PBAT e compatibilizantes (anidrido maléico e ácido cítrico) e concluíram que os filmes obtiveram boas

propriedades mecânicas, ópticas, estruturais e de barreira e que as blendas formadas apresentaram-se homogêneas.

2.1.3 Processamento de Polímeros por Extrusão

A extrusão de produtos a base de amido é comum na indústria de alimentos. Durante a extrusão, os grânulos de amido são expostos a elevadas temperaturas e forças de cisalhamento, ocasionando modificações físicas e químicas, como a difusão da água; expansão do grânulo, gelatinização, fusão, decomposição e cristalização do amido, formando uma fase contínua de amido termoplástico (LIU et al., 2009; OLIVATO, 2010).

O processo de extrusão consiste na mistura e transporte de materiais por meio de uma rosca sem-fim, em aquecimento contínuo, com conversão da energia mecânica em energia térmica, causando mudanças nas estruturas morfológicas e moleculares dos grânulos (BRÜMMER et al., 2002).

A extrusão é uma técnica muito difundida para o processamento de polímeros e possui grandes vantagens quanto sua utilização: ampla flexibilidade operacional, permitindo um processo contínuo de produção; habilidade de processar polímeros com elevada viscosidade na ausência de um solvente; viabilidade de injeção múltipla e controle do tempo de resistência e do grau de mistura (LIU et al., 2009).

Na extrusão o polímero é fundido, homogeneizado e forçado a escoar por uma fenda restrita. O processo de termoplastificação envolve o emprego de calor e trabalho mecânico sobre um material sólido de maneira a tornar-se um fluido que é extrusado pela matriz. Ao girar, o parafuso conduz o material na direção de uma matriz, causando um cisalhamento e transformando-o em uma massa uniforme (BONA, 2007).

A extrusão por sopro em balão consiste no processamento do polímero através de uma matriz circular, normalmente vertical, para formar um tubo com paredes delgadas. O ar é introduzido no interior deste por meio de um orifício no centro da matriz, com o objetivo de inflar o tubo, semelhante a um balão, pelo aumento da pressão. Durante o processo, o balão resfria, solidifica e é coletado por meio de rolos bobinadores. O polímero fundido é sujeito à alongação transversal e longitudinal, sendo então as moléculas estriadas nestas duas direções, assim apresentam um comportamento anisotrópico (THUNWALL et al., 2008; OLIVATO,

2010). A Figura 6 mostra o balão formado durante a extrusão-sopro de blendas de amido/PBAT e a extrusora mono-rosca utilizada.



Figura 6 Formação do balão e extrusora mono-rosca utilizada para fabricação de filmes por sopro em balão.

SAKANAKA (2007) estudou a confecção de polímeros biodegradáveis compostos de amido termoplástico e poli (butileno succinato co-adipato) (PBSA), o autor concluiu que o processo de extrusão de sopro tubular é um método eficiente e prático para obter filmes biodegradáveis a partir de misturas de amido termoplástico e PBSA, tendo grande potencial para aplicação industrial.

2.1.4 Propriedades Óticas

Atualmente no mercado o setor de embalagens vem se destacando pela utilização crescente dos plásticos em função de suas excelentes características, entre elas a possível visualização do produto a ser consumido. As embalagens plásticas com elevado brilho e transparência tornam-se ferramentas valiosas para o setor de *marketing*, que busca uma apresentação visual dos seus produtos. Deste modo, a transparência é importante para apresentação dos alimentos aos consumidores que optam por produtos com coloração atrativa. Para tal, as

embalagens devem sofrer alterações mínimas de cor com o tempo de armazenamento, a fim de que a aceitação seja positiva ao consumidor.

No caso das massas alimentícias, o filme ficara entre as camadas do alimento, sendo sua transparência de menor importância para este tipo de aplicação, este servirá como embalagem primária. Já no caso de queijos, por exemplo, a coloração do filme pode impactar em uma impressão negativa do produto.

A transparência e a opacidade dos filmes dependem da espessura dos mesmos, por isso a opacidade aparente dos filmes é calculada dividindo-se a opacidade por suas respectivas espessuras. É importante minimizar a diferença da heterogeneidade existente entre os filmes, pois como já observaram Butler et al. (1996), filmes à base de quitosana apresentaram coloração amarelada, que acentuou-se à medida que sua espessura aumentou.

2.1.5 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis estão entre as características mais estudadas, pois afetam diretamente sua utilização. A embalagem, de maneira geral, deve manter a integridade dos alimentos, protegendo o produto durante o manuseio e o transporte em toda a sua cadeia produtiva. Além disso, ela deve possuir flexibilidade suficiente para adaptar-se a eventuais deformações no alimento sem dano mecânico. Deste modo, a utilização de filmes biodegradáveis como embalagem exige que estes materiais sejam resistentes à ruptura e abrasão (GONTARD et al., 1994).

As propriedades mecânicas dos filmes dependem fortemente da formulação (macromolécula, solvente, plastificante) e do processo de obtenção do filme. A estrutura da matriz polimérica e o processo de extrusão podem alterar diretamente o desempenho das embalagens (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

As principais propriedades mecânicas dos filmes são compostas por: resistência à tração, porcentagem de alongação e módulo de Young. A primeira é expressa pela tração máxima exercida pelo filme no teste. A segunda é a habilidade do filme em se estender e a terceira é um indicador de rigidez do filme.

Tensão na ruptura é a resistência oferecida pelo material testado no ponto da ruptura durante a tração. Geralmente é requerida alta tensão na ruptura, mas esta exigência depende da finalidade a que a embalagem se destina.

A porcentagem de alongamento ou alongação é a relação percentual entre o alongamento de corpo-de-prova e seu comprimento inicial. Isto indica a flexibilidade e a capacidade de estiramento dos filmes a qual é expressa em porcentagem.

O módulo de elasticidade ou de Young, é a relação entre a tensão de tração e a deformação na região linear da curva, tensão de tração versus deformação, ou seja, na região em que a resposta do corpo-de-prova ao alongamento é crescente e proporcional a deformação imposta (conhecida como região elástica). O módulo de Young é o indicador da rigidez do filme, sendo que quanto maior este módulo, mais rígido é o material (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Com o envelhecimento dos filmes pode ocorrer o processo de recristalização, ou seja, o rearranjo molecular pode ser acelerado quando estes materiais são armazenados em temperaturas acima da sua temperatura de transição vítrea (T_g) característica. Neste caso há um aumento da rigidez dos materiais devido ao maior número de interações entre as cadeias do amido, tornando os filmes mais frágeis (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Para a produção de filmes pelo método de sopro em balão, a velocidade das bobinas e a pressão do ar no sopro são responsáveis pela bi-orientação das moléculas. A velocidade das bobinas faz com que o filme seja orientado no sentido longitudinal a partir da saída da matriz. Já pressão de ar no sopro, determina que o filme se expanda em uma orientação transversal. Os ensaios de tração são feitos no sentido longitudinal (L) e transversal (T) dos filmes, a fim de se verificar possível comportamento anisotrópico quanto às propriedades mecânicas (COSTA, 2008).

Garcia et al. (2011) desenvolveram filmes de amido, glicerol, PBAT e ácido cítrico pelo método de extrusão. A resistência à tração diminuiu com o aumento da concentração de ácido cítrico (de 0,5 para 2,5%), variando de 7,15 para 1,81 MPa. A redução da resistência à tração pode ser explicada, pois o ácido cítrico pode ter atuado como um plastificante, enfraquecendo as ligações de hidrogênio entre as cadeias de amido. Os mesmo autores também observaram uma diminuição na porcentagem de alongação dos filmes com o aumento da concentração de ácido cítrico (de 8,61% para 23,63%), pois o ácido cítrico pode ter aumentado a aderência interfacial entre o amido e o PBAT, fazendo com que eles se interagissem da melhor maneira possível.

Talja et al. (2008) estudaram o efeito da incorporação de polióis (glicerol, sorbitol e xilitol) na concentração de 20-50%, nas propriedades físicas e mecânicas de filmes

à base de amido de batata armazenado em ambientes com diferentes umidades relativas (33; 54 e 76%). Os autores observaram uma diminuição da resistência à tração e aumento na porcentagem de alongação com o aumento da concentração dos polióis nos filmes, sendo esse efeito intensificado com a elevação da umidade relativa.

2.1.6 Propriedades de Barreira

As propriedades de barreira necessárias a uma embalagem devem ser definidas para cada produto alimentício, considerando-se a composição do produto, a forma de apresentação, o sistema de acondicionamento, o canal de distribuição e vida útil desejada. Dentre as funções desempenhadas por filmes para embalagens, destaca-se a proteção contra a ação de fatores ambientais, como gases, luz, vapor de água e odores. As características de barreira de uma embalagem estão intimamente relacionadas à estabilidade química, física, sensorial, microbiológica e biológica dos produtos. Nos alimentos de alta atividade de água, a perda de umidade para o ambiente representa perda de massa e acarreta alterações físicas e químicas. Assim, a utilização de embalagens com boa barreira para produtos sensíveis à umidade permite que sua qualidade intrínseca seja mantida por mais tempo. Portanto, a permeabilidade ao vapor de água (PVA) deve ser a menor possível (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Costa et al. (2010) determinaram a vida de prateleira de massas alimentícias frescas, tipo macarrão. Foram monitoradas embalagens com atmosfera modificada, aliadas com um antimicrobiano (quitosana) incorporado no alimento e embalagens com filmes de polipropileno com diferentes permeabilidades (0,71 e 0,69 g/m².dia). Foram encontradas diferenças significativas entre a vida de prateleira do macarrão empacotado com filmes de baixa e alta barreira. O melhor resultado foi obtido para amostras embaladas com alta barreira, aproximadamente 18 dias, sob armazenamento refrigerado. O trabalho também destacou que a atmosfera modificada, juntamente com a quitosana e uma embalagem com alta barreira ao vapor de água pode atuar de maneira sinérgica para controlar a perda de qualidade de massas frescas durante o armazenamento do ponto de vista microbiológico e sensorial.

2.1.7 Análises Microbiológicas

2.1.7.1 Contagem total de mesófilos

A contagem total de aeróbios mesófilos em placa também conhecida como contagem padrão em placas é o método mais utilizado como indicador geral de populações bacterianas em alimentos, não diferenciando os tipos de bactéria (SILVA et al., 2007).

Uma quantificação de mesófilos reflete na qualidade geral das matérias-primas utilizadas para preparação da massa alimentícia, bem como nas condições de processamento, manuseio e armazenamento do produto alimentício. A partir da contagem total de mesófilos é possível estimar a vida de prateleira do produto até que seu consumo se torne impróprio, mas não é um indicador de segurança, pois não está diretamente relacionado à presença de patógenos ou toxinas (SILVA et al., 2007; JAY; LOESSNER; GOLDEN, 2005).

Del Nobile et al. (2009) estudaram o uso de compostos antimicrobianos naturais para melhorar a estabilidade microbiológica de massas frescas a base de amaranço, os compostos foram adicionados nas massas. Os antimicrobianos utilizados separadamente foram: timol, extrato de limão, quitosana e extrato de semente de toranja, na proporção de 2000 mg/kg. Os resultados sugerem que a quitosana é o antimicrobiano mais eficiente e o extrato de limão o menos eficaz. A massa analisada apresentou uma contagem de mesófilos de 7 log (UFC/g) com quitosana e 9,5 log (UFC/g) com extrato de limão no 25º dia de armazenamento. As massas foram embaladas com filme de poliamida / polietileno.

2.1.7.2 Contagem de coliformes a 45°C

Os coliformes a 45°C são capazes de crescer a uma temperatura elevada de $\pm 45^\circ\text{C}$ e são capazes de fermentar a lactose com produção de gás. Os principais gêneros que compõem o grupo são *Escherichia*, *Enterobacter* e *Klebsiella*, sendo a *Escherichia coli* o principal representante do grupo e a única que apresenta como habitat natural o intestino do homem e outros animais homeotérmicos, portanto a única relacionada diretamente com contaminação de origem fecal (SILVA et al. 2007).

Sua ocorrência em alimentos pode indicar uma contaminação de origem fecal e condições higiênicas sanitárias insatisfatórias do local de processamento do alimento. Está em vigor a Resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2001a), que prevê limites para coliformes a 45°C de $1,0 \times 10^2$ NMP/g.

Aquino et al. (2011) avaliaram o comportamento de farinha de inhame armazenada em embalagens plásticas, durante um período de 60 dias de armazenamento, mantidas à temperatura ambiente. A análise de coliformes a 45°C foi monitorada no dia do processamento e a cada 30 dias. Os resultados demonstraram que até o 60º dia de armazenamento não foi constatado a presença de coliformes a 45°C, assim os autores concluíram que a ausência desses microrganismos é um indicativo da qualidade higiênico-sanitária do produto, bem como da eficiência no controle da contaminação durante todas as etapas do processamento.

2.1.7.3 Contagem de bolores e leveduras

Os bolores e leveduras constituem um grande grupo de microrganismos, a maioria originária do solo e do ar. Os bolores são extremamente versáteis, a maioria das espécies é capaz de assimilar qualquer fonte de carbono derivada de alimentos. As leveduras, de maneira geral, são mais exigentes do que os bolores, muitas são incapazes de assimilar nitrato e carboidratos complexos, algumas exigem vitaminas e outras não conseguem utilizar a sacarose como única fonte de carbono (SILVA et al, 2007).

Segundo a legislação da ANVISA vigente (RDC 12) (BRASIL, 2001a), atualmente, não existe limite para contagem de bolores e leveduras em massas alimentícias. Entretanto, baseada na legislação anterior a Portaria 451 (BRASIL, 1997), o limite de tolerância para massas alimentícias frescas é de 4 log UFC/g.

Cruz; Soares e Andrade (2006) desenvolveram massas de lasanha produzidas com e sem sorbato de potássio e acondicionada em embalagens com alta barreira a oxigênio contendo um sachê absorvedor em seu interior. Todos os tratamentos foram eficientes na inibição do crescimento de bolores e leveduras, a $10 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 45 dias, uma vez que a contagem máxima de 4 logUFC / g estabelecido pela legislação brasileira (BRASIL, 1997) não foi alcançada. No entanto, até o dia

30, o tratamento contendo o sachê absorvedor de oxigênio foi o mais eficiente ($p < 0,05$) com uma contagem de cerca de 2 log UFC / g de bolores e leveduras.

2.1.8 Ensaio Físico-Químicos

2.1.8.1 Atividade de água e umidade

A atividade de água, A_w , é um fator dominante na deterioração e tem sido considerada uma propriedade fundamental no controle da qualidade de alimentos (ALZAMORA, 1984). O valor da A_w expressa o teor de água que se encontra no estado livre, assim, o crescimento dos microrganismos é dependente da disponibilidade desta água.

A maioria dos microrganismos cresce em meio com atividade de água no intervalo 0,90–0,99, e quanto menor for a atividade de água, menor será o número de grupos microbianos capazes de crescer nesse produto e menor será sua velocidade de multiplicação, retardando a deterioração (TANIWAKI; SILVA, 2001).

