



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

YANNE BOAVENTURA NOBRE

**FILMES ATIVOS PRODUZIDOS COM BLENDA DE PVA E BIOPOLÍMEROS:
DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM MASSA FRESCA
TIPO PASTEL**

ALEGRE – ES
JULHO – 2017

YANNE BOAVENTURA NOBRE

**FILMES ATIVOS PRODUZIDOS COM BLENDA DE PVA E BIOPOLÍMEROS:
DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM MASSA FRESCA
TIPO PASTEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. JOEL CAMILO SOUZA CARNEIRO

Coorientadora: Prof^a. Dr^a JANAÍNA CECÍLIA OLIVEIRA VILLANOVA KONISHI

Coorientadora: Prof^a. Dr^a PATRÍCIA CAMPOS BERNARDES

ALEGRE - ES

JULHO - 2017

YANNE BOAVENTURA NOBRE

**FILMES ATIVOS PRODUZIDOS COM BLENDA DE PVA E BIOPOLÍMEROS:
DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM MASSA FRESCA
TIPO PASTEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Aprovada em 27 de julho de 2017.

Prof. Dr. Joel Camilo Souza Carneiro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof^a. Dr^a. Janaína Cecília Oliveira Villanova
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientadora

Prof^a. Dr^a. Patrícia Campos Bernardes
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientadora

Prof. Dr. Antônio Manoel Maradini Filho
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador

Estamos aqui, com um único propósito, evoluir. O conhecimento é o caminho que nos leva a evolução mental e espiritual.

Allan Kardec

Dedico esse trabalho à minha avó que mesmo com sua humildade, sempre me apoiou e me incentivou a sempre buscar o conhecimento, o aprendizado por meio dos estudos.

Aos meus pais, pelos exemplos de força, dedicação e de perseverança.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Espírito Santo e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade de realização do curso.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Joel Camilo Souza Carneiro, pela orientação, confiança, dedicação e ensinamentos partilhados.

À professora Janaína Cecília Oliveira Villanova pela coorientação e apoio, dedicação e partilha dos ensinamentos ao longo de todo o trabalho e, por disponibilizar o uso de seus equipamentos e laboratório para análises.

À professora Patrícia Campos Bernardes pela coorientação, pelos ensinamentos e aprendizado proporcionado.

Aos professores Antônio Manoel Maradini Filho e Sérgio Henrique Saraiva pela solicitude sempre que preciso.

Aos professores Luciano José Quintão, Francisco de Paula Careta, por permitir uso dos laboratórios para análises.

Ao professor Rodrigo Oréfice da UFMG pela disposição e ajuda.

Ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) por permitir uso de equipamentos para realização de análise de microscopia.

Aos professores Demétrius Profeti do departamento de Química e Física da UFES, Eduardo Frizzera Meira e a Nilda de Fátima Soares do Laboratório de Embalagens (LABEM) da UFV pela disposição do laboratório e auxílio na realização de análises.

Ao proprietário da empresa fornecedora das massas de pastel, pela colaboração e disponibilidade.

Às minhas ajudantes Beatriz, Dayane e Lohanna pela colaboração e disposição na realização das análises do experimento e à Letícia, técnica dos laboratórios, pelo auxílio e paciência ao longo do experimento.

Aos meus pais, pela força e apoio contínuo.

Aos meus irmãos, pela partilha de momentos de alegrias e dificuldades.

Ao meu parceiro Matheus, pela amizade e companherismo, paciência e dedicação.

À Elloá, pela sincera amizade e boas risadas compartilhadas.

A todos os meus colegas de mestrado que de um modo ou de outro compartilharam desse desafio, e aos colegas/amigos Clara, Eduardo e Rovena pelos bons, difíceis e divertidos momentos compartilhados no CCAE.

Às meninas da minha casa, Mariana, Amanda e Isabella, pela convivência e ensinamentos.

À academia de luta Caramujo e todos os seus alunos, pelas horas de distração, boa convivência e trocas de experiência.

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM – *American Society for Testing and Materials*
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR – Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier
ISO - *International Organization for Standardization*
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
PA – Poliamida
PE – Polietileno
PEC – Pectina
PET – Polietileno tereftalato
PHA - Polihidroxialcanoatos
PVA- poli(álcool vinílico)
QUI - Quitosana
RDC – Resolução da Diretoria Colegiada
S - Espalhamento
SK – Sorbato de potássio
Tg – Temperatura de transição vítrea
W – Trabalho de adesão
 ΔG - Energia livre de Gibbs
 γ = Energia livre superficial

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Capacidade de produção global de bioplásticos	11
Figura 2: Estrutura molecular da quitosana.....	14
Figura 3: Estrutura molecular da pectina.....	15
Figura 4: Estrutura molecular do poli(álcool vinílico)	16
Figura 5: Estrutura molecular do glicerol.....	17
Figura 6: Filmes acondicionados em solo orgânico.....	35
Figura 7: Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier dos filmes de PEC20, PEC30, PEC100 e PVA100	41
Figura 8: Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier dos filmes de QUI70, QUI60, QUI100 e PVA100	42
Figura 9: Figura 9: Termograma do filme de PVA100	43
Figura 10: Termogramas dos filmes de PEC100 e QUI100	44
Figura 11: Termografia dos filmes PEC20 e PEC30	44
Figura 12: Termogramas dos filmes QUI70 e QUI60	45
Figura 13: Micrografia de fratura dos filmes a) PVA100, b) PEC100, c) PEC20, d) PEC30 com aumento de x1000 obtidas por MEV	46
Figura 14: Micrografia de fratura dos filmes de a) PVA 100, b) QUI100, c) QUI70 e, d) QUI60 com aumento de x200 obtidas por MEV	47
Figura 15: Análise de Resistencia a tração do filme PVA100.....	49
Figura 16: Filmes após 5 dias de acondicionamento em solo orgânico a) kit de PEC100 acondicionado em solo b) kits limpos e secos (40 °C) após 5 dias de acondicionamento em solo orgânico	56
Figura 17: Biodegradabilidade de filmes em solo orgânico em 45 dias.....	56
Figura 18: Fotografia dos filmes de PVA100, PEC100, PEC20 e PEC30	60
Figura 19: Fotografia dos filmes de PVA100, QUI100, QUI60 e QUI70	60
Figura 20: Processo de caracterização das massas frescas 1) preparo e armazenamento dos kits, 2) retirada dos filmes, 3) preparo da amostra para análise	74
Figura 21: Micrografias da área superficial dos filmes PEC20 antes (a0) e após aplicação (a42); PEC30 antes (b0) e após aplicação (b42)	82
Figura 22: Micrografias da área superficial dos filmes QUI60 antes (a0) e após aplicação (a42), QUI70 antes (b0) e após aplicação (b42)	82

Figura 23: Presença de cristal de sorbato de potássio na matriz polimérica dos filmes de PEC20 (x500) e PVA100 (x1000).....83

Figura 24: Massa fresca tipo pastel após 42 dias de armazenamento, kits controle: CC, CSS e kits com filmes ativos: PEC20, PEC30, QUI60 e QUI 7087

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição das blendas poliméricas estudadas	38
Tabela 2: Caracterização visual dos filmes acrescidos de glicerina a 1 %p/V e SK	38
Tabela 3: Valores de pH das soluções base e blendas poliméricas	39
Tabela 4: Espessura dos filmes.....	40
Tabela 5: Parâmetros mecânicos dos filmes em ensaio de tração.....	48
Tabela 6: Parâmetros de hidrofiliçidade dos filmes por método da gota séssil.....	50
Tabela 7: Percentual de intumescimento e solubilidade dos filmes em água nos tempos 20 minutos e 24 horas	52
Tabela 8: Média e desvio padrão para taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (CPVA) a 75 %UR e 25 °C	54
Tabela 9: Biodegradabilidade (%) dos filmes após 45 de acondicionamento em solo orgânico	57
Tabela 10: Propriedades óticas dos filmes: parâmetros de cor e transparência.....	59
Tabela 11: Análise microbiológica das massas frescas tipo pastel durante o armazenamento	79
Tabela 12: Presença de cristal de sorbato de potássio na matriz polimérica dos filmes de PEC20 (x500) e PVA100 (x1000).....	84
Tabela 13: Parâmetros de cor das massas frescas tipo pastel durante o armazenamento	86
Tabela 14: Aspectos de textura das massas frescas durante armazenamento.....	88

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO.....	1
ABSTRACT	3
1. INTRODUÇÃO	5
2. OBJETIVOS	9
2.1. GERAL	9
2.2. ESPECÍFICOS	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1. EMBALAGENS ATIVAS	10
3.2 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS	11
3.2.1.BLENDAS POLIMÉRICAS	12
3.3. QUITOSANA.....	13
3.4. PECTINA	14
3.5. POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)	16
3.6. PLASTIFICANTES.....	17
3.7. SORBATO DE POTÁSSIO.....	18
REFERENCIAS.....	19
4. CAPÍTULO I: FILMES ATIVOS PRODUZIDOS COM BLENDAS DE QUITOSANA:POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) E PECTINA:POLI(ÁLCOOL VINÍLICO): DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO	24
RESUMO.....	24
4.1. INTRODUÇÃO	26
4.2. OBJETIVOS.....	28
4.3. MATERIAL E MÉTODOS	29
4.3.1. PLANJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	29
4.3.2. PREPARO DAS BLENDAS E OBTENÇÃO DOS FILMES.....	29
4.3.3. ANÁLISES PRELIMINARES.....	31
4.3.3.1 DETERMINAÇÃO DO PH DAS SOLUÇÕES	31
4.3.3.2 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES	31
4.3.4. COMPOSIÇÃO DOS FILMES	31
4.3.4.1. ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	31
4.3.4.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	31
4.3.4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	32
4.3.5. RESISTÊNCIA MECÂNICA	32
4.3.6. COMPORTAMENTO FRENTE A ÁGUA	32
4.3.6.1. HIDROFILICIDADE	32
4.3.6.2. MEDIDA DO ÍNDICE DE INTUMESCIMENTO.....	33
4.3.6.3. DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE.....	33
4.3.6.4. PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA.....	33
4.3.7. BIODEGRADABILIDADE EM SOLO ORGÂNICO.....	34
4.3.8. PROPRIEDADES ÓTICAS.....	36

4.3.8.1. TRANSPARÊNCIA DOS FILMES.....	36
4.3.8.2. COR INSTRUMENTAL DOS FILMES	36
4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.4.1. DEFINIÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES BASE E PREPARO DAS BLENDS.....	37
4.4.2. ANÁLISES PRELIMINARES.....	39
4.4.2.1. AVALIAÇÃO DO PH DAS BLENDS.....	39
4.4.2.2. DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES	40
4.4.3. COMPOSIÇÃO DOS FILMES	41
4.4.3.1. ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	41
4.4.3.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	43
4.4.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	45
4.4.4. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	47
4.4.5. AFINIDADE PELA ÁGUA	49
4.4.5.1. HIDROFILICIDADE.....	49
4.4.5.2. INTUMESCIMENTO E SOLUBILIDADE DOS FILMES	51
4.4.5.3. PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA.....	53
4.4.6. AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE EM SOLO ORGÂNICO	55
4.4.7. PROPRIEDADES ÓTICAS.....	58
4.5. CONCLUSÃO.....	62
REFERÊNCIAS.....	63
5. CAPÍTULO II: FILMES ATIVOS PRODUZIDOS COM BLENDS DE QUITOSANA:PVA E PECTINA:PVA: APLICAÇÃO EM MASSA FRESCA TIPO PASTEL	67
RESUMO.....	67
5.1. INTRODUÇÃO	69
5.2. OBJETIVO.....	72
5.3. MATERIAL E MÉTODOS	73
5.3.1. PRODUÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS	73
5.3.2. ELABORAÇÃO DOS KITS DE MASSAS DE PASTEL	73
5.3.3. PLANJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	74
5.3.4. AVALIAÇÃO MICROBIOLÓGICA.....	74
5.3.4.1. PREPARO DAS DILUIÇÕES	75
5.3.4.2. CONTAGEM DE MESÓFILOS	75
5.3.4.3. CONTAGEM DE FUNGOS FILAMENTOSOS E LEVEDURAS	75
5.3.4.4. CONTAGEM DE COLIFORMES A 35 °C E COLIFORMES A 45°C.....	76
5.3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES APÓS APLICAÇÃO.....	76
5.3.6. CARACTERIZAÇÃO DAS MASSAS	76
5.3.6.1. MEDIDA POTENCIOMÉTRICA	76
5.3.6.2. ACIDEZ	77
5.3.6.3. ATIVIDADE DE ÁGUA	77
5.3.6.4. COR INSTRUMENTAL DAS MASSAS DE PASTEL.....	77
5.3.6.5. PERFIL DE TEXTURA.....	78
5.3.6.6. PERDA DE MASSA	78
5.3.6.7. PRESENÇA DE LIMOSIDADE.....	78
5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79

5.4.1. CONTAGEM MICROBIOLÓGICA	79
5.4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES APÓS APLICAÇÃO.....	81
5.4.3. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS MASSAS	83
5.4.4. ASPECTOS DE COR DAS MASSAS	85
5.4.5. PERFIL DE TEXTURA.....	87
5.5. CONCLUSÃO.....	90
REFERÊNCIAS.....	91
6. CONCLUSÃO GERAL.....	94

RESUMO

BOAVENTURA NOBRE, YANNE. **Filmes ativos produzidos com blendas de PVA e biopolímeros: desenvolvimento, caracterização e aplicação em massa fresca tipo pastel.** 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre – ES. Orientador: Prof. Dr. Joel Camilo Souza Carneiro. Coorientador(es): Prof^a. Dr^a. Janaína Cecília Villanova Konishi e Prof^a. Dr^a. Patrícia Campos Bernardes.

A indústria de alimentos é responsável por 68% do volume das embalagens plásticas consumidas no mundo, sendo os polímeros sintéticos a principal fonte desta produção. Porém, estes materiais geram impactos negativos ao meio ambiente uma vez que apresentam pequena degradabilidade quando expostos a fatores naturais. Como alternativa, o uso de biopolímeros vem sendo explorado para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis. Polissacarídeos de grande interesse da indústria de fármacos e alimentos, quitosana e pectina, foram utilizados na elaboração de blendas poliméricas para a produção de filmes biodegradáveis e ativos. Os filmes compostos por quitosana:poli(álcool vinílico) (70:30 e 60:40) e pectina:poli(álcool vinílico) (30:70 e 20:80), adicionados de sorbato de potássio, foram elaborados e caracterizados por técnicas de MEV, FTIR e DSC, aspectos visuais, afinidade com a água, biodegradabilidade e quanto as suas propriedades mecânicas. Posteriormente foram aplicados sobre as massas de pastel e estas foram caracterizadas quanto aos aspectos físico-químicos e microbiológicos. Os filmes de QUI70, QUI60 apresentaram caráter hidrofóbico. Já os filmes de pectina, destacaram-se quanto aos bons aspectos de elasticidade e rasgabilidade dos filmes. Ambos os filmes apresentaram bons aspectos de cor e transparência, e boa biodegradabilidade, cerca de 35%. Quanto ao controle microbiano, os filmes ativos de QUI70 e QUI60 apresentaram alta efetividade no controle de mesófilos, reduzindo até 2,5 ciclos log. Os aspectos físico-químicos das massas intercaladas por filmes ativos de QUI70, QUI60, PEC30 e PEC20 foram capazes de manter a estabilidade físico química e qualidade do produto. Os aspectos de textura equipararam-se a massa comercial. Concluiu-se portanto, que o desenvolvimento de filmes a partir de blendas de

quitosana:PVA e pectina:PVA por método de *casting* é viável e possui potencias aplicações para a indústria de massas frescas tipo pastel.

Palavras chave: biopolímeros, filmes biodegradáveis e ativos, quitosana, pectina, massa fresca

ABSTRACT

BOAVENTURA NOBRE, YANNE. 2017. **Active films produced with mixtures of PVA and biopolymers: development, characterization and application of fresh pasta type pastry.** Dissertation (Master in Science and Food Technology) - Federal University of Espírito Santo, Alegre - ES. Advisor, Prof. DSc. Joel Camillo Carneiro. Co-Advisors: Prof^a. DSc. Janaína Cecília Villanovas Konishi and Prof^a. DSc. Patricia Campos Bernardes.

The food industry is responsible for 68% of the volume of plastic packaging consumed in the world, with synthetic polymers being the main source of this production. However, these materials generate negative impacts to the environment since they present small degradability to natural factors. As an alternative, the use of biopolymers has been explored for the development of biodegradable packaging. The polysaccharides of great interest in the food and pharmaceutical industry, chitosan and pectin, were used in the preparation of polymer blends for the production of biodegradable and active films. The films composed of chitosan: polyvinyl alcohol (70:30 and 60:40) and pectin: polyvinyl alcohol (30:70 and 20:80) were elaborated and characterized by SEM, FTIR and DSC techniques, and for the visual, water affinity, biodegradability, and mechanical properties. Later they were applied on the pastel masses and these were characterized as far as physical-chemical and microbiological aspects. The films of QUI70, QUI60 showed good behavior in water (angle 78 °, 30% soluble and CPVA of 1.4 x10⁻¹⁵ g / m.s.Pa⁻¹). However, the pectin films presented a reduction of affinity for the less significant water, however, they stood out for the good aspects of elasticity and tearability of the films. Both films have good color and transparency aspects, and good biodegradability, about 35%. As for the microbial control, the active films of QUI70 and QUI60 showed high effectiveness in the control of mesophiles, reducing 1.8 log cycles. While the PEC20 film promoted an increase in the growth of the group of coliforms. The physicochemical aspects of the masses interspersed by active films of QUI70, QUI60, PEC30 and PEC20 were able to maintain the stability and quality of the product with pH around 6.0 and its maximum acidity of 1.2% and minimum Aw of 0.92. The texture aspects were equated with the commercial mass. It was concluded, therefore, that the development of films from chitosan blends:

PVA and pectin: PVA by casting method is viable and has potential applications for the cake type fresh pasta industry.

Key words: biopolymers, biodegradable and active films, chitosan, pectin, fresh past

1. INTRODUÇÃO

O mercado de embalagem no Brasil produziu no ano de 2014, 10.775,45 mil toneladas de embalagens obtidas a partir de diferentes materiais. Dentre estes, destacam-se os plásticos, com produção de 2.680,62 mil toneladas, o equivalente a US\$ 10.538,11 milhões de dólares (DATAMARK, 2015). A indústria de alimentos é detentora do uso de 68 % do volume total das embalagens.

As embalagens plásticas para conservação de alimentos em geral, são constituídas por polímeros sintéticos derivados do petróleo tais como poliolefinas, poliésteres e poliamidas (ZULLO; IANNACE, 2009). A aplicação desses materiais é ampla, visto suas numerosas vantagens tais como alta disponibilidade, versatilidade, praticidade, baixo custo e boas propriedades de barreira (SOUSA, 2012). Contudo, os polímeros sintéticos geram impactos negativos para o meio ambiente uma vez que apresentam baixa ou nenhuma degradabilidade quando dispostos no meio ambiente, sendo o tempo de degradação em torno de 100 anos (ROSA et al., 2001; SOUSA, 2012). Além disso, tais materiais, quando degradados, podem originar substâncias tóxicas, de longa permanência no solo e na água (FORLIN; FARIA, 2002).

Neste contexto, inúmeros debates têm sido promovidos por empresas que fabricam e utilizam tais produtos, visando estimular o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias destinados à preparação de embalagem que agreguem o selo de sustentabilidade aos produtos. Dentre as alternativas estudadas, o uso de polímeros naturais, sozinhos ou associados à polímeros sintéticos, na preparação de embalagens ativas, merece destaque (SYKACEK et al., 2009; SHEN et al., 2010; FAJARDO et al., 2010).

Embalagens ativas podem ser definidas como aquelas que apresentam funções diferentes das convencionais, sendo destinadas a interagir intencionalmente com os alimentos, visando melhorar a qualidade e contribuir com a segurança dos alimentos. Possuem elementos adicionais deliberadamente incluídos no material ou no espaço livre da embalagem para melhorar o desempenho da mesma (MORAES et al., 2007). Assim, além de atuar como barreira, a embalagem ativa pode gerar melhoria nos aspectos sensoriais, na redução do desenvolvimento de microrganismos deteriorantes permitindo maior tempo de prateleira do produto, o que possibilita a redução do uso de compostos químicos na sua formulação (MORAIS et al., 2007; SILVEIRA et al., 2007).

Uma tendência atual, como mencionado anteriormente, é o uso de polímeros naturais na manufatura de produtos para as mais variadas áreas de aplicação, incluindo, a produção de embalagens ativas. A quitosana e a pectina destacam-se entre os biopolímeros amplamente estudados para tal finalidade. A quitosana é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza sendo encontrada em conchas internas de cefalópodes (lula e polvos) e exoesqueleto dos artrópodes (caranguejos, lagostas e camarões) (CUI et al., 2015; MADELEINE-PERDRILLAT et al., 2015). Pode também ser obtida a partir da parede celular de fungos (MUZZARELLI et al., 2012), protozoários, microalgas verdes e insetos, embora para estes últimos, a sua aplicação industrial seja limitada (ARBIA et al., 2013; BARIKANI et al., 2014).

A quitosana é obtida a partir da N-diacetilação da quitina sendo composta quimicamente por unidades β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-dioxi-D-glicopiranosose e baixas quantidades de β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-dioxi-D-glicopiranosose (MUZZARELLI et al., 2012). Suas propriedades funcionais são dependentes da organização molecular, que por sua vez é afetada pela origem, tamanho da partícula e pelo tipo de tratamento aplicado durante a sua desacetilação (LEWANDOWSKA, 2015). Alguns autores atribuem à quitosana uma atividade antimicrobiana, fator que justifica seu uso no desenvolvimento de embalagens ativas.

As pectinas comerciais são glicosaminoglicanos (poliácidos α -D-galactopiranosil urônicos), com variados teores de grupos ésteres metílicos. São encontradas nas paredes celulares e camadas intercelulares de plantas terrestres (PINHEIRO, 2013). Em predominância, as formas encontradas na natureza são protopectina, ácidos pectínicos e ácidos pécticos (CHITARRA, 1994). A pectina comercial é obtida a partir de cascas de frutas cítricas, bagaço de maçã, e outros frutos, através de extração ácida. É amplamente utilizada na indústria de alimentos dada sua capacidade de formação de géis sendo aplicada como estabilizante, espessante e gelificante (MÜLLER-MAATSCH et al., 2016). A sua composição e suas propriedades variam com a fonte, o tipo de processo para sua obtenção e os tratamentos subsequentes. Além disso, possui vantagens quanto ao seu preço de mercado, fator que vem a favorecer a exploração desta para compor embalagens alimentícias. Entretanto, não possui atividade antimicrobiana.

Tanto a quitosana como a pectina já são amplamente empregados na indústria alimentícia e farmacêutica, especialmente por serem atóxicos, biocompatíveis e

biodegradáveis (MATHEW, ABRAHAM, 2008; KUREK et al., 2014). Apesar de ambos possuírem a capacidade de formar filmes, estes apresentam baixa resistência mecânica e são dissolvíveis quando em contato com água e umidade. Para contornar este problema, podem ser preparadas misturas, também denominadas blendas, entre estes polímeros e outros, sintéticos, cabendo destacar o uso do poli(álcool vinílico) (PVA) (SOUSA et al., 2016).

O PVA caracteriza-se por ser um polímero sintético, constituído por monômeros formados por carbono, hidrogênio e oxigênio (C₂H₄O)_n, o que caracteriza sua grande hidrofiliidade (SILVA, 2012). Dado seu carácter adesivo, inercidade química, boa resistência a solventes orgânicos e boa propriedade de barreira à passagem de oxigênio, o PVA pode ser utilizado na composição de blendas poliméricas destinadas a diversas aplicações (SILVA, 2012). Além disso, os aspectos de boa biodegradabilidade e biocompatibilidade têm despertado interesse quanto a sua aplicação na elaboração de embalagens alimentícias. A combinação do PVA com outros polímeros como pectina e quitosana, tem o objetivo de melhorar as propriedades físicas e mecânicas dos filmes preparados a partir dos biopolímeros, isoladamente. Dentre estas, cabe destacar as características mecânicas e de dissolução em água.

Agentes conservantes podem ser incluídos nos filmes a serem empregados como embalagens ativas, com a intenção de otimizar a função de proteção esperada para as mesmas. O sorbato de potássio é um aditivo químico amplamente utilizado na indústria alimentícia para a conservação de diversos produtos, uma vez que o ingrediente apresenta alta solubilidade em água, é atóxico nas condições de uso e não interfere no sabor dos alimentos (SILVEIRA et al., 2007; SHEN et al., 2010). O sorbato de potássio é ativo contra um amplo espectro de microrganismos, dentre eles, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella* spp., coliformes a 35 °C e coliformes a 45 °C e, bactérias psicrófilas (JAY, 2005). Por estas razões, há vários relatos do uso do sorbato de potássio na composição de embalagens ativas (SILVA, 2012).

As massas frescas são produtos altamente perecíveis sendo necessário utilizar técnicas de conservação para prolongar a vida de prateleira desses produtos. O Brasil é um grande exportador dessas massas, sendo o quarto maior produtor mundial de massas alimentícias (ABIMAPI, 2015).

Define-se massas alimentícias como produtos não fermentados, obtidos pelo empastamento e amassamento mecânico da farinha de trigo, *Triticum aestivum* L. e/ou de outras espécies podendo ser do tipo seca, fresca, pré-cozida, instantânea ou pronta para o consumo (BRASIL, 2000). Massas frescas podem atingir até 35 % de umidade intrínseca, contendo uma atividade de água de 0,95 condição que permite a deterioração deste produto, a qual pode estar relacionado ao desenvolvimento de microrganismos deteriorantes (SOUSA et al., 2016). Normalmente, o processo produtivo de massas frescas é pouco mecanizado e necessita de grande manipulação, o que possibilita diversas fontes de contaminantes oriundos, principalmente, da má conduta dos manipuladores e práticas de limpeza e sanitização incorretas (SILVEIRA et al., 2007). Além do mais, a ausência de tratamento térmico gera a necessidade da utilização de conservantes químicos e de refrigeração das massas frescas ao longo de toda a cadeia de distribuição e venda, para preservar seus aspectos de qualidade e segurança.

Neste contexto, o presente trabalho objetivou desenvolver filmes a partir de blendas de PVA e os polímeros naturais quitosana e pectina, caracterizá-los quanto aos aspectos físicos, químicos e mecânicos e posteriormente, aplicá-los como filmes ativos separadores de massa de pastel.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Desenvolver filmes separadores de massas de pastel a partir de blendas entre polímeros naturais (quitosana e pectina) e o PVA, adicionadas de glicerina e sorbato de potássio e caracterizá-los quanto às suas propriedades óticas, físico-químicas e mecânicas. Verificar o efeito dos filmes na conservação de massas frescas tipo pastel.

2.2. Específicos

- Preparar as blendas poliméricas e obter os filmes por *casting*;
- Determinar a espessura e as propriedades mecânicas dos filmes utilizando ensaios de resistência à tração;
- Avaliar a composição dos filmes por espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR);
- Avaliar as propriedades óticas e os aspectos microestruturais dos filmes por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de superfície e de fratura;
- Estudar a afinidade dos filmes pela água por meio de análise de hidrofobicidade, capacidade de intumescimento e o grau de solubilidade;
- Caracterizar os filmes separadores quanto aos aspectos de permeabilidade ao vapor de água;
- Pesquisar a biodegradabilidade dos filmes utilizando ensaio em solo;
- Avaliar a eficiência dos filmes separadores na conservação de massas frescas tipo pastel;
- Avaliar as propriedades antimicrobianas dos filmes ativos;
- Determinar aspectos de qualidade das massas de pastel como textura, atividade de água, perda de massa, pH da massa, acidez e cor.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Embalagens ativas

O mercado de embalagem no Brasil produziu no ano de 2014, 10.775,45 milhões de toneladas de embalagens obtidas a partir de diferentes materiais. Dentre estes, destacam-se os plásticos, com produção de 1.946,03 mil toneladas, o equivalente a US\$ 7.687,49 milhões de dólares (DATAMARK, 2015). A indústria de alimentos é detentora do uso de 68 % do volume desta produção. Atualmente, as embalagens alimentícias possuem funções diversas que extrapolam as ações de barreira mecânica. As embalagens são projetadas de forma a tornar o produto atrativo, conveniente, informativo, de fácil armazenamento e transporte.

A tecnologia aplicada ao desenvolvimento de embalagens tem sido grandemente explorada, uma vez que os consumidores têm apresentado novas necessidades de consumo e critérios de escolha. Surge assim as embalagens ativas, que não somente armazenam o alimento de forma a manter sua integridade como, interagem com o alimento de forma a prolongar ou preservar a sua qualidade. Variadas são as formas de gerar essas interações, seja por controle do teor de gases no interior da embalagem, por informe do controle de temperatura de armazenamento, e por difusão de substâncias antimicrobianas tais como óleos essenciais ou conservantes químicos (CHOI et al., 2001).

As embalagens ativas, com ação antimicrobiana, têm sido exploradas principalmente para aplicação em produtos sólidos e semissólidos tais como manteiga (MORAES et al., 2007), queijos (GENNANDIOS et al., 1997), massas (MORAES et al., 2011; COMELLI et al., 2011; SOUSA et al., 2012) entre outros produtos. O foco desta aplicação é evitar ou reduzir a contaminação superficial retardando o processo de deterioração dos produtos. A embalagem ativa em contato direto com a superfície do alimento atua pontualmente e de forma localizada. Os compostos antimicrobianos contidos na embalagem migram para a área superficial do alimento de modo gradativo e constante durante o período de armazenamento (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2004). Essa característica viabiliza a redução do uso de conservantes químicos durante a fabricação do produto alimentício. No caso de massas frescas tipo pastel, a incorporação do agente conservante, sorbato de potássio, visa agir favoravelmente na preservação das massas frente ao desenvolvimento de fungos filamentosos e

leveduras, bactérias mesófilas e psicotróficas, coliformes totais e coliformes a 45 °C (FLORES et al., 2010; CAMPOS et al., 2011; SOUSA, et al., 2016).

3.2 Embalagens biodegradáveis

As embalagens plásticas para conservação de alimentos em geral, são constituídas por polímeros sintéticos derivados do petróleo e apesar de suas diversas vantagens tais como alta disponibilidade, versatilidade e baixo custo, geram impactos negativos ao meio ambiente. Como alternativa à produção de embalagens sintéticas, surge o uso de biopolímeros para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis. Apesar de possuírem custo mais elevado quando comparados com os derivados de petróleo (GHANBARZADEH; OROMIEHI, 2009), seu uso tem sido cada vez mais defendido em função do menor impacto que seu descarte gera no ambiente (CUTTER, 2006).

O *Institute for Bioplastics and Biocomposites* estima que a capacidade de produção global de bioplásticos no ano de 2014 foi de 1,7 milhões de toneladas (Figura 1).

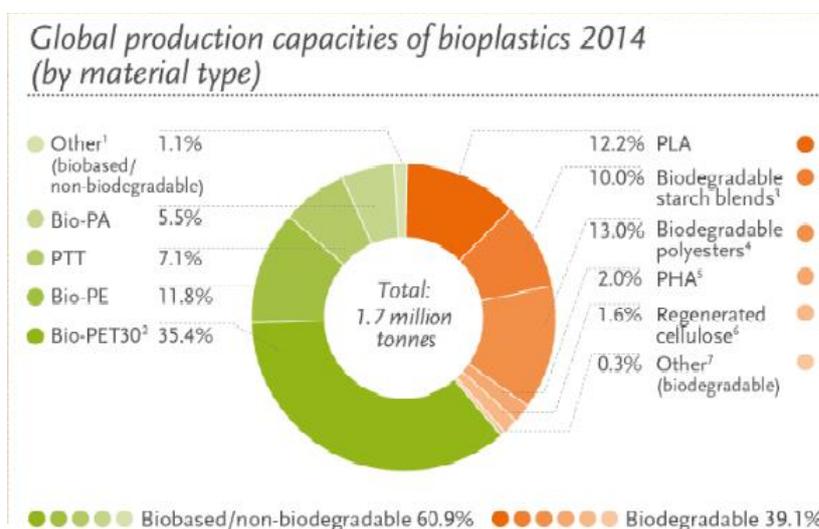


Figura 1: Capacidade de produção global de bioplásticos

Fonte: *Institute for Bioplastics and Biocomposites*

Os preços desses materiais são elevados, quando comparados aos plásticos convencionais, em razão dos investimentos iniciais com pesquisa e desenvolvimento (JOHNSON et al., 2005). Entretanto, a consultora TechSci Research relatou que o mercado europeu para plásticos biodegradáveis tem previsão de crescimento de 12%

no período de 2014 a 2019 (TECHSCI, 2012), sendo que o mercado de embalagens para alimentos tem demonstrado flexibilidade e interesse em substituir os plásticos sintéticos por biopolímeros.

Neste contexto, inúmeros debates têm sido promovidos por empresas que fabricam e utilizam tais produtos, visando estimular o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias destinados à preparação de embalagem que agreguem o selo de sustentabilidade aos produtos. Dentre as alternativas estudadas, o uso de polímeros naturais, sozinhos ou associados à polímeros sintéticos, merece destaque (SYKACEK et al., 2009; SHEN et al., 2010; FAJARDO et al., 2010).

O planejamento de embalagens a partir de materiais que favoreçam a biodegradação, pode contrapor-se às suas funções genéricas, nomeadamente, a resistência mecânica, a capacidade de barreira e a estabilidade. Para contornar tais problemas, artifícios como a combinação de biopolímeros e polímeros sintéticos, visando a obtenção de um material com propriedades superiores, vêm sendo explorados.

3.2.1. Blendas poliméricas

Blenda polimérica é um termo utilizado para descrever a mistura física de polímeros, originando uma mistura macroscopicamente homogênea. As blendas permanecem unidas através de ligações fracas, do tipo van der Waals ou ligações de hidrogênio. O comportamento da blenda é diferente do comportamento observado para seus componentes individuais. A grande atenção dada à produção de blendas poliméricas é devido à facilidade na obtenção de materiais com propriedades desejadas, sem a necessidade dos elevados investimentos necessários à síntese de novos polímeros (DESIDERÁ, 2007). Essa técnica é considerada uma solução tecnológica simples e versátil para a obtenção de materiais poliméricos com as mais diversas especificações a um custo relativamente baixo (KOOI; HASHI, 2011).

Dois importantes aspectos a serem considerados no preparo das blendas são a miscibilidade e a compatibilidade entre os componentes. Segundo Quental et al. (2010) a mistura ou blenda é compatível desde que se atinja uma propriedade útil, caso contrário tem-se a incompatibilidade. A blenda é considerada miscível quando há entre as cadeias poliméricas, interações específicas como interações do tipo ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo e interações iônicas, capazes de promover uma

variação de entalpia exotérmica suficiente para que ocorra a mistura, provocando uma redução na entalpia de mistura (ΔH_m) e a estabilização termodinâmica no sistema polimérico (HE, 2005).

Para os pesquisadores das áreas envolvidas com a preparação de materiais, a formação de ligação de hidrogênio entre os componentes das blendas é determinante para a compatibilidade e miscibilidade das mesmas, possuindo efeito significativo sobre as propriedades das mesmas. As ligações de hidrogênio são mais fracas que as ligações covalentes e ligações dipolo-dipolo, porém, mais fortes que as interações de van de Waals (HE, 2005). Neste sentido, a seleção de polímeros capazes de interagirem pela formação de ligações de hidrogênio é determinante para o sucesso na formação de blendas miscíveis e homogêneas.

Blendas entre polímeros naturais e sintéticos representam uma classe de materiais de grande interesse para inúmeras áreas, entre elas a de alimentos, já que as mesmas apresentam propriedades superiores às dos polímeros isolados (ZENG et al., 2012). Muitos esforços têm sido dispensados para a obtenção e caracterização de blendas já que a descoberta de novos materiais, com propriedades superiores, é mais demorada e dispendiosa (HE, 2005).

3.3. Quitosana

A quitosana é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza sendo encontrada em conchas internas de cefalópodes (lula e polvos) e exoesqueleto dos artrópodes como os crustáceos, caranguejos, lagostas e camarões (CUI et al., 2015; MADELEINE-PERDRILLAT et al., 2015). Pode também ser obtida a partir da parede celular de fungos (MUZZARELLI et al., 2012), protozoários, microalgas verdes e insetos, embora para estes últimos, a sua aplicação industrial seja limitada (ARBIA et al., 2013; BARIKANI et al., 2014). A quitosana é preparada a partir da N-diacetilação da quitina sendo composta quimicamente por unidades β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-dioxi-D-glicopiranosose e baixas quantidades de β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-dioxi-D-glicopiranosose, conforme figura 2 (MUZZARELLI et al., 2012, CUI et al., 2015).

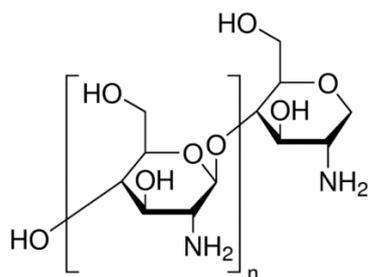


Figura 2: Estrutura molecular da quitosana

Fonte: Sigma Aldrich

Suas propriedades funcionais são dependentes da organização molecular que por sua vez, é afetada pela origem (fonte), tamanho da partícula e principalmente pelo tipo de tratamento aplicado (N-acetilação) para sua obtenção (LEWANDOWSKA, 2015). Alguns autores atribuem à quitosana atividade antