



Filmes de fibras naturais como celulose em conjunto com glicerol, onde suas características foram analisadas, levando em consideração a manipulação por meio de tratamento térmico e diversos testes, em diferentes concentrações para própria melhoria.

Films , natural fibers such as cellulose together with glycerol , which characteristics were analyzed , taking into consideration the handling by heat treatment and several tests at different concentrations own improvement.

FILMES COMESTÍVEIS À BASE DE CELULOSE BACTERIANA E GLICEROL

Jeoadã K. Silva^a, Jéssica S. Silva^{a*}, Cynthia G.O.Coimbra^b

^a Discentes do curso de Bacharelado em Farmácia da Faculdade ASCES – Avenida Portugal, 1119 - Universitário, Caruaru - PE, 55016-400

^b Docente do curso de Bacharelado em Farmácia da Faculdade ASCES – Avenida Portugal, 1119 - Universitário, Caruaru - PE, 55016-400

Resumo: A produção de revestimentos comestíveis a base de celulose bacteriana fez-se pelo método de coacervação simples com o objetivo de avaliar a influência das concentrações de glicerol e dos períodos de aquecimento em forno micro-ondas sob as propriedades dos filmes. As membranas foram avaliadas quanto à transparência, à solubilidade, à capacidade de intumescimento, à permeabilidade e à molhabilidade. Em concentrações elevadas de glicerol, o aumento do aquecimento reduziu a taxa de intumescimento dos filmes, mas não influenciou a espessura, a transparência foi elevada independente da concentração e do tratamento térmico, todos os filmes foram hidrofílicos ao ponto de formarem um ângulo raso na molhabilidade, maiores valores de solubilidade foram obtidos com menores concentrações de glicerol e maiores tempos de aquecimento enquanto que maiores concentrações de glicerol e reduzidos tratamentos

térmicos reduziram a permeabilidade ao vapor de água dos filmes. A celulose bacteriana adquiriu um caráter mais hidrofílico, permeável, transparente e solúvel devido à adição do plastificante associado ao tratamento térmico.

Palavras-chave: filmes, celulose bacteriana, glicerol, aquecimento.

INTRODUÇÃO

A busca por alternativas a utilização de embalagens com fontes renováveis em substituição as derivadas de petróleo desencadeou a produção de materiais biodegradáveis como tendência em aplicações para revestimentos em alimentos.¹São produzidos com materiais biológicos, geralmente, como polissacarídeos, proteínas, lipídios e derivados.⁶⁰ Os polissacarídeos empregados incluem quitosana, amidos, alginatos, pectinas e derivados da celulose.¹⁵

Os biofilmes agem como uma barreira a elementos externos ao proteger o produto embalado de danos físicos e biológicos aumentando a sua vida útil.⁶⁰Sua utilização exige que estes possuam barreira adequada a gases, vapor de água, e boas propriedades mecânicas.²O uso de biopolímeros na elaboração de filmes melhora a relação preço-custo-eficiência.³

A celulose é o polímero natural mais abundante da terra obtido a partir de fontes renováveis. As subfibrilas são cristalizadas em microfibrilas formando uma estrutura reticulada densa estabilizada por várias ligações de hidrogênio. Essas redes apresentam um elevado índice de cristalinidade (60 - 90%) e elevado grau de polimerização, geralmente em torno de 2000 a 6000. Possui alta resistência à tração, elasticidade, durabilidade, capacidade de retenção e absorção de água, é biodegradável, atóxica e biocompatível.⁶¹

As propriedades mecânicas e ópticas da celulose podem ser destacadas através da adição de plastificantes.⁴ Segundo Sorthornvit e Krochat⁶ a seleção do plastificante é baseada na compatibilidade entre o plastificante e a matriz (no caso, a proteína), na retenção pelo filme e na quantidade necessária para plastificação. Sorbitol e glicerol são os plastificantes mais utilizados em filmes à base de proteínas.

Os plastificantes são inseridos na matriz aumentando o espaço livre entre as cadeias poliméricas, o que provoca diminuição das forças intermoleculares, aumento da flexibilidade e manuseabilidade, com diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças devido a facilidade dessas moléculas de se acoplarem entre as cadeias dos polissacarídeos por quebra das pontes de hidrogênio.⁵

O glicerol é um composto com baixa massa molar e vem sendo amplamente utilizado no processamento termoplástico de proteínas⁷. É um composto polar devido aos radicais hidroxila presentes em sua molécula, por isso é altamente hidrofílico. Seu alto efeito plastificante é atribuído à facilidade que o glicerol tem de se inserir e posicionar-se na rede protéica tridimensional.⁸A presença de três grupos hidroxila na estrutura do

glicerol é responsável pela solubilidade em água e sua natureza higroscópica. É uma molécula altamente flexível formando ligações de hidrogênio tanto intra como intermoleculares.⁴⁴