A maioria das leveduras e fungos cresce em meio com atividade de água entre 0,86–0,88. Alguns fungos filamentosos podem crescer em meio com atividade de água de até 0,80, já a maioria das bactérias cresce com A_w mínima de 0,91.

De maneira geral, a água tem impacto sobre a velocidade de reações, por servir como meio de diluição ou concentração de solutos, estabilizar ou plastificar proteínas e servir de substrato para reações hidrolíticas (REID; FENNEMA, 2010). A cinética enzimática ou reações químicas, propriedades de textura e estabilidade microbiana e física de produtos alimentícios são fortemente influenciados pelo conteúdo de umidade e podem mudar drasticamente a qualidade do alimento durante o processamento e armazenagem (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993).

Olivato, Mali e Grossmann (2006) estudaram o efeito das embalagens biodegradáveis de amido de inhame no armazenamento de queijo processado e os resultados mostraram que a embalagem convencional (filme de polipropileno) foi mais eficaz na retenção da massa e atividade de água das amostras do que a embalagem de amido. A perda de massa das amostras se deu principalmente pela diferença de permeabilidade ao vapor de água entre a embalagem convencional e de amido. A atividade de água seguiu a mesma tendência, se mostrando e com

maiores alterações nas amostras embaladas com filme biodegradável, variando de 0,98 a 0,80.

2.1.8.2 Determinação da cor das massas

A cor das massas alimentícias frescas é um fator essencial para avaliar sua qualidade, uma coloração amarela escura reduz a aceitação desses produtos pelos consumidores.

O processamento das massas é uma operação simples que consiste basicamente na mistura, amassamento e moldagem dos ingredientes. Segundo Tanada-Palmu e Grosso (2003) existem dois estágios no processamento que podem causar a alteração da cor: a formação da massa (amassamento) e a secagem. Durante o armazenamento as massas também podem alterar sua coloração devido ao prolongamento do tempo de estocagem e devido ao teor de umidade desses produtos (ORTOLAN et al., 2010; FEILLET; AUTRAN; VERNIÉRE, 2000).

A cor das massas também é resultado da interação das características associadas ao trigo (variedade, condições de plantio e maturação do grão), da moagem (condicionamento e taxa de extração de farinha) e da farinha (composição centesimal e qualidade tecnológica). Dentro da mesma cultivar de trigo pode haver variações no teor de proteína (lugar do plantio e condições climáticas), pode ocorrer contaminação por partículas finas do farelo do gérmen (endosperma) o que diminui o grau de pureza da farinha ou semolina resultando no escurecimento (ORTOLAN et al., 2010; MATSUO; DEXTER, 1980).

A causa do escurecimento é complexa e pode possuir bases tecnológicas e bioquímicas. A alteração da coloração por reações bioquímicas, de natureza enzimática pode envolver compostos fenólicos. A ação das enzimas aminolíticas (especialmente α -amilase) e oxidativas como a polifenoloxidase, peroxidase e lipoxigenase promove alterações de cor por mecanismos que não são completamente compreendidos, mas são conhecidos por necessitarem de oxigênio (ORTOLAN et al., 2010; FEILLET; AUTRAN; VERNIÉRE, 2000).

O trigo durum é a matéria-prima preferida para a produção de massas de alta qualidade, pois possui uma característica de dureza que produz bons rendimentos de semolina, que é a fração média purificada do trigo *durum* (MATSUO; DEXTER, 1980).

Sabe-se que as massas formuladas com semolina apresentam propriedades reológicas ideais para a sua produção e, além disso, é rica em carotenoides, que confere uma cor amarelada ao produto, cerca de 2,65 mg/kg de luteína (PANFILI; FRATIANNI e IRANO, 2004). O trigo durum é produzido principalmente na Europa e América do Norte o que impossibilita a utilização desta matéria prima em muitos países, pelo elevado custo e também pela disponibilidade (GARIB, 2002). Existem países como o Brasil, em que a maior parte da produção de massas é feita com trigo comum, já que esta é uma matéria prima disponível.

A cor das massas pode ser determinada pela sua luminosidade, sendo que uma massa escura é aquela que apresenta baixo valor de luminosidade (FEILLET; AUTRAN; VERNIÉRE, 2000).

Faud e Prabhasankar (2011) avaliaram a coloração de massas alimentícias formuladas por semolina do *Trigo aestivum*, *Trigo dicoccum* e *Trigo durum* e observaram que o *T. durum* apresentou valores mais altos do parâmetro b* (sistema CIELab) do que os demais. Os autores correlacionaram esse valor mais elevado, com a presença do pigmento carotenoide presente em maior quantidade no *T. durum*.

2.1.9 Interação Massa Alimentícia / Filme

Nos últimos anos, têm se destacado o desenvolvimento de embalagens com atividades antimicrobianas. A tecnologia baseia-se no fato de que, na maioria dos alimentos sólidos e semissólidos, o crescimento microbiano é superficial, daí um maior contato entre o produto e o agente antimicrobiano (GUILBERT; CUQ; GONTARD, 1997).

A liberação de aditivos por intermédio de embalagens ativas aumenta a segurança do consumidor, pois esses compostos, em vez de serem diretamente adicionados ao alimento, são liberados de forma controlada, em menores quantidades, e apenas onde sua presença é requerida (SOARES et al., 2002). Em geral, os conservadores químicos com atividade antimicrobiana incorporadas no material de embalagem são: ácidos orgânicos e seus sais (sorbato de potássio e cálcio, benzoato de sódio, etc.). Esses conservadores apresentam boa solubilidade, baixa interferência no sabor e baixo nível de toxicidade, sendo utilizados para inibir

crescimento microbiano e aumentar a vida-de-prateleira de alimentos (SILVEIRA et al., 2007).

Os agentes antimicrobianos podem ser incorporados inicialmente dentro do material de embalagem e migrar para o alimento por meio de difusão, sendo, um aspecto importante, o controle da liberação e da migração da quantidade de substância antimicrobiana (HAN, 2000).

A atividade antimicrobiana dos ácidos fracos é atribuída à sua forma não dissociada, portanto, o pKa é utilizado na predição de sua eficiência no alimento. A fração não-dissociada de certos ácidos orgânicos lipofílicos (sorbico, benzoico e propiônico) afeta o microrganismo por ser prontamente solúvel na membrana celular, que é um fluido lipoprotéico. Esses ácidos, difundindo através da membrana, ionizam no interior da célula, acidificando o meio intracelular e modificando a permeabilidade da membrana celular, impedindo o desenvolvimento das atividades microbianas (ARAÚJO, 1995).

Segundo a Resolução nº 385 da ANVISA (BRASIL, 1999), a quantidade de ácido sorbico e seus sais permitidos em massas alimentícias frescas é de 0,1% (antimicrobiano / 100g).

Moraes et al. (2011) avaliaram filmes ativos aromatizados em contato com a massa de pastel. Os filmes de celulose foram preparados pelo método de casting, adicionados de ácido sorbico (nas concentrações 0 e 7%) e aroma de pizza. A quantificação do ácido sorbico migrado para a massa de pastel foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência. A adição de aroma contribuiu para uma maior liberação do ácido sorbico, no entanto todos os tratamentos apresentaram concentração de ácido sorbico abaixo do limite de 0,1% permitido pela legislação. Após o período de estocagem de 40 dias, o filme contendo 7% de ácido sorbico apresentou a menor concentração do conservador (0,02%) na massa de pastel, enquanto que o filme incorporado com 7% de ácido sorbico e 15% de aroma de pizza e o filme incorporado com 7% de ácido sorbico e 30% de aroma apresentaram as maiores concentrações (0,07%).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

3.1.1 Filmes Incorporados com Ácido Sórbico

A embalagem ativa foi formulada com amido, glicerol, polímero biodegradável (PB) e ácido sórbico. Foi utilizado amido de mandioca nativo (*Manihot esculenta*), fornecido pela Indemil (Diadema SP, Brasil). O polímero biodegradável foi o poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), fornecido pela empresa BASF sob nome comercial de Ecoflex®-F. O glicerol comercial (Dinâmica, Brasil) foi utilizado como plastificante e o ácido sórbico (P.A.), fornecido pela Merck, como conservador.

Foram realizadas duas formulações para os filmes, variando a concentração de ácido sórbico (Tabela 3).

Tabela 3 Formulações das embalagens ativas biodegradáveis.

Formulação	Amido (kg/100 kg)	Glicerol (kg/100 kg)	PBAT (kg/100 kg)	Ácido Sórbico (kg/100 kg)
FC	43,75	12,5	43,75	0,0
FAS1,25	42,5	12,5	43,75	1,25

FC – filme controle sem adição de ácido sórbico; FAS – filme contendo ácido sórbico.

3.1.2 Filmes Incorporados com Sorbato de Potássio

A embalagem ativa foi formulada com amido, glicerol, polímero biodegradável (PB), sorbato de potássio, estearato de magnésio e ácido cítrico. Foi utilizado amido de mandioca nativo (*Manihot esculenta*), fornecido pela Indemil (Diadema, Brasil). O polímero biodegradável foi o poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), fornecido pela empresa BASF sob nome comercial de Ecoflex®-F. O glicerol comercial (Dinâmica, Brasil) foi utilizado como plastificante, o sorbato de potássio puro (Chemco, Brasil) utilizado como conservador, o estearato de magnésio (Sigma,

Brasil) como coadjuvante de processo e o ácido cítrico (Dinâmica, Brasil) como compatibilizante.

Foram realizadas quatro formulações para os filmes, variando a concentrações de sorbato de potássio (Tabela 4).

Tabela 4 Formulações das embalagens ativas biodegradáveis com sorbato de potássio.

Formulação	Amido (kg/100 kg)	Glicerol (kg/100 kg)	PBAT (kg/100 kg)	Estearato (kg/100 kg)	Ác. Cítrico (kg/100 kg)	Sorbato (kg/100 kg)
FC	61,5	18	20	0,5	0,02	0,0
FS1,5%	60	18	20	0,5	0,02	1,5
FS3,0%	58,5	18	20	0,5	0,02	3,0
FS4,5%	57	18	20	0,5	0,02	4,5

FC – filme controle sem adição do sorbato; FS1,5% – filme contendo 1,5% de sorbato; FS3,0% – filme contendo 3,0% de sorbato; FS4,5% – filme contendo 4,5% de sorbato.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Produção dos Filmes

As embalagens foram produzidas pelo processo de extrusão-sopro em balão na forma de filmes flexíveis, utilizando uma extrusora piloto marca BGM (modelo EL-25, Brasil), composta por uma rosca com diâmetro 25 mm, comprimento de 700 mm; acionamento por motor de 10 CV com inversor de frequência; quatro zonas de aquecimento para a produção de pellets e cinco para a de filmes. Sistema com ar interno para a formação do balão e anel de ar externo para resfriamento, a fim de produzir filmes com diâmetro de 150 a 300 mm, duas bobinas de acionamento pneumático; controladores e indicadores de temperatura digital microprocessados; controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento e refrigeração da torre de resfriamento; bobinador automático e granulador com regulador de velocidade.

O processo utilizado para a produção das blendas foi realizado em duas etapas: primeiro com a peletização de todos os componentes da fórmula simultaneamente,

A incorporação dos compatibilizantes (quando utilizados) e do antimicrobiano foi realizada diretamente no glicerol, sendo esta mistura então adicionada do PBAT e do amido, e por fim todos os componentes homogeneizados manualmente.

Nesta fase, todas as formulações propostas foram processadas para a produção de pellets, utilizando-se quatro zonas de aquecimento e uma matriz com seis orifícios de 2 mm de diâmetro. O perfil de temperatura empregado foi 100/120/120/120°C, com velocidade do parafuso de 40 rpm.

Em seguida, os pellets foram utilizados para a produção de filmes pelo processo de extrusão sopra, empregando-se cinco zonas de aquecimento e uma matriz circular de 50 mm de diâmetro com fluxo interno de ar para a formação dos filmes. O perfil de temperatura empregado foi 100/120/120/130/130°C, mantendo-se a mesma velocidade do parafuso.

3.2.2 Caracterização dos Filmes

3.2.2.1 Opacidade aparente

A opacidade foi determinada utilizando um colorímetro BYK Gardner, sob ângulo visual de 10° e iluminante D₆₅ (luz do dia). A metodologia foi baseada na descrita por Sobral (2000) na qual a opacidade da amostra (Y) foi calculada como a relação entre 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%). A opacidade aparente (Y_{ap}) foi calculada dividindo a opacidade Y pela espessura de cada amostra. As determinações foram feitas em triplicata.

3.2.2.2 Propriedades mecânicas de tração e alongação na ruptura

As propriedades mecânicas foram determinadas utilizando um texturômetro marca Stable Micro Systems modelo TA.TX2i (Inglaterra), de acordo com o método da *American Society for Testing and Material* - ASTM D-882-91 (1996). As amostras previamente cortadas 50 mm x 20 mm foram condicionadas sob umidade relativa (UR) de 53% (nitrato de magnésio) pelo período de 24 horas antes de serem analisadas. Foram utilizadas 20 amostras para cada formulação, sendo 10 cortadas no sentido longitudinal dos filmes e 10 cortadas no sentido transversal. Durante a

análise, as amostras foram ajustadas às garras pneumáticas do equipamento sendo a distância estabelecida entre as garras de 30 mm e velocidade de tração de 0,8 mm/s.

Os parâmetros determinados foram: resistência máxima à tração (MPa), porcentagem de alongação (%) e Módulo de Young.

3.2.2.3 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente segundo o método da *American Society of Testing and Material* (ASTM E96–00, 2000), com algumas modificações. Cada amostra de filme foi fixada à borda de uma cápsula de permeabilidade, contendo em seu interior solução de magnésio saturada (MgCl_2 - 32,8% de UR). Estas cápsulas foram colocadas em um dessecador (75% de umidade relativa - obtida com solução saturada de cloreto de sódio), criando-se, dessa forma, um gradiente 33-75% de umidade relativa. Foram realizadas pesagens periódicas, de 12 em 12 horas, até que a taxa de ganho de água (m/t) fosse constante.

O valor da permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi calculado obtendo-se primeiramente a taxa de permeabilidade ao vapor de água (Eq.1) para depois calcular a PVA (Eq.2).

$$\text{TPVA} = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde **A** é a área de permeação do corpo de prova (m^2).

$$\text{PVA} = \frac{\text{TPVA} \times e}{p_s \times \left(\frac{\text{UR}_1 - \text{UR}_2}{100} \right)} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde, **e** é a espessura média do filme (m), **p_s** a pressão de saturação do vapor de água à temperatura do ensaio (Pa), **UR_1** (%) a umidade relativa no interior do dessecador e **UR_2** (%) a umidade relativa no interior da cápsula.

3.2.3 Produção de Massas

3.2.3.1 Massas alimentícias embaladas com filmes incorporados com ácido sórbico

A formulação da massa fresca foi composta por: 65,6 kg farinha de trigo/100 kg massa; 32,8 kg ovos/100 kg massa e 1,7 kg sal/100 kg massa. Para a obtenção da massa, foi feita a homogeneização da farinha com o sal e na sequência os ovos, até se obter uma massa lisa e firme, com auxílio de um misturador. A massa foi laminada com rolos na espessura de 1,3 mm.

3.2.3.2 Massas alimentícias embaladas com filmes incorporados com sorbato de potássio

A massa alimentícia fresca foi produzida pela empresa Massaria (Londrina – PR, Brasil). Para a formulação da massa foram utilizadas: 47 kg farinha de trigo/100 kg massa; 15 kg de semolina/100 kg massa; 16 kg de ovo inteiro pasteurizado/100 kg massa; 18,5 kg de gema de ovo pasteurizado/100 kg massa e 3 kg de sal/100 kg massa. Todos os ingredientes foram homogeneizados para obtenção de uma massa lisa e firme, em um misturador. A massa foi laminada na espessura de 0,5 mm.

3.2.4 Caracterização das Massas

A massa fresca sem conservador foi embalada com filmes, tipo sanduíche (filme/massa), colocadas em sacos de polietileno de baixa densidade e em bandejas plásticas. As massas foram armazenadas em estufa para B.O.D (Freeztec, Brasil) a $10\pm 1^{\circ}\text{C}$ e analisadas durante o período de armazenamento.

3.2.4.1 Análises microbiológicas

Durante o período de armazenagem, as massas frescas foram analisadas quanto à presença de bolores e leveduras, as massas embaladas com filmes incorporados com ácido sórbico também foram analisadas quanto à presença de mesófilos (contagem total), já as massas embaladas com filmes incorporados com sorbato de potássio foram analisadas quanto a presença de coliformes a 45°C .

3.2.4.1.1 Contagem total de aeróbio mesófilos

Para a contagem total de mesófilos, 25 g de amostra foram homogeneizadas com 225 mL de água peptonada 0,1%. Foram feitas diluições de 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} , posteriormente semeadas em PCA (“Plate Count Agar”) esterilizadas e resfriadas até 45°C. As amostras foram obtidas em duplicata, incubadas a 36°C por 48 h por plaqueamento em profundidade.

Logo após este período, foram selecionadas placas com colônias típicas e foi realizada a contagem em UFC/g de alimento (SILVA et al., 2007).

3.2.4.1.2 Contagem coliformes a 45°C

Para a contagem de coliformes a 45°C foi realizado o teste presuntivo de coliformes totais, pesou-se 25 g de amostra que foram homogeneizadas com 225 mL de água peptonada 0,1%. Foi utilizando Caldo Lauril Sulfato de Sódio (CLS, Biobrás S.A., Brasil) e Caldo Lactosado Bile Verde Brilhante (CLBVB, Biobrás S.A., Brasil). Alíquotas de 1,0 mL de cada diluição foram transferidas para séries de três tubos contendo CLS com tubos de Durham invertidos. Os tubos foram incubados a $35 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 24 e 48 h, e 1 mL de cada tubo apresentando crescimento e produção de gás foi semeada em tubos contendo 10 mL de CLBVB com tubos de Durham invertidos.

Os tubos contendo CLBVB foram incubados a 35°C por 24/48 h. A formação de gás nos tubos de CLBVB indicou a presença de coliformes totais, sendo o resultado expresso em NMP de coliformes totais por grama de alimentos. Para a determinação de coliformes a 45°C foi empregado Caldo E.C. (Biobrás S.A., Brasil). A partir dos tubos de CLBVB com formação de gás, transferiu-se 1 mL de amostra para tubos contendo E.C e tubos de Durham invertidos, inoculando-se a 35°C por 24h. A formação de gás nos tubos de E.C indica a presença de coliformes a 45°C, sendo o resultado expresso em NMP de coliformes a 45°C por grama de alimentos (SILVA et al., 2007).

3.2.4.1.3 Contagem de bolores e leveduras

Para a quantificação de bolores e leveduras, 25 g de amostra foram homogeneizadas em 225 mL de água peptonada 0,1%. Foram realizadas diluições até 10^{-3} e semeadas em Agar Dicloran Rosa de Bengala Cloranfenicol (DRBC). As placas foram incubadas a 24°C por um período de cinco a sete dias. Foi realizada a contagem das placas contendo entre 30 e 300 colônias e o resultado foi expresso em UFC/mL de alimento (SILVA et al., 2007).

3.2.4.2 Ensaio físicos e químicos

3.2.4.2.1 Determinação da atividade de água e do teor de umidade

A atividade de água da massa foi determinada no aparelho Aqualab-CX2T a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e o teor de umidade (base úmida), conforme procedimento descrito na AOAC (1984). As análises foram feitas em duplicata.

3.2.4.2.2 Determinação de cor

Os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* (sistema CIELab) da massa foram determinados com um colorímetro BYK Gardner, sob ângulo visual de 10° e iluminante D_{65} (luz do dia), em duplicata. Foram determinados os valores de ΔE (diferença de cor entre duas medidas espectrofotométricas), com base na mensuração dos parâmetros L^* , a^* e b^* , a partir da seguinte equação:

$$\Delta E = \sqrt{(L_t^* - L_0^*)^2 + (a_t^* - a_0^*)^2 + (b_t^* - b_0^*)^2}$$

Onde: t = cor no tempo de armazenagem t

0 = cor no início da armazenagem

3.2.4.3 Ensaio da interação massa/filme

A determinação do teor de ácido sórbico na massa fresca foi realizada por espectrometria de absorção ultravioleta (UV). O espectro de absorção na região UV

das amostras foi determinada na faixa de comprimento de onda de 530 nm (BRASIL, 2005).

4. FILMES BIODEGRADÁVEIS INCORPORADOS COM ÁCIDO SÓRBICO

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.1 Caracterização dos Filmes

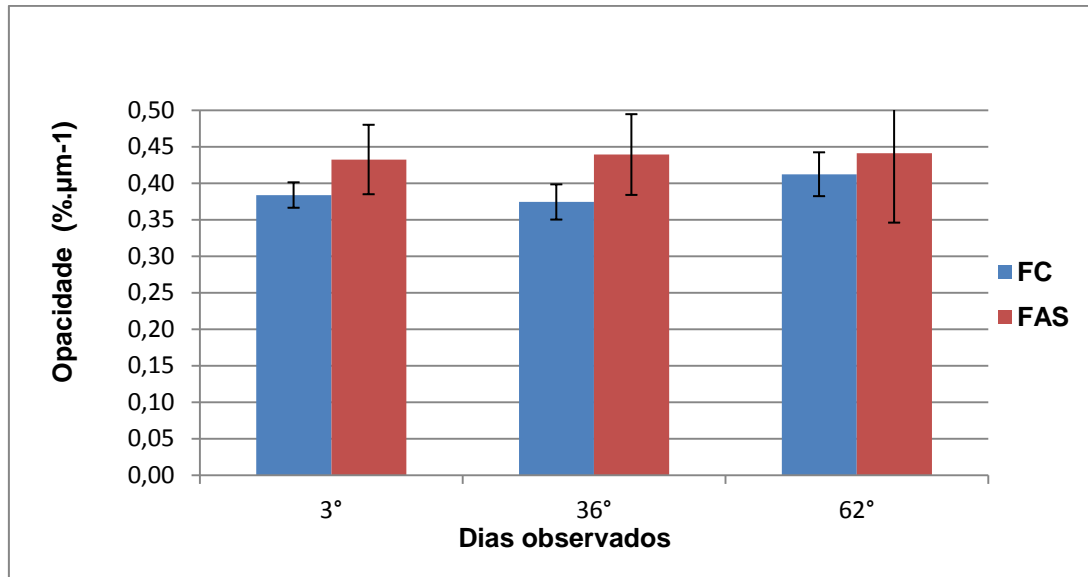
Foi realizado um pré-teste para familiarização do experimento, no qual, o ácido sórbico foi incorporado na formulação do filme juntamente com o amido, glicerol e PBAT como já descrito anteriormente. Foram realizadas algumas tentativas com concentrações mais elevadas de ácido sórbico, mas devido a dificuldade da formação do balão na extrusão (filme muito quebradiço) o máximo que foi possível incorporar do conservante foi 1,25%. Deste modo, apenas duas formulações foram analisadas, o filme controle (FC) e o filme com 1,25% de ácido sórbico (FAS).

4.1.1.1 Opacidade aparente

A opacidade aparente ($\% \cdot \mu\text{m}^{-1}$) foi determinada durante um período de 62 dias, nos filmes sem adição de ácido sórbico (FC) e nos filmes com adição de 1,25% de ácido sórbico (FAS), como mostra a Figura 7, e a espessura média dos filmes variou de 128,2 a 147,3 μm .

A opacidade aparente dos filmes FC mantiveram-se numa média de $0,39\% \cdot \mu\text{m}^{-1}$ e a dos filmes FAS mantiveram-se próximo de $0,44\% \cdot \mu\text{m}^{-1}$, não diferindo ao nível de 5% de significância. Os filmes FAS apresentaram maior variação da opacidade aparente em relação aos FC durante todo período, que pode ser observado pelo desvio-padrão mais elevado.

Pellissari et al. (2009) verificaram que os maiores valores da opacidade foram obtidos, principalmente, em altas concentrações de quitosana, um antimicrobiano natural. No presente trabalho a presença do ácido sórbico não afetou a opacidade das amostras.



FC – filme controle sem adição de ácido sórbico; FAS – filme contendo ácido sórbico.

Figura 7 Opacidade aparente dos filmes biodegradáveis ao longo do período de armazenagem.

4.1.1.2 Propriedades mecânicas

Os valores das propriedades mecânicas dos filmes contendo ácido sórbico (FAS) e dos filmes controle (FC) são apresentados na Tabela 5.

No ensaio de tensão na ruptura, as amostras dos filmes FC e FAS, cortadas no sentido transversal, apresentaram comportamento semelhantes, tanto antes do contato com a massa (t_0), como após 28 dias (t_1) e 62 dias (t_2) em contato com a massa. No sentido longitudinal, os filmes FC apresentaram uma maior tensão na ruptura comparado aos FAS no início e no fim do experimento, com valores de 5,7 no início e 8,1 MPa no fim para FC e 4,5 inicialmente e 4,0 MPa para FAS no 62° dia.

Tabela 5 Propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis ao longo de 62 dias.

Ensaio	Período	Formulação			
		FC- T	FAS-T	FC- L	FAS-L
Tensão na ruptura (MPa)	t ₀	3,9 ^{b,A} ±0,7	3,9 ^{b,B} ±0,5	5,7 ^{a,B} ±1,1	4,5 ^{b,A} ±0,6
	t ₁	4,9 ^{a,A} ±0,8	4,0 ^{a,B} ±0,7	4,5 ^{a,B} ±0,7	4,2 ^{a,A} ±1,1
	t ₂	5,3 ^{b,A} ±1,9	5,6 ^{b,A} ±0,4	8,1 ^{a,A} ±1,8	4,0 ^{b,A} ±0,6
Elongação (%)	t ₀	239,0 ^{b,A} ±139,1	437,8 ^{a,A} ±133,2	552,1 ^{a,A} ±132,8	555,0 ^{a,A} ±98,1
	t ₁	194,0 ^{a,b,A,B} ±147,7	106,9 ^{b,B} ±61,3	260,3 ^{a,B} ±136,4	105,5 ^{b,B} ±56,6
	t ₂	56,3 ^{a,B} ±65,7	34,8 ^{a,B} ±19,0	106,3 ^{a,C} ±105,9	34,0 ^{a,B} ±11,6
Módulo de Young (MPa)	t ₀	21,6 ^{a,C} ±4,1	21,0 ^{a,C} ±3,0	23,4 ^{a,B} ±2,5	22,1 ^{a,B} ±3,5
	t ₁	87,5 ^{a,b,B} ±54,5	113,9 ^{a,B} ±39,9	55,4 ^{b,B} ±54,9	128,4 ^{a,A} ±66,8
	t ₂	167,2 ^{a,A} ±65,2	224,4 ^{a,A} ±23,6	193,6 ^{a,A} ±83,9	174,5 ^{a,A} ±43,3

FC – filme controle sem adição de ácido sórbico; FAS – filme contendo ácido sórbico.

t₀= anteriormente ao contato com a massa; t₁= em contato com a massa (28º dia); t₂ = em contato com a massa (62º dia); T= sentido transversal, de expansão dos balões; L= sentido longitudinal, do processamento dos filmes.

^{a,b} Médias com letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste Tukey.

^{A,B} Médias com letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste Tukey.

Possivelmente o melhor desempenho atribuído ao filme FC tenha ocorrido pela ausência do ácido sórbico na formulação. Para Limjaroen et al. (2003), os filmes de copolímero de cloreto de polivinilideno incorporados com ácido sórbico, sorbato de potássio ou nisina, nas concentrações variando de 1 à 3%, também apresentaram uma diminuição na força de tensão, ao aumentar-se a concentração dos aditivos incorporados. Segundo os autores, os agentes microbianos, aparentemente, concentraram-se nos espaços vazios da estrutura polimérica, gerando pontos mais frágeis, diminuindo desta forma a resistência à tração e o alongamento.

A amostra FC no sentido longitudinal, em t₀ e t₂, apresentou maior resistência à tração e maior alongação, em t₀, do que no sentido transversal. Esse comportamento anisotrópico observado é comum em filmes produzidos por extrusão-sopro. Durante o processamento, o material fundido que deixa a matriz é estriado transversalmente (devido à pressão exercida pelo ar injetado) e longitudinalmente (devido à alongação proporcionada pelos rolos bobinadores), o que resulta em uma orientação molecular biaxial e cristalinidade residual induzida pelo processo (MANRICH, 2005). Como as tensões em cada direção podem diferir, é normal a diferença observada nas propriedades mecânicas (OLIVATO, 2010).

Quanto aos dados de alongação, as amostras dos filmes FAS, no sentido transversal, inicialmente apresentaram valores maiores do que FC. No final do

experimento não houve diferença significativa desses valores. Inicialmente o ácido sórbico pode ter atuado como um plastificante, no decorrer do período pode ter migrado para o alimento, assim sua ausência resultou na redução da elongação das amostras FAS. Além disso o envelhecimento dos filmes pode ter contribuído para reduzir a elongação.

Quanto ao parâmetro Módulo de Young, as amostras FC e FAS, de modo geral, apresentaram valores semelhantes tanto no início quanto no final do experimento, mas ocorreu um aumento desses valores com o passar do tempo, ou seja, os filmes se tornaram mais rígidos.

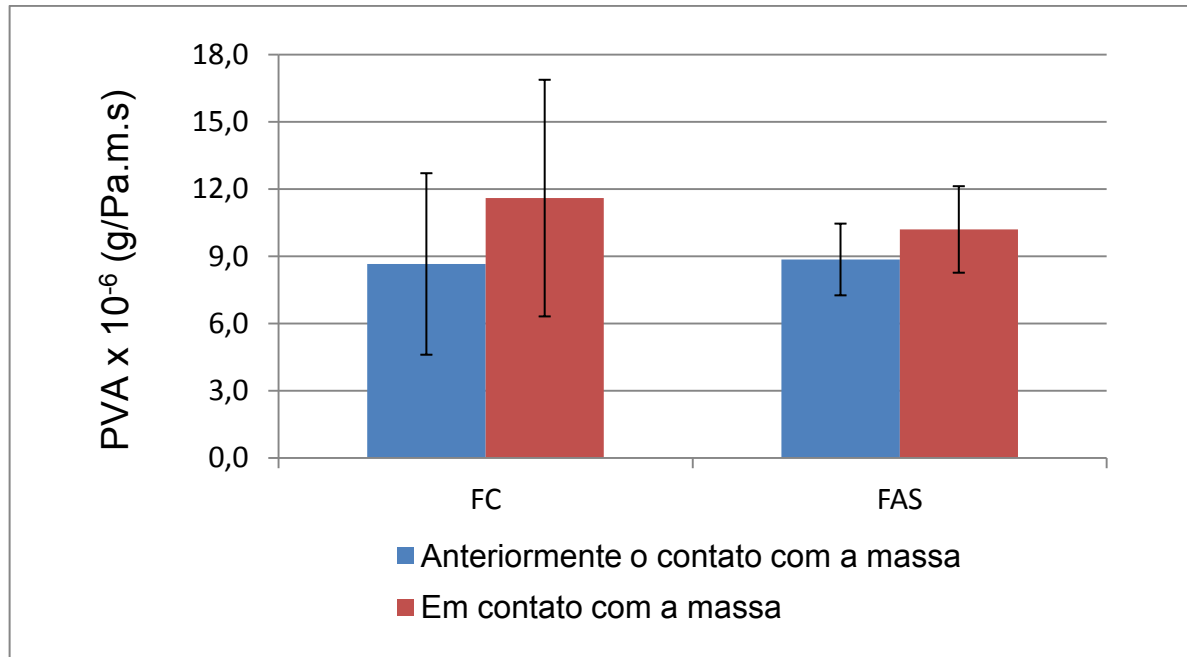
De maneira geral, a tensão do filme aumentou durante o experimento, enquanto que a elongação diminuiu e o Módulo de Young aumentou, ou seja, os filmes se tornaram mais frágeis e rígidos.

A estrutura da amilopectina pode afetar a elongação dos filmes com o passar dos dias. A amilopectina presente no amido pode se cristalizar durante o armazenamento, o que pode resultar em filmes com baixa movimentação molecular das cadeias e conseqüentemente menor elongação (LAWTON, 1996).

A recristalização, fenômeno que pode ocorrer após a gelatinização no qual as moléculas de amido podem se reassociar e formar uma estrutura mais ordenada chegando até a estrutura cristalina, leva ao envelhecimento dos filmes de amido, tornando-os mais rígidos e quebradiços.

4.1.1.3 Permeabilidade ao vapor de água

Os dados de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes controle e incorporado com 1,25% de ácido sórbico são mostrados na Figura 8.



FC – filme controle sem adição de ácido sórbico; FAS – filme contendo ácido sórbico.

Figura 8 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes biodegradáveis antes e após 66 dias de contato com a massa alimentícia fresca.

A PVA dos filmes FC e FAS anteriormente ao contato com a massa fresca foi praticamente a mesma, por volta de $8,7 \times 10^{-6}$ g/m.Pa.dia, ou seja, os valores de PVA não sofreram grande variação com a presença do antimicrobiano.

Após o período de 66 dias em contato com a massa a permeabilidade passou de $8,7 \times 10^{-6}$ para $1,2 \times 10^{-5}$ no FC e de $8,9 \times 10^{-6}$ para $1,0 \times 10^{-5}$ g/m.Pa.dia no FAS, mas os valores não diferiram significativamente ($p > 5\%$). Pode-se considerar que FC e FAS mantiveram uma barreira ao vapor de água praticamente constante.

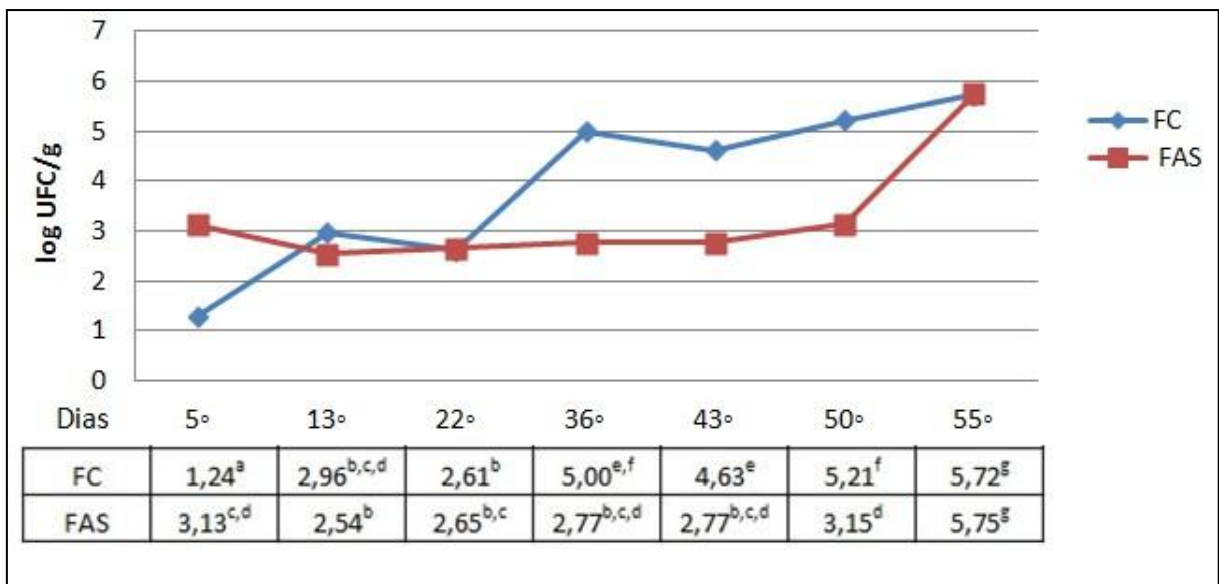
Costa (2008) verificou que em filmes de amido termoplástico e PBAT (na proporção 90:10) a PVA foi de $1,1 \times 10^{-5}$ g/m.Pa.dia, sob gradiente de umidade relativa de 33-64%, valores aproximados ao presente trabalho. Já Olivato (2010) observou que filmes de amido, glicerol e PBAT apresentaram uma permeabilidade de aproximadamente $5,4 \times 10^{-6}$ g/m.Pa.dia, sob gradiente de 33-75% UR, valores abaixo dos encontrados neste trabalho, resultando em filmes com menor permeabilidade.

4.1.2 Caracterização das Massas Alimentícias

4.1.2.1 Análises microbiológicas

4.1.2.1.1 Contagem total de aeróbios mesófilos

As contagens totais de aeróbios mesófilos das massas embaladas com filmes contendo ácido sórbico (FAS) e do controle (FC) são apresentadas na Figura 9.



FC – filme controle sem adição de ácido sórbico; FAS – filme contendo ácido sórbico.

Figura 9 Contagem total de aeróbio mesófilos das massas alimentícias embaladas ao longo do período de armazenamento.

A contagem de mesófilos também ocorreu semanalmente, as amostras embaladas com FAS apresentaram uma contagem constante do 13º até o 50º dia e aumentou 2 ciclos log no final do período de armazenamento. Já as amostras embaladas com filme FC apresentaram contagens de mesófilos superiores ao tratamento FAS após o 22º dia de armazenagem até o 50º dia. Segundo Ouattara et al. (2000) o emprego de embalagens ativas pode ser mais eficiente do que o uso de conservadores, pois o antimicrobiano migra de forma lenta e gradual para a

superfície do alimento, mantendo-o assim em concentração adequada para inibir o crescimento de microrganismos até um determinado período.

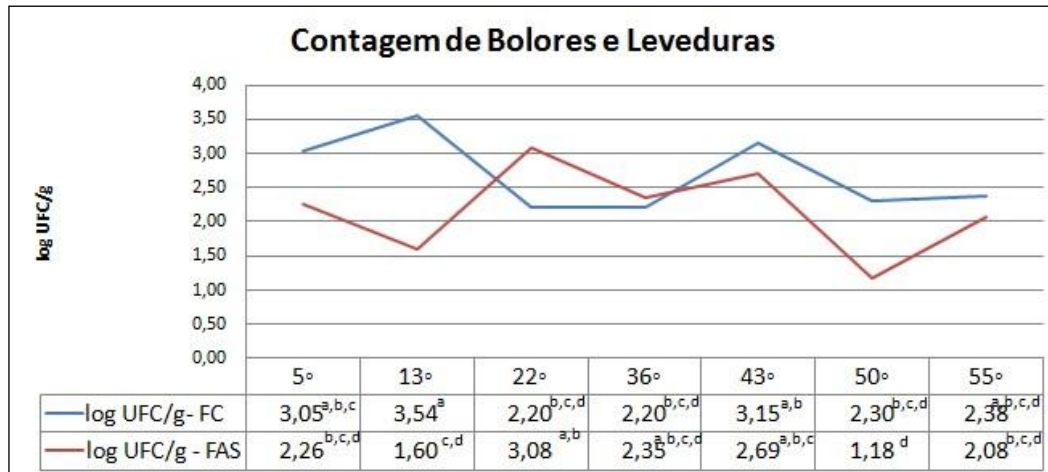
Provavelmente, a partir do 50º dia o efeito do conservador diminuiu devido à difusão deste para a massa, ou seja, sua concentração na superfície do alimento diminuiu, reduzindo desta forma sua eficiência.

Silveira (2005) observaram que massa de pastel embaladas com filmes ativos de base celulósica (25 µm com 7% de ácido sórbico e de 70 µm com 3% de ácido sórbico) apresentaram uma redução na contagem de mesófilos aeróbios de aproximadamente 2 ciclos log, enquanto que nas massas controle (adição direta do conservador) a contagem aumentou em 1,5 ciclo log após 40 dias de estocagem. Os autores concluíram que as embalagens ativas foram mais eficientes no controle de microrganismos do que a adição direta do conservador na massa. No presente trabalho não foram testadas massas contendo conservador, mas supõe-se que o resultado seria semelhante ao de Silveira (2005).

Del Nobile et al. (2009) adicionaram em massas frescas antimicrobianos como o timol, extrato de limão, quitosana e extrato de semente de toranja, na proporção de 2000 mg/kg para melhorar a estabilidade microbiológica dessas. As massas foram embaladas com filme de poliamida / polietileno e quando analisadas apresentaram uma contagem de mesófilos de 7 log (UFC/g) com quitosana e 9,5 log (UFC/g) com extrato de limão no 25º dia de armazenamento.

4.1.2.1.1 Contagem de bolores e leveduras

A contagem de bolores e leveduras das massas embaladas com filmes contendo ácido sórbico e da formulação controle são apresentados na Figura 10.



FC – filme controle sem adição de ácido sórbico; FAS – filme contendo ácido sórbico.

Letras diferentes representam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias obtidas por meio do teste de Tukey

Figura 10 Contagem de bolores e leveduras, em massas acondicionadas com FC e FAS durante o período de armazenamento de 55 dias.

A contagem de bolores e leveduras foi feita semanalmente e as massas não apresentaram um aumento significativo na contagem ao longo do período. As massas embaladas com filme controle apresentaram uma contagem inicial de 3,05 log UFC/g e final de 2,38 log UFC/g, e as massas embaladas com ácido sórbico apresentaram uma contagem inicial de 2,26 log UFC/g e final de 2,08 log UFC/g, valores que não diferem entre si ao nível de 5% de significância segundo Teste de Tukey.

Como os bolores e leveduras são aeróbios estritos, pode ser que apenas a presença do filme biodegradável entre as camadas da massa (embaladas tipo sanduiche) tenha inibido o crescimento de microrganismos, não sendo observada diferença entre as contagens nas massas embaladas em filmes com e sem adição do antimicrobiano.

Segundo Silveira (2005), para massa de pastel embalada com filmes ativos de 70 μm de espessura contendo 3% de ácido sórbico, a contagem de bolores e leveduras após 40 dias não ultrapassaram 2,7 log UFC/g. Já o produto embalado com filme de 25 μm com 7% do conservador apresentou uma contagem de 2,8 log UFC/g após 40 dias.

Bertan (2008) constatou em pão de forma embalados com embalagens ativas de glúten e gelatina contendo 2% de sorbato de potássio, após 7 dias, contagem de 4,9

log UFC/g de bolores e leveduras, enquanto que a mesma embalagem sem o conservador apresentou uma contagem de 5,7 log UFC/g.

4.1.2.2 Ensaio físico-químico

4.1.2.2.1 Atividade de água e umidade

A Tabela 6 apresenta o valor da atividade de água das massas alimentícias embaladas com o filme controle (FC) e com o filme contendo 1,25% de ácido sórbico (FAS) após 3 e 55 dias de armazenamento.

Tabela 6 Atividade de água das massas alimentícias embaladas após 3 e 55 dias de armazenamento.

Tempo de armazenamento (dia)	FC		FAS	
	Aa	T (°C)	Aa	T (°C)
3	0,93	23,6	0,93	23,8
55	0,92	23,3	0,94	23,5

FC – filme controle sem adição de ácido sórbico; FAS – filme contendo ácido sórbico.
Aa – atividade de água; T – temperatura da análise de Aa

Observa-se que do início ao final do experimento FC e FAS mantiveram a atividade de água em torno de 0,93 a uma temperatura média de 23,5°C, ou seja, uma Aa alta o suficiente para o desenvolvimento de microrganismos patogênicos e deteriorantes, caracterizando a necessidade de um controle microbiológico para garantir a qualidade e aumentar a vida-de-prateleira das massas alimentícias, seja por incorporação de conservador na massa ou utilização de embalagens ativas, como é o caso do presente trabalho.

A umidade das massas acondicionadas em FC e FAS foi monitorada após 8 e 56 dias de armazenamento, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7 Umidade das massas alimentícias embaladas após 8 e 56 dias de armazenagem.

Tempo de armazenagem (dia)	Umidade (%)	
	FC	FAZ
8	27,7 ±0,6	28,4 ±0,5
56	27,0 ±0,3	27,6 ±0,2

FC – filme controle sem adição de ácido sórbico; FAS – filme contendo ácido sórbico.

Observa-se que o teor de umidade das amostras embaladas com filmes FC e FAS diminuiu no decorrer dos dias, apresentando uma pequena redução (0,7%) em ambas as amostras, ou seja, o filme protegeu o produto contra ganho ou perda de umidade. Silveira (2005) observaram que massas de pastel embaladas com filmes incorporados com 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6% de ácido sórbico nas espessuras de 25 e 70 μm apresentaram umidade, nos tempos de 0 a 40 dias, de aproximadamente 28%. Já em relação à atividade de água, Silveira (2005) encontraram valores inferiores ao presente trabalho, em torno de 0,88.

Apesar dos filmes apresentarem alta permeabilidade ao vapor de água (PVA), as massas não sofreram perda de umidade significativa, pois foram embaladas com filmes (massa / filme), e embaladas novamente em sacos de PEBD e em bandejas plásticas ao serem refrigeradas.

4.1.2.2.2 Cor

Utilizando o sistema CIELab, os valores de luminosidade são definidos por L^* , a variação da coloração verde-vermelho são definidos por a^* e a variação da coloração azul-amarelo por b^* . Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram a variação desses parâmetros em relação ao período de armazenamento das massas alimentícias.

Pode-se observar que, em relação ao parâmetro L^* , as massas embaladas com filme FC apresentaram uma redução de 26% entre o início e o fim da armazenagem, enquanto que para as massas embaladas com filme FAS houve uma redução de 19% durante os 57 dias de armazenamento.

O parâmetro a^* aumentou de 1,8 para 3,2 nas massas embaladas com FC e de 2,0 para 2,9 nas massas embaladas com FAS, resultando no aumento da coloração avermelhada. O parâmetro b^* diminuiu de 37,3 para 25,2 para FC e de 35,6 para 24,6 para FAS, resultando na diminuição da coloração amarelada.

A diferença global de cor (ΔE) das amostras mostrou que FC e FAS no início do período se apresentou menor do que nos dias que se sucederam. Um maior ΔE significa uma maior variação, ou seja, as amostras mudaram sua coloração com o passar do tempo. FC e FAS apresentaram uma variação de ΔE , em média de 19,35 no 57° dia de armazenamento, alterando visivelmente a aparência das massas alimentícias. Em todo o período FC apresentou valores maiores que FAS.

Independente da adição do conservador, as massas escureceram ao longo do período de armazenagem e segundo Ortolan et al. (2010) as alterações dos valores de L^* podem ser atribuídas às reações de escurecimento oxidativo e ainda, as diferenças, inicial e final, na cor das massas estão associadas às características de qualidade do trigo ou ao processo de moagem ou ambos, estando relacionados a cor da farinha.

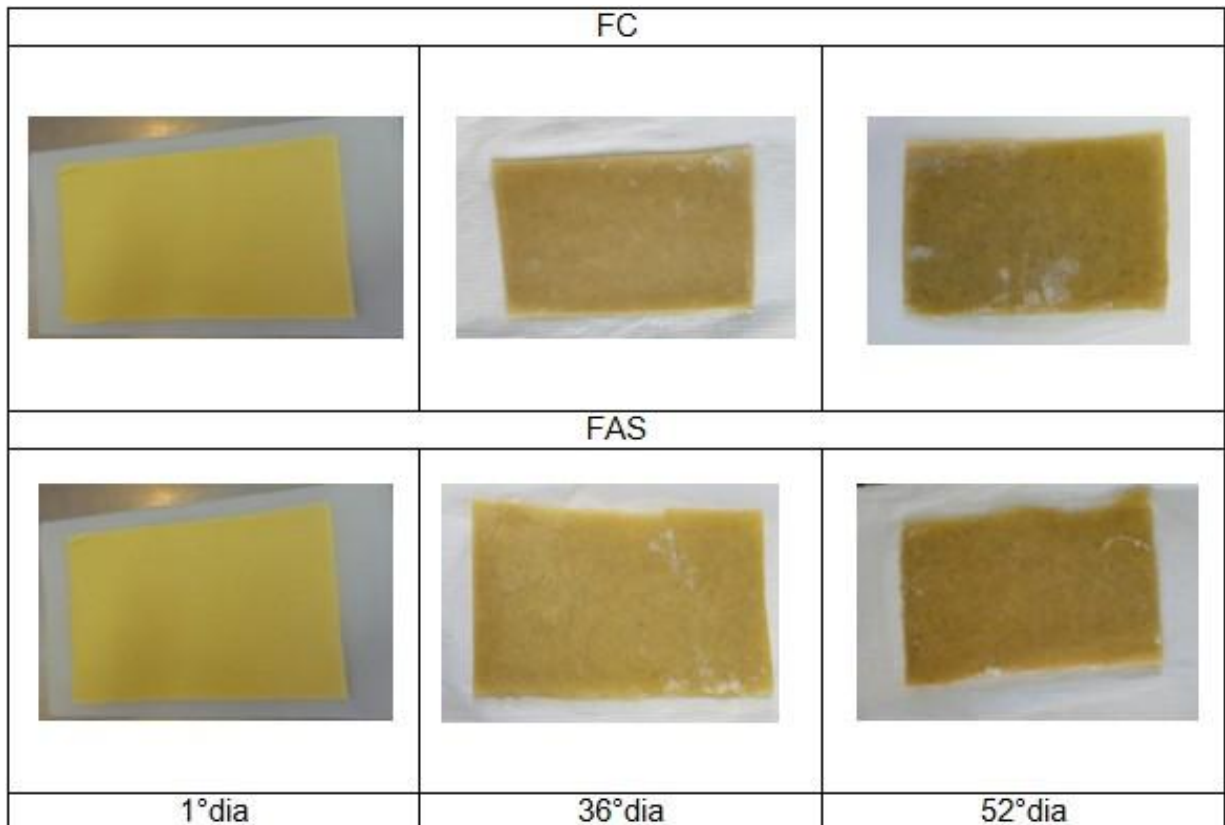
A Figura 11 apresenta fotos das massas alimentícias embaladas com filmes FC e FAS ao longo do período de 52 dias de armazenamento, e pode-se concluir que, visualmente, as amostras se tornaram mais escuras.

Tabela 8 Parâmetros de cor L*, a* e b* das massas alimentícias embaladas ao longo do período de armazenamento.

Dia	Parâmetro	Amostra	
		FC	FAS
3°	L*	70,3 ^a	68,7 ^a
	a*	1,8 ^f	2,0 ^{e,f}
	b*	37,3 ^b	35,6 ^b
	ΔE	0,0	0,0
18°	L*	60,5 ^b	61,8 ^b
	a*	1,8 ^f	2,4 ^e
	b*	29,5 ^c	31,5 ^a
	ΔE	12,5	8,0
27°	L*	56,2 ^{d,f}	57,6 ^d
	a*	2,2 ^{e,f}	2,5 ^{b,c,e}
	b*	26,3 ^{f,h}	27,0 ^{e,h}
	ΔE	17,9	14,1
35°	L*	52,3 ^e	54,7 ^{c,f}
	a*	3,1 ^{a,d}	3,5 ^a
	b*	26,6 ^{e,h}	28,5 ^{c,e}
	ΔE	21,0	15,8
52°	L*	53,7 ^{c,e}	55,6 ^f
	a*	2,8 ^{b,c,d}	1,8 ^f
	b*	23,6 ^{d,g}	22,3 ^d
	ΔE	21,5	18,7
57°	L*	52,2 ^e	55,9 ^{d,f}
	a*	3,2 ^{a,d}	2,9 ^{b,d}
	b*	25,2 ^{f,g,h}	24,6 ^{f,g}
	ΔE	21,8	16,9

FC – filme controle sem adição de ácido sórbico; FAS – filme contendo ácido sórbico.

Letras diferentes representam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias obtidas por meio do teste de Tukey.



FC – filme controle sem adição de ácido sórbico; FAS – filme contendo ácido sórbico.

Figura 11 Alteração de cor das massas alimentícias ao longo de 52 dias de armazenamento.

4.1.3 Interação Massa / Filme

Foi realizada a quantificação de ácido sórbico nas massas alimentícias intercaladas com o filme contendo 1,25% do antimicrobiano durante o período de 57 dias de armazenamento, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9 Concentração de ácido sórbico presente nas massas alimentícias intercaladas com filme ativo contendo 1,25% do conservador.

Dias	FAS
Concentração de Ácido Sórbico na massa (mg/100g)	
13°	0,022
37°	0,056
57°	0,076

As massas alimentícias apresentaram concentrações de ácido sórbico abaixo de 0,1%, que é o valor máximo permitido pela legislação (BRASIL, 1999), mesmo após os 57 dias de acondicionamento. Assim, os produtos estavam de acordo com a legislação vigente em relação à concentração de aditivos.

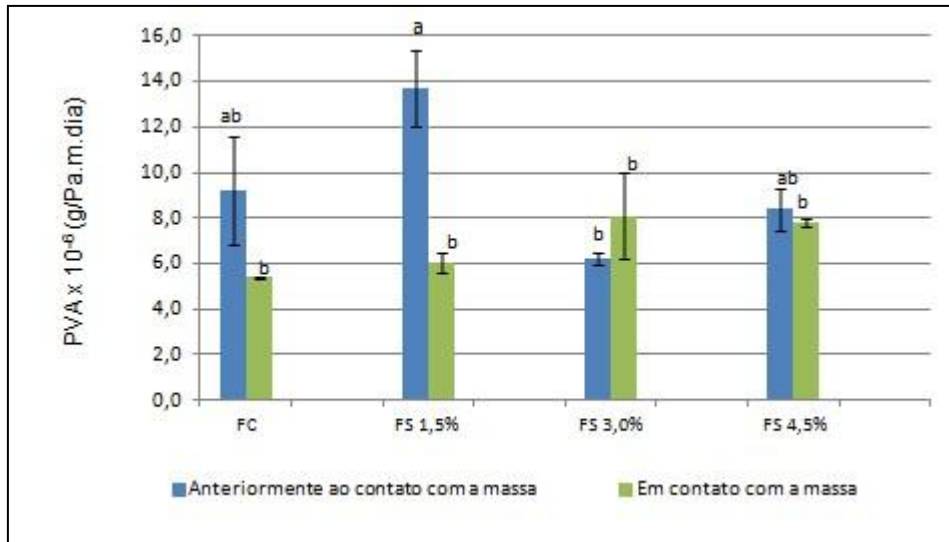
5. FILMES BIODEGRADÁVEIS INCORPORADOS COM SORBATO DE POTÁSSIO

5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.1 Caracterização dos Filmes

5.1.1.1 Opacidade aparente

A opacidade aparente foi determinada após 2 e 37 dias de armazenagem, nos filmes sem adição de sorbato (FC) e nos filmes com adição de 1,5% de sorbato (FS1,5%), 3,0% de sorbato (FS3,0%) e 4,5% de sorbato (FS4,5%) como mostra a Figura 12. As espessuras dos filmes variaram de 95,8 a 138,1 μm .



FC – filme controle sem adição do sorbato; FS1,5% – filme contendo 1,5% de sorbato; FS3,0% – filme contendo 3,0% de sorbato; FS4,5% – filme contendo 4,5% de sorbato.

Letras diferentes representam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias obtidas por meio do teste de Tukey.

Figura 12 Opacidade aparente dos filmes biodegradáveis após 2 e 37 dias de armazenamento refrigerado.

No início do experimento o filme FC apresentou valores de opacidade aparente maiores que FS3,0% e FS4,5%, provavelmente devido ao sorbato, que atuou como plastificante, permitindo uma maior mobilidade molecular entre as cadeias de amido. Em todas as formulações em que o conservador foi adicionado, a opacidade foi menor que a dos filmes FC.

Observa-se que os filmes FS4,5% apresentaram menor opacidade aparente no início do experimento. Com o envelhecimento do filme, as moléculas de amido podem se reassociar e formar uma estrutura mais ordenada, chegando até a uma estrutura cristalina (recristalização), que é mais compacta, dificultando a passagem de luz e, conseqüentemente tornando os filmes mais opacos (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Os filmes FS 1,5% e FS 3,0% não apresentaram diferença ao nível de 0,05 segundo teste Tukey, mas esses filmes, contendo o conservador, provavelmente também sofreram o envelhecimento, apresentando valores maiores do que no início do experimento. Já FC apresentou uma pequena queda de valor, não chegando a ser significativa, do início para o final do experimento, mas mesmo após 37 dias de acondicionamento a amostra se manteve mais opaca que as demais.

5.1.1.2 Propriedades mecânicas

Os valores das propriedades mecânicas dos filmes incorporados com sorbato de potássio estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 Propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis determinadas antes e após a embalagem da massa alimentícia por 28 dias.

Formulação	Tensão na ruptura (MPa)		Elongação (%)		Módulo de Young (MPa)	
	t ₀	t ₁	t ₀	t ₁	t ₀	t ₁
FC-T	2,6 ^{b,B} ±0,2	6,0 ^{a,A,B} ±2,6	132,0 ^{a,B} ±37,5	28,3 ^{b,A,B} ±23,8	13,9 ^{b,A} ±3,0	56,6 ^{a,A} ±44,0
FS 1,5-T	1,8 ^{b,C,D,E} ±0,2	4,3 ^{a,B,C} ±1,8	115,5 ^{a,B} ±35,5	15,2 ^{b,A,B} ±13,5	8,5 ^{b,B,C} ±2,1	24,3 ^{a,A,B} ±19,0
FS 3,0-T	1,7 ^{b,D,E} ±0,3	3,1 ^{a,C} ±1,3	156,1 ^{a,A,B} ±21,5	23,0 ^{b,A,B} ±24,2	5,4 ^{a,D} ±1,8	11,4 ^{a,B} ±23,9
FS 4,5-T	1,5 ^{b,E} ±0,3	2,8 ^{a,C} ±1,3	143,3 ^{a,A,B} ±33,0	41,6 ^{b,A} ±35,5	4,6 ^{a,D} ±0,8	10,5 ^{a,B} ±15,8
FC-L	3,0 ^{b,A} ±0,2	8,5 ^{a,A} ±3,8	177,2 ^{a,A} ±30,8	12,9 ^{b,A,B} ±13,3	12,7 ^{b,A} ±1,7	43,8 ^{a,A,B} ±33,1
FS 1,5-L	2,0 ^{b,C} ±0,1	3,1 ^{a,C} ±1,2	147,8 ^{a,A,B} ±25,2	6,7 ^{b,B} ±5,6	9,8 ^{a,B} ±1,0	30,5 ^{a,A,B} ±29,8
FS 3,0-L	1,9 ^{b,C,D} ±0,2	2,7 ^{a,C} ±0,9	121,2 ^{a,B} ±27,0	15,8 ^{b,A,B} ±16,1	7,1 ^{b,C,D} ±2,3	23,5 ^{a,A,B} ±16,9
FS 4,5-L	1,6 ^{b,D,E} ±0,3	2,4 ^{a,C} ±0,9	134,1 ^{a,B} ±25,4	38,4 ^{b,A,B} ±34,1	5,7 ^{b,D} ±1,2	14,2 ^{a,B} ±10,8

FC – filme controle sem adição do sorbato; FS1,5% – filme contendo 1,5% de sorbato; FS3,0% – filme contendo 3,0% de sorbato; FS4,5% – filme contendo 4,5% de sorbato.

t₀= anteriormente ao contato com a massa; t₁= em contato com a massa (28º dia)

T= sentido transversal, de expansão dos balões; L= sentido longitudinal, do processamento dos filmes

^{a,b} Médias com letras diferentes na mesma linha indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste Tukey.

^{A,B} Médias com letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste Tukey.

De acordo com a Tabela 10, observa-se, no início do período, que a tensão na ruptura das amostras FS 1,5%, FS 3,0% e FS 4,5% não diferiram entre si no sentido transversal, ao nível de 5% de significância, apenas FC diferiu das demais amostras. No sentido longitudinal a formulação controle também apresentou valores maiores ao nível de 5% de significância, FC obteve uma tensão de 3,0 e a FS4,5% apresentou uma tensão de 1,6 MPa. Com o passar dos dias, a tensão aumentou em todas as amostras em relação ao início.

Em filmes produzidos por extrusão-sopro, o comportamento anisotrópico observado é comum, pois, durante o processamento, o material fundido que deixa a matriz é estriado transversalmente (devido à pressão exercida pelo ar injetado) e longitudinalmente (devido à elongação proporcionada pelos rolos bobinadores), resultando em uma orientação molecular biaxial e cristalinidade residual induzida

pelo processo (MANRICH, 2005). Como as tensões em cada direção podem diferir, é normal a diferença observada nas propriedades mecânicas (OLIVATO, 2010).

Pelissari (2009) constataram que a adição do antimicrobiano, óleo essencial de orégano, ocasionou redução da tensão na ruptura dos filmes, provavelmente devido ao seu poder plastificante. Bertan (2008) constatou que a incorporação de sorbato em filmes de amido de mandioca modificado e gelatina causou um decréscimo na resistência à tração dos filmes, sendo maior com a quantidade sorbato adicionada de 2% para 4%, assim como no presente trabalho.

As elongações dos filmes no sentido transversal não diferiram entre si ao nível de 5% de significância. No sentido longitudinal, os filmes FS3,0% e FS4,5% apresentaram valores inferiores aos FC. Este resultado é o oposto ao verificado por Moraes et al. (2011), os autores constataram que o alongamento na carga máxima do filme de base celulósica incorporado com agente antimicrobiano (ácido sórbico) aumentou em relação ao filme controle; $1,7 \pm 0,7\%$ e $2,3 \pm 0,7\%$ para deformação na carga máxima para os filmes controle e filmes com 7% de ácido sórbico, respectivamente.

Os filmes produzidos com a formulação controle apresentaram queda na elongação de aproximadamente 92% do início ao final do experimento no sentido longitudinal, a FS1,5% de aproximadamente 95%, FS3,0% de 69% e FS4,5% de 71%. Percebe-se que no final do período as amostras se apresentaram bem desuniformes, o desvio-padrão de ambas as amostras foram altos, em média 21%.

O módulo de Young aumentou com o passar do tempo para FC e FS1,5%, no sentido transversal. Para FC seu valor foi quadruplicado e para FS1,5% seu valor foi quase triplicado. Já no sentido longitudinal a amostra FS1,5% foi a única que não diferiu ao nível de 5%, entre valores no início e no final do experimento. No final do período de armazenagem havia uma grande variabilidade entre as amostras de uma mesma formulação, caracterizada pelo alto desvio padrão, em média de 24 MPa.

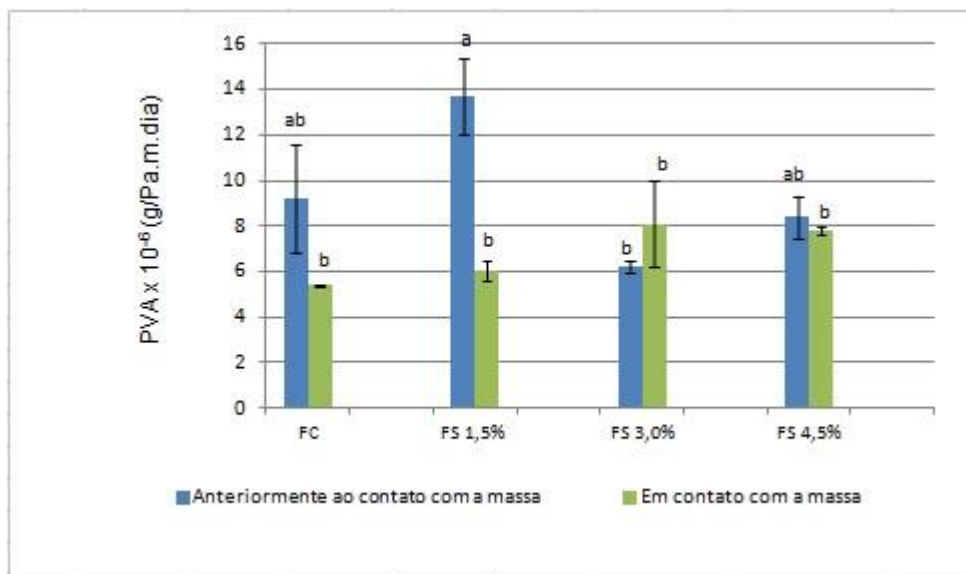
Ainda no final do período, o valor do módulo de Young diminuiu no sentido transversal, com a adição do sorbato, FC apresentou maior valor do que FS3,0% e FS4,5%. A amostra FC no sentido longitudinal apresentou um valor de aproximadamente 44 MPa, já a amostra FS4,5% um valor de 14 MPa, diferindo ao nível de 5% de significância segundo teste de Tukey. Lúcio et al. (2011) também verificaram que o filmes produzidos pelo método casting, com flocos de acetato e acetona e incorporado com 60% de óleo essencial de orégano (em relação ao peso

do acetato de celulose) apresentou valores menores do módulo de elasticidade que o filme controle, sendo caracterizado como um filme de menor rigidez.

De maneira geral, a tensão dos filmes aumentou durante o armazenamento, enquanto que a elongação diminuiu e o Módulo de Young aumentou, ou seja, os filmes se tornaram mais frágeis e rígidos provavelmente devido ao processo de recristalização (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

5.1.1.3 Permeabilidade ao vapor de água

Os dados de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes FC, FS1,5%, FS3,0% e FS4,5% são mostrados na Figura 13.



FC – filme controle sem adição do sorbato; FS1,5% – filme contendo 1,5% de sorbato; FS3,0% – filme contendo 3,0% de sorbato; FS4,5% – filme contendo 4,5% de sorbato. Letras diferentes representam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias obtidas por meio do teste de Tukey.

Figura 13 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes biodegradáveis antes e após contato de 40 dias com a massa alimentícia fresca.

A PVA do filme FS1,5% anteriormente ao contato com a massa foi maior do que a PVA encontrada quando o filme estava em contato com a mesma, ao nível de 5% de significância, ou seja, com o envelhecimento e consequente recristalização os filmes ficaram menos permeáveis, devido a um número maior de interações entre as

cadeias do amido. Entretanto a PVA das formulações FC, FS3,0% e FS4,5%, ao longo do período não diferiram ao nível de 5% de significância.

Costa (2008) verificou que para filmes de amido termoplástico e PBAT (na proporção 90:10) a PVA foi de $1,1 \times 10^{-5}$ g/m.Pa.dia, sob gradiente de umidade relativa de 33-64%, valores aproximados ao presente trabalho.

Já Olivato (2010) observou que filmes de amido, glicerol, ácido cítrico e PBAT apresentaram uma permeabilidade de aproximadamente $2,7 \times 10^{-6}$ g/m.Pa.dia, sob gradiente 33-75% UR, valores inferiores aos encontrados neste trabalho.

5.1.2 Caracterização das Massas Alimentícias

5.1.2.1 Análises microbiológicas

5.1.2.1.1 Contagem de coliformes a 45°C

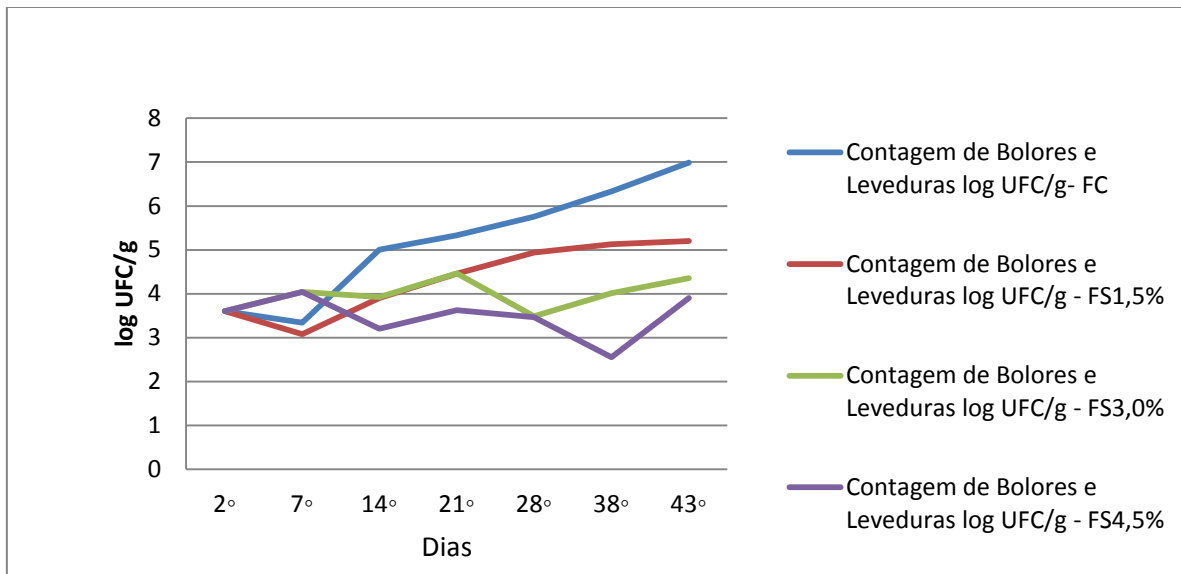
Foram realizadas contagens quinzenalmente de coliformes totais nas massas alimentícias, e até o 40º dia a contagem foi < 3 NMP/g para todas as amostras. Não foi necessário realizar o teste de coliformes a 45°C, pois como descrito no item 5.1.1.1 do capítulo 5, os tubos contendo CLBVB (caldo lactosado bile verde brilhante) não formaram gás, encerrando, assim, o procedimento. Conclui-se que o alimento estava apto para o consumo, não apresentando contaminação de origem fecal, ou por falta de condições higiênico-sanitárias adequadas.

5.1.2.1.1 Contagem de bolores e leveduras

A contagem de bolores e leveduras foi determinada durante um período de 42 dias, nas massas embaladas com filmes sem adição de sorbato (FC) e com filmes com adição de 1,5% de sorbato (FS1,5%), 3,0% de sorbato (FS3,0%) e 4,5% de sorbato (FS4,5%) como mostra a Figura 14.

As amostras embaladas em filmes sem incorporação do sorbato (FC) apresentaram um crescimento de 3 ciclos log do início aos 43 dias de armazenagem. Já as amostras embaladas em FS1,5% e FS3,0% apresentaram um crescimento de 2 e 1 ciclos log, respectivamente. Os valores de FS4,5% no início e no final do experimento não diferiram ao nível de 5% de significância, diferentemente

das demais amostras. Assim, observa-se que quanto maior a quantidade de sorbato incorporado nos filmes, menor o crescimento de bolores e leveduras. Esta relação foi gradual e significativa, já que a FC apresentou um grande aumento da contagem microrganismos já a partir do 14º dia de armazenamento (5 log UFC/g).



FC – filme controle sem adição do sorbato; FS1,5% – filme contendo 1,5% de sorbato; FS3,0% – filme contendo 3,0% de sorbato; FS4,5% – filme contendo 4,5% de sorbato.

Figura 14 Contagem de bolores e leveduras das massas alimentícias embaladas com filmes biodegradáveis ao longo de 43 dias de armazenagem a 10°C.

A análise teve que ser encerrada no 43º dia, pois as amostras estavam visivelmente contaminadas com colônias aparentes.

Segundo a legislação vigente RDC 12 (BRASIL, 2001a), atualmente, não existe limite para contagem de bolores e leveduras em massas. Entretanto, baseada na legislação anterior a Portaria 451 (BRASIL, 1997), o limite de tolerância para massas alimentícias frescas era de 4 log UFC/g.

Segundo Silveira (2005) para massas de pastel embaladas com filmes ativos incorporados com 3% de ácido sórbico na espessura de 70 µm, a contagem de bolores e leveduras após 40 dias não ultrapassaram 2,7 log UFC/g. Já o filme com 7% do conservador na espessura de 25 µm após 40 dias apresentou uma contagem de aproximadamente 2,8 log UFC/g.

Moraes et al. (2007) utilizaram filmes ativos de base celulósica para conservação de manteiga. A manteiga pode sofrer deterioração por fungos devido à presença especialmente de *G. candidum* (*Oospora lactis*), que produzem colorações referentes às cores dos seus esporos. Leveduras negras do gênero *Torula* também causam manchas na manteiga. Foram realizadas análises de bolores e leveduras após 0, 10 e 20 dias de armazenamento sob refrigeração. A contagem inicial foi de 3×10^6 UFC/g e após 10 e 20 dias de estocagem observou-se redução de 1 ciclo log (9×10^5 UFC/g) e 2 ciclos log (8×10^4 UFC/g) para manteiga embalada com filme incorporado com 7% de ácido sórbico, respectivamente. Comprova-se, assim, que a embalagem ativa foi efetiva para o controle desse tipo de microrganismos.

5.1.2.2 Ensaio físico-químico

5.1.2.2.1 Determinação da atividade de água e do teor de umidade

A Tabela 11 apresenta a variação do valor da atividade de água nas massas alimentícias embaladas com o filme controle (FC), com o filme incorporado com 1,5; 3,0 e 4,5% de sorbato (FS1,5%, FS3,0% e FS4,5%) durante o período de armazenamento de 36 dias e a temperatura em que o ensaio foi realizado.

Tabela 11 Atividade de água das massas alimentícias embaladas com filmes biodegradáveis após 1 e 36 dias de armazenagem.

Tempo de armazenagem (dia)	FC		FS1,5%		FS3,0%		FS4,5%	
	Aa	T°C	Aa	T°C	Aa	T°C	Aa	T°C
1	0,97	24,2	0,97	24,2	0,97	24,2	0,97	24,2
36	0,93	24,6	0,95	24,5	0,93	24,6	0,94	24,6

FC – filme controle sem adição do sorbato; FS1,5% – filme contendo 1,5% de sorbato; FS3,0% – filme contendo 3,0% de sorbato; FS4,5% – filme contendo 4,5% de sorbato.

Em todas as formulações ocorreu um decréscimo de aproximadamente 0,04 no valor da atividade de água ao longo do período, mas pode-se considerar que mesmo ao final dos dias de acondicionamento, a Aa se encontrou alta, na média de 0,94. Uma atividade de água neste valor contribui para o crescimento de microrganismos

nas amostras, o que se torna necessário o controle microbiológico e no caso do presente trabalho, por meio do uso das embalagens ativas.

O teor de umidade das massas acondicionadas em FC, FS1,5%, FS3,0% e FS4,5% foi determinado durante o período de 30 dias, como mostra a Tabela 12.

Ao longo do período analisado, o teor de umidade de todas as amostras decaiu, em média, 4,6%, possivelmente devido à evaporação da água presente nas massas. Todas as amostras estão de acordo com a legislação da Agência Nacional de Vigilância Sanitária que estipula uma umidade máxima de 35% (Brasil, 2000).

Tabela 12 Teor de umidade das massas acondicionadas em FC, FS1,5%, FS3,0% e FS4,5% determinado no 1° e no 30° dia de armazenamento.

Tempo de armazenagem (dia)	Umidade (%)			
	FC	FS1,5%	FS3,0%	FS4,5%
1	30,1 ^a ± 0,2	30,1 ^a ± 0,2	30,1 ^a ± 0,2	30,1 ^a ± 0,2
30	25,5 ^b ± 0,4	25,0 ^b ± 0,7	25,6 ^b ± 1,9	26,0 ^b ± 0,1

FC – filme controle sem adição do sorbato; FS1,5% – filme contendo 1,5% de sorbato; FS3,0% – filme contendo 3,0% de sorbato; FS4,5% – filme contendo 4,5% de sorbato. Letras diferentes representam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias obtidas por meio do teste de Tukey.

5.1.2.2.2 Determinação de cor

Através do sistema CIELab, foram determinados os valores de luminosidade (L^*), valores do parâmetro (a^*), verde-vermelho, e valores do parâmetro (b^*), azul-amarelo, das massas alimentícias durante o período de armazenamento de 40 dias (Tabela 13).

A luminosidade (L^*) das massas embaladas com filme FS4,5% foi mais alta que a das embaladas com filme FC no final do experimento. O parâmetro a^* aumentou 21% para as massas embaladas com FS1,5% ao longo do período 40 dias de armazenamento. Percebe-se, de maneira geral, que aproximadamente no 30° dia, os valores deste parâmetro (a^*) aumentaram, e as massas apresentaram uma coloração mais avermelhada em comparação aos primeiros dias armazenamento

(Figura 15). Após o 31° dia houve uma pequena redução nesses valores, de 20% e 17,6%, nas massas acondicionadas em FC e em FS3,0% respectivamente.

O parâmetro b^* das massas diminuiu durante o período de análise na maioria das amostras, sendo de 22%, 24% e 11% nas massas acondicionadas com FC, FC3,0% e FS4,5% , respectivamente. As amostras tenderam para uma tonalidade azulada com o passar dos dias, sendo que as massas embaladas com FC, FS3,0% e FS4,5% apresentaram uma variação mais acentuada do parâmetro b^* do que com FS1,5%.

A diferença global (ΔE) das amostras, de maneira geral, aumentou ao longo do período de armazenagem. A variação ΔE determina a alteração da cor das amostras ao longo de sua armazenagem. No 15° dia as amostras variaram em média 3,5, assim ocorreu um aumento desde parâmetro passando para 5,8 em média no 40° dia de armazenamento. FS1,5% foi a única amostra que teve seu valor inalterado entre o 31° e 40° dia.

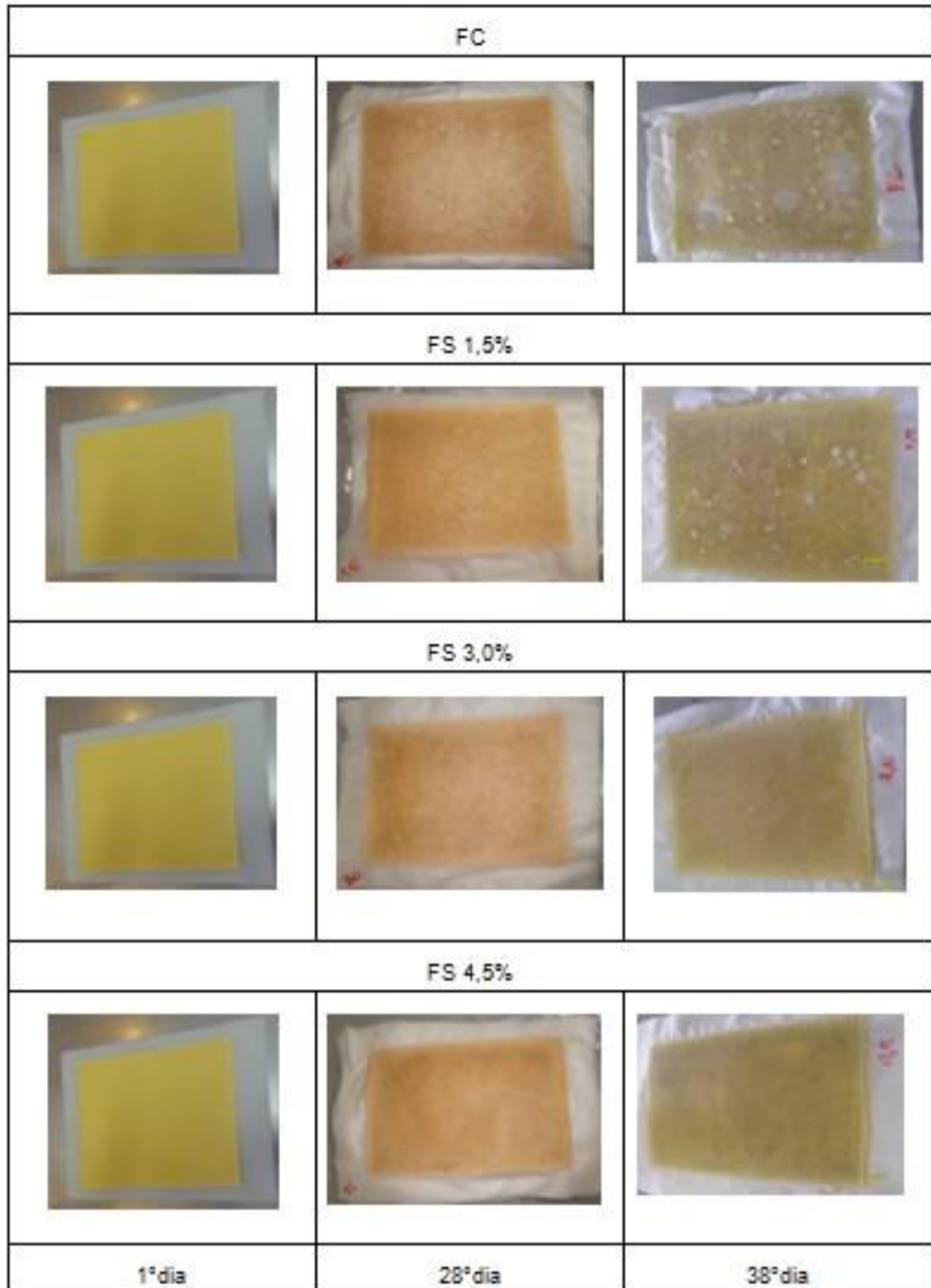
Tabela 13 Valores de L^* , a^* e b^* determinados durante o período de armazenamento das amostras FC, FS1,5%, FS3,0% e FS4,5%.

Amostra	Parâmetro	Dia			
		2°	15°	31°	40°
FC	L^*	64,5 ^{b,c,d,e,f}	66,6 ^{b,c,d}	63,0 ^{c,d,e,f}	61,6 ^{e,f}
	a^*	4,8 ^d	4,7 ^d	7,0 ^a	5,6 ^{b,c,d}
	b^*	36,0 ^{b,c,d}	38,5 ^{a,b}	33,2 ^{d,e}	28,1 ^f
	ΔE	0,0	3,3	3,9	8,5
FS1,5%	L^*	64,5 ^{b,c,d,e,f}	66,6 ^{b,c,d}	65,0 ^{b,c,d,e}	63,9 ^{b,c,d,e,f}
	a^*	4,8 ^d	3,4 ^e	6,5 ^{a,b}	5,8 ^{b,c}
	b^*	36,0 ^{b,c,d}	33,8 ^{c,d,e}	36,3 ^{b,c}	34,6 ^{c,d,e}
	ΔE	0,0	3,3	1,8	1,8
FS3,0%	L^*	64,5 ^{b,c,d,e,f}	67,3 ^{a,b,c}	68,3 ^{a,b}	62,2 ^{d,e,f}
	a^*	4,8 ^d	4,7 ^d	5,9 ^{b,c}	4,8 ^d
	b^*	36,0 ^{b,c,d}	39,5 ^a	39,9 ^a	27,4 ^f
	ΔE	0,0	4,5	5,6	8,9
FS4,5%	L^*	64,5 ^{b,c,d,e,f}	60,1 ^f	71,5 ^a	66,6 ^{b,c,d}
	a^*	4,8 ^d	3,7 ^e	5,8 ^{b,c}	5,2 ^{c,d}
	b^*	36,0 ^{b,c,d}	32,8 ^e	32,8 ^a	31,9 ^e
	ΔE	0,0	3,2	3,2	4,1

FC – filme controle sem adição do sorbato; FS1,5% – filme contendo 1,5% de sorbato; FS3,0% – filme contendo 3,0% de sorbato; FS4,5% – filme contendo 4,5% de sorbato.

Letras diferentes representam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias obtidas por meio do teste de Tukey.

As massas alimentícias foram formuladas com semolina e com farinha de trigo comum, na proporção aproximada de 1:3. O escurecimento da massa é resultado do grau de pureza da farinha ou semolina, além das reações bioquímicas que ocorrem durante o processamento e armazenamento das massas. Podem ocorrer reações oxidativas de natureza enzimática, tais como, a ação da enzima polifenoloxidase e da peroxidase. Essas reações bioquímicas são dependentes da presença de oxigênio no meio, acelerando essas modificações. A variação significativa da cor pode ser devido à provável influência do tempo de amassamento das amostras, incorporando mais ou menos oxigênio na massa, associado à sensibilidade do equipamento utilizado para a realização dos ensaios de cor (ORTOLAN, 2010).



FC – filme controle sem adição do sorbato; FS1,5% – filme contendo 1,5% de sorbato; FS3,0% – filme contendo 3,0% de sorbato; FS4,5% – filme contendo 4,5% de sorbato.

Figura 15 Alteração de cor das amostras FC, FS1,5%, FC3,0% e FS4,5% ao longo de 38 dias de armazenamento.

5.1.3 Interação Massa/Filme

Foi realizada a quantificação do sorbato nas massas alimentícias intercaladas com o filme contendo 1,5% (FS1,5%), 3,0% (FS3,0%) e 4,5% (FS4,5%) do antimicrobiano durante o período de 36 dias de acondicionamento, como mostra a Tabela 14.

Tabela 14 Concentração de sorbato presente nas massas alimentícias embaladas no período de 36 dias de armazenamento.

Tempo de armazenagem (dia)	Formulação	Concentração de sorbato na massa (mg / 100 g)
22°	FS1,5%	0,12
	FS3,0%	0,31
	FS4,5%	0,028
36°	FS1,5%	0,029
	FS3,0%	0,023
	FS4,5%	0,039

FC – filme controle sem adição do sorbato; FS1,5% – filme contendo 1,5% de sorbato; FS3,0% – filme contendo 3,0% de sorbato; FS4,5% – filme contendo 4,5% de sorbato.

As massas alimentícias embaladas com filmes FS1,5%, FS3,0% e FS4,5% apresentaram concentração de sorbato abaixo de 0,1%, que é o máximo permitido pela legislação (BRASIL, 1999), mesmo após os 36 dias de acondicionamento e estão de acordo com a legislação vigente em relação à concentração de aditivos.

6. CONCLUSÕES

Os filmes biodegradáveis produzidos a partir de blendas de amido, poli(adipato co-tereftalato de butileno), glicerol e ácido sórbico ou sorbato de potássio apresentaram propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água adequadas para utilização como embalagem ativa de massas alimentícias frescas.

Tanto os filmes contendo conservador ácido sórbico quanto sorbato de potássio controlaram o desenvolvimento de microrganismos (mesófilos totais, bolores e

leveduras) em massas frescas, aumentando a vida de prateleira do produto. Além disso, a quantidade de ácido sórbico / sorbato de potássio que migrou para o produto foi bem menor que a concentração permitida pela legislação brasileira para massas frescas.

Filmes contendo 4,5% de sorbato de potássio controlaram melhor o desenvolvimento de microrganismos no produto e podem ser considerados adequados para utilização como embalagem ativa para massas frescas alimentícias.

REFERÊNCIAS

- ALVES, V.D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch films properties. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 941-946, 2007.
- ALZAMORA, S. M. Pre conservación de frutas por métodos combinados. In: **Congreso Mundial de Tecnología de Alimentos**. Anais, Buenos Aires, 1984.
- AOAC - **Association of Official Agricultural Chemists**. Official Methods of Analysis, 14 ed. Washington, 1984. 1141p.
- AQUINO, A. C. M. S; SANTOS, J. C.; CASTRO, A. A.; SILVA, G. F. Caracterização físico-química e microbiológica de farinha de inhame durante o armazenamento em diferentes embalagens. **Scientia Plena**, v. 7, n. 11, p. 1-5, 2011.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. Viçosa: Editora UFV, 1995, 335 p.
- ASTM – **American Society For Testing And Materials**. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia: ASTM, 1996.
- 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.
- BEMILLER, J. N.; HUBER, K. C. Carboidratos. In: DAMODARAN, S., PARKIN, K. L., FENNEMA, O. R (Eds). **Química de Alimentos de Fennema**. 4 ed., Porto Alegre: Artmed, 2010, p. 76-129.
- BERTAN, L.C. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos à base de polímeros de fontes renováveis e sua aplicação no acondicionamento de pães de forma**. 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008. Disponível em: <http://www.fea.unicamp.br/alimentarium/ver_documento.php?did=688&pid=4&p=24&order=titulo>. Acesso em: 11 jun. 2010.
- BOBBIO, F. O. **Introdução à química de alimentos**. 3 ed. São Paulo: Varela, 2003, 238 p.
- BONA, J. C. **Preparação e Caracterização de Filmes Biodegradáveis a partir de Blendas de Amido com Polietileno**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007. Disponível em: <http://www.pgeal.ufsc.br/files/2011/01/Disserta%C3%A7%C3%A3o_Jaqueline-C-De-Bona_2007.pdf>. Acesso em: 14 dez. 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde – Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria nº 451, de 19 de setembro de 1997. Regulamento Técnico Princípios Gerais para o Estabelecimento de Critérios e Padrões Microbiológicos para Alimentos. **Diário Oficial da União**, 1997. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/451_97.htm>. Acesso em: 15 out. 2011.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 385, de 05 de agosto de 1999. Regulamento Técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para categoria de alimentos 6 – cereais e produtos de/ou à base de cereais. **Diário Oficial da União**, 1999. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/385_99.htm>. Acesso em: 20 out. 2011.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 93, de 31 de outubro de 2000. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Massa Alimentícia. **Diário Oficial da União**, 2000. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2000/93_00rdc.htm>. Acesso em: 15 out. 2011.

BRASIL. Agência Nacional da Vigilância Sanitária. Resolução - RDC nº 12, de 02 de janeiro de 2001. REGULAMENTO TÉCNICO SOBRE PADRÕES MICROBIOLÓGICOS PARA ALIMENTOS. **Diário Oficial da União**, 2001a. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_01rdc.htm>. Acesso em: 23 nov. 2011.

BRASIL. Agência Nacional da Vigilância Sanitária. Resolução - RDC nº 34, de 9 de março de 2001. A Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária no uso da atribuição que lhe confere o art. 11 inciso IV do Regulamento da ANVISA aprovado pelo Decreto 3.029, de 16 de abril de 1999, em reunião realizada em 7 de março de 2001. **Diário Oficial da União**, 2001b. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/34_01rdc.htm>. Acesso em: 23 nov. 2011.

BRASIL Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Instituto Adolfo Lutz. Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos. Brasil: Ministério da Saúde, 2005.

BRÜMMER, T.; MEUSER, F.; LENGERICH, B.; NIEMANN, C. Expansion and functional properties of corn starch extrudates related to their molecular degradation, product temperature and water content. *Starch – Stärke*, v.54, n.1, p.9-15, 2002.

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, n. 5, p. 953-958, 1996.

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

COSTA, Daryne L. M. G. Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT). Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008. Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&o_obra=110379>. Acesso em: 23 abr. 2012.

COSTA, C.; LUCERA, A.; MASTROMATTEO, M.; CONTE, A.; NOBILE, M. A. Shelf life extension of durum semolina-based fresh pasta, *International Journal of Food Science and Technology Italy*, v. 45, n. 8, p. 1545-1551, 2010.

CRUZ, Renato Souza; SOARES, Nilda de Fátima Ferreira. Efeito da adição de CO₂ sobre o crescimento microbiano em macarrão tipo massa fresca. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 22, n. 2, 2002.

CRUZ, R. S.; SOARES, N. F. F.; ANDRADE, N. J. Evaluation of oxygen absorber on antimicrobial preservation of lasagna-type fresh pasta under vacuum packed. *Ciência e Agrotecnologia*, Lavras, v. 30, n. 6, p. 1135-1138, 2006.

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on rAa materials from crops and their impact on waste management. *Industrial Crops and Products*, v. 23, n. 2, p. 147-161, 2006.

DEGIRMENCIOGLU, N.; GÖCMEN, D.; INKAYA, A. N.; AYDIN, E.; GULDAS, M.; GONENC, S. Influence of modified atmosphere packaging and potassium sorbate on microbiological characteristics of sliced Bread. **Journal of Food Science and Technology**, Turquia, v. 48, n. 2, p. 236–241, 2011.

DEL NOBILE, M. A.; DI BENEDITTO. N.; SURIANO. N.; CONTE, A.; LAMACCHIA. C.; CORBO, M. R.; SINIGAGLIA, M. Use of natural compounds to improve the microbial stability of Amaranth-based homemade fresh pasta. *Food Microbiology*, v. 26, n. 2, p. 151-156, 2009.

FAUD, T.; PRABHASANKAR, P. Influences of India's Local Wheat Varieties and Additives on Quality of Pasta. *Food and Bioprocess Technology*, 2011, DOI: 10.1007/s11947-011-0679-3. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/hv5l385011308276/>>. Acesso em: 27 nov. 2011.

FEILLET, P.; AUTRAN, J. C.; VERNIÈRE, C. I. Pasta brownness: an assessment. *Journal of Cereal Science*, v.32, n. 3, p. 215-233, 2000.

FONTES, B. M. Pequenas empresas e grandes negócios. *Descartáveis biodegradáveis*, São Paulo, n.276, p.50, jan. 2012.

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; MALI, S.; DALL'ANTONIA, L. H.; BARRETO, V. J. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. *Química Nova*, v. 34, n. 9, p. 1507-1510, 2011.

GARIB, C. C. Alimentação balanceada: uma proposta alternativa para a merenda escolar. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível em: <http://www.rebrae.com.br/artigo/tese_ae.pdf>. Acesso em: 08 jan. 2012.

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.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J-L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat and lipids: water vapor permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science and Technology*, v.29, n. 1, p.39-50, 1994.

GUILBERT, S.; CUQ, B.; GONTARD, N. Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials. *Food Additives and Contaminants*, v. 14, n. 6-7, 1997.

HAN, J. H. Antimicrobial food packaging. *Food Technology*, v. 54, n. 3, p. 56-65, 2000.

JAY, J. M.; LOESSNER, M. J.; GOLDEN, D. A. *Modern Food Microbiology*. 3 ed. New York: Chapman & Hall. 2005, 790p.

JONHED, A. Properties of modified starches and their use in the surface treatment of paper. Dissertação (Mestrado), Karlstad University Studies, Sweden, 2006. Disponível em: <https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:UbS_mKCKXf8J:kau.diva-portal.org/smash/get/diva2:6450/FULLTEXT01+&hl=pt-BR&gl=br&pid=bl&srcid=ADGEESgnmUIxCKZSDsYWNGa9TIGqzjkH5Fc5ht91o-DTQulkzhwsMZvXgSqXeEleuhjWYKtzE4882XKrnjqOyXYzonBjMizYzgXbSm4Xv0ndmdo66KzUJUO_8srIY8RgP2O6sNbroTpV&sig=AHIEtbSfECqfyPxlC3RzYXkFOohklvAQfw>. Acesso em: 23 abr. 2012.

LAWTON, L. W. Effect of starch type on the properties of starch containing films. *Carbohydrate Polymers*, v. 29, n. 3, p. 203-208, 1996.

LIMJAROEN, P.; RYSER, E.; LOCKHART, H.; HARTE, B. Development of a food packaging coating material with antimicrobial properties. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, v. 19, n. 2, p. 95-109, 2003.

LINDSAY, R. C. Aditivos alimentares. In: DAMODARAN, S., PARKIN, K. L., FENNEMA, O. R (Eds). *Química de Alimentos de Fennema*. 4 ed., Porto Alegre: Artmed, 2010, p. 537-583.

LIU, H.; Xie, F.; Yu, L.; Chen, L.; Li, L. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, v.34, N. 12, p.1348-1368, 2009.

LÚCIO, L. M. F.; SILVEIRA, M. S. A.; GERALDINE, R. M.; TAKEUCHI, K. P.; TORRES, M. C. L.; MOURA, C. J. Uso de filmes ativos antimicrobianos incorporados com óleo essencial de orégano (*Origanum vulgare* L.) na conservação de massa fresca. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, n. 63, 2011, Goiânia. Anais... Goiânia: Conpeex, 2011. Disponível em: <http://www.sbpcnet.org.br/livro/63ra/conpeex/trabalhos-pibic/LISIA_MA.PDF>. Acesso em: 21. Nov. 2011.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MANRICH, S. Processamento de Termoplásticos. São Paulo: Artliber Editora, 2005, 431p.

MATSUO, R.R.; DEXTER, J.E. Relationship between some durum wheat characteristics and semolina milling properties. Canadian Journal of Plant Science, v.60, n. 1, p.49-53, 1980.

MAYOU, J.; MOBERG, L. Cereal and cereal products. In VANDERZANT, C. & SPLITTSTOESSER, D. F. (Eds.). Compendium of methods for the microbiological examination of foods 3. ed. Washington DC: American Public Health Association, 1992, p. 995–1006.

MITCHELL, A. J. Formulation and Production of Carbonated Soft Drinks. New York: Blackie And Son Ltd, 1990. 361p. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=GdJx4KigsJwC&oi=fnd&pg=PA1&dq=alan+MITCHELL,+1990+Formulation+and+Production+of+Carbonated+Soft+Drinks&ots=adxusdfYT6&sig=6w7hMFKIVMnmv_F9ncTzfQ8OPPE#v=onepage&q=alan%20MITCHELL%2C%201990%20Formulation%20and%20Production%20of%20Carbonated%20Soft%20Drinks&f=false>. Acesso em: 10. Fev. 2012.

MORAES, A. R. F.; GOUVEIA, L. E. R.; SOARES, N. F. F.; SANTOS, M. M. S.; GONÇALVES, M. P. J. C. Desenvolvimento e avaliação de filme antimicrobiano na conservação de manteiga. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 27, suplemento 1, p. 33-36, 2007.

MORAES, A. R. F.; VIDIGAL, M. C. T. R.; SOARES, N. F. F.; MORAES, L. P.; MELO, N. R.; GONÇALVES, M. P. J. C. Desenvolvimento e avaliação de filme antimicrobiano aromatizado para aplicação em massa de pastel. Ciência Rural, v. 41, n. 3, 2011.

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, N. 3, p. 446-453, 2007.

OLIVATO, J. B.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeito de embalagem biodegradável de amido no armazenamento de queijo processado. Semina. Ciências Agrárias, v. 27, n.1, p. 81-88, 2006.

OLIVATO, J. B. Compatibilizantes na extrusão reativa de blendas amido/poli (butileno adipato co-tereftalato para produção de filmes biodegradáveis. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000160366>>. Acesso em: 23 abr. 2012.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, n. 4, p. 2614-2618, 2012.

ORTOLAN, F.; COELHO, H. S.; GOULARTE, V. D. S.; MOLINA, P. D. S.; AIRES, E. M.; CORREA, K. V. L. Caracterização da cor de massas frescas elaboradas com farinha de trigo de diferentes genótipos durante o período de armazenamento. *Congrega Urcamp*, v. 6, n.6, 2010. Disponível em: <<http://200.17.169.30/congrega2010/revista/artigos/661.pdf>>. Acesso em: 13.dez.2011.

OUATTARA, B.; SIMARD, R. E.; PIETTE, G.; BEGIN, A.; HOLLEY, R. A. Diffusion of acetic and propionic acids from chitosan-based antimicrobial packaging films. *Journal of Food Science*, v. 65, n.5, p. 768-773, 2000.

PANFILI, G.; FRATIANNI, A.; IRANO, M. Improved normal-phase high-performance liquid chromatography procedure for the determination of carotenoids in cereals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 52, n. 21, p. 6373-6377, 2004.

PEDRELLI, T.; VICINI, L.; SPOTTI, E.; MUTTI, P.; BIANCO, S.; DALL'AGLIO, G. Prolungamento della shelf-life di prodotti da forno confezionati in atmosfera modificata. *Industrie Alimentari*, v. 33, n. 330, p. 988-995, 1994.

PELISSARI, F. M. Produção e caracterização de filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009. Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=138921>. Acesso em: 17 jun. 2011.

PELISSARI, F. M.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Extrusion Parameters Related to Starch/Chitosan Active Films Properties. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 46, n. 4, p. 702-710, 2011.

QUEIROZ, A.U.B. e COLLARES-QUEIROZ, F.P. Innovation and industrial trends in bioplastics. *Polymer Reviews*, v.49, n.2 ,p.65-78, 2009.

RAQUÉZ, J. M.; NABAR, Y.; SRINIVASAN, M.; SHIN, B-Y.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers*, v. 74, n. 2, p. 159-169, 2008.

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*, v. 118, n. 3, p. 702-711, 2010.

REID, D. S.; FENNEMA, O. R. Água e gelo. In: DAMODARAN, S., PARKIN, K. L., FENNEMA, O. R (Eds). *Química de Alimentos de Fennema*. 4 ed., Porto Alegre: Artmed, 2010, p. 26-72.

REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and tertiary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylenes adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, v. 77, n. 3, p. 576-582, 2009.

SAKANAKA, L.S. Confeção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA). *Dissertação (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.*

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*. Campinas: CETEA/ITAL, 2002, p. 137-175.

SBRT - SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS. Banco de respostas técnicas. *Toxicidade do Sorbato*, 2008. Disponível em: <<http://sbrtv1.ibict.br/upload/sbrt-referencial9311.pdf>>. Acesso em: 30 jan. 2012

SHI, R.; ZHANG, Z.; LIU, Q.; HAN, Y.; ZHANG, L.; CHEN, D.; TIAN, W. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers*, v. 69, N. 4, p. 748-755, 2007.

SHI, R.; BI, J.; ZHANG, Z.; ZHU, A.; CHEN, D.; ZHOU, X.; ZHANG, L.; TIAN, W. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate Polymers*, v. 74, n. 4, p. 763-770, 2008.

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, Londrina*, v. 28, n.1, p.79-88, 2007.

SILVA, N. ; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A.; TANIWAKI, M. H.; SANTOS, R. F. S.; GOMES, R. A. R. *Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos*. São Paulo: Livraria Varela Editora, 2007. 552 p.

SILVEIRA, M. F. A. Filmes antimicrobianos com ácido sórbico na conservação de massa de pastel. *Tese (Doutorado)*. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005. Disponível em: <http://ged1.capes.gov.br/CapesProcessos/919651-ARQ/919651_5.PDF> Acesso em: 20 nov. 2010.

SILVEIRA, M. F. A.; SOARES, N. F. F.; GERALDINE, R. M.; ANDRADE, N. J.; BOTREL, D. A.; GONÇALVES, M. P. J. Active film incorporated with sorbic acid on pastry dough conservation. *Food Control*, v. 18, n. 9, p. 1063-1067, 2007.

SOARES, N. F. F.; RUTISHAUSER, D. M.; MELO, N.; CRUZ, R. S.; ANDRADE, N. J. Inhibition of microbial growth in bread through active packaging. *Packaging Technology and Science*, v. 15, n. 3, p. 129-132, 2002.

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

TALJA, R. A.; HELÉN, H.; ROSS, Y. H.; JOUPPILA, K. Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, n. 2, p. 269-276, 2008.

TANADA-PALMU, P.S.; GROSSO, C.R.F. Development and characterization of edible films base on glúten from semi-hard and soft Brazilian wheat flours (development of films based on gluten from wheat flours). *Revista Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, v. 23, n. 2, p. 264-269, 2003.

TANIWAKI, M. H; SILVA, N. Fungos em alimentos: Ocorrência e detecção. Campinas: Instituto de tecnologia de Alimentos (ITAL), 2001, 82 p.

THUNWAL, M.; KUTHANOVÁ, V.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic starch, *Carbohydrate Polymers*, v. 71, n.4, p. 583-590, 2008.

VALORFITO - Sistema Integrado de Gestão de Embalagens e Resíduos em Agricultura. Funcionamento do sistema. Disponível em: <http://www.valorfito.com/funcionamento_sist.html>. Acesso: 13 Abr. 2012.

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, 1995, p. 19-66.