



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA - RENORBIO

GABRIELA ALMEIDA DE PAULA

DESENVOLVIMENTO DE FILMES À DE BASE CARRAGENANAS DAS ALGAS
MARINHAS *SOLIERIA FILIFORMIS* E *HYPNEA MUSCIFORMIS* E DE UM
ALGINATO COMERCIAL

FORTALEZA

2013

GABRIELA ALMEIDA DE PAULA

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES À DE BASE CARRAGENANAS DAS ALGAS
MARINHAS *SOLIERIA FILIFORMIS* E *HYPNEA MUSCIFORMIS* E DE UM
ALGINATO COMERCIAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia - RENORBIO da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia. Área de Concentração: Biotecnologia em Recursos Naturais.

Orientadora: Prof. Dra. Norma Maria Barros Benevides.

Co-orientadora: Henriette Monteiro Cordeiro Azeredo

FORTALEZA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- P347d Paula, Gabriela Almeida de.
Desenvolvimento de filmes à base de carragenanas das algas marinhas *Solieria filiformis* e *Hypnea musciformis* e de um alginato comercial / Gabriela Almeida de Paula. – 2013.
79 f. : il. color., ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia (Rede Nordeste de Biotecnologia), Fortaleza, 2013.
Área de Concentração: Biotecnologia em Recursos Naturais.
Orientação: Profa. Dra. Norma Maria Barros Benevides.
Coorientação: Profa. Dra. Henriette Monteiro Cordeiro Azeredo.
1. Biofilme. 2. Alginatos. 3. Reologia. I. Título.

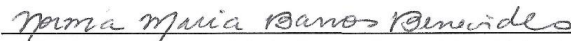
GABRIELA ALMEIDA DE PAULA

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES À DE BASE CARRAGENANAS DAS
ALGAS MARINHAS *SOLIERIA FILIFORMIS* E *HYPNEA MUSCIFORMIS*
E DE UM ALGINATO COMERCIAL**

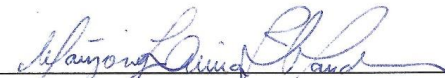
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia - RENORBIO da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia. Área de Concentração: Biotecnologia em Recursos Naturais.
Orientador: Prof. Dra. Norma Maria Barros Benevides.

Aprovada em: 27 / 02 / 2013.


BANCA EXAMINADORA




Profa. Dra. Norma Maria Barros Benevides (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará - UFC



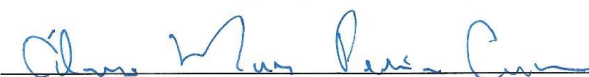
Profa. Dra. Marjory Lima Holanda
Universidade Federal do Ceará - UFC



Profa. Dra. Luana Maria Castelo Melo e Silva
Faculdades Nordeste - FANOR



Prof.ª Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho
Embrapa Agroindústria Tropical



Prof. Dr. Alvaro Marcos Pereira Lima
Universidade Estadual do Rio Grande do Norte - UERN

*De tudo ficaram três coisas...
A certeza de que estamos começando...
A certeza de que é preciso continuar...
A certeza de que podemos ser interrompidos
antes de terminar...
Façamos da interrupção um caminho novo...
Da queda, um passo de dança...
Do medo, uma escada...
Do sonho, uma ponte...
Da procura, um encontro!*

(Fernando Sabino. O Encontro Marcado)

AGRADECIMENTOS

Na hora de agradecer é sempre difícil. Corre-se o risco de não ser suficientemente atenta para enumerar os sinais, os toques, as dicas, as observações sinalizadas na informalidade, nas conversas feitas ao acaso, as soluções, construídas nas respostas às perguntas sobre o que estávamos fazendo. Muitas foram as dificuldades, mas sempre seguidas de soluções através de anjos enviados por DEUS, por isso a ele agradeço em primeiro lugar por me dar saúde e força a cada novo dia, para que eu concluísse esta obra, estando sempre presente em todos os dias de minha vida.

Agradeço a minha família pelo apoio incondicional, aos meus pais Vandick e Lucieuda, se hoje consigo esse título de Doutora devo isso a vocês que sempre me incentivaram a crescer e ser uma profissional íntegra e competente, assim como vocês foram em suas vidas profissionais. As minhas irmãs Luciana de Paula, Danielle de Paula, Vaneuda de Paula e Lucieuda de Paula “maninhas” obrigada pelo amor, companheirismo, incentivo e apoio, que muito me ajudou para conclusão desse trabalho. Não podendo esquecer no meu sobrinho Gabriel de Paula pela alegria e momentos de descontração proporcionados em nossas conversas. Aos meus irmãos “postiços” meus cunhados Robson Netto, Junior Lima e Paulo Neto por sempre torcerem pelo meu sucesso. Meu muito obrigada a todos!

Agradeço minha orientadora, Profa. Dra. Norma Maria Barros Benevides, pelos ensinamentos e constante incentivo, além da confiança depositada em mim a qual foi fundamental para continuar e concluir este trabalho de tese.

A Profa. Dra. Henriette Azeredo, que contribuiu com importantes apontamentos, me acolhendo com grande carinho no Laboratório de Embalagem na EMBRAPA, ao qual me proporcionou significativos conhecimentos na área de embalagens.

Ao Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho e ao Prof. Dr. Alvaro Marcos Pereira Lima , que gentilmente aceitaram participar da banca examinadora.

A Profa. Dra. Marjory Lima Holanada, por aceitar participar da banca examinadora e por contribuir com seus conhecimentos na área da reologia. A Profa. Dra. Luana Maria Castelo Melo e Silva Por gentilmente aceitar participar dessa banca examinadora.

A Cleiton Rocha “Meu Amor”, uma pessoa maravilhosa que tive a oportunidade de conviver e conhecer de duas maneiras, com amigo e agora com marido, sabia que sua companhia, seu carinho, sua atenção e seu amor me ajudaram muito, bem como suas reclamações, advertências e implicâncias foram muito importante para conclusão dessa tese, obrigada por muitas vezes escuta minhas reclamações e meus choros e está sempre do meu lado quando precisei me apoiando, te amo!

As minhas queridas amigas e irmãs Rafaella Pinto, Ramille Marques, Barbara Almeida e Ana Paula Araújo, obrigada pelos conselhos, amizade, confiança e

ótimos momentos de descontração, principalmente quando eu estava estressada e cansada precisando de um ombro amigo, vocês sempre estavam por perto.

Aos meus amigos do CARBOLEC do Dep.de Bioq. e Biol. Molec., Ricardo Bastos, Ismael Nilo, Ianna Fernandes, Edfrank Wanderlei, Ariévilo Rodrigues, Ticiane Lima, Ticiane Abreu, Natassia Ribeiro, Ana Luíza Quinderé, Ygor Raphael, Neto Silva e Gerardo Carneiro pela troca de conhecimentos, pelas conversas e risadas, pelo apoio e companheirismo. Em especial gostaria de agradecer a Luana Maria, que além de uma amiga de trabalho é uma irmã, seus conselhos e conversas me ajudaram muito obrigada!!!

Aos colegas do Laboratório de Embalagem da Embrapa – CE, Hálisson Lucas, Luana Guabiraba, Larissa Silva, Emanuelle Freitas, Talita Santos, Rubênia Silveira, Delane Rodrigues, Sarah Frota, Dalila Lima e Anderson pela amizade e inestimável colaboração durante as análises, sem conta com nossos lanchinhos e conversas descontraídas nos momentos de folga. Em especial a Alaídes Barbosa que foi muitas vezes fundamental para as conclusões e discussões desse trabalho, com seus conselhos valiosos e puxões de orelhas preciosos, amiga meu muito obrigada!

A Vitoria Oliveira, pelas horas de dedicação na realização desse trabalho, mas principalmente pela amizade, confiança e companheirismo neste período final da realização do trabalho. Vit saiba que se hoje estou concluindo esse valioso trabalho, devo muito a você, por isso este trabalho também é seu... Muito obrigada!!!

A Arcelina Pacheco pela ajuda na fase final desse trabalho sendo de fundamental importância seus conselhos reológicos para o fechamento nas muitas horas de discussões. Obrigada!!

A todos os amigos do EJC e do Grupo ESPERANÇA, gostaria de colocar o nome de todos, mas se fizer isso são tantos nomes que encheriam várias páginas.

Aos meus colegas de trabalho da Universidade Federal do Piauí, principalmente ao colegiado do curso de Zootecnia pela compreensão e apoio nos momentos e que estive ausente. Aos meus alunos pela compreensão e por sempre estarem dispostos a ajudar como tínhamos que repor aulas perdidas por conta das atividades do doutorado. Obrigada!!

À Universidade Federal do Ceará e a Rede Nordeste de Biotecnologia-RENORBIO, pela oportunidade de avançar mais um passo em busca de minha realização profissional.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos no início do doutorado que muito contribuiu para a realização deste trabalho.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a concretização deste sonho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUÇÃO	15
1. REVISÃO DE LITERATURA	17
1.1. FILMES E REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS E/OU BIODEGRADÁVEIS	17
1.2. MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA FORMULAÇÃO DE FILMES E REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS E BIODEGRADÁVEIS	19
1.3. ALGAS MARINHAS	19
1.4. POLISSACARÍDEOS DE ALGAS MARINHAS	20
1.5. CARRAGENANAS	21
1.6. ALGINATO	23
1.7. PROPRIEDADE DOS FILMES	25
1.7.1. PROPRIEDADE ÓTICA: OPACIDADE	25
1.7.2. PROPRIEDADE DE BARREIRA A PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA	26
1.7.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS	27
1.7.4. PROPRIEDADES TÉRMICAS	29
1.8. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	30
1.9. REOLOGIA: HISTÓRICO E ASPECTOS TEÓRICOS	30
1.9.1. COMPORTAMENTOS REOLOGICOS	31
1.9.1.1 FLUIDOS NEWTONIANOS	31
1.9.1.2 FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS	32
1.10. COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICOS	33
1.11. APLICAÇÃO INDUSTRIAL DE GEIS DE CARRAGENANAS	34

2.	OBJETIVOS	36
2.1.	GERAL	36
2.2.	ESPECIFICOS	36
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1.	MATERIAIS	37
3.1.1.	Algas marinhas	37
3.1.2.	Alginato	37
3.1.3.	Reagentes	37
3.2.	MÉTODOS	37
3.2.1.	Extração dos polissacarídeos totais	37
3.2.2.	Delineamento experimental da elaboração dos filmes	39
3.2.3.	Elaboração de filmes	39
3.2.4.	Análise das propriedades dos filmes	40
3.2.4.1	Aspecto visual	40
3.2.4.2	Espessura dos filmes	40
3.2.4.3	Opacidade	40
3.2.4.4	Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	41
3.2.5.	Propriedades mecânicas	42
3.2.5.1	Resistência à tração	43
3.2.5.2	Elongação na ruptura	44
3.2.5.3	Módulo de elasticidade	44
3.2.6.	Propriedade térmica	45
3.2.6.1	Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	45
3.2.7.	Propriedade Ótica	46
3.2.8.	Análises reológicas dos géis de carragenanas	46
3.2.8.1	Soluções filmogênicas	48
3.2.8.2	Medidas reológicas – regime não-oscilatório	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1.	Aspecto visual e determinação da espessura dos filmes	49
4.2.	Propriedades mecânicas, barreira, opacidade e óticas	51
4.2.1.	Resistência a tração	53
4.2.2.	Elongação na ruptura	54
4.2.3.	Módulo de elasticidade	55

4.2.4.	Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	57
4.2.5.	Opacidade	59
4.3.	Medidas do ângulo de contato	61
4.4.	Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	64
4.5.	Regime não oscilatórios	67
5.	CONCLUSÕES	72
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura básica repetitiva de carragenanas, com unidades D- alternantes	21
Figura 2	Estrutura química dos monômeros constituintes do alginato, e um segmento de cadeia de alginato contendo ambos os monômeros	24
Figura 3	Fluxograma de extração dos polissacarídeos totais	38
Figura 4	Cápsula de permeabilidade ao vapor de água	41
Figura 5	Máquina Universal de Ensaio – EMIC DL-3000	43
Figura 6	Calorímetro diferencial de varredura (DSC)	45
Figura 7	Sistema de medida de ângulo de contato	46
Figura 8	Fluxograma de obtenção dos filmes de carragenanas (iota e kappa) e alginato	47
Figura 9	Aspecto visual dos filmes	49
Figura 10	Curvas de contorno para a resposta de resistência à tração de filmes formulados com iota-carragenana da alga <i>Solieria filiformis</i> , kappa-carragenana da alga <i>Hypnea musciformis</i> e alginato comercial	54
Figura 11	Curvas de contorno para a resposta de alongação na ruptura de filmes formulados com iota-carragenana da alga <i>Solieria filiformis</i> , kappa-carragenana da alga <i>Hypnea musciformis</i> e alginato comercial	55
Figura 12	Curvas de contorno para a resposta de modulo de elasticidade de filmes formulados com iota-carragenana da alga <i>Solieria filiformis</i> , kappa-carragenana da alga <i>Hypnea musciformis</i> e alginato comercial	56
Figura 13	Curvas de contorno para a resposta para permeabilidade ao vapor de água de filmes formulados com iota-carragenana da alga <i>Solieria filiformis</i> , kappa-carragenana da alga <i>Hypnea musciformis</i> e alginato comercial	58
Figura 14	Curvas de contorno para a resposta de opacidade de filmes formulados com iota-carragenana da alga <i>Solieria filiformis</i> , kappa-carragenana da alga <i>Hypnea musciformis</i> e alginato comercial	60
Figura 15	Ângulo de contato para filmes formulados com alginato	62
Figura 16	Ângulo de contato para filmes formulados com iota-carragenana	62
Figura 17	Ângulo de contato para filmes formuladas com Kappa-carragenana	63
Figura 18	Ângulo de contato para filmes formulados da blenda Alginato, Kappa-carragenana e iota-carragenana	63
Figura 19	a) Curva de DSC para kappa-carragenana a 10°C/min – primeiro ciclo, (b) Curva de DSC para kappa-carragenana a 10°C/min – primeiro ciclo.	65
Figura 20	(a) Curva de DSC para iota-carragenana a 20°C/min – primeiro ciclo, (b) Curva de DSC para iota-carragenana a 20°C/min – primeiro ciclo	66

- Figura 21 (a) : Efeito da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade das amostras concentradas T1 a T3 a 25°C. (b) : Efeito da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade das amostras concentradas T1 a T3 e a mistura T7 a 25°C 70
- Figura 22 Efeito da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade das misturas T4 a T10 a 25°C. 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Formulação de filmes a base de carragenanas (kappa e iota) e alginato	39
Tabela 2	Medidas de espessura dos filmes de kappa-carragenana, iota e alginato em diferentes concentrações	50
Tabela 3	Respostas experimentais dos filmes de kappa-carragenana, iota e alginato comercial em diferentes concentrações	52
Tabela 4	Ângulo de contato dos filmes de carragenanas e alginato nas concentrações 100% e na proporção (1:1:1 m/m/m).	61
Tabela 5	Parâmetros reológicos segundo a Lei da Potência para as soluções filmogênicas de carragenanas e alginato	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔE	Diferença total de calor
ΔL	Variação de comprimento
ΔP	Diferença de pressão
ΔT	Variação de temperatura
®	Marca registrada
A	Área
DSC	calorimetria exploratória diferencial
e	Espessura
f	fator da solução
F	Força
L	Comprimento
L_0	comprimento inicial
m	Massa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N	Normalidade
P	Peso da amostra
PST	Polissacarídeos Sulfatados Totais
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
Q	Calor
R_D	Resistência térmica
rpm	Rotação por minuto
T	Temperatura
t	tempo
U	Umidade
Y	módulo de elasticidade
ε	Elongação na ruptura
σ	Resistência à tração

RESUMO

É crescente a busca pelo desenvolvimento de embalagens biodegradáveis, pois a maioria utilizadas nos dias atuais são derivadas do petróleo e de materiais sintéticos, o que leva um aumento no nível de poluição ambiental. Uma proposta seria a utilização de biopolímeros naturais, como por exemplo os polissacarídeo, proteínas e lipídeos, pois são materiais capazes de formar uma matriz contínua e coesa, além de serem biodegradáveis, abundantes na natureza e renováveis. O principal objetivo do estudo foi desenvolver filmes comestíveis à base de carragenanas do tipo iota e kappa extraídas das algas marinhas *Solieria filiformis* e *Hypnea musciformes*, respectivamente e alginato comercial e avaliar as propriedades reológicas das soluções filmogênicas dos referidos filmes. Foram obtidos 10 tratamentos por meio de um delineamento de misturas (centroide simplex) para avaliar o efeito das proporções entre os três componentes iota-carragenana (0 - 100% m/m), kappa-carragenana (0 - 100% m/m) e alginato (0 - 100% m/m) sobre as propriedades dos filmes formados. As análises propriedades reológicas das soluções filmogênicas foram determinadas através medidas de regimes oscilatórios e não oscilatórios. A caracterização dos filmes foi realizada por meio das seguintes análises; propriedades mecânicas (resistência à tração, alongação na ruptura, módulo elástico), opacidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA). A permeabilidade ao vapor de água dos filmes produzidos foi significativamente ($p < 0,05$) aumentada pela kappa-carragenana. A resistência à tração e o módulo elástico apresentaram valores máximos em uma faixa intermediária de concentração de kappa-carragenana e alginato. A medida do ângulo de contato comprovou que os filmes produzidos são altamente hidrofílicos. Os resultados das propriedades reológicas das soluções filmogênicas, as blendas de kappa-carragenana, iota-carragenana e alginato apresentaram um comportamento pseudoplástico. A concentração entre as carragenanas e alginato influenciou bastante na pseudoplasticidade das soluções.

Palavras chave: filmes biodegradáveis, carragenana, alginato, reologia

ABSTRACT

It's growing up the search for the development of biodegradable packages, because most of the used nowadays are derived from petroleum and from synthetic materials which leads to a growth on the ambiental pollution level. One proposal would be the use of natural biopolymers, such as the polysaccharides, proteins and lipids, as they are materials capable of forming a continuous and cohesive matrix, besides being biodegradable, renewable and abundant in nature. The main objective of the study was to develop edible films based on carrageenan type iota and kappa extracted from seaweed *Solieria filiformis* and *Hypnea musciformes*, respectively and commercial alginate and evaluating the rheological properties of the filmogenic solutions of those movies. Ten were obtained by treatment of a mixture delineation (centroid simplex) to evaluate the effect of the proportions between the three components iota-carrageenan (0 - 100% w / w), kappa-carrageenan (0 - 100% w / w) and alginate (0 - 100% w / w) on the properties of the formed films. The rheological analysis properties of the filmogenic solutions were determined by measurements oscillatory and non-oscillatory schemes. The characterization of the films was performed by the following analyzes: mechanical properties (tensile strength, elongation at break, elastic modulus), opacity and permeability to water vapor (PWV). The water vapor permeability of the films produced was significantly ($p < 0.05$) increased by kappa-carrageenan. The tensile strength and elastic modulus showed maximum value in an intermediate range of concentration of kappa-carrageenan and alginate. The contact angle measurement showed that the films produced are highly hydrophilic. The results of the rheological properties of the filmogenic solutions, the blends of kappa-carrageenan, iota-carrageenan and alginate presented a pseudoplastic. The concentration between the carrageenan and alginate greatly influenced the thinning of the solutions.