Estudos demonstram que a utilização da celulose bacteriana aliada a algum aditivo promove características que geram um bom desempenho ao filme produzido. Saibuatong e Phisalaphong⁹ adicionaram a Aloe vera no meio de cultivo durante a biossíntese da celulose bacteriana o que reforçou os biopolímeros promovendo um aumento significativo nas propriedades mecânicas de força, cristalinidade, capacidade de absorção de água e permeabilidade ao vapor de água. Biofilmes produzidos com celulose bacteriana promoveram maior espessura, índice de intumescimento mais rápido, maior taxa de permeabilidade ao vapor de água e favoreceu a redução da umidade da monocamada e os biofilmes com maior concentração de fécula de batata apresentaram maior densidade, gramatura, opacidade, solubilidade e umidade enquanto que os com maior concentração de glicerol são hidrofílicos relatados por Almeida¹⁰.

Em biofilmes de amido de mandioca com os plastificantes glicerol e sorbitol desenvolvidos por Shimazu et al¹¹ os filmes plastificados com glicerol se mostraram mais flexíveis que os com sorbitol devido a característica mais hidrofílica do glicerol. Em filmes preparados por casting de amido de ervilha adicionado com glicerol e goma xantana revelou que o aumento da concentração de amido e de glicerol na composição causou aumento da espessura e da solubilidade dos filmes em água. O plastificante gerou ainda elevação dos resultados de permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio. O aumento da concentração da goma xantana não interferiu nas propriedades estudadas por Matta et al¹².

Portanto, aliando-se as características de resistência mecânica, a reduzida porosidade, a característica anfipática e a flexibilidade das membranas de celulose bacteriana ao potencial plastificante do glicerol aquecimento esperou-se obter filmes mais transparentes e com possibilidade de seleção da intensidade das demais características importantes para sua aplicação no revestimento de alimentos. Assim, esse trabalho teve como objetivo avaliar a influência da adição de distintas concentrações de glicerol e tempos de aquecimento em micro-ondas sobre as propriedades físicas, químicas e de barreira dos filmes de celulose bacteriana.

PARTE EXPERIMENTAL

As membranas de celulose bacteriana foram previamente purificadas e fornecidas pelo Laboratório de Processos Biotecnológicos do Departamento de Antibióticos da Universidade Federal de Pernambuco.

Os testes com as membranas foram realizados nos laboratórios de Tecnologia de Alimentos, no de Produção de Fitoterápicos, no de Microbiologia de Alimentos e no de Tecnologia Farmacêutica da Faculdade ASCES. Todos os experimentos e análises foram realizados em triplicata e os resultados foram tratados aplicando-se a análise de variância e teste Turkey, com um nível de significância de 0,05 e com a aplicação dos programas SPSS Statistics e do Origin.

Produção dos Filmes

Os filmes foram produzidos pelo método de coacervação simples, em que as membranas foram mergulhadas nas determinadas concentrações em glicerol e submetidas aos diferentes tratamentos térmicos à máxima potência por um determinado período de tempo no forno micro-ondas, segundo o planejamento descrito na Tabela 1. Em seguida, as membranas embebidas foram colocadas em placas de Petri, previamente limpas, secas e pesadas, e mantidas em dessecador até peso constante.

Tabela 1. Condições de tratamento térmico em forno micro-ondas (MO) e concentrações de glicerol para a produção de filmes comestíveis de acordo com o planejamento fatorial

Experimento	Níveis		CB em MO (min)	Glicerol % (m/m)
	CB em MO	Glicerol		
1	+1	+1	7	70,7
2	-1	+1	3	70,7
3	+1	-1	7	29,25
4	-1	-1	3	29,25
5	+ α	0	7,8	50
6	- α	0	0,18	50
7	0	+ α	5	100
8	0	- α	5	20,7
9	0	0	5	50
10	0	0	5	50
11	0	0	5	50

Avaliação da solubilidade dos filmes em água

A determinação da solubilidade dos filmes produzidos foi determinada pelo método a seguinte proposta por Gontard et al ¹³ que consistiu na secagem das membranas até peso constante e em seguida foram realizados recortes com 2 cm² e postos em dessecador a 80°C por 2 h obtendo-se a massa inicial (m₀). Cada recorte foi transferido para um frasco Erlenmeyer contendo 50 ml de água destilada e mantidos em temperatura ambiente à 25°C por 2 h. Após esse período, os recortes foram pesados novamente obtendo-se a massa final (m_f) e o material solubilizado foi calculado de acordo com a equação abaixo¹⁴ e a massa solubilizada foi expressa em percentual.

$$S = (m_0 - m_f) \times 100 / m_0$$

Avaliação da espessura dos filmes

Utilizando um micrômetro mecânico ponta esférica leit. 0,01 mm – 25-50 mm, foram realizadas quatro medições em cada quadrante da membrana e em seguida calculada a média.

Avaliação das propriedades de barreira à luz e transparência

A propriedade de barreira à luz foi medida utilizando-se o espectrofotômetro UV-VIS (Quimis Q798U2VS) com um comprimento de onda de 1000 nm¹⁴. A fim de obter a

transparência, a absorvância obtida do espectrofotômetro foi utilizada na seguinte equação:

$$A = 2 - \text{Log } T$$

Com o resultado obtido acima, a seguinte equação foi utilizada:

$$\text{Transparência} = - \text{Log } T / X$$

Em que X é a média da espessura da membrana.

Teste de intumescimento

Recortes de 2cm² de cada filme foram pesados obtendo-se a massa seca (Ms) e em seguida transferidos para frascos Erlenmeyer de 50 mL de capacidade com 25 mL de água destilada e mantidos à 4°C em geladeira. As pesagens foram realizadas a cada 2h até peso constante obtendo-se a massa úmida (Mu). A taxa de intumescimento (Ti) foi calculada pela seguinte equação: ¹⁴

$$Ti = ((Mu - Ms) / Ms) \times 100$$

Em que Mu é a massa úmida do recorte da membrana e Ms é a massa seca da mesma.

Medida da permeabilidade dos filmes ao vapor d'água

Em frascos Erlenmeyer de 50 mL e 25 mm de diâmetro interno previamente limpos, secos e pesados foram acrescentados 10 mL de uma solução saturada de ZnSO₄ (RH 90%). Sobre esse conjunto colocou-se um recorte de membrana de forma a vedar o frasco e pesou-se novamente o conjunto inicial. Em seguida, este foi posto em dessecador contendo sílica gel (RH 0%) a 25°C. Após 48h o conjunto foi pesado obtendo-se o valor final da permeabilidade ao vapor d'água (WVP) através da seguinte equação ¹⁴

$$WVP = W \cdot \delta / [t \cdot S \cdot (vp1 - vp2)]$$

Em que W é a quantidade de vapor de água que atravessou o filme após 48h (g), δ é a espessura do filme em milímetros, t indica o tempo em horas, S é a área de permeação do filme (m²), vp1 é a pressão de vapor de água pura (100 %), e vp2 é a pressão de água da sílica em gel (0%).

Avaliação da molhabilidade dos filmes

Sobre a superfície do filme estendido sobre uma superfície plana, limpa e nivelada pingou-se uma gota de 4 μ L de água destilada a qual foi fotografada para que o ângulo formado com a superfície pudesse ser medido com o auxílio do software Image Tool (Image Tool, UTHSCSA for Windows, v. 3.0).

Os valores obtidos na realização de cada teste com os filmes produzidos com glicerol foram comparados com os resultados obtidos com uma membrana de celulose pura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ESPESSURA

A membrana de celulose bacteriana pura teve um valor igual a 0,0104 mm. Todos os filmes produzidos tiveram uma espessura superior que variou de 0,02673 a 0,08270 mm. O efeito de interação entre as variáveis concentração de glicerol (%) e tempo de aquecimento em forno de micro-ondas (min) foi significativo ($p=0,058$) com mais de 90% de confiança

Em filmes tendo o amido de mandioca como matriz polimérica plastificado com glicerol e adicionando nanocelulose obtida a partir do coco verde desenvolvidos por Machado et al (2014) a espessura aumentou conforme o percentual de amido aumentava nas formulações, os valores obtidos variaram de 0,096 mm com 3,6% de amido a 0,1475 mm com 6,0% de amido⁴⁷. Almeida et al (2013) observaram que a adição de glicerol a seus filmes, que consistiam em blendas de celulose bacteriana e fécula de batata reduziu a espessura, o que foi explicado pelas mudanças estruturais na matriz do filme, o que provocou a mobilidade entre as cadeias poliméricas e a redução das forças intermoleculares permitindo medidas de espessura menores¹⁵.

Quando se utilizaram concentrações de glicerol de até 50% (m/m) a espessura dos filmes diminuiu com o aumento do aquecimento de até 6,5 min. Quando se usaram concentrações mais elevadas de glicerol, o tempo de aquecimento ao forno micro-ondas não influenciou consideravelmente a espessura do filme.

A espessura dos filmes reflete a conformação molecular e a geometria das interações entre a matriz do filme e o agente plastificante utilizado⁴². O poli (álcool vinílico) (PVOH) é um polímero utilizado em diversas aplicabilidades comerciais de acordo com a sua cristalinidade. O PVOH com elevada cristalinidade é muito usado para filmes e fibras, já com reduzida cristalinidade é comercializado na forma de adesivos. Mantas a base de PVOH e PVOH em pó foram produzidas com adição de 1% de cloreto de alumínio para melhorar a condutividade elétrica da solução que recebeu forças eletrostáticas durante o processamento das fibras, processo denominado eletrofiação. Observou-se redução do grau de cristalinidade das mantas eletrofiadas com sal e sem sal em relação a cristalinidade do PVOHP em pó. Comportamento atribuído a um retardamento no processo de cristalização das mantas associadas a eletrofiação. Esse retardamento ocorreu devido a rápida solidificação das cadeias estendidas a altas taxas alongacionais durante os últimos estágios da eletrofiação que significativamente inibem a formação dos cristais⁶².

A redução ou anulação do efeito do tempo de aquecimento sobre a espessura dos filmes com o aumento da concentração do glicerol pode ter ocorrido devido à ação

plastificante deste sobre os domínios cristalinos da celulose, reduzindo-os ou eliminando-os. Quando a concentração de glicerol é baixa, talvez não haja glicerol suficiente para tornar as regiões cristalinas amorfas e a ação do tempo de aquecimento sobre os domínios cristalinos se reflete na espessura do filme de maneira perceptível. Por outro lado, nos filmes que tem concentrações elevadas de glicerol e tiveram seus domínios cristalinos desorganizados, a influência do tempo de aquecimento não foi significativa, possivelmente pelo fato de sua estrutura já se apresentar amorfa.

Farias et al percebeu o aumento da espessura de 0,121 a 0,158 mm com o acréscimo de glicerol e polpa de acerola à composição dos filmes produzidos à base de amido de mandioca e por Matta Junior et al (2011) ao produzirem filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol em que a espessura variou de 0,055 mm (apenas 3% de amido) a 0,098 mm (5% de amido e 20% de glicerol) devido ao glicerol interromper a interação entre amilose e amilopectina o que reduz a associação direta e aumenta a espessura dos filmes²³.

Transparência

O efeito da concentração do glicerol e do tempo de aquecimento em forno de micro-ondas, bem como o efeito de interação entre os fatores sobre a transparência dos filmes produzidos foram significativos ($p= 0,011$, $p= 0,036$ e $p= 0,014$, respectivamente). A concentração de glicerol e o tempo de tratamento térmico alteraram a transparência das membranas submetidas ao tratamento com glicerol sob aquecimento, as quais tornaram-se mais opacas, pois enquanto a transparência da membrana pura foi de 74% a dos filmes variou de 26,05% a 76,82%.

O aumento ou a redução da intensidade de cada uma das variáveis aos valores extremos promoveu a elevação da transparência dos filmes produzidos. Por outro lado, o uso de concentrações intermediárias das faixas testadas provocou a redução da transparência. É possível que a presença dos 3 grupos hidroxilas na estrutura do plastificante pode ter formado ligações de hidrogênio tanto intra como intermoleculares com as nanofibras de celulose provocando uma maior difração dos raios luminosos o que possivelmente reduziu a transparência dos filmes⁴⁴.

Almeida et al estudaram a produção de filmes de celulose bacteriana, fécula de batata e glicerol. A celulose demonstrou ser o fator de contribuição para a opacidade dos filmes devido à sua densa estrutura reticulada, que apresenta regiões altamente cristalinas, enquanto que o glicerol utilizado em concentrações de 12,50 % e 17,50% não influenciou significativamente¹⁵. Como a celulose não é uma variável em nosso trabalho e a transparência de filmes é influenciada também pelo seu grau de cristalinidade, tais alterações podem ser explicadas pela combinação entre as concentrações de glicerol utilizadas e o tempo de aquecimento, que são condições capazes de modificar a estrutura cristalina da celulose, reduzindo a cristalinidade da celulose e aumentando a difusão da luz incidente, o que reduz a opacidade da membrana.

O uso de radiação com comprimento de onda de 200 nm permitiu a verificação das mudanças estruturais na membrana pela adição do glicerol e do tempo de aquecimento durante a produção dos filmes. Rocha et al avaliaram a opacidade de filmes de mandioca quanto a adição de extrato proteico de soja (EPS), glicerol e pH do meio. Utilizando um comprimento de onda de 500 nm, os valores de opacidade variaram de 2,16% a 4,88%, sendo que quanto maior o valor, maior a opacidade do filme. Não houveram diferenças significativas entre os filmes já que as variáveis não influenciaram no resultado⁴⁶.

Zanela et al produziram laminados biodegradáveis de blendas de amido de mandioca com poli (vinil álcool) (PVA) plastificado com glicerol por extrusão para avaliar a opacidade das blendas. A opacidade variou de 31 a 56% e aumentou conforme o aumento das concentrações de amido e poli (vinil álcool) devido a recristalização que o PVA e o amido sofrem, o que reduz a passagem de luz ⁴⁹. Moraes et al considerou que filmes à base de blendas de gelatina e poli (vinil álcool) plastificados com glicerol produzidos por *casting* foram muito pouco opacos ⁵⁰. Isso devido as blendas de gelatina não sofrerem recristalização como as de amido. O mesmo efeito de recristalização pode ter ocorrido em nosso trabalho pela presença da celulose bacteriana que após adição do glicerol com a submissão ao tempo de aquecimento reduziram a transparência dos filmes.

Taxa de Intumescimento (Ti) e Molhabilidade

A Ti dos filmes variou de 4% a 39%, valores superiores a da membrana pura cujo valor foi de 1% comprovando a influência das variáveis sobre a taxa de intumescimento dos filmes. O efeito do tempo de aquecimento sobre a Ti dos filmes foi dependente da concentração de glicerol utilizada e vice-versa, o que corrobora a significância dos efeitos do tempo de aquecimento do filme e do efeito de interação entre estes fatores ($p= 0,059$ e $p= 0,062$, respectivamente) sobre esta característica dos filmes produzidos com mais de 90% de confiança.

A redução do intumescimento com o aumento da concentração de glicerol foi visto em filmes a de celulose bacteriana e fécula de batata descritas por Almeida et al o que foi explicado pelo caráter higroscópico do plastificante que afeta diretamente as propriedades do filme frente aos vapores e solutos, pela redução das forças intermoleculares dos polímeros que o compõe. Isso se deve pela maior disponibilidade

das hidroxilas livres do glicerol para interagir com as moléculas de amilose e amilopectina da fécula de batata para a ligação com a água ¹⁵.

Assim como pôde ser observado para as taxas de intumescimento dos filmes de celulose produzidos com baixas concentrações de glicerol, Mendes et al verificaram que o poder de intumescimento dos amidos nativo de amêndoas de caroços de manga aumentou com a elevação da temperatura devido à cisão das ligações de hidrogênio intermoleculares com exposição de sítios de ligação com a água. Para este amido, o máximo intumescimento foi atingido a 75°C, temperatura a partir da qual provavelmente ocorria a degradação do amido e solubilização em lugar de intumescimento⁵⁰.

As estruturas cristalinas dos grânulos de amido são estabilizadas por ligações de hidrogênio, que são rompidas durante o aquecimento, tendo sua cristalinidade reduzida, e deixam hidroxilas livres para a interação com as moléculas de água, retendo-as, o que resulta no intumescimento do polissacarídeo⁵¹. Comparativamente ao intumescimento dos filmes contendo concentrações de glicerol inferiores a 50 % (m/m), o aumento do tempo de aquecimento que, associado à presença do glicerol, ocasionou a conversão de regiões cristalinas em amorfas, em que há maior disponibilidade de hidroxilas livres para a interação com moléculas de água com sua consequente retenção.

Já a redução da Ti com o aumento do tempo de aquecimento em filmes contendo elevadas concentrações de glicerol pode ser explicada pela solubilização e remoção de glicerol a partir dos filmes, reduzindo assim a massa seca que comporia a massa total, intumescida, resultando, portanto, em diminuição dos valores de intumescimento. Este efeito foi observado em filmes de alginato de sódio com sorbitol em concentrações de 11, 25 e 43% em 300 minutos por Lima et al. A razão do intumescimento, expressa como a razão do ganho de massa em relação à massa inicial do filme seco foi dependente do tempo e inversamente proporcional a porcentagem do plastificante, que se assemelhou ao comportamento dos filmes de celulose e glicerol submetidos aos mais elevados tempo de aquecimento testados. Nos filmes de alginato de sódio/sorbitol/formaldeído a razão de intumescimento aumentou com o tempo e diminuiu com a concentração de sorbitol, isso ocorreu devido à quantidade de hidroxilas do sorbitol que interagem com as carbonilas do alginato de sódio por ligações de hidrogênio, ao formaldeído que reage covalentemente com os grupos hidroxilas do alginato de sódio e ao mesmo tempo, o sorbitol pode reagir com o formaldeído aumentando a densidade de reticulação fazendo com que a absorção de água seja menor ⁴⁸.

Os filmes de celulose que receberam concentrações de Glicerol acima de 50 % tiveram sua Ti reduzida com o aumento do tempo de aquecimento, possivelmente pelo glicerol ser muito higroscópico o que permite a migração de moléculas de água para dentro do filme, reduzindo assim a massa seca em relação à massa total ⁴⁷.

Considerando agora o fator molhabilidade, foi visto que em todas as membranas a gota de água foi absorvida rapidamente, isso mostra que essas membranas têm alta capacidade hidrofílica, e que seu ângulo de contato foi de 180°C, por isso não foi

possível registrar por meio de fotografia. Farias Et al em filmes de amido e polpa de acerola, notou também que na medida em que houve uma elevação da concentração da polpa de acerola, e valores inferiores de polietileno. Verificou-se que o ângulo dessas membranas também em contato com a água e a superfície dos filmes aumentou, correlacionando com a natureza desses filmes de absorverem água em todas as suas amostras de maneira rápida.

Solubilidade

A solubilidade é dependente da afinidade por água, que é uma propriedade que precisa ser considerada nos biofilmes. Dependendo da sua aplicação pode requerer insolubilidade, para proteger a integridade do produto e uma resistência à água, ou solubilidade em casos de encapsulação de aditivo ou alimento.²⁶ O glicerol eleva consideravelmente a solubilidade dos filmes produzidos em associação com polímeros devido ao seu tamanho e à disponibilidade de grupos hidroxila, responsáveis pela formação de ligações de hidrogênio com este solvente. Ainda de acordo com Muller, a solubilidade é influenciada pelo tipo do plastificante.²⁷ Os autores verificaram que o glicerol com seus grupamentos (-OH) aumentam a solubilidade dos filmes uma vez que nas interações de rede o glicerol têm maior resistência à água e interage melhor com a matriz do filme, aumentando o espaço livre entre as cadeias, e facilitando a entrada de água, sendo assim aumentando a solubilidade.^{28,29}

A solubilidade dos filmes em água é responsável pelo direcionamento da sua aplicação. Podendo em alguns casos ser desejada ou não, dependendo das condições. Alimentos a serem armazenados por longos períodos devem, preferencialmente, ser revestidos com filmes de baixa solubilidade. Por outro lado, filmes que revestirão alimentos a serem cozidos com o revestimento devem ter elevada solubilidade. A alta solubilidade é desejável em filmes biodegradáveis¹⁷, e quando utilizados em alimentos como cobertura, podem reduzir problemas de textura nestes alimentos.¹⁸ Entretanto, a baixa solubilidade pode ser requerida quando o objetivo é o aumento do teor de fibras no alimento, como o caso da celulose bacteriana sugerido por Jagannath et al¹⁹. Também pode ser utilizado para recobrir fármacos como a Quitosana e N-carboximetilquitosana em um mesmo estudo desenvolvido por Lamin²⁰, com intuito em manter a integridade e resistência à água dos fármacos. A solubilidade dos filmes produzidos neste estudo sofreu influência do efeito de interação entre os fatores estudados (p=0,016)

A solubilidade aumentou com a elevação das concentrações de glicerol utilizada até concentrações em torno de. Pode-se verificar que quando tempos de aquecimento mais elevados foram aplicados, a elevação da solubilidade dos filmes foi mais acentuada do que quando se utilizaram períodos menores. Acima de 55% (m/m) de glicerol, a solubilidade dos filmes diminuiu quando os mesmos foram submetidos a elevados períodos de aquecimento, mas continuou aumentando quando os menores intervalos de tempo foram utilizados. De acordo com Wang et al, em combinações de políois e biopolímeros a solubilidade dos filmes também é consideravelmente influenciada quando se combinam polissacarídeos, como celulose e amido.²⁵ Shen et al verificou também a influência do tempo de aquecimento durante a produção de filmes e observaram que diferentes tratamentos variando o tempo também são responsáveis pela mudança na solubilidade dos filmes produzidos.²⁴

Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A umidade é considerada como um fator importante na conservação de alimentos, principalmente naqueles em que a deterioração ocorre por perda ou ganho de água.³⁰ Na utilização dos filmes como revestimentos de alimentos com alta umidade é indicado que a presença de uma baixa permeabilidade ao vapor de água para evitar a desidratação da superfície, perda de peso, alterações físicas, químicas e organolépticas como em vegetais frescos, carnes, queijos.²³ A migração de vapor de água é um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial e da estabilidade da estocagem. A atividade enzimática ou reações químicas nos alimentos, propriedades de textura e estabilidade microbiana e física em produtos alimentícios são fortemente influenciadas pelo conteúdo de umidade e podem mudar drasticamente as características do alimento¹¹.

A permeabilidade ao vapor de água da membrana padrão foi de 0,24%. Na produção de filmes com glicerol em diferentes concentrações e sob diferentes períodos de aquecimento, foi possível notar que o efeito da mudança na concentração de glicerol ($p=0,003$), o tempo de aquecimento em forno de micro-ondas ($p=0,012$) e de interação entre estes fatores ($p=0,010$) foram significantes com mais de 95% de confiança

Em filmes submetidos a tempos reduzidos de aquecimento, o aumento da concentração de glicerol provocou a redução da PVA. Já em filmes produzidos com tempos elevados de aquecimento, o aumento da concentração de glicerol elevou a PVA. Nas faixas de níveis dos fatores testados é possível notar que a maior PVA foi obtida quando se utilizou 20,7% de glicerol e 5min de aquecimento. Verificou-se que, o aumento das concentrações de glicerol aumentou também a permeabilidade ao vapor de água, possivelmente por favorecer maior mobilidade das macromoléculas, levando à difusão de água através do filme.

O aumento da concentração de glicerol causou diferenças significativas, na permeabilidade do filme ao vapor de água, por afetar o permeante e onde se forma as estruturas vazias. Neste caso aumenta-se a qualidade do solúvel celulose, que pode ser modificada com os ajustes de tempo e aumento da concentração e do permeante no polímero, aumentando a permeabilidade. E ainda se considerado, por outro lado o plastificante pode diminuir imperfeições na formação de filmes de celulose e reduzir a permeabilidade.³³

Em filmes hidrofílicos, a permeabilidade ao vapor de água é diretamente proporcional à espessura²¹. A permeabilidade destes é influenciada em função da hidrofiliicidade são.²¹ Quando comparados ao presente trabalho, de filmes produzidos com glicerol, nota-se que a permeabilidade ao vapor de água tem relação com a concentração dos aditivos quando aumentada.

Wang *et al.* trabalhando com filmes compostos de purê de cenoura, carboximetilcelulose (CMC), amido de milho, gelatina e glicerol verificou que as concentrações de CMC e gelatina não apresentaram efeito significativo para a permeabilidade ao vapor de água (PVA), mas o aumento na concentração de glicerol provocou o aumento da PVA dos filmes. O aumento na PVA se deu por Shen *et al.*²⁸, que trabalhou com filmes de base em batata doce e glicerol. Esse fato pode ser devido ao aumento de sólidos na matriz provocando uma diminuição nas eventuais zonas de ruptura, tornando o filme mais resistente ao vapor de água.

Os valores de PVA em filmes de polímeros sintéticos como os que foram encontrados por Rocha com filmes elaborados com amido de mandioca, proteína de soja e glicerol, com valores de PVA variando de 0,168 a 0,374 g mm/m.h kPa, pela técnica de *casting* e também similar ao trabalho de Ortiz³¹. Combinando concentrações de 0,9%, 1,25% e 1,6% de glicerol e de 3%, 3,5% e 4% de amido modificado e observou que os mesmos apresentaram elevados valores de permeabilidade ao vapor de água. O glicerol influenciou diretamente já que por ser uma molécula altamente higroscópica e miscível em água suas moléculas se ligam as moléculas da água. Desse modo, quanto maior a concentração de glicerol, maior a permeabilidade dos filmes de amido modificado ao vapor de água.

CONCLUSÃO

O desenvolvimento de filmes comestíveis para alimentos frescos a partir da celulose bacteriana juntamente com o aditivo glicerol avaliou a qualidade dos mesmos relacionando com a concentração do glicerol e com o tratamento térmico realizado durante a produção.

Diferentes filmes de celulose foram produzidos com diferentes concentrações de glicerol e foram avaliados segundo a influência do tratamento térmico por forno de micro-ondas nas características do filme comestível produzido. Avaliou-se também a interação entre os fatores aquecimento e concentração de glicerol testado na qualidade das membranas.

Todos os filmes produzidos apresentaram elevada afinidade pela água, obtiveram uma espessura dependente da concentração de glicerol submergida, e essa mesma concentração de glicerol influenciaram na solubilidade, no intumescimento e na transparência dos filmes, o tratamento submetido ao forno de micro-ondas foi determinante para os resultados encontrados na permeabilidade ao vapor de água.

As características refletidas em cada filme determinam a concentração ideal necessária para cada filme dependendo da função em que o mesmo será utilizado. Essas características geram propriedades de umidade, absorção da luz e água, conservação, sob o qual será o alimento revestido.

REFERÊNCIAS

1. Siracusa, V.; Roccult, P.; Romani, S.; Rosa, M.; *Trindos in Food Science & Technology* **2008**.
2. Arora, A.; Pádua, G. W.; *Journal of Food Science* **2010**.
3. Sorrentino, A.; Gorrasi, G.; Vitorria, V.; *Trends in Food Science & Technology* **2007**.
4. Silva, D. J.; D'Almeida, M. L. O.; *O papel* **2008**.
5. Andreceutti, C., Carvalho, R.; Galicia-Garcia, T.; Martínez-Bustos, F.; Grosso, C. R. F.; *Food Research International* **2010**.
6. Sorthornvit, R.; Krochat, J. M.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2000**.

7. Sorthornvit, R.; Olsen, C. W.; Mchung, T. H.; Krochat, J. M.; *Journal of Food Engineering***2007**.
8. Cuq, B.; Gontard, N.; Guilbert, S.; *Cereal Chemistay***1999**.
9. Saibuatong, O. A., Phisalaphong, M.; *Carbohydrate Polymers***2010**.
10. Almeida, D. M.; *Tese de Pós-Graduação*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2010.
11. Shimazu, A. A.; Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; *Ciências Agrárias***2007**, 28, 79-88.
12. Matta, M. D. J.; Sarmiento, S. B. S.; Sarantópoulos, C. I. G. L.; Zocchi, S. S.; *Polímeros***2011**, 21, 67-72.
13. Gotard
14. Mu, C.; Guo, J.; Li, X.; Lin, W.; Li, D.; *Food Hydrocolloids***2012**, 27, 22-29.
15. Almeida, D. M.; Woiciechowski, A. L.; Wosiacki, G.; Prestes, R. A.; Pinheiro, L. A.; *Polímeros***2013**, 23, 538-546.
16. Azeredo, H.M.C.; *Boletim de CEPPA* **2003**, 21, 267-278
17. Yamashita, F.; Nakagawa, A.; Veiga, G. F.; Mali, S.; Grossmann, M. V. E. B. J.; *Food Tehnol***2005**, 8, 335.
18. Siracusa, V.; Rocculi, P.; Romani, S.; Rosa, M. S.; *Trend Food Sei. Technology***2008**, 19, 634.
19. Jagannath, A.; Manjunatha, S. S.; Ravi, N.; Raju, P. S. J.; *Food Proces. Engineer***2009**, 30, 1
20. Lamim, R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Vale do Itajaí, Brasil, 2006.
21. Mali, S.; Grossmann, M.V.E.; García, M.A.; Martino, M. N.; Zaritzky, N. E.; *Carbohydrate Polymers***2004**, 56, 129–135.
22. Rigo, L. N.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Regional Integrada do Alto do Uruguai e das Missões, Brasil, 2006.
23. Farias, M. G.; Fakhouri, F. M.; Carvalho, C. W. P.; Ascheri, J. L. R.; *Química Nova* **2012**, 35, 546-552.
24. Beroluzzi, Vidaurre e Gottibredi (2007)
25. Muller, Yamashita e Laurindo (2008)
26. Garcia, M.A; Martino, M.N e Zaritzky, N.E – J.Food SCI., 65. P 941 (2000)
27. Zhang, Y. & Han, J.H. – J.Food SCI., 70. P 31 (2005)
28. Wang, J; Zhengyu, J e Xiao Ping, Y- Food Chem., 20 p 101 (2007)
29. Matta. M.D.; Sarmiento B.S.S; Sarantó Pou – bs, C.I.G.L ; Zocchi, S.S.;
30. SarantóPolus, C.I.G.L.; Oliveira, L.M.; Padula, M.; Coltro, L; Alves, R.M.V.O e Garcia E.E.C “Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades”. Campinas (2002)
31. Fakhouri, F.M.I et al Batista, J.A; Grosso, C.R.F.; J. Food Technol.2003,6, p.301
32. Bertan, L.C; Fakhouri, F.M.; Siani, A.C.; Macromolecular Symposia Germany, 2005, 229, p. 143.
33. Mali, S.;Grossman, M.V.E.; Garcia,M.A.; Mertino,M.N e Zaritzky, N.E.; Carbohyclr. Polym. 50, p. 379. 2002.