Key-Words: edible films, carrageenan, alginate , rheological

INTRODUÇÃO

O aumento no nível de poluição ambiental causado pelo descarte de filmes e embalagens provenientes de derivados de petróleo e materiais sintéticos tem despertado o interesse de pesquisadores pelo desenvolvimento de embalagens biodegradáveis (GONTARD e GUILBERT, 1996).

Porém, o maior desafio enfrentado por esses pesquisadores tem sido a obtenção de filmes ou embalagens biodegradáveis com características semelhantes as embalagens convencionais as quais são capazes de manter e proteger a qualidade do produto embalado, garantindo a sua vida de prateleira. (CUTTER, 2006; CHILLO *et al.*, 2008).

Dessa forma, são crescentes as pesquisas relacionadas à formação de filmes e de revestimentos a partir de biopolímeros naturais. Como exemplos, podemos citar os polissacarídeos, proteínas e lipídeos, que são considerados os mais promissores, por serem biodegradáveis, abundantes na natureza, renováveis e capazes de formar uma matriz contínua (GONTARD e GUILBERT 1996, PRANOTO *et al.* 2005).

Segundo Cuq *et al.* (1997), a maioria das revisões focalizando polímeros naturais tem demonstrado a possibilidade de formar filmes/revestimentos de vários materiais, principalmente baseados em hidrocoloides. Porém, as aplicações para esses materiais hidrófilos têm sido limitadas devido às suas propriedades mecânicas e de barreira inferiores às dos materiais convencionais, especialmente em condições de alta umidade relativa.

Mas estudos relacionados à obtenção de filmes/revestimentos comestíveis/biodegradáveis para uso comercial na forma de embalagens de alimentos necessitam do estabelecimento de algumas propriedades funcionais como: barreira à umidade, a gases e a solutos, solubilidade em água, propriedades óticas, características mecânicas e reológicas e propriedades térmicas. Em princípio, essas propriedades dependem do processo de obtenção do polímero, do seu modo de aplicação e da espessura do filme (GUILBERT e BIQUET, 1995; KESTER e FENNEMA, 1986).

As algas marinhas constituem uma importante fonte de componentes bioativos e hidrocolóides (polissacarídeos) que apresentam propriedades físico-químicas de grande interesse em aplicações industriais. Dentre os polissacarídeos mais utilizados na obtenção de filmes estão os alginatos e as carragenanas.

No Brasil, com sua longa extensão litorânea e sua biodiversidade marinha importa 1000 toneladas de carragenana para aplicações nas indústrias brasileiras e ainda são poucos os trabalhos que objetivam detectar e cultivar algas marinhas que sintetizem moléculas economicamente importantes, mas a crescente demanda do mercado de hidrocoloides motivou estudos sobre o potencial econômico de bancos naturais de algas marinhas da costa brasileira e apontaram as algas *Hypnea musciformis* e *Solieria Filiformes* como espécies viáveis para a extração de carragenanas. Atualmente, o Nordeste brasileiro possui instalações industriais para a produção de ágar e carragenanas refinados provenientes de bancos naturais de algas da região, limitando-se a produzir 10 toneladas/mês temendo a escassez das espécies (FURTADO, 2010).

Considerando que os filmes e revestimentos biodegradáveis são geralmente formulados a partir de polissacarídeos, proteínas e lipídios, sugere-se que polissacarídeos obtidos de algas marinhas (alginatos e carragenanas) também possam ser empregados na formulação de revestimentos e filmes.

Portanto, o uso de filmes e revestimento à base de carragenanas e alginato de sódio pode trazer benefícios ambientais, por se tratarem de materiais biodegradáveis, podendo trazer também benefícios econômicos, como a diminuição de perdas de alimentos, por um aumento no tempo de prateleira dos frutos mais perecíveis.

1. REVISÃO DE LITERATURA

1.1. FILMES E REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS E/OU BIODEGRADÁVEIS

Nos dias atuais, o interesse por pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de embalagens provindas de fontes biodegradáveis vem crescendo, devido a uma busca pela melhoria da qualidade do meio ambiente, reduzindo o acúmulo de lixo não biodegradável (PELISSARI *et al*, 2011). As proteínas e os polissacarídeos são biopolímeros, capazes de formar matrizes contínuas e que, através de diversas técnicas de produção, podem ser transformados em filmes e revestimentos comestíveis e/ou biodegradáveis (MALI; GROSSMANN, 2003).

Segundo Gontard e Guilbert (1995), a utilização de biopolímeros, na produção de embalagens biodegradáveis, pode ser feita de três maneiras:

1. Através de mistura de biopolímeros com polímeros sintéticos, o que provoca um aumento da biofragmentação da embalagem;
2. Uso de produtos ou subprodutos agropecuários como substratos na produção de biopolímeros via fermentação (ex. produção de polihidroxibutanoato - PHB)
3. Uso de biopolímeros diretamente na produção de filmes, que podem ser eventualmente comestíveis, desde que sejam formulados com aditivos de grau alimentício. .

A utilização de filmes e revestimentos comestíveis já vem sendo empregada de forma empírica, com a finalidade de proteção para alimentos. Guilbert e Gontard (1995), relataram as primeiras embalagens plásticas biodegradáveis estudadas, as quais foram desenvolvidas a partir da combinação de amido (5-20%) e polímeros sintéticos. Porém, estes materiais apenas se fragmentavam em moléculas menores no meio ambiente, apresentando biodegradabilidade limitada.

Os filmes e os revestimentos diferem entre si devido à forma como são formados e aplicados nos alimentos. Os revestimentos comestíveis são formados e aplicados diretamente na superfície dos alimentos, por exemplo, por aspersão ou imersão. Os filmes comestíveis, por sua vez são pré-formados

sobre um substrato, e posteriormente aplicados sobre a superfície do alimento. Podem ainda ser combinados a outros materiais para embalagem de alimentos, como por exemplo, aos polímeros convencionais para incorporar biodegradabilidade (CUQ *et al.*, 1995).

As principais funções dos filmes e revestimentos comestíveis são: inibir a migração de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, aromas, lipídios e outros solutos; carrear aditivos alimentares, como agentes antimicrobianos; melhorar a integridade mecânica e as características de manuseio de alimentos (KESTER; FENNEMA, 1986; KROCHTA; DE MULDERJOHNSTON, 1997).

A aplicação de filmes em alimentos pode proteger mecanicamente um alimento, prevenir perda de sabores, retardar a taxa de deterioração por controle da transferência de umidade, oxigênio e agentes oxidantes e redutores, os quais podem causar mudanças indesejáveis em alimentos (KESTER; FENNEMA, 1986).

Um dos objetivos da utilização das coberturas (filmes e revestimentos comestíveis) comerciais é de reduzir a perda de água de frutas e hortaliças, mantendo assim o brilho dos mesmos durante um período de vida útil diferente daquele apresentado pelo produto sem cobertura. Alguns fatores podem afetar o funcionamento desse sistema de cobertura como, por exemplo, o tipo de fruta e sua superfície de recobrimento, espessura da cobertura e permeabilidade do material filmogênico (CISNEROS-ZEVALLOS; KROCHTA, 2002).

A aplicação de uma cobertura também depende da característica de cada alimento. Por exemplo, para um alimento rico em lipídios insaturados, uma cobertura extremamente resistente ao transporte de oxigênio seria desejável. Já em frutas e hortaliças frescas, um certo grau de permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono é necessário, para evitar que ocorra respiração anaeróbica, resultando em desordens fisiológicas e rápida perda de qualidade (KESTER; FENNEMA, 1986).

A função a ser desempenhada pela embalagem depende do produto alimentício e dos tipos de deterioração a que este produto está mais sujeito. Alguns filmes biodegradáveis já são comercializados na Europa para produtos alimentícios, como filmes de amido de milho usados como barreira contra gordura em produtos de confeitaria, embalagens de manteiga e margarina confeccionadas com amido de milho (90%) e com ácido polilático (10%), ou

ainda, para fins não alimentícios, como sacos de lixo à base de amido de milho e trigo disponíveis nos mercados da Itália, Finlândia e Dinamarca (HAUGAARD, 2001).

1.2. MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA FORMULAÇÃO DE FILMES E REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS E BIODEGRADÁVEIS.

Os filmes e revestimentos comestíveis e biodegradáveis são classificados em quatro categorias, de acordo com o biopolímero o qual são elaborados: polissacarídeos, proteínas, lipídios e misturas ou blends. Quanto aos polissacarídeos incluem amido, celulose, alginatos, pectinas, dentre vários outros. Já as proteínas incluem gelatina, zeína e glúten, dentre outras. Lipídios incluem ceras, acilgliceróis e ácidos graxos e as misturas contêm mais de um componente, na forma de blenda/emulsão e/ou com formação de camadas. Cada biopolímero utilizado na formulação dos filmes apresenta propriedades diferenciadas (BERTAN, 2003; PETERSSON; STADING, 2005). Desta forma, muitos trabalhos atualmente utilizam a combinação de vários componentes para obtenção de filmes com melhores propriedades as quais irão depender das características dos biopolímeros que são empregados na sua constituição (KRISTO; BILIADERIS; ZAMPRAKA, 2007).

Portanto, o conhecimento prévio das matérias-primas é importante para compreensão das propriedades dos filmes obtidos de biopolímeros ou misturas poliméricas.

1.3. ALGAS MARINHAS

Uma nova e promissora área de estudos são os organismos marinhos devido nos últimos anos terem sido fonte de compostos naturais. A alga marinha é uma formação vegetal existente nos oceanos e mares, capaz de realizar a fotossíntese e servir de alimentos e abrigo para muitas espécies de organismos aquáticos (VIDOTI; ROLLEMBERG, 2009). Do ponto de vista botânico são classificadas de acordo com a estrutura física, função e ciclo reprodutivo em:

Chlorophyta (algas verdes), *Phaeophyta* (algas pardas) e *Rhodophyta* (algas vermelhas) (RAVEN *et al.*, 1996)

Segundo Dapper *et al.* (2014), as macroalgas marinhas são uma vasta fonte de matérias-primas e de moléculas biologicamente ativas utilizadas na indústria farmacêutica, cosmética, alimentícia e agrícola. O interesse pelas macroalgas marinhas surge devido às suas vantagens como o rápido crescimento, produção de grande volume de biomassa e também pelas características exclusivas de seus polissacarídeos/compostos derivados como as propriedades físico-químicas, reológicas, biológicas, além da composição química formada por raros açúcares.

1.4. POLISSACARÍDEOS DE ALGAS MARINHAS

Muitas espécies de macroalgas marinhas são utilizadas na agricultura há muitos anos como bioestimulantes e fertilizantes naturais (KHAN *et al.*, 2009). Diversos compostos extraídos de macroalgas que apresentam atividades protetoras de plantas pertencem à classe dos polissacarídeos, importantes por apresentar uma enorme variação estrutural podendo conter raros carboidratos e grupamentos sulfatos (LAHAYE; ROBIC, 2007; VERA *et al.*, 2011).

Dentre as três classes somente as algas vermelhas e pardas são comumente fontes de polissacarídeos (Agar, carragenanas e alginatos) com significativa importância comercial por apresentarem propriedades gelificante, espessantes, estabilizantes, e etc. (RAVEN; EVERT; EICHORN, 2003).

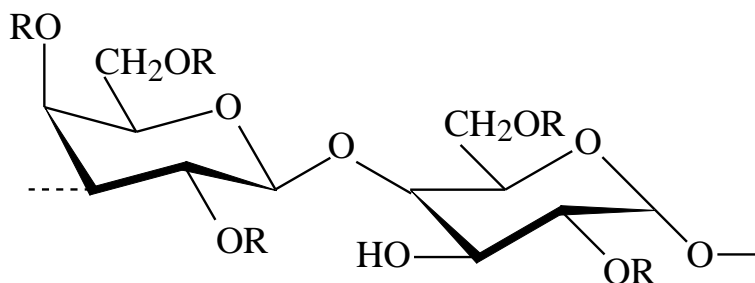
Os polissacarídeos extraídos de algas marinhas são substâncias naturalmente ativas e possuem importantes aplicações. Ágar, carragenanas e fucoidanas são bem conhecidos por terem vasta aplicação na indústria alimentícia, farmacêutica e biotecnológica. Entretanto, o interesse pelo potencial biotecnológico dos polissacarídeos de algas marinhas é recente (PENGZHAN *et al.*, 2003; HOLDT; KRAAN, 2011).

Segundo Farias (2004), o Estado do Ceará possui uma grande variedade de macroalgas marinhas com maior preponderância das algas vermelhas, da divisão *Rhodophyta* (205 espécies), seguida das algas verdes, divisão *Chlorophyta* (77 espécies) e das algas pardas ou marrons, divisão *Phaeophyta* (31 espécies), perfazendo um total de 313 espécies.

Sabe-se, segundo a literatura, que as algas marinhas *Solieria filiformis* e *Hypnea musciformis* que são encontradas facilmente no litoral cearense, são fontes de polissacarídeos sulfatados (carragenanas), os quais têm despertado o interesse de muitos pesquisadores (BEZERRA, 2004).

1.5. CARRAGENANAS

As carragenanas são polissacarídeos lineares constituídos de (1 → 3) β – D – galactose (unidade A) e (1 → 4) α – D – galactose (unidade B) ou 3,6 – anidro – α – D- galactose alternantes, as quais são sulfatadas em posições específicas e tem sido classificadas em diferentes famílias de acordo com a posição da sulfatação nas unidades de galactose. (figura 09).



R = H ou SO₃⁻

R = O-metil

R = Piruvilato acetal

Figura 01 - Estrutura básica repetitiva de carragenanas, com unidades D-alternantes.

Knutsen et al. (1994) propuseram uma nomenclatura através de letras-código para simplificar a descrição dessas estruturas complexas, a qual foi aprovada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) e atualmente é utilizada pelas comunidades científica, legislativa e do comércio

A família Kappa (κ) apresenta grupos sulfato no C-4 da unidade A [\rightarrow 3- β -D-Galp-4-sulfato-(1 \rightarrow 4)- α -D-Galp-(1 \rightarrow)]. Em função da unidade B apresentar grupos sulfato no C-6 ou estar na forma de 3,6-anidrogactose ou ainda na presença ou ausência de grupos sulfato no C-2, a família κ compreende carragenanas com estruturas ideais denominadas: κ -, ι -, μ - e ν -carragenanas.

A família Lambda (λ) possui grupos sulfato no C-2 de ambas as unidades, estando ainda a unidade B sulfatada no C-6 [\rightarrow 3- β -D-Galp-2-sulfato-(1 \rightarrow 4)- α -D-Galp-2,6-dissulfato(1 \rightarrow)]. Dependendo da presença de somente a unidade B estar sulfatada no C-2 ou a unidade A estar piruvatada, três estruturas naturais aparecem: λ -, ξ - e π -carragenanas.

Por tratamento alcalino, a λ -carragenana transforma-se em θ -carragenana, onde as unidades da α -D-gactose-2,6-dissulfato são ciclizadas na forma de 3,6-anidrogactose-2-sulfato.

A família Beta (β) compreende polissacarídeos em que a unidade A não é sulfatada, incluindo β - e α -carragenanas e seus precursores biológicos γ - e δ -carragenanas. A família omega (ω) compreende galactanas que apresentam grupos sulfato no C-6 da unidade A, podendo também estar presentes na unidade B. Nesta família está a carragenana natural ω - e seu precursor biológico ψ -carragenana (STORTZ; CERESO, 2000).

As carragenanas chegam a representar mais de 70 % do peso seco das algas que as contêm (FENICAL, 1975). Suas propriedades espessantes, geleificantes, emulsificantes e estabilizantes estimularam o crescimento de uma das mais importantes atividades econômicas: a extração de carragenanas refinadas que chegou a movimentar cerca de US\$ 310 milhões no ano de 2000, com um crescimento anual de 3 a 4% (VAN DE VELDE et al., 2002; FURTADO, 2004).

Atualmente, as carragenanas são extraídas de gêneros de algas originárias das Filipinas (*Kappaphycus* e *Eucheuma*), e são cultivadas em escala comercial desde a década de 1970 para suprir a demanda mundial. O Brasil chegou a importar 1000 toneladas de carragenana e cerca de 2000 toneladas de *Kappaphycus alvarezii* por ano. (FURTADO, 1999). A alga marinha vermelha *S. filiformis*, espécie nativa do litoral cearense, sintetiza carragenana do tipo iota (MURANO et al., 1997), um hidrocoloide bastante utilizado pela indústria de alimentos

A carragenana da alga marinha vermelha *S. filiformis* foi extraída e caracterizada quanto à sua estrutura química, sendo sua fração majoritária comparada às propriedades estruturais e físico-químicas de uma ι -carragenana comercial (ι -CAR), visando sua aplicação como agente espessante em preparações de sistemas lácteos (HOLANDA, 2007). Acredita-se que esse biopolímero da alga marinha nativa *S. filiformis* possa vir a ser utilizado como um produto autenticamente brasileiro, capaz de competir em quantidade e qualidade com produtos importados. Por sua vez, a rodofícea *Hypnea musciformis* possui a kappa-carragenana como polissacarídeo preponderante, que forma géis mais fortes (CAMPOS et al., 2009).

1.6. ALGINATO

O alginato é um polissacarídeo que se destaca entre os demais, em virtude de sua natureza termoestável e características como a ação gelificante e espessante, biodegradabilidade, biocompatibilidade, ausência de toxidez e capacidade de reter água; por isso, vem sendo largamente aplicado de modo particular nas indústrias alimentícias e farmacêuticas (ALISTE, VIEIRA e DELMASTRO, 2000).

Extraídos de algas pardas, como *Laminaria digitata* e *Macrocystis pyrifera*, os alginatos são copolímeros lineares de dois monômeros, ácido α -L-gulurônico (G) e ácido β -D-manurônico (M), associados por ligações 1,4-glicosídicas formando o ácido algínico (Figura 10), que não é solúvel em água, mas cujos sais de sódio, potássio e amônio o são, como indicado na figura 02 (PENNA, 2004).

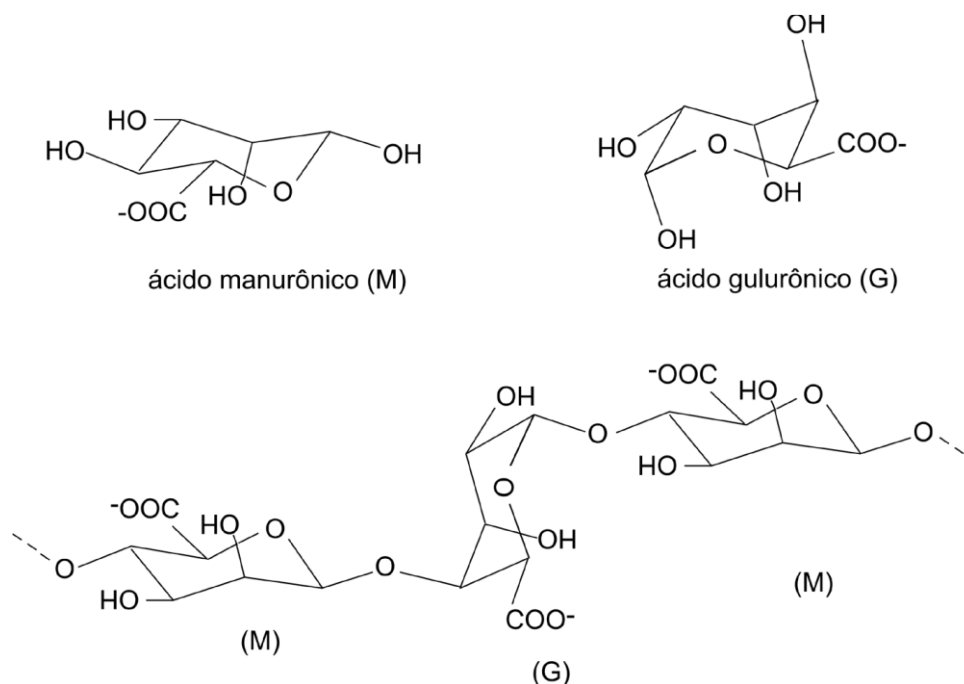


Figura 02. Estrutura química dos monômeros constituintes do alginato, e um segmento de cadeia de alginato contendo ambos os monômeros.

A proporção e distribuição dos monômeros M e G determinam grande parte das propriedades dos alginatos. As moléculas contêm 3 tipos de regiões (ou blocos): as ricas em ácido manurônico (bloco M), as ricas em ácido gulurônico (bloco G) e aquelas em que a seqüência de resíduos é alternada ou aleatória (blocos MG). Os blocos G apresentam forma desorganizada, enquanto os blocos M são mais lineares e extensos. A proporção entre os diferentes ácidos componentes dos alginatos (G/M) depende da espécie de alga da qual foram extraídos, de suas condições de crescimento e da parte da alga da qual o alginato derivou (HAMBLETON *et al.*, 2009).

A principal forma comercial do alginato é o sal de sódio. Suas soluções apresentam alta viscosidade aparente, mesmo em baixas concentrações, devido a alta massa molecular e estrutura rígida (KENNEDY, GRIFFITHS e ATKINS, 1984).

Uma das mais importantes propriedades dos alginatos, responsável por grande número de suas aplicações na indústria de alimentos, é a sua capacidade de formação de géis termoestáveis na presença de cátions divalentes, exceto o magnésio (SIMPSON *et al.*, 2003).

Um exemplo para aplicação de filmes de alginato devido às suas propriedades e características já citadas são os vários estudos objetivando a sua utilização em embalagens, cobertura e proteção de diferentes materiais, matriz ou cobertura reticulada para sistemas de liberação de fármacos (NAJAFPOUR, YOUNESI E ISMAIL, 2004).

Alginatos podem ser dissolvidos em água, com ou sem aquecimento, resultando em soluções com uma grande faixa de viscosidade e diferentes perfis reológicos. Uma vez formado, o gel de alginato mantém sua forma e propriedades reológicas durante um processamento térmico, de modo que a rede de alginato permanece estável ao congelamento e descongelamento, uma propriedade desejável em muitos alimentos (ZACTITI, 2004).

1.7. PROPRIEDADES DOS FILMES

1.7.1. PROPRIEDADE ÓTICA: OPACIDADE

A opacidade e a cor são as mais importantes propriedades óticas de filmes para aplicação em embalagens. A cor pode ser considerada um importante parâmetro na caracterização dos filmes, pois está relacionada com a matéria-prima utilizada na elaboração dos mesmos (VICENTINI, 2003). Para filmes e revestimentos elaborados para utilização como embalagens ou ainda como coberturas para alimentos, é desejável que essas tenham alta transparência e alto brilho, para que se mantenham as características originais do produto, como a cor, por exemplo, deixando assim uma boa apresentação visual do produto (YANG; PAULSON, 2000).

A opacidade de um material é avaliada demonstrando sua maior ou menor transparência. A baixa transparência (ou alta opacidade) de um material é caracterizada pelo bloqueio da passagem de luz. O grau de transparência ou opacidade de um polímero é consequência da estrutura química relacionada à massa molecular do material (DAVACO, 2006). O grau de transparência do filme dependerá da estrutura do polímero utilizado e de sua espessura (CRIPPA, 2006).

A coloração e a opacidade dos filmes não devem ser alteradas ao longo do armazenamento do material, uma vez que essa mudança de aspecto pode prejudicar a aceitação do produto (SAKANAKA, 2002).

1.7.2. PROPRIEDADE DE BARREIRA A PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA

Segundo Sarantópulos (2002) as propriedades de barreira são definidas como capacidade em resistir à absorção ou à evaporação de gases e vapores, resistir à permeação de lipídeos e à passagem de luz.

A transferência de massa de vapor de água através de filmes comestíveis tem sido amplamente estudada, não só devido à importância do controle de umidade para manter a qualidade dos alimentos, mas também devido à facilidade com que pode ser medida com precisão, utilizando equipamentos simples (AYRANCI; TUNC, 2004).

Em alimentos com baixa atividade de água, o ganho de umidade favorece o crescimento microbiano, a oxidação de gorduras, a ação enzimática e o escurecimento não enzimático. Já em alimentos de alta atividade de água, a perda de umidade para o ambiente representa perda de peso e acarreta alterações físicas, químicas e sensoriais. Assim, a utilização de embalagens com boa barreira ao vapor d'água para os produtos sensíveis à umidade permite que a sua qualidade intrínseca seja mantida por mais tempo (SARANTÓPOULOS, 2001).

A taxa de permeabilidade ao vapor de água é uma análise relevante no campo que abrange os materiais poliméricos. Krochta (2002) definiu permeabilidade como a concentração ou diferença de pressão parcial entre as fases adjacentes aos dois lados do filme, ou seja, é uma propriedade que descreve o grau em que uma substância que permeia se dissolve e, em seguida, a taxa com a qual o permeante difunde através de um filme, com uma força motora relacionada com a diferença de concentração do permeante entre os dois lados dos filmes.

Essa permeabilidade ao vapor de água através de filmes poliméricos ocorre em quatro etapas: a primeira é a adsorção do vapor de água na superfície

do polímero; a segunda, a solubilização do vapor de água na matriz polimérica; a terceira, difusão do vapor de água através do polímero; e a quarta, a dessorção do vapor de água na outra superfície do polímero (ROY *et al.* 2000).

Guilbert *et al.* (1996), em estudo sobre filmes comestíveis, concluíram que quando esses filmes eram compostos por polissacarídeos e proteínas, eles apresentavam boas propriedades mecânicas e óticas, entretanto, eram altamente sensíveis à umidade e mostravam baixas propriedades de barreira ao vapor de água. Em contraste, filmes compostos por lipídios apresentaram boas propriedades de barreira ao vapor de água, mas eram, em geral, opacos e relativamente inflexíveis.

Para Stading (2002) o componente lipídico, em filmes comestíveis, funciona como uma barreira contra o vapor de água, enquanto que as proteínas e polissacarídeos formam barreira contra o oxigênio e fornecem a resistência mecânica necessária.

Estudos com revestimentos e filmes hidrofílicos, como os de natureza protéica e polissacarídica, mostraram que em geral esses filmes e revestimentos não interferem muito na passagem do vapor de água, mas são boas barreiras à passagem de gases como O₂ e CO₂ (GARCÍA; MARTINÓ; ZARITZKY, 1998).

O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água é imprescindível para se definirem as possíveis aplicações dos filmes em embalagens, porém não é uma propriedade restritiva. Um material muito permeável ao vapor de água poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados, por exemplo (SOBRAL, 2000).

1.7.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Algumas propriedades mecânicas de filmes podem ser avaliadas por ensaios de tração, que são úteis para identificação e caracterização de filmes flexíveis, com aplicação no desenvolvimento, na especificação e na avaliação da qualidade desses materiais. Elas são manifestadas pela capacidade desses materiais de desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, sendo que estas características são geralmente avaliadas por meio de ensaios técnicos através das respostas que esses materiais apresentam quando submetidos a

diversas dependências da tensão-deformação (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002; SEBIO, 2003).

Revestimentos e filmes para alimentos não devem perder sua função de proteção devido o manuseio ou armazenamento, pois é necessário que esses filmes apresentem certa resistência à ruptura e à abrasão e também certa flexibilidade, que permita a deformação do filme sem a sua ruptura (VICENTINI, 2003).

Propriedades mecânicas com a resistência a tração e alongação devem ser apresentadas em filmes e revestimentos para alimentos. A alongação é a medida de maleabilidade do filme e pode ser considerada como uma característica que define a habilidade do filme em deformar antes de ocorrer sua ruptura. Baixos valores de alongação implicam em filmes quebradiços. A resistência à tração é a máxima tensão suportada pelo filme até o momento de sua ruptura (MACLEOD, FELL, COLLETT, 1997; BERTAN, 2003).

Segundo a norma ASTM D882-00, 2001, a resistência máxima à tração (MPa ou N/m²) é a resistência máxima oferecida pelo material quando submetido à tração, sendo esta a relação entre a força (N) medida pela área (m²) transversal inicial do corpo-de-prova, enquanto que a resistência à tração na ruptura (MPa ou N/m²) é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura. Esta mesma norma define o alongamento na ruptura (%) como uma representação do aumento percentual do comprimento (m) ou a relação percentual entre o alongamento do corpo-de-prova e seu comprimento inicial (m), podendo ser determinado no ponto de escoamento. A tensão de tração no ponto de escoamento (MPa ou N/m²) como a resistência oferecida pelo material correspondente à deformação no ponto de escoamento e o módulo de elasticidade (MPa ou N/m²) como a medida da razão entre a tensão de tração e a deformação dentro do limite elástico em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão, ou seja, na região linear da curva tensão versus deformação em que a resposta do corpo-de-prova ao alongamento (m) é crescente e proporcional à deformação imposta (conhecida como região elástica). O módulo de elasticidade é um indicador da rigidez do material, pois quanto maior for o módulo do material, maior será sua resistência à deformação e menor será a sua deformação elástica.

É importante saber as diferenças entre os ensaios e as solicitações mecânicas na prática, em relação às variáveis externas que afetam o comportamento mecânico dos materiais poliméricos: temperatura, tempo ou velocidade de formação, nível da solicitação mecânica, tipo de solicitação e as condições ambientais, como, por exemplo, o efeito da umidade relativa sobre as propriedades de um polímero hidrofílico (AGNELLI, 2001).

1.7.4. PROPRIEDADES TÉRMICAS

Uma das definições frequentemente utilizada para descrever o termo análise térmica é: técnica analítica que investiga o comportamento de uma amostra em função da variação de temperatura, possibilitando caracterizar qualitativa e quantitativamente um grande número de materiais em uma larga faixa de temperatura (HATAKEYAMA; QUINN, 1994).

Através das propriedades térmicas, pode-se determinar a mobilidade de uma cadeia polimérica, a qual está diretamente ligada com as características físicas do material (fragilidade, resistência). Os polímeros, quando submetidos a um tratamento térmico, podem apresentar mudanças estruturais caracterizadas pela ruptura de ligações químicas nas cadeias principais e laterais, ou ainda podem sofrer uma completa degradação de sua cadeia (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

As vantagens da análise térmica em relação a outras técnicas são: a amostra pode ser estudada sob uma ampla faixa de temperatura usando vários programas de aquecimento; existe uma variedade de porta amostras (cadinhos ou “panelinhas”) e acessórios que permitem acomodar quase todas as formas físicas de amostra (sólido, líquido e gel); somente uma pequena quantidade de amostra é necessária (0,1 µg-10 mg); a atmosfera gasosa na vizinhança da amostra pode ser controlada e é possível realizar experimentos que requerem desde alguns minutos a algumas horas para seu término, a partir do controle da taxa de aquecimento (HATAKEYAMA e QUINN, 1994 APUD BONA, 2007).

1.8. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica pela qual se mede a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência, termicamente inerte em uma dada faixa de temperatura, ou o fluxo de calor entre amostra e referência de modo a se manter as substâncias em condições isotérmicas, uma em relação à outra, enquanto ambas são submetidas a uma variação controlada de temperatura (LUCAS, 2001). Os termopares são conectados em série e medem o fluxo de calor diferencial usando o equivalente térmico da lei de Ohm mostrada na equação 1:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

dQ = o fluxo de calor

dt = o intervalo de tempo considerado

ΔT = diferença de temperatura entre a referência e amostra

R_D = resistência térmica do disco

Em amostras de polímeros, a técnica DSC pode ser empregada na medição de temperaturas de transição vítrea, fusão e cristalização; na determinação da cristalinidade, da presença de moléculas de água ligadas, da influência de aditivos sobre as propriedades dos materiais resultantes, na medição de calor específico, no estudo de reações de polimerização e de cura e, ainda, na avaliação da degradação térmica e oxidativa (LUCAS, 2001).

1.9. REOLOGIA: HISTÓRICO E ASPECTOS TEÓRICOS

Os estudiosos M. Reiner e E.C. Bingham foram os criadores do termo reologia, que provém da palavra Grega “*rheos*” e significa o estudo da deformação e fluxo da matéria, sendo que tal definição foi aceita pela Sociedade Americana de Reologia quando esta foi fundada em 1929 (BARNES *et al.*, 1989, LAPASIN; PRICIL, 1995).

Reologia é definida como a ciência que estuda a relação entre a deformação do fluido devido à força nele aplicada. Ela descreve o comportamento de fluxo de materiais, principalmente aqueles relevantes industrialmente com propriedades intermediárias entre sólidos e líquidos ideais (DORAISWAMY, 2002; SCHRAMM, 2006).

O estudo das propriedades reológicas dos alimentos tem um papel importante na ciência e tecnologia desses produtos. As propriedades reológicas estão intimamente relacionadas com a composição e estrutura dos alimentos, tendo em vista que a viscosidade de cada produto está diretamente relacionada com a qualidade de alimentos que se apresentam na forma de fluidos, influenciando diretamente na textura, e, portanto, na qualidade sensorial destes (DURAN, 1991).

Um atributo de grande importância em produtos alimentícios é a viscosidade, a qual é definida como a medida da resistência do fluido ao fluxo quando uma tensão é aplicada. A viscosidade é dada pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, o que caracteriza o comportamento de fluxo de alimentos fluidos, classificando-os em Newtonianos e não-Newtonianos (STOKES; TELFORD, 2004; TABILO-MUNIZAGA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005; SCHRAMM, 2006).

1.9.1. COMPORTAMENTOS REOLOGICOS

1.9.1.1. FLUIDOS NEWTONIANOS

Para um fluido newtoniano ideal, a tensão de cisalhamento é uma função linear da taxa de cisalhamento e a constante de proporcionalidade para esta relação (μ) é chamada de viscosidade newtoniana (SHARMA et al., 2000). Dessa forma o líquido seria a substância que muda continuamente de forma (flui), independente da magnitude da tensão aplicada, ou seja, sua viscosidade permanece a mesma, independente da tensão.

A equação matemática que descreve a viscosidade é dada pela equação abaixo:

$$\mu = \sigma / \gamma$$

Eq. (1)

onde:

σ = Tensão de cisalhamento ($\text{N.m}^{-2} = \text{Pa}$)

γ = Taxa de cisalhamento (s^{-1})

μ = Viscosidade Newtoniana (Pa.s)

Os fluidos que apresentam comportamento newtoniano são todos os gases, líquidos e soluções de baixa massa molar. Como exemplos, temos o leite, óleos e sucos de frutas clarificados.

1.9.1.2. FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS

Os fluidos não-newtonianos são caracterizados por uma relação não-linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, podendo, ainda serem classificados como dependentes ou independentes do tempo. Para os fluidos não-newtonianos independentes do tempo, à temperatura e composição constantes, a viscosidade aparente depende da taxa de cisalhamento ou da tensão de cisalhamento (RAO; RIZVI,1986; IBARZ; BARBOSACÁNOVAS, 1999). Para fluidos não-Newtonianos o termo viscosidade é substituído por η_{ap} que é a viscosidade aparente e é função do gradiente de velocidade (VIDAL, 2000), calculado conforme equação abaixo:

$$\eta_{ap} = \sigma / \gamma$$

Eq. (2)

onde:

η_{ap} = Viscosidade aparente (Pa.s)

σ = Tensão de cisalhamento ($\text{N.m}^{-2} = \text{Pa}$)

γ = Taxa de cisalhamento (s^{-1})

Entre os líquidos não newtonianos podem ser citados os seguintes exemplos:

Pseudoplásticos (Shear Thinning): Este tipo de fluido demonstra um decréscimo na viscosidade com um aumento na tensão de cisalhamento (MCCLEMENTS, 2005), sendo que a taxa de cisalhamento versus a tensão de cisalhamento forma uma linha convexa (SHARMA et al., 2000). Segundo Saravacos e Kostaropoulos (1995), as polpas de frutas apresentam comportamento não-newtoniano do tipo pseudoplástico. As polpas de frutas, dispersões de moléculas ou partículas assimétricas, apresentam no repouso um estado desordenado e quando submetidas a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas ou partículas tendem a orientar-se na direção da força aplicada. Quanto maior for a força aplicada, maior será a ordenação e conseqüentemente menor será a viscosidade aparente. A consistência desses produtos é um importante parâmetro de qualidade industrial (IBARZ e BARBOSACÁNOVAS, 1999).

Dilatantes: Os fluidos dilatantes apresentam o comportamento inverso ao fenômeno da pseudoplasticidade, ou seja, a viscosidade do fluido aumenta à medida que aumenta a taxa de cisalhamento. Esse tipo de fluxo somente é encontrado em líquidos que contém uma alta proporção de partículas rígidas insolúveis em suspensão. Alguns tipos de mel e suspensões de amido se enquadram nessa categoria (SHARMA et al., 2000).

1.10. COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICOS

Muitos produtos alimentícios não são líquidos puros ou sólidos puros, mas possuem propriedades reológicas que são parcialmente viscosas e parcialmente elásticas (MCCLEMENTS, 2005). Quase todas as soluções, de polímeros, mesmo diluídas, apresentam comportamento viscoelástico, e muitas vezes, este comportamento não é detectado por instrumentos não preparados para essas medidas.

O comportamento viscoelástico dos fluidos pode ser determinado através de testes dinâmicos onde o fluido é submetido a movimentos oscilatórios.

Tipicamente, uma deformação sinusoidal é aplicada causando níveis de tensão que são transmitidas pelo fluido. A magnitude da transmissão depende da natureza viscoelástica da substância testada. Em soluções viscosas (líquidos) a tensão é dissipada através da fricção entre as moléculas e transmitida em soluções altamente elásticas. Dessa forma o comportamento viscoelástico de fluidos diluídos, concentrados e géis é expresso na forma dos seus componentes elástico ou de estocagem (G') e viscoso ou de perda (G'') os quais variam frente a frequência, temperatura, pH, adição de sais, etc. Os géis são caracterizados por $G' \gg G''$ e a variação da relação entre esses módulos ($\tan \delta$) frente a frequência classifica um gel como forte ou fraco (STEFFE, 1996).

1.11. APLICAÇÃO INDUSTRIAL DE GEIS DE CARRAGENANAS

Atualmente os campos de maior aplicação dos polímeros das algas marinhas estão nas indústrias alimentícias, nutracêuticas, farmacêuticas e odontológicas. Essa crescente aplicação está baseada, entre outras propriedades, na capacidade única que os polissacarídeos de algas tem de formar géis fortes em soluções aquosas. Estes géis são resultados da peculiar estrutura química regular que possibilita conformações moleculares ordenadas e agregações (LAHAYE, 2001).

Dentre os polissacarídeos de algas marinhas de maior interesse industrial temos as agarranas e carragenanas. As carragenanas têm habilidade de formar, a baixas concentrações, colóides ou géis em soluções aquosas e devido a tais propriedades elas estão entre os principais hidrocolóides utilizados na indústria alimentícia. (LAHAYE, 2001).

Entre as carragenanas, as geleificantes (kappa- e iota-) e a não geleificante (lambda-carragenana), são amplamente utilizadas em diferentes setores da indústria. As carragenanas geleificantes diferem nas propriedades dos seus hidrogéis (PICULELL 1997).

A diferença na textura dos géis de kappa- e iota-carragenana é reflexo das diferenças nas suas estruturas: os géis de iota-carragenana consistem da união das duplas hélices com pouca ou nenhuma agregação, o que proporciona flexibilidade e suavidade aos géis. Em contraste, géis de kappa-carragenana são

originados de hélices agregadas, uma vez que estas moléculas não geleificam sob condições onde não há agregação, o que faz com que eles sejam relativamente duros e quebradiços (STANLEY, 1990).

Ambas kappa- e iota-carragenanas formam géis com sais de potássio e cálcio. A kappa-carragenana é a que origina géis mais fortes, porém são os mais sujeitos a sinerese (perda de água) (PICULELL, 1997).

A textura dos géis pode ser controlada pela concentração dos polímeros na preparação, pela mistura de diferentes tipos de carragenanas, assim como pela mistura dessas com outros polissacarídeos como amidos, galactomanas, alginato entre outros (VILLANUEVA *et al.*, 2003).

Um dos aspectos enfocados nas misturas de hidrocolóide é que essa combinação pode ampliar as propriedades reológicas e originar modificações na textura dos géis. Quando amido contendo amilose é ligado com outras macromoléculas, efeitos sinérgicos podem ser obtidos, aumentando a viscosidade das pastas como resultado da concentração do polímero adicionado.

Na aplicação prática, sistemas misturados são utilizados para aperfeiçoar as propriedades reológicas, buscando não só, o aumento da habilidade do biopolímero como agente geleificante, pela adição de outra macromolécula, mas também devido as propriedades que os hidrocolóides desempenham na aceitabilidade total dos produtos alimentícios, aumentando a estabilidade física e atuando nas propriedades sensoriais (textura) dos mesmos (MARCOTTE *et al.*, 2001).

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Avaliar o potencial filmogênico de carragenanas iota e kappa obtidas das algas marinhas vermelhas *Solieria filiformes* e *Hypnea musciformes*, respectivamente e de um alginato comercial.

2.2. Especificos

1. Extrair os polissacarídeos sulfatados totais das espécies de algas marinhas *S. filiformes* (iota-carragenana) e *H. musciformes* (kappa-carragenana);
2. Formular os filmes utilizando-se isoladamente as carragenanas (iota e kappa) e o alginato comercial, assim como, blendas contendo diferentes proporções das carragenanas (iota, kappa) e do alginato comercial;
3. Avaliar os filmes obtidos quanto suas propriedades mecânicas, ópticas, térmicas e barreira a gases.
4. Avaliar as propriedades reológicas das soluções filmogênicas, descrevendo o comportamento em termos do modelo de Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência);
5. Avaliar a força dos géis formados pelas carragenanas tipo *iota* e kappa, e alginato através da reologia dinâmica

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Algas marinhas

A alga marinha vermelha *Hypnea Musciformis* foi coletada em rochas do meso-litoral, durante maré baixa (-0,2 a 2,0 m) na praia do Pacheco, município de Caucaia-CE, e a alga marinha vermelha *Solieria filiformis* foi obtida de maricultura experimental situada a 200 m da costa na praia de Flexeiras, no município de Trairi-CE.

3.1.2. Alginato

O polissacarídeo alginato, Grindsted FD 175, obtidos de algas marinhas pardas para fins alimentícios, foi fornecido pela indústria Danisco Brasil.

3.1.3. Reagentes

Os reagentes Glicerol P.A e Tween 80 P.S. foram obtidos da indústria farmacêutica Dinâmica.

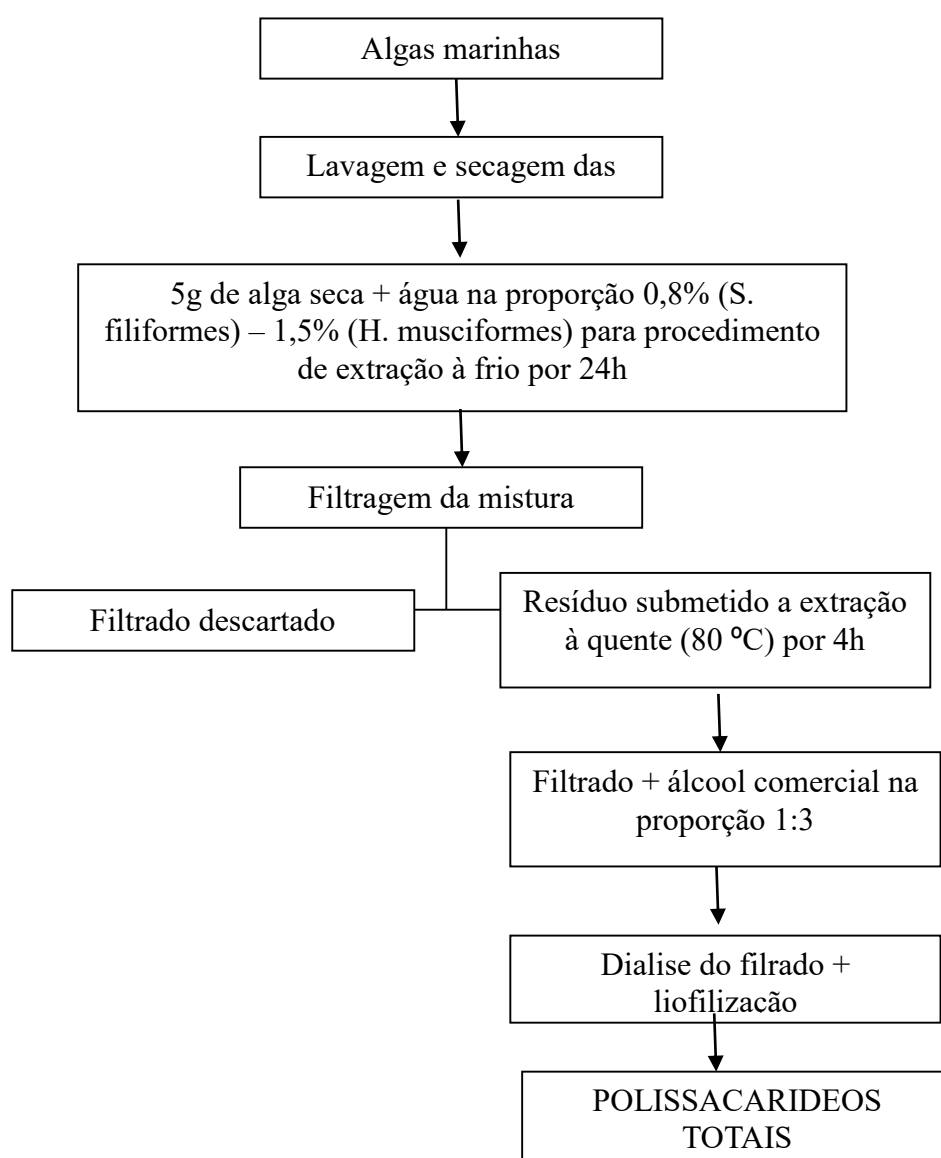
3.2. MÉTODOS

3.2.1. Extração dos polissacarídeos totais

As algas *S. filiformis* e *H. musciformis* após coleta, lavagem e secagem a temperatura ambiente, foram cortadas em pequenos pedaços e submetidas a uma extração prévia aquosa a frio para de alguns pigmentos. Portanto, 5 g das algas secas foram colocadas em contato com água destilada na proporção de 0,8% (m/v) para *S. filiformis* e 1,5% (m/v) para *H. musciformis*, permanecendo em contato por 12 h à temperatura ambiente sob agitação. Após filtração em nylon os resíduos obtidos foram submetidos ao procedimento de

extração aquosa à quente dos PST, durante 4 h a 80 °C. Posteriormente, as misturas foram filtradas em nylon e aos homogenatos obtidos adicionado álcool etílico 92,8° INPM na proporção de 1:3 (v/v) e mantidos em repouso por 24h a temperatura ambiente, seguido de nova filtração em nylon. Os precipitados obtidos foram dialisados contra água destilada, liofilizado denominados PST e armazenado em frascos hermeticamente fechados à temperatura ambiente para procedimentos posteriores.

Figura 03: Fluxograma de extração dos polissacarídeos totais.



3.2.2. Delineamento experimental da elaboração dos filmes

Para o delineamento experimental de elaboração dos filmes, foram realizados testes preliminares com as soluções filmogênicas contendo diferentes proporções dos polissacarídeos sulfatados (carragenanas kappa e iota e alginato), de glicerol (20 a 30%) e de tween (0,001 a 0,003%).

Na elaboração dos filmes a partir dos PSTs obtidos das algas *S. filiformes* e *H. musciformis* e do alginato comercial foi utilizado um delineamento de misturas do tipo centróide simplex para avaliar o efeito das proporções entre os três componentes iota-carragenana (0 - 100% m/m), kappa-carragenana (0 - 100% m/m) e alginato (0 - 100% m/m) - sobre as propriedades dos filmes formados (Tabela 01).

TABELA 01: Formulação de filmes a base de carragenanas (kappa e iota) e alginato.

Amostras	Concentrações% (m/m/m)		
	kappa-carragenana 3,5% (m/v)	iota-carragenana 1,5% (m/v)	alginato 2,5% (m/v)
T1	100	-	-
T2	-	100	-
T3	-	-	100
T4	50	50	-
T5	50	-	50
T6	-	50	50
T7	33,33	33,33	33,33
T8	66,67	16,67	16,67
T9	16,67	66,67	16,67
T10	16,67	16,67	66,67

3.2.3. Elaboração de filmes

A elaboração dos filmes foi realizada a partir das carragenanas (iota e kappa) e do alginato comercial segundo o delineamento da tabela 2, onde glicerol foi utilizado como plastificante (25%, p/p) e tween (0,1%, p/p). Após pesagens todos os componentes foram misturados com água destilada nas proporções definidas pelo delineamento e submetidos a agitação em ultra-turrax

T-25 (Ika) a 15.000 rpm durante 15 min para a formação das soluções filmogênicas. Em seguida, as referidas soluções filmogênicas foram degaseificadas em bomba a vácuo (V-700 Buchi) em temperatura ambiente com exceção das de iota-carragenana que devido sua alta viscosidade necessitaram de um aquecimento prévio na temperatura de 80 °C. Posteriormente, as soluções filmogênicas foram submetidas a formação dos filmes pela técnica *casting* utilizando filmes de Mylar® nivelados em suporte de vidro, tendo o espalhamento sido realizado com uma barra inox, com espessuras que variaram de 0,8 mm a 1,8 mm. Finalmente, os filmes foram secos a temperatura ambiente (25 °C) com umidade relativa do ar a 50% durante 24 h.

3.2.4. Análise das propriedades dos filmes

3.2.4.1. Aspecto visual

Após secagem os filmes, foram avaliados quanto ao aspecto visual objetivando selecionar somente aqueles que se apresentassem homogêneos. Os parâmetros avaliados foram: coloração, espessura, presença de partículas visíveis, continuidade dos filmes (ausência de rupturas ou zonas quebradiças), facilidade de remoção dos filmes do suporte.

3.2.4.2. Espessura dos filmes

As espessuras dos filmes foram determinadas utilizando-se um micrômetro digital (resolução 0,001mm), MITUTOYO. A espessura foi fixada como sendo a média aritmética de dez medidas aleatórias sobre a área do filme.

3.2.4.3. Opacidade

A opacidade aparente dos filmes foi determinada segundo metodologia proposta por Gontard, Guilbert e Cuq (1992) em espectrofotômetro (Varian, modelo Cary 50).

Amostras foram cortadas em retângulos de 1 x 4 cm e posicionadas na parte interna de cubetas (plástico), perpendicularmente à direção do feixe de

luz, seguida de uma varredura na região do visível (400 a 800 nm). As medidas foram realizadas em triplicata. A opacidade foi definida como a área sob a curva, determinada por integração, utilizando o método trapezoidal e expressa como unidade de absorvância x micronanômetros.

3.2.4.4. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

O estudo da permeabilidade a vapor de água (PVA) foi realizado de acordo com método da ASTM designado E96-00 (ASTM, 2000). Inicialmente, no interior de cada célula de permeabilidade foram adicionados 6 mL de água destilada. Em seguida, os filmes previamente cortados em forma de discos foram fixados individualmente às cápsulas com diâmetro de 49 mm e altura de 13,2 mm. Os conjuntos (cápsula + água destilada + filme) foram pesados (5 repetições) e armazenados em dessecador ARSEC DCV-040 com circulação de ar e deixado à temperatura de 24 °C. Os conjuntos foram pesados em balança analítica 8x durante um período de 24 horas.

Figura 04: Cápsula de permeabilidade ao vapor de água



Fonte: Arquivo próprio

Os pesos das cápsulas foram registrados em função do tempo e foram aplicados para calcular a permeabilidade de vapor d'água transportada através dos filmes ($\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2$).

$$PVA = \frac{TPVA \times e}{\Delta P} \quad \text{Eq. (4)}$$

$$TPVA = \frac{g}{tA} \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde:

$TPVA$ = taxa de permeabilidade ao vapor de água

e = média das espessuras

ΔP = diferença de pressão

g/t = calculado por regressão linear entre os pontos de ganho de peso e tempo, no regime constante

A = área de permeação

3.2.5. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes avaliadas foram resistência à tração (σ), alongação na ruptura (ϵ), e módulo de elasticidade ou módulo de Young (Y) seguindo a normatização do método ASTM D882-00. Antes da realização dos testes, os filmes foram cortados em corpo de prova 175 x 15mm e acondicionados em um dessecador contendo nitrato de magnésio hexahidratado para mantê-los em um ambiente com umidade relativa e temperatura em torno de $50\% \pm 5\%$ e $24 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, por no mínimo 40 horas.

O equipamento utilizado para análise foi o EMIC (Máquina Universal de Ensaio, modelo DL-3000), contendo uma célula de carga de 100 N. A velocidade de tracionamento utilizada foi de 12,5 mm/min, sendo a distância inicial entre as garras de 50 mm. Para cada amostra o teste foi realizado com, no mínimo, cinco repetições.

Figura 05: Máquina Universal de Ensaio – EMIC DL-3000



Fonte: Arquivo próprio

3.2.5.1. Resistência à tração

A resistência à tração (σ), dada em Pa, foi determinada medindo-se a força necessária para romper o filme dividida pela área da secção submetida à tração.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Eq.(6)}$$

Onde:

F = força (N)

A = área da secção através do qual é medida a tensão (m^2)

3.2.5.2. Elongação na ruptura

A elongação informa sobre a capacidade de alongamento no filme, ou seja, é o incremento da distância entre marcas a um determinado estágio de extensão (L) relativo ao comprimento original (L_0). É geralmente expressa em percentual, sendo calculado pela equação 7:

$$\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} \times 100 \quad \text{Eq. (7)}$$

3.2.5.3. Módulo de elasticidade

O módulo de Young ou módulo de elasticidade foi calculado a partir da inclinação inicial (coeficiente angular da deformação elástica) da curva obtida tensão-deformação entre 0 e 1% de alongamento. Em termos práticos, o módulo de Young ou módulo de elasticidade é um indicador da rigidez do material, sendo que, quanto maior o módulo, mais rígido é o material. É dada em unidades de tensão (Pa).

$$Y = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Eq. (7)}$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde:

σ = tensão aplicada (Pa)

ε = deformação elástica longitudinal do corpo de prova (adimensional)

F = força (N)

A = área da seção através do qual é medida a tensão (m^2)

ΔL = variação do comprimento (m)

L_0 = comprimento inicial (m)

Onde:

L_0 = comprimento inicial do corpo de prova ou a distância entre as garras em $t = 0$ (m)

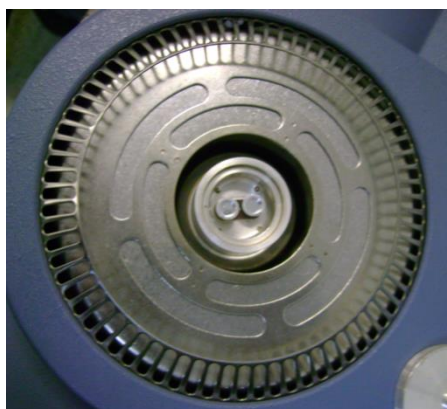
L = comprimento final do corpo de prova na situação de ruptura do filme (m).

3.2.6. Propriedade térmica

3.2.6.1. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A análise calorimétrica das matérias-primas (iota-carragenana e kapa-carregana) foi realizada em um calorímetro diferencial de varredura DSC, modelo Q20 da marca TA Instruments (New Castle, EUA) de acordo com a metodologia descrita por WANG *et al.*, (2003). O instrumento foi calibrado utilizando indium como padrão. Para a análise, um peso de aproximadamente 5mg da amostra foi encapsulado e selado em cadinho de alumínio.

Figura 06: Calorímetro diferencial de varredura (DSC)



Fonte: Arquivo próprio

A taxa de aquecimento e resfriamento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e foi utilizada uma atmosfera de nitrogênio a uma vazão de $50\text{ mL}/\text{min}$. Inicialmente, foi realizado um ciclo de aquecimento desde a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) até

200 °C, seguida de um resfriamento da amostra até a temperatura de 0 °C. Em seguida, foi realizado um segundo ciclo de aquecimento até a temperatura de 200 °C. Os dados foram registrados e armazenados para análise posterior.

3.2.7. Propriedade Ótica

3.2.7.1. Medidas do ângulo de contato

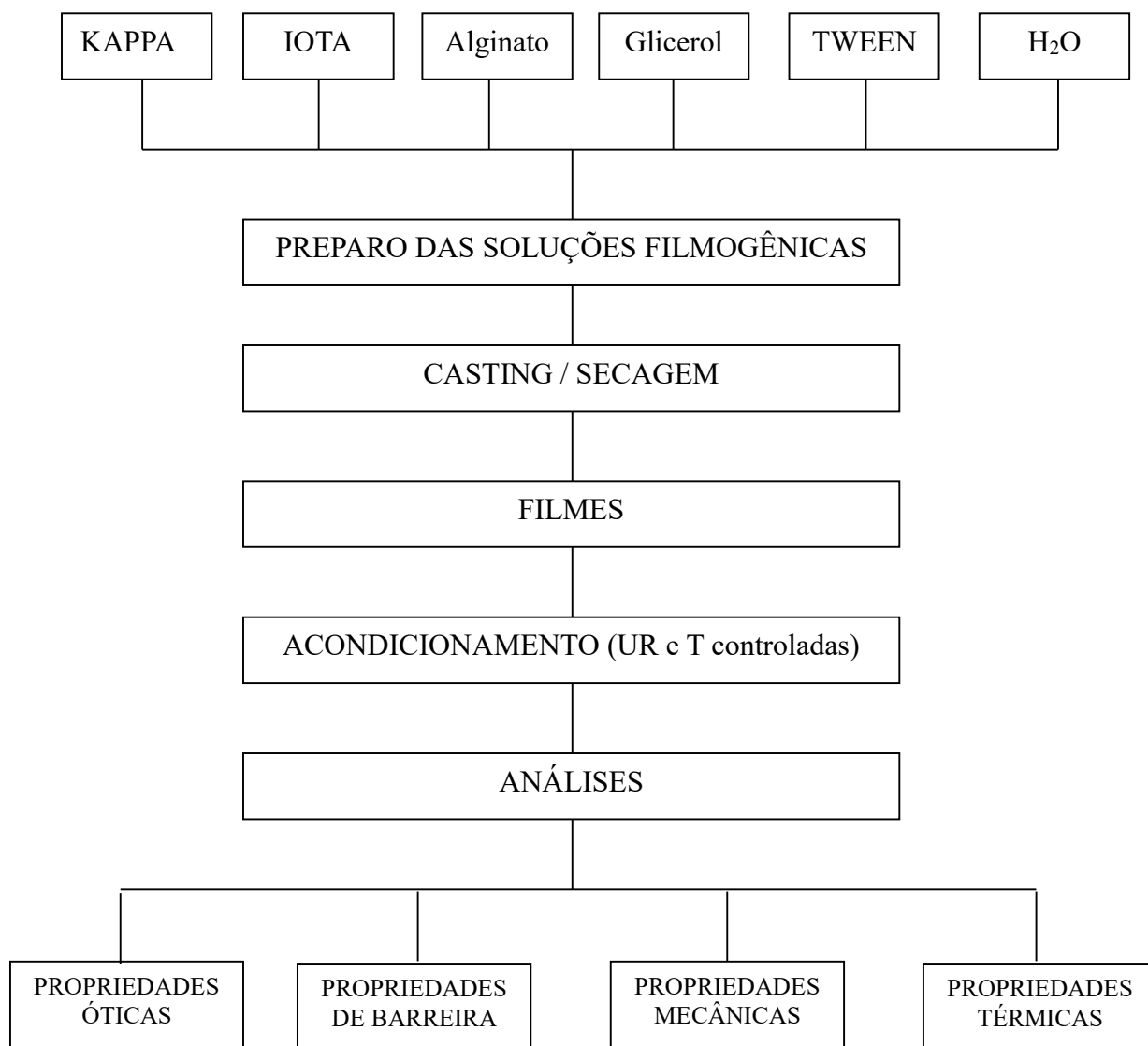
Amostras foram acondicionadas em um ambiente com umidade relativa do ar e temperatura em torno de $50 \pm 5\%$ e 24 ± 2 °C respectivamente, durante um período de 40 horas. Gotas de água deionizada ($2\mu\text{L}$) foram depositadas sobre a superfície dos filmes com auxílio de uma seringa acoplada ao sistema de medida de ângulo de contato (Figura 7). As imagens foram capturadas por uma câmera Nikon em $t = 5$ segundos e o ângulo de contato na superfície do filme calculado pelo programa *Angle Calculator*, com base na média de 10 medidas. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente (25 °C). Finalmente a hidrofobicidade por ângulo de contato dos filmes (carragenanas iota e kappa e alginato) foi medida nos tempos 0, 20, 30 e 60 segundos em 5 repetições.

Figura 07: Sistema de medida de ângulo de contato



Fonte: Arquivo próprio

Figura 08: Fluxograma de obtenção dos filmes de carragenanas (iota e kappa) e alginato



3.2.8. Análises reológicas dos géis de carragenanas

3.2.8.1. Soluções filmogênicas

As soluções filmogênicas foram preparadas de acordo com o planejamento experimental apresentado na tabela 01 e segue a metodologia de elaboração de filmes apresentada no item 3.2.3.

3.2.8.2. Medidas reológicas – regime não-oscilatório

As propriedades reológicas das soluções filmogênica (T1 a T10) foram determinadas em Reômetro modelo AR-550 (*TA Instruments*), pertencente ao Laboratório de Polímero e inovação de Materiais do Departamento de Química - UFC utilizando o método cone-placa com uma geometria CPE-40 (diâmetro de 40 mm e ângulo de 00°: 59": 01'), equipado com banho-maria termostatizado e conectado a um microcomputador para a aquisição dos dados. As viscosidades das soluções filmogênicas foram avaliadas em função da taxa de cisalhamento (0 – 300 s⁻¹), a 25°C. Os parâmetros reológicos n (índice de comportamento de fluxo), k (índice de consistência) e R^2 (coeficiente de determinação) foram calculados através do programa computacional Origin 7.0 (*OriginLab Corporation, MA, USA*)

$$\sigma = k \cdot \gamma^n \quad \text{Eq (3)}$$

Onde:

σ : Tensão de cisalhamento

γ : Taxa de cisalhamento

n : índice de comportamento de fluxo

k : índice de consistência

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Aspecto visual e determinação da espessura dos filmes

Os filmes formulados de acordo com a tabela 01 analisados quanto as seus aspectos de homogeneidade e uniformidade se apresentaram diferentes variando de transparente a tonalidades marrom claro e escuro. O filme formulado somente com alginato (T3), e o filme formulado com 66,67% de alginato, 16,67% de kappa carragenana e 16,67% de iota-carragenana (T10) foram os que se apresentaram mais transparentes e, com espessuras uniformes. Enquanto, o filme formulado somente com iota-carragenana (T2) e o filme formulado com 66,67% de iota-carragenana, 16,67% de kappa-carragenana e 16,67% de alginato (T9) foram os que apresentaram tons marrons mais escuros e de espessuras não uniforme, conforme podemos observar na figura 09. O aspecto visual observado com os filmes T2 e T9, ou seja, formulados exclusivamente (100%) e com predominância (66,67%) de iota-carragenana, provavelmente esteja relacionado a uma dissolução somente parcial da iota-carragenana, que ocasionou formação de aglomerados nos filmes, devido a técnica utilizada de formulação das soluções.

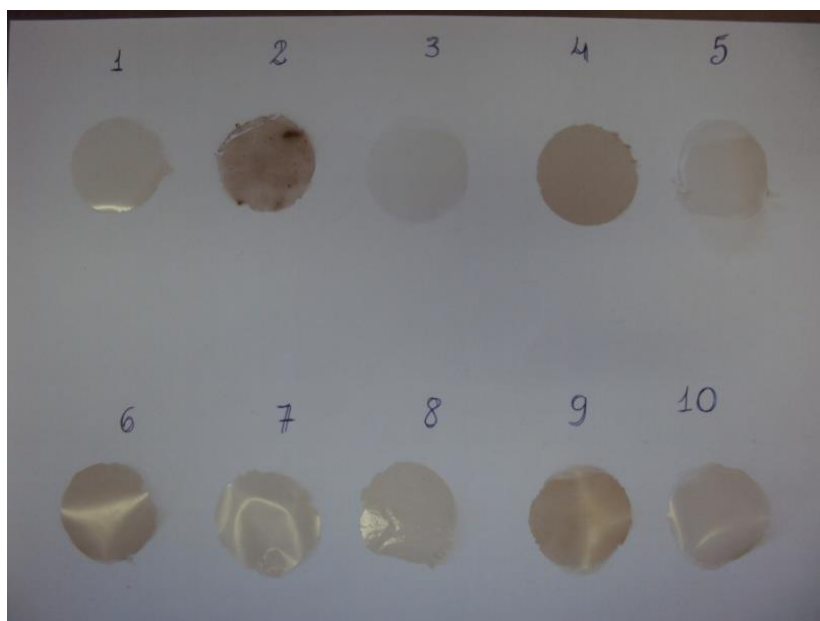


Figura 09: Aspecto visual dos filmes

A tabela 02 mostra os valores obtidos para as espessuras dos filmes (T1 a T10) obtidos pelo procedimento experimental de *casting* variaram de 0,023 a 0,046 μm . Os filmes contendo em sua formulação kappa-carragenana (T1 e T8) mostraram-se menos espessos (0,023 μm) enquanto, os filmes contendo em sua formulação iota-carragenana (T2 e T9) mostraram-se mais espessos (0,046 μm).

Tabela 02: Medidas de espessura dos filmes de kappa-carragenana, iota e alginato em diferentes concentrações.

Tratamento	Espessura (μm)
1	0,023
2	0,034
3	0,034
4	0,034
5	0,038
6	0,034
7	0,026
8	0,025
9	0,046
10	0,028

Esses resultados, sugerem que estudos posteriores de formulação de filmes com predominância de iota carragenana, devem ser realizados submetendo a iota carragenana a um aquecimento prévio de aproximadamente a 80 ° C.

Nos processos de produção de tipo *casting* o espalhamento sobre a placa é difícil principalmente quando se trabalha com soluções filmogênicas viscosas, dessa forma torna-se difícil o controle da espessura. Como a espessura é um parâmetro que depende de vários fatores, na literatura é encontrada uma ampla faixa de variação para filmes biodegradáveis. Por exemplo, Fakhouri et al. (2012) avaliando filmes produzidos a partir da mistura de amido de mandioca e gelatina, plastificados com glicerol, obtiveram espessuras que variaram de 0,032 a 0,075 mm. Em seu estudo Souza, Silva e

Druzian (2012), avaliando filmes de fécula de mandioca com adição de polpa de manga e acerola, obtiveram espessuras superiores, que variaram de 0,123 a 0,141 mm.

4.2. Propriedades mecânicas, barreira, opacidade e óticas

A tabela 03 mostra os valores obtidos das análises relacionadas às propriedades mecânicas, barreira ao vapor de água e opacidade realizadas nos filmes formulados com diferentes proporções de carragenanas (kappa e iota) e alginato.

As análises das propriedades mecânicas mostram que os resultados obtidos para a resistência à tração variaram de 11,42 MPa a 2,451 MPa, sendo que o filme contendo 100% de kappa-carragenana (T1), apresentou maior resistência a tração (11,42 MPa), enquanto, o filme contendo 100% de iota-carragenana (T2), mostrou-se menos resistente (2,451 MPa). Com relação aos resultados da elongação na ruptura dos filmes os valores obtidos variaram de 6,22% a 1,04%, onde o filme (T6) formulado por alginato e iota carragenana na proporção 1:1 (m/m) foi o que apresentou maior capacidade de elongação (6,22%). Finalmente, os resultados obtidos para o modulo de elasticidade dos filmes apresentaram valores que variaram de 218,5 MPa a 52,45 MPa, sendo que o filme constituído somente de kappa carragenana (T1) apresentou maior valor para o módulo de elasticidade (218,5 MPa) mostrando-se portanto, mais rígido e, o filme constituído somente de iota carragenana (T2) apresentou o menor valor de modulo de elasticidade (52,45 MPa) mostrando-se assim, mais flexível.

A análise da opacidade dos filmes formulados apresentou valores que variaram 1,206 A.nm/ μm a 6,597 A.nm/ μm , onde o filme constituído somente de alginato (T3) mostrou-se o mais translúcido (1,206 A.nm/ μm).

Com relação as propriedades de barreira dos filmes, foi avaliada somente a permeabilidade ao vapor de água cujos valores obtidos variaram de 0,7324 g.mm/kPa.h.m² a 1,311 g.mm/kPa.h.m², sendo o filme formulado somente com kappa carragenana (0,7324 g.mm/kPa.h.m²) o que apresentou a

melhor propriedade de barreira e, o filme formulado somente com iota carragenana (1,311 g.mm/kPa.h.m²) o que mostrou-se menos eficaz com relação a essa propriedade.

Quando analisamos as blendas observamos que o filme que contém em sua formulação maiores quantidade de kappa carragenana (T8) foi o que apresentou melhor propriedade de barreira enquanto o filme que contém maior quantidade de iota carragenana em sua formulação (T9) foi o que apresentou pior resultado em relação a propriedade de barreira. Com isso podemos sugerir que a kappa carragenana possui dentre os componentes utilizados para as formulações dos filmes uma melhor influencia na permeabilidade ao vapor de água aumentando dessa forma a propriedade de barreira dos filmes.

Tabela 03 - Respostas experimentais dos filmes de kappa-carragenana, iota e alginato comercial em diferentes concentrações.

Tratamento	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)	P_{VA} (g.mm.kPa ⁻¹ .h ⁻¹ .m ⁻²)	OP (A.nm/ μ m)
1	11,42 ± 1,01	2,33 ± 0,819	218,50 ± 23,6	0,73 ± 0,0760	3,38 ± 0,2176
2	2,45 ± 0,302	1,04 ± 0,100	52,45 ± 7,02	1,31 ± 0,0621	6,59 ± 0,7601
3	5,47 ± 0,244	5,71 ± 1,92	157,10 ± 8,71	1,04 ± 0,0617	1,20 ± 0,1032
4	9,55 ± 1,33	3,04 ± 0,345	109,90 ± 15,8	0,84 ± 0,0520	5,68 ± 0,6418
5	8,54 ± 0,502	3,91 ± 0,708	208,20 ± 12,0	0,90 ± 0,0633	2,80 ± 0,4194
6	4,79 ± 0,249	6,22 ± 0,315	107,40 ± 6,47	1,20 ± 0,0567	3,88 ± 0,4603
7	7,92 ± 0,452	4,82 ± 0,574	169,10 ± 10,3	0,96 ± 0,0499	3,50 ± 0,2092
8	9,98 ± 0,530	3,47 ± 0,186	212,20 ± 14,8	0,82 ± 0,0439	2,71 ± 0,0531
9	2,68 ± 0,166	1,55 ± 0,311	62,46 ± 7,65	1,27 ± 0,1080	6,23 ± 1,1240
10	6,44 ± 0,401	4,99 ± 0,278	162,60 ± 9,75	0,99 ± 0,0871	2,44 ± 0,1235

σ : resistência à tração; ϵ : alongação na ruptura; E: módulo de elasticidade; P_{VA} : permeabilidade ao vapor de água; OP: opacidade

4.2.1. Resistência a tração

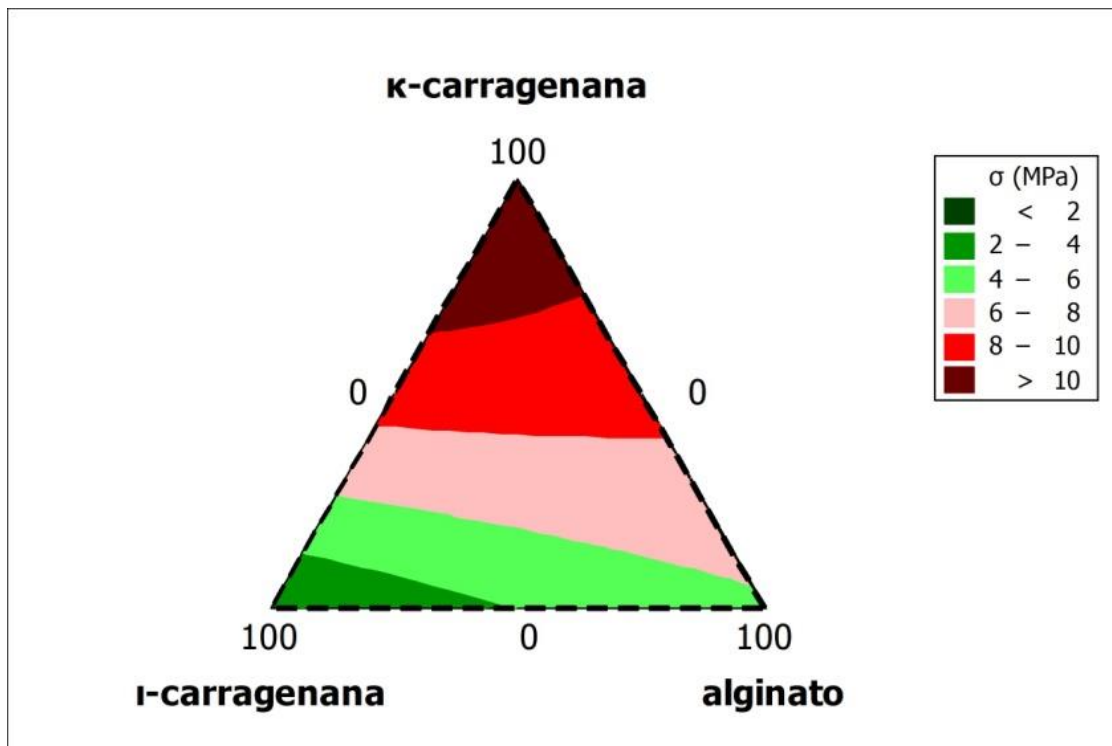
O resultado para a propriedade mecânica de resistência a tração dos filmes formulados conforme descrito na tabela 03 estão apresentados na Figura 10. Os filmes formulados somente com kappa-carragenana (T1), com proporções iguais de kappa e iota carragenanas (T4) e com kappa-carragenana, iota-carragenana e alginato na relação de 4:1:1 m/m/m, respectivamente (T8) foram os que apresentaram maior a resistência à tração, enquanto que os filmes formulados somente com iota-carragenana (T2), com proporções iguais de iota-carragenana e alginato (T6) e com kappa-carragenana, iota-carragenana e alginato na relação de 1:4:1 m/m/m, respectivamente (T9) apresentaram menor resistência à tração. Conforme demonstrado, os filmes formulados com maiores concentrações de kappa-carragenana foram os que apresentam maior resistência a tração. Diante deste resultado, sugere-se que esse comportamento pode ser atribuído a um aumento nas zonas de junção das cadeias poliméricas destes polissacarídeos, conforme descrito por Campo *et al.* 2009.

O maior aumento na resistência da tração observado para o filme formulado somente com kappa carragenana quando comparado ao filme formulado somente com alginato pode ser atribuído às menores modificações químicas da estrutura do alginato, que sob condições experimentais, possivelmente assumiu uma forma mais ordenada de sua estrutura "helicoidal" levando a um aumento da zona de junção na rede polimérica (MORRIS, 1986).

Villagómez-Zavala *et al.* (2008), em estudo comparativo das propriedades mecânicas de blendas poliméricas de Kappa carragenana e alginato, utilizados como matrizes na formulação de filmes e revestimentos comestíveis também demonstram que os filmes formulados somente com a kappa-carragenana também apresentaram a propriedade de maior resistência a tração.

Para manter a integridade e a propriedade de barreira, os filmes devem ser hábeis em resistir ao estresse encontrado durante sua aplicação. Normalmente, uma alta resistência do filme formulado é requerida, onde os valores de deformação devem ser ajustados de acordo com sua aplicabilidade (HENRIQUE, 2002). Além disso, o filme deve ser flexível o suficiente para se adaptar a eventuais deformações presentes nos alimentos (VICENTINI, 2003).

Figura 10 - Curvas de contorno para a resposta de resistência à tração de filmes formulados com iota-carragenana da alga *Solieria filiformis*, kappa-carragenana da alga *Hypnea musciformis* e alginato comercial .



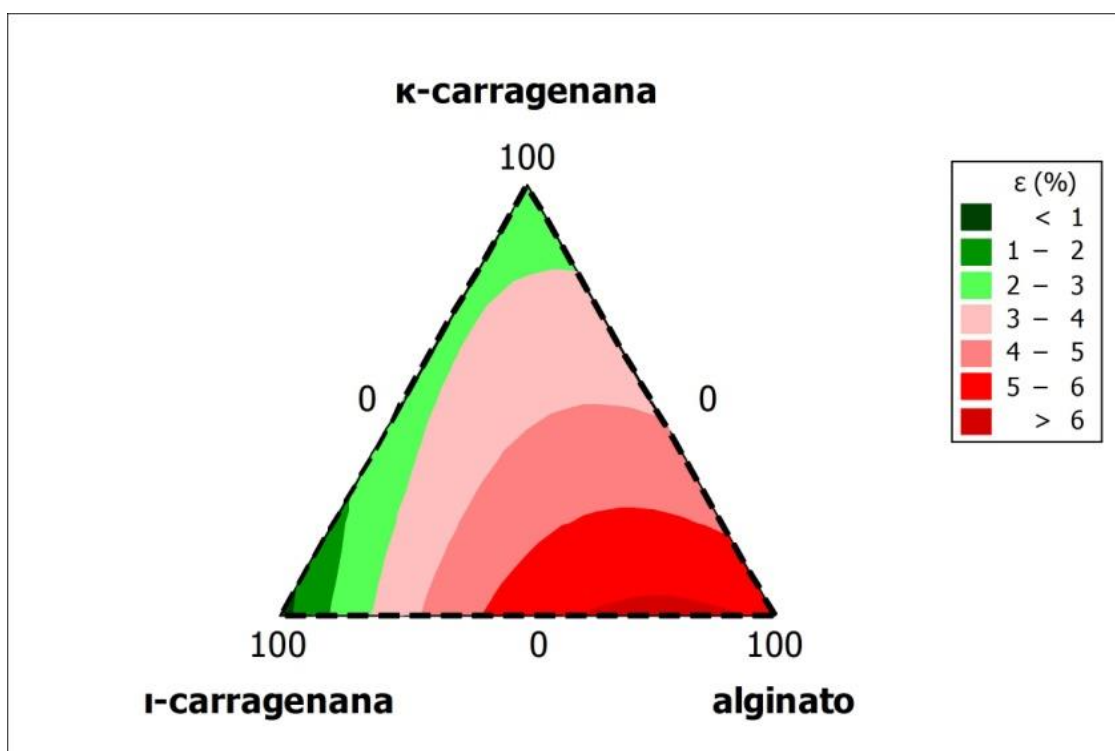
4.2.2. Elongação na ruptura

A variação máxima de comprimento de uma amostra de teste, submetido a uma determinada tensão, antes de se romper é denominada alongação na ruptura (PEREDA, AMICA E MARCOVICH, 2012). Os resultados para as propriedades mecânicas de alongação na ruptura dos filmes formulados conforme descrito na tabela 01 estão apresentados na Figura 11.

A análise mostra que os filmes formulados com alginato mostraram-se mais resistentes a alongação de ruptura, enquanto os filmes formulados com a matriz iota-carragenana demonstraram-se menos a alongação de ruptura. Podemos sugerir que o referido comportamento possa ser atribuído a presença de aglomerados poliméricos que ocasionaram pontos de tensão tornando os filmes menos elásticos.

Assim, como na tensão a ruptura, a elongação dos filmes sofre influência pela ação plastificante dos açúcares totais que reduzem a força da matriz, mas aumentam a mobilidade das cadeias poliméricas, melhorando a flexibilidade e extensibilidade dos filmes (PARRA et al., 2004).

Figura 11 - Curvas de contorno para a resposta de elongação na ruptura de filmes formulados com iota-carragenana da alga *Solieria filiformis*, kappa-carragenana da alga *Hypnea musciformis* e alginato comercial .



4.2.3. Módulo de elasticidade

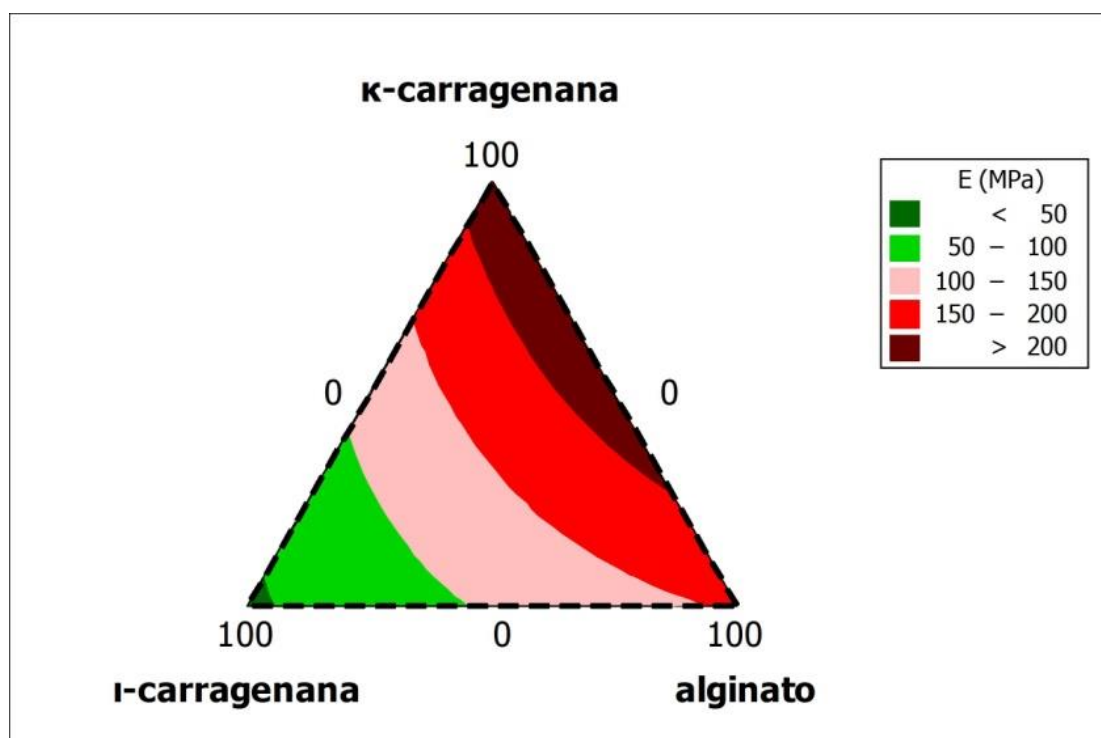
O módulo de elasticidade consiste na medida fundamental para se determina a rigidez do filme (McHugh e Krochta, 1994), isto é, quanto maior o módulo de elasticidade, menos flexível é a película.

A Tabela 03 mostra que os filmes T1, T5 e T8, apresentaram valores maiores para o módulo elástico. Portanto, o filme formulado com kappa-

carragenana (T1) mostrou-se mais rígido. Os filmes T2, T6 e T9 apresentaram os menores valores, dessa forma o filme como iota-carragenana (T2) mostrou-se mais flexível.

O comportamento mais flexível para o filme formulado iota-carragenana, provavelmente é obtido devido a presença e o número de reticulações entre as cadeias poliméricas, posições das ligações dos grupos de éster sulfato que apresentam efeitos importantes na propriedade de elasticidade dos filmes de carragenanas. Diante disso a comparação entre os filmes formulados de iota carragenana com os filmes contendo kappa carragenana pode-se sugerir que a rede polimérica formada com predominância de kappa carragenana apresenta maior densidade de zonas de junção de suas cadeias poliméricas, atribuindo maior rigidez ao filme.

Figura 12 - Curvas de contorno para a resposta de modulo de elasticidade de filmes formulados com iota-carragenana da alga *Solieria filiformis*, kappa-carragenana da alga *Hypnea musciformis* e alginato comercial .



4.2.4. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A Figura 13 apresenta os pontos do gráfico *design simplex* para a PVA dos filmes elaborados, onde observa-se que a permeabilidade ao vapor de água dos filmes variou de 0,7324 a 1,311 g.mm/kPa.h.m². As permeabilidades ao vapor de água obtidas para os filmes elaborados somente com kappa-carragenana (T1), iota-carragenana (T2) e alginato (T3) foram 0,7324 g.mm/kPa.h.m², 1,311 g.mm/kPa.h.m² e 1,037 g.mm/kPa.h.m², respectivamente. O valor obtido para o filme de kappa-carragenana mostrou uma a menor permeabilidade ao vapor de água e, conseqüentemente apresentou uma melhor barreira ao vapor de água.

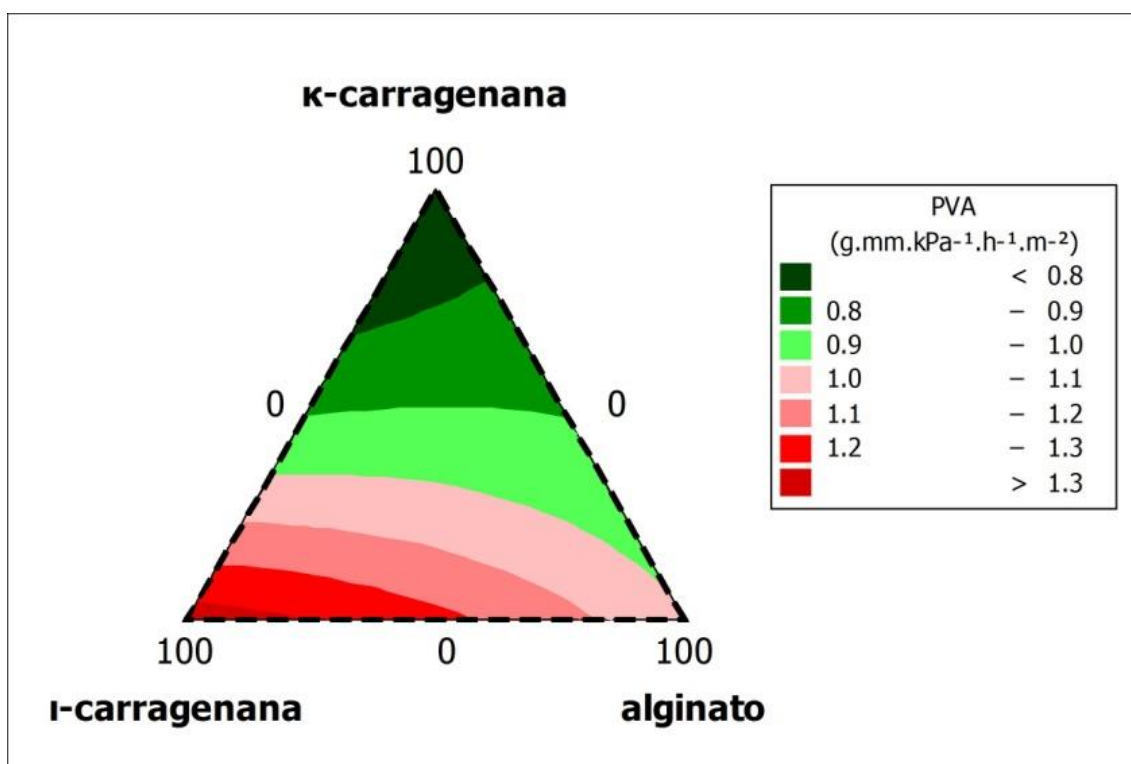
Nas formulações dos filmes T4, T5 e T6 contendo dois dos componentes na mesma proporção (1:1 m/m), foram obtidos os valores para permeabilidade de 0,8387, 0,947 e 1,198 g.mm/kPa.h.m², respectivamente. Assim, a presença da kappa-carragenana nos filmes T4 e T5 melhorou a permeabilidade ao vapor de água. O filme T6 formulado a partir da blenda constituída de iota-carragenana e alginato por ter apresentado maior valor de PVA, é considerado o filme de barreira ao vapor de água menos eficiente, provavelmente devido à hidrofiliçidade das matrizes polissacarídicas presentes na blenda, tendo em visto que esses polissacarídeos são mais considerados hidrofílicos que a kappa carragenana, característica este compatível com os dados apresentados para ângulo de contato.

No filme T7 onde os três componentes polissacarídicos se encontram na mesma proporção, a permeabilidade ao vapor de água foi de 0,9618 g.mm/kPa.h.m². Entretanto, o filme T8 contendo kappa-carragenana, iota-carragenana e alginato na proporção (4:1:1 m/m/m), o filme T9 contendo kappa-carragenana, iota-carragenana e alginato na proporção (1:4:1 m/m/m) e o filme T10 contendo kappa-carragenana, iota-carragenana e alginato na proporção (1:1:4 m/m/m) apresentaram valores de PVA de 0,8243, 1,271 e 0,9910 g.mm/kPa.h.m², respectivamente. Esses resultados também mostram que a presença de kappa-carragenana na formulação dos referidos filmes ocasionou uma diminuição na permeabilidade ao vapor de água, possivelmente devido a formação de uma rede polimérica mais coesa e mais forte, onde as moléculas

de polissacarídeos se encontram mais próximas, deixando um menor espaço livre para que haja migração de moléculas de água.

Polissacarídeos são, geralmente, muito hidrófilos, resultando em barreira ao vapor de água pobre. Além disso, estes filmes conferem uma barreira, retardando a perda de umidade dos produtos alimentícios (Kester e Fennema, 1986).

Figura 13 - Curvas de contorno para a resposta para permeabilidade ao vapor de água de filmes formulados com iota-carragenana da alga *Solieria filiformis*, kappa-carragenana da alga *Hypnea musciformis* e alginato comercial .



4.2.5. Opacidade

A aparência final do filmes elaborados está diretamente relacionada com a opacidade, pois a mesma influencia no aspecto visual. A medida da opacidade de um filme mostra o quanto ele pode ser considerado opaco. Na indústria de alimentos, constantemente vem sendo realizados estudos relacionados à elaboração de novas embalagens (filmes e revestimentos comestíveis), que tenham como finalidade manter as características físico-químicas dos alimentos, assim como conserva-los e manter seus aspectos visuais, tal como, eles apresentarem uma maior transparência.

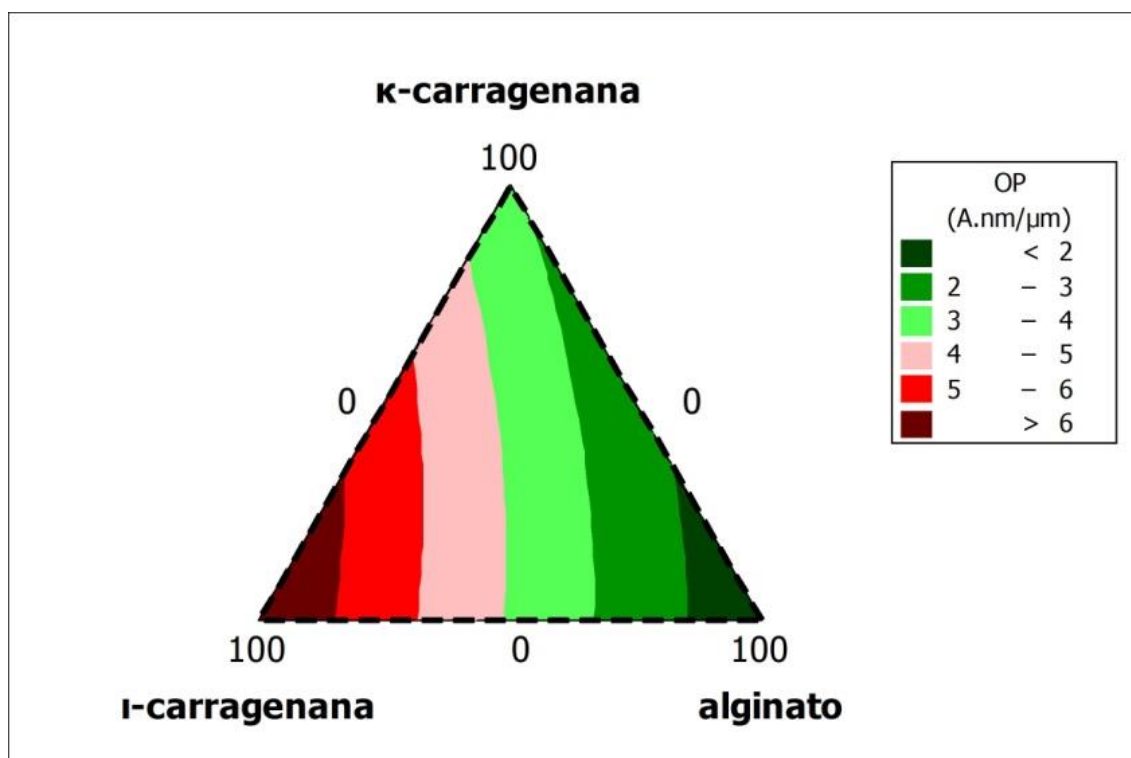
A Figura 14, gráfico *design simplex* para análise de opacidade, mostra que existem diferenças na opacidade de filmes elaborados com os polissacarídeos iota-carragenan, kappa-carregenana e alginato. A opacidade aumentou à medida que os filmes formulados se aproximaram do vértice “iota-carragenana”, atingindo nesta região valores superiores a 6 A.nm/ μ m. Por outro lado, quanto mais afastado desse vértice e mais próximos ao vértice do alginato, menores são os valores obtidos para opacidade (< 2 A.nm/ μ m).

Pela tabela 03 verifica-se que a opacidade de filmes de kappa-carragenana, iota-carragenana e alginato foram 3,381, 6,597 e 1,206 A.nm, respectivamente. Os resultados mostraram que filmes de iota-carragenana foram os mais opacos, enquanto que os filmes que continham alginato apresentaram menores absorbância, ou seja, foram mais transparentes. Os filmes das blendas que continham alginato e kappa-carragenana (1:1 m/m) apresentaram uma menor opacidade do que os filmes das blendas que continham alginato e iota-carragenana (1:1 m/m), já os filmes das blendas que continham kappa-carragenana e iota-carragenana foram mais opacos, os valores obtidos foram respectivamente 2,807, 3,885 e 5,688 A.nm/ μ m. O filme formulado com os três polissacarídeos na proporção (1:1:1 m/m/m) apresentou a opacidade de 3,507 A.nm/ μ m, sendo esse um valor intermediário já esperado devido a mistura de materiais. Para as blendas com os três polissacarídeos na proporção (4:1:1 m/m/m) o que apresentou maior absorbância foi o que continha iota carragenana em maior proporção (6,233 A.nm/ μ m), os que continham

kappa-carragenana e alginato apresentaram opacidade de 2,710 e 2,442 A.nm/ μ m, respectivamente.

A atribuição de valores maiores para a opacidade de filmes contendo iota carragenana em suas formulações podem ser relacionados com a sua pigmentação já predominante desde o momento de sua extração, bem como a disposição das suas moléculas na rede polimérica proporcionando espaços intermolecular menores.

Figura 14 - Curvas de contorno para a resposta de opacidade de filmes formulados com iota-carragenana da alga *Solieria filiformis*, kappa-carragenana da alga *Hypnea musciformis* e alginato comercial .



4.3. Medidas do ângulo de contato

A medida de ângulo de contato foi realizada nos filmes dos tratamentos 1, 2 e 3 contendo kappa-carragenana, iota-carragenana e alginato, respectivamente e no filme do tratamento 7 contendo a blenda na proporção (1:1:1 m/m/m) e foi calculado como a média de 10 medidas. (Tabela 04)

Tabela 04: Ângulo de contato dos filmes de carragenanas e alginato nas contrações 100% e na proporção (1:1:1 m/m/m).

Concentrações% (m/m/m) Amostras				Ângulo de contato
	kappa- carragenana	iota- carragenana	alginato	
T1	100	-	-	65
T2	-	100	-	63
T3	-	-	100	48
T7	33,33	33,33	33,33	58

Os filmes de kappa-carragenana, iota-carragenana, alginato e a blenda na proporção (1:1:1 m/m/m), formaram ângulo menor do que 90 °C o que caracteriza um filme hidrofílico. O filme de kappa-carragenana apesar de apresentar o maior ângulo de contato foi o que mais rápido absorveu a gota de água.

Estudos com polissacarídeos, tais como alginato, pectina, carragenana e amido vêm sendo realizados para seu uso potencial como revestimentos comestíveis, onde os resultados obtidos para a propriedade barreira contra umidade nestes filmes foi mínima, devido a natureza hidrofílica desses polissacarídeos (MAIA et al., 2000)

Figura 15: Ângulo de contato para filmes formulados com alginato



Figura 16: Ângulo de contato para filmes formulados com iota-carragenana



Figura 17: Ângulo de contato para filmes formuladas com Kappa-carragenana.



Figura 18: Ângulo de contato para filmes formulados da blenda Alginato, Kappa-carragenana e iota-carragenana



4.4. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas do polímero. A mobilidade é função da agitação dos átomos nas moléculas, sendo esta diretamente proporcional à temperatura. As temperaturas dos eventos térmicos, obtidas pelo DSC são classificadas como temperatura de pico. As curvas típicas são mostradas nas figuras 19 e 20.

O primeiro ciclo térmico das carragenanas kappa e iota apresentou um pico exotérmico graficamente representado por uma curva ascendente conforme pode ser observado nas figuras 19 e 20 em torno de 188 °C a 186 °C, respectivamente e um pico endotérmico em torno de 157°C e 188 °C, que pode estar relacionado a uma mudança de fase correspondente ao processo de evaporação de compostos presentes na carragenana. No segundo ciclo térmico das carragenanas (kappa e iota) a curva mostra um evento endotérmico em torno de 30°C característico de um ponto de fusão.

Baeza et al. (2002) encontraram uma temperatura de fusão para gel de Kappa-carragenana de 35 °C numa concentração de 0,5 % (m/v), em uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Durante o aquecimento, ligações de hidrogênio são quebradas e duplas hélices mudam sua conformação dando origem a uma fusão de agregados, ou seja, uma rede desmembrada. A transição ocorre não em uma temperatura única, mas em um intervalo de temperatura, o qual o pico foi tomado como a temperatura de fusão (T_g) (NÚÑEZSANTIAGO;TECANTE, 2007).

A carragenana Kappa forma géis mais rígidos e quebradiços a moderadamente elásticos e a Iota forma géis muito elásticos. Estes géis são termoreversíveis e podem ser submetidos a ciclos de aquecimento e resfriamento com pouca perda na sua estrutura de gel. As temperaturas de fusão e geleificação dependem da concentração de cátions sendo diretamente proporcional ao conteúdo de cátions em solução (NUSSINOVITCH, 1997).

Figura 19: (a) Curva de DSC para kappa-carragenana a 10°C/min – primeiro ciclo, (b) Curva de DSC para kappa-carragenana a 10°C/min – primeiro ciclo.

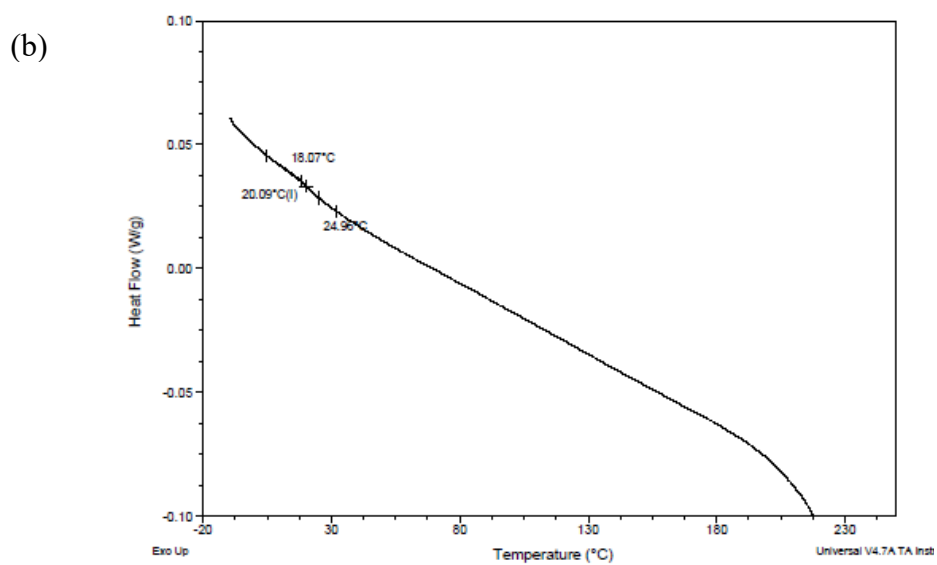
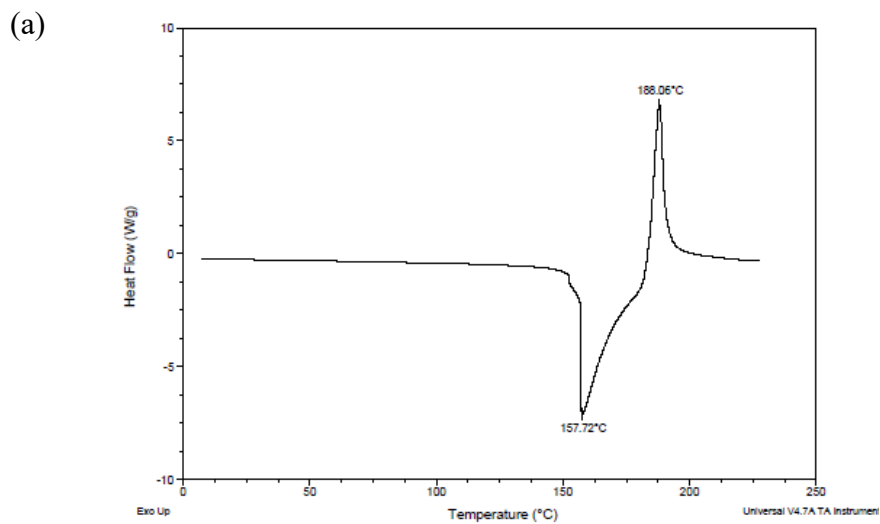
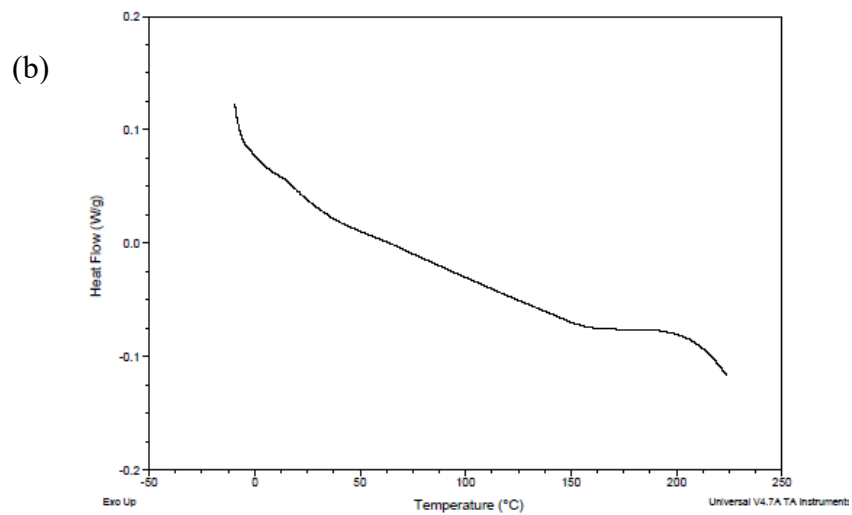
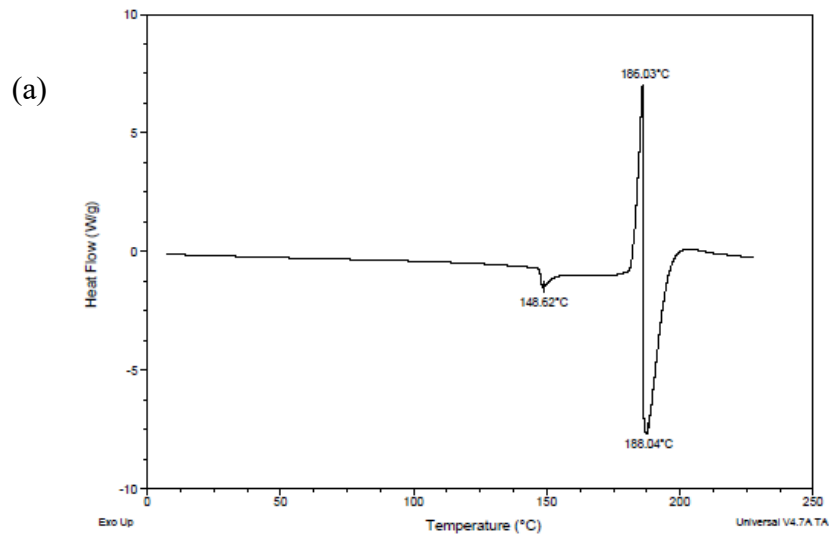


Figura 20: (a) Curva de DSC para iota-carragenana a 20°C/min – primeiro ciclo, (b) Curva de DSC para iota-carragenana a 20°C/min – primeiro ciclo.



4.5. Regime não oscilatórios

As curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento obtidas através das medidas reológicas em regime não oscilatório são mostradas na Figura 21. É possível observar uma diminuição da viscosidade de todas as soluções filmogênicas analisadas frente ao aumento da taxa de cisalhamento sugerindo um comportamento pseudoplástico. Na Tabela 05 são mostrados os parâmetros reológicos calculados através do modelo matemático da Lei da potência o qual se mostrou adequado em ajustar os dados obtidos nos reogramas de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento para todas as soluções filmogênicas, com coeficientes de determinação variando de 0,83 a 0,99. Os índices de comportamento de fluxo (n) de todas as soluções filmogênicas apresentaram valores menores que 1,0, variando de 0,19 (T4) a 0,76 (T3) e comprovando o carácter pseudoplástico das soluções filmogênicas. Já os índices de consistência das soluções filmogênicas apresentaram maiores variações onde a solução T7 apresentou o maior valor de k (39,74 mPa s⁻¹) e a solução T10 apresentou o menor valor de k (7,47 mPa s⁻¹).

Tabela 05: Parâmetros reológicos segundo a Lei da Potência para as soluções filmogênicas de carragenanas e alginato.

Amostras	Power-Low		
	k (mPa s ⁿ)	n	R ²
T1	17,61265 ± 3,3929	0,31562±0,00675	0,99596
T2	27,61265 ± 3,3929	0,32882±0,00675	0,99596
T3	12,04216 ±0,21644	0,76614 ±0,00919	0,99860
T4	11,27536 ±0,26325	0,19138 ±0,01319	0,93678
T5	12,87478 ±0,07265	0,49368 ±0,00299	0,99959
T6	12,01242 ±0,16856	0,49786 ±0,00743	0,99747
T7	39,74468 ±1,82634	0,233556 ±0,02519	0,89791
T8	11,12319 ±0,19147	0,32573 ±0,00941	0,98939
T9	30,5524 ±1,15997	0,22571 ±0,02094	0,91764
T10	7,47332 ±0,06013	0,69436 ±0,00414	0,99962

Parâmetros reológicos segundo Lei da Potência, respectivamente: σ_0 , Tensão inicial; k , coeficiente de consistência; n , índice de comportamento de fluxo; \pm erro padrão de 2 replicatas.

As soluções filmogênicas contendo 100% Kappa-carragenana (T1) e 100% de iota-carragenana (T2), Figura 21(a), apresentaram comportamentos semelhantes entre si, porém a solução contendo 100% alginato (T3) apresentou no início do cisalhamento, uma pequena variação em sua viscosidade, exibindo um comportamento pseudoplástico. Mas, em alta taxa de cisalhamento apresentou um caráter newtoniano. A pseudoplastia apresentada pela solução T3 (100% alginato) foi mais consistente, quando comparada a T1(100% kappa-carragenana) e T2 (100% iota-carragenana).

Esse comportamento pseudoplástico da solução filmogênica T2 pode está relacionado com a menor perda de energia (entropia) das ligações carbono-carbono das moléculas da cadeia polimérica da iota-carragenana, isso proporcionando um menor relaxamento da cadeia polimérica quando comparado a soluções filmogênicas T1 e T3. O comportamento pseudoplástico de T1 e T2 mostram-se semelhantes, T2 obteve uma curva mais consistente quando comparado a T1, esse comportamento pode está relacionado à sulfatação da cadeia, que favorecem as ligações intermolecular que favorece uma a formação de rede polimérica mais resistente a uma força externa (cisalhamento) aplicada.

Na tabela 05, verificou-se uma tendência maior ao caráter pseudoplástico da solução T7 (blenda na proporção (1:1:1 m/m/m)), quando comparada às soluções concentradas de polímeros, T1, T2 e T3. O decréscimo da pseudoplastia para soluções de polissacarídeos de galactomanas e caseína foi estudado em função da taxa de cisalhamento, onde foi observado que com o aumento da taxa de cisalhamento no material houve um decréscimo da viscosidade aparente na solução de polissacarídeos aproximandos do comportamento Newtoniano (CUNHA et al., 2009)

Na figura 22 , os reogramas de taxa de cisalhamento x viscosidade, demonstram o comportamento pseudoplástico das soluções filmogênicas dos tratamentos 4 a 10, nas regiões de baixa taxa de cisalhamento. As soluções filmogênicas dos tratamentos 7 e 9 apresentaram uma maior tendência ao comportamento pseudoplástico, como pode ser observado na tabela 05, onde obtemos os valores de (n) . Segundo o modelo da Lei da Potência os valores para T7 (contendo os três compostos na proporção 1:1:1: m/m/m)) e T9 (contendo iota-carragenana a 66,67%) foram 0,23 e 0,22, respectivamente. Valores dos índices de comportamento de fluxo (n) menores que 1 das soluções testadas

comprovam o comportamento pseudoplástico. Em estudo com variados tipos de hidrocoloides (carragenana, xantana, gelatinas) verificou-se um aumento na sua pseudoplasticidade quando a variação da concentração desses hidrocoloides era aumentada (MARCOTTE et al, 2001).

Provavelmente as alterações no comportamento reológico das soluções filmogênicas, quando submetidas as forças de desgastes, estão relacionadas as modificações sofridas na cadeia do polímero. Isso devido a uma relaxação das cadeias poliméricas, quando aplicada uma taxa de cisalhamento maior, ocasionando uma diminuição da viscosidade aparente dos géis. Segundo SCHARAMM (2006), devido ao fluxo energético empregado, as moléculas escorregam umas pelas outras mais facilmente durante o cisalhamento, dessa forma uma mudança de comportamento pseudoplástico para newtoniano é observado com o aumento do cisalhamento.

As curvas de fluxo contínuo dos reogramas das figuras 21 e 22 demonstram que as soluções de iota-carragena, kappa-carragenana e alginato quando juntas tem efeito sinérgico positivo sobre o comportamento pseudoplastic nas soluções filmogênicas. Os efeitos sinérgicos positivos entre os hidrocoloides podem modificar as propriedades de geleificação e flexibilidade de gel para formulação de filmes. Dependendo do tipo de aplicação esse efeito também foi observado em blendas de carragenanas (kappa e iota) e amido, melhorando as características físico-químicas (textura, cor e atividade de água) e sensoriais na indústria alimentícia, na preparação de presunto cozido de peru (PEDROSO E DEMIATE, 2008).

Figura 21: (a) : Efeito da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade das amostras concentradas T1 a T3 a 25°C. (b) : Efeito da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade das amostras concentradas T1 a T3 e a mistura T7 a 25°C.

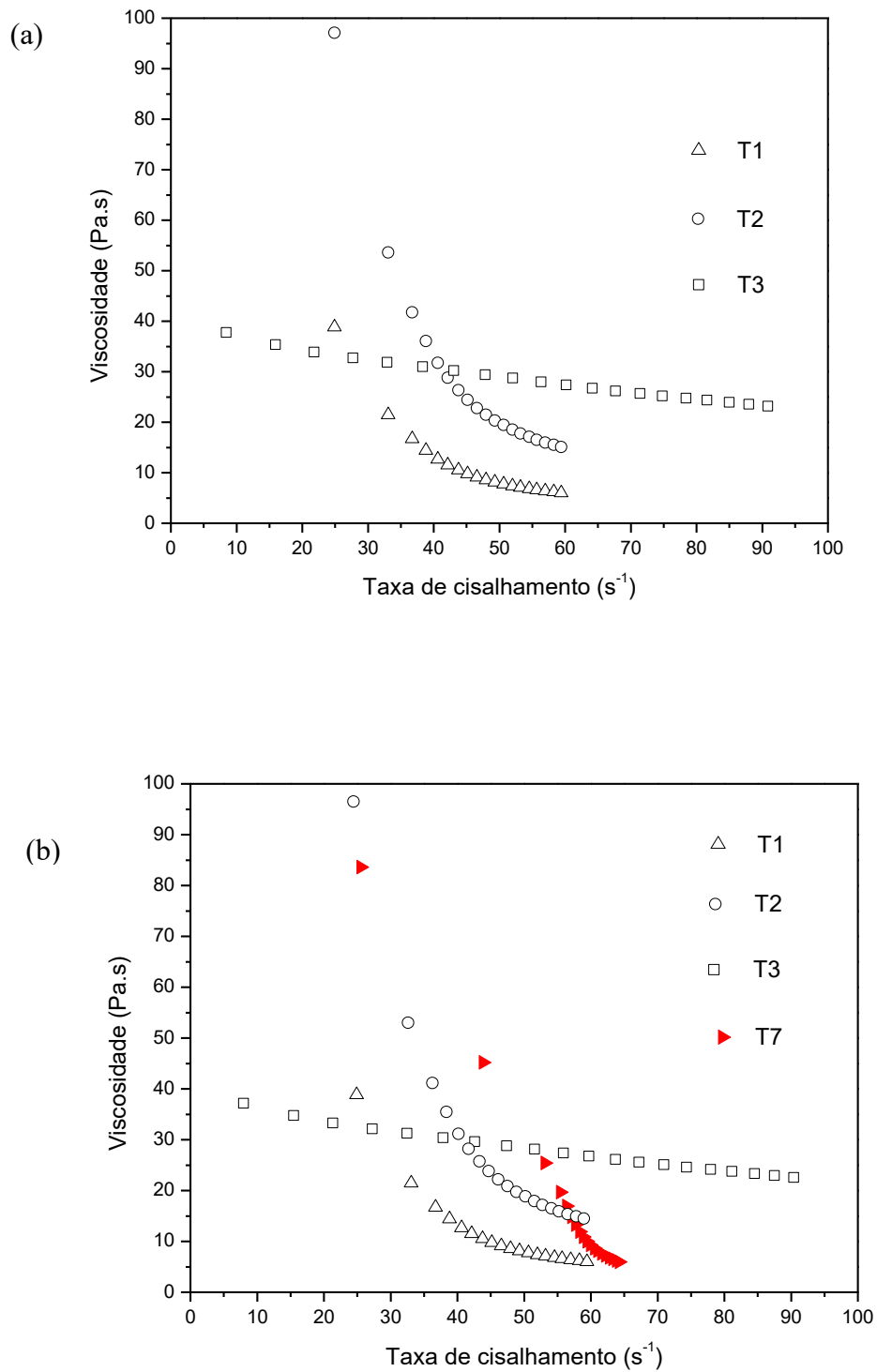
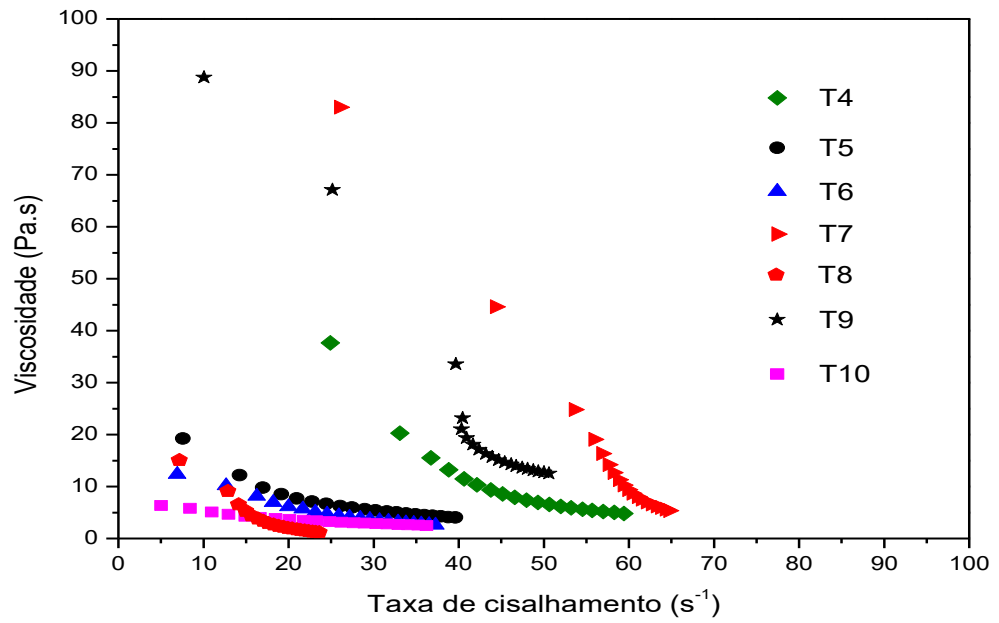


Figura 22 : Efeito da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade das misturas T4 a T10 a 25°C.



5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível desenvolver filmes à base de carragenanas do tipo iota e kappa e alginato, e partir de suas blendas variando suas proporções.

O aumento da concentração de kappa- carragenana nos filmes poliméricos aumento a permeabilidade ao vapor de água. As propriedades mecânicas de resistência à tração e o módulo elástico apresentam valores máximos nos filmes contendo kappa-carragenana. A elongação é diminuída nos filmes que contém iota-carragenana tornando os filmes mais frágeis.

As análises obtidas através da técnica de ângulo de contato permitiram comprovar que os filmes poliméricos são altamente hidrofílicos.

Os filmes contendo kappa-carragenana forma os que melhores apresentaram valores contra propriedades de barreira, podem então sugerir que sejam os melhores para formulações de novos filmes e revestimentos para alimentos.

As soluções filmogênicas contendo carragenanas (kappa e iota) e alginato apresentaram comportamento pseudoplástico, que foi comprovado com os valores de n menor que 1 no modelo matemático de Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência).

A interação entre os polissacarídeos na blenda T7 apresentou uma solução filmogênica mais estável frente aos resultados obtidos de T1, T2 e T3.

Diante desses resultados, é possível sugerir que a blenda, desenvolvida nesse trabalho é capaz de fornecer, nas condições determinadas, propriedades físico-químicas de soluções filmogênicas e filmes de interesse para indústria alimentícia

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ALISTE, J.A.; VIEIRA, F.F.; DELMASTRO, N.L. Radiation effects on agar, alginates and carrageenan to be used as food additives. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 57, p. 305-308, 2000.

BEZERRA, C. A. B.; NETO, T. M.; ALVES, D. I. **Cultivo de macroalgas marinhas do gênero *Gracilaria***. Fortaleza: OCEC, 2004. 36 p.

BLUNDEN, G e GUIRY, M.D. , Seaweed resources in Europe: uses and potential. Wiley, Chichester, xi, 432 pp. , 1991

BOISSON-VIDAL, C.; HAROUN, F; ELLOUALI, M.; BLONDIN, C; FISCHER, A. M.; AGOSTINI, A.; JOZEFONVICZ J. Biological activities of polysaccharides from marine algae. *Drugs of the Future*, v.20, p.1237-1249, 1995.

CAMPO, V. L.; KAWANO D. F.; SILVA, D.B.; CARVALHO, I. Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis – A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 167-180, 2009.

CEARÁ – DIÁRIO DO NORDESTE. Ceará desponta no cultivo de **algas marinhas**. Disponível em: <www.sfiac.org.br>. Acessado em: 06.01.2009.

CHEN, H. Functional properties and application of edible films made of milk protein. **Journal of Dairy Science**, Savoy, v. 78, n.11, p. 2563-2583, 1995.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Thermal properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by moisture content. **Polymer**. vol. 38. n° 10. p. 2399-2405.1997.

CRIPPA, A.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. **The influence of the thermoforming process on co-extruded plastic films for sausage packaging**. In: WORLD POLYMER CONGRESS – Macro 2006, 41 st International Symposium on Macromolecules, Rio de Janeiro, 2006. Anais.

DAVACO, D. **Desenvolvimento e Caracterização de Biofilmes a base de gelatina, triacetina, ácido esteárico ou ácido capróico e surfactantes**. Tese (mestrado em Alimentos e Nutrição), 2006. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade estadual de Campinas, SP, p. 130, 2006.

FAKHOURI, F. M.; MARTELLI, S. M.; BERTAN, L. C.; YAMASHITA, F.; MEI, L. H. I.; QUEIROZ, F. P. C. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin – Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. *LWT - Food Science and Technology*, v. 49, n. 01, p. 149-154, 2012.

FARIAS, W. R. L. Cultivo de algas marinhas no Estado do Ceará. In: SEMINÁRIO NORDESTINO DE PECUÁRIA, 8., 2004. Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: PECNORDESTE, 2004. p. 37-38.

FURTADO, M. **Corantes: indústria de alimentos adere aos corantes naturais**. Capturado em 27 dezembro 2010. Online. Disponível em <http://www.quimica.com.br/revista/qd421/corantesl.htm>.

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packing: Technolog and properties of edible and/or biodegradable material os agricultural origin. *Boletim do SBCTA*, vol. 30, nº. 1, p 3-15, 1996

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. *Journal of Food Science*. vol. 58, nº. 1, 1993.

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

GUILBERT, S.; BIQUET, B., Edible and biodegradable food packaging, *Foods and packaging material*, **Royal Society of Chemistry**, Cambridge, UK (1995), pp. 159–168

GUILBERT, S.; BIQUET, B. , Edible films and coatings. In: G. Bureau and J.L. Multon, Editors, *Food Packaging Technology vol. 1*, VCH Publishers, New York , p. 528, 1996.

Harvey, H. J. 1988. The recent history of Wicken Fen, Cambridgeshire, England: a guide to ecological development. *Journal of Ecology* **76**: 73-90.

HAMBLETON, A.; DEBEAUFORT, F.; BONNOTTE, A.; VOILLEY, A. Influence of alginate emulsion-based films structure on its barrier properties and on the protection of microencapsulated aroma compound. *Food Hydrocolloids*, v. 23, p. 2116-2124, 2009.

HAMBLETON, A. et al. Protection of active aroma compound against moisture and oxygen by encapsulation in biopolimeric emulsion-based edible films. *Biomacromolecules*, v. 9, n. 3, p.1058-1063, 2008.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Termal Analysis**. Ed. John Wiley & Sons, Grã-Bretanha, 3ª edição, 1994.

HOLANDA, M. L. Iota carragenana da alga marinha vermelha *Solieria filiformis* versus iota carragenana comercial: propriedades estruturais e físico-químicas. Tese (Doutorado em Bioquímica) Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular. Fortaleza, 121p., 2007.

HOLDT, S. L.; KRAAN, S. Bioactive compounds in seaweed functional food applications and legislation. *Journal of Applied Phycology*, v. 23, n. 3, p. 543-597, 2011

HOWELL, N. *et al.* Interaction of deamidated soluble wheat protein with sodium alginate. **Food Hydrocolloids**, v. 12, p. 317-324, 1998.

IMERSON, A. Application of alginates. In: PHILLIPS, G.O.; WEDLOCK, D.J.; WILLIAMS, P.A. (Eds). **Gums and stabilizers for the food industry**. 5th ed. Oxford: Pergamon Press, 1990. p. 553-592.

KENNEDY, J.F.; GRIFFITHS, A.J.; ATKINS, D.P. The applications of hydrocolloids: recent developments, future trends. In: PHILLIPS, G.O.; WEDLOCK, D.J.; WILLIAMS, P.A. (Eds). **Gum and stabilizers for the food industry**, 2: application of hydrocolloids wrexham. Oxford: Pergamon Press, 1984. p. 417-455.

KNUTSEN, S.H., MYSLABODSKY, D.E., LARSEN, B., USOV, A.I. A modified system of nomenclature for red algal galactans. **Botanica Marina**, v. 37, p. 163-169, 1994

Lee, J. H. M.; Pun, P. K. C. Object Logic Integration: A Multiparadigm Design Methodology and a Programming Language. *Computer Languages*, v.23, n.1, p.25-42, april 1997.

Lahaye M, Robic A; Structure and functional properties of ulvan, a polysaccharide from green seaweeds. **Biomacromolecules** 8:1765–1774, 2007

Lirasan T. & Twide P., Farming *Eucheuma* in Zanzibar, Tanzania. *Hydrobiologia* **260/261**: 353–355, 1993.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Editora E-papers Serviços Editoriais. Rio de Janeiro – RJ, Brasil, p. 151-323, 2001

Morris, V.J. Multicomponent gels. In: *Gums and stabilisers for the food industry 3* (G.O. Phillips, D.J. Wedlock and P.A. Williams, eds), Pp. 87-100. Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1986

NAJAFPOUR, G.; Younesi, H.; Ismail, K. S. K.; *Bioresour. Technol.* **2004**, *92*, 251.

PAINTER, T. J. Algal polysaccharides. In: ASPINALL, G. O. **The polysaccharides**. New York: Academic Press, 1983. v. 2, p. 195-285

PAULA, E. J.; PEREIRA, R. T. L. Cultivo de Algas. **Panorama da Aqüicultura**, Rio de Janeiro. v. 8, n. 48, 1998, p. 10–15.

PARRA, D. F.; TADINI, C. C.; PONCE, P.; LUGÃO, A. B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 4, p. 475–481, 2004.

PERCIVAL, E., MACDOWELL, R. H. **Chemistry and enzymology of Marine Algal Polysaccharides**, Academic Press, ED., N.Y., 1967.

PEREDA, M.; AMICA, G.; MARCOVICH, N. E. Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1318-1325, 2012.

PENGZHAN, Y. et al. Polysaccharydes from *Ulva pertusa* (Chlorophyta) and preliminary studies on their antihyperlipidemia activity. **Journal of Applied Phycology**, v. 15, p. 21-27, 2003.

PENNA, A.L.B. Hidrocolóides usos em alimentos. **Caderno de Tecnologia de Alimentos & Bebidas**, p. 58-64. Disponível em: www.revistafi.com.br/main/revistas/ed_17/pdf/p&da.pdf. Acesso em: 15 mar. 2012.

PRANOTO, S.K. RAKSHIT AND V.M. SALOKHE, Enhancing antimicrobial of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin, **LWT- 38** (2005), pp. 859–865.

Raven, P. H.; Evert, R. F.; Eichhorn, S. E. **Biologia vegetal**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1996. 728p.

ROWAN, E.G. and A.L. HARVEY (1988): "Potassium channel blocking actions of b-bungarotoxin and related toxins os mouse and frog motor nerve terminals." **Br. J. Pharmacol.** 94, 839-847.

SAKANAKA, L. S. Estudo das condições de armazenamento sobre as propriedades mecânicas e de barreira de filmes de gelatina reticulada. **Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 175p. 2002.

SARANTÓPOULOS, C. I. G.; OLIVEIRA, L. M.; CANAVESI, É. **Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis**. Campinas: CETEA/ITAL, 2001. 213p.

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. 267p.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas fibrosas sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, vol.35, n.º.6, p.1251-1259. Jun 2000.

SOUZA, C. O. D.; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpa de manga e acerola. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 262-267, 2012.

STADING, M.; HERMANSSON, A.M.; BERNTSEN, J.; ANKER, M. Improved water vapor barrier of whey protein films by addition of an acetylated monoglyceride. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, p.81-92, 2002.

Tze, W. J.; Cheng, S. C.; Tai, J.; Ye, H.; *Transplant P.* **1998**, *30*, 477.
VICENTINI, N. M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. **Tese de doutorado**. Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 198 p. 2003.

VIDOTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. C. E. **Algas: da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à química analítica**. Química Nova. 2004.
Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000100024 Acesso em: 22.09.2005. 2009.

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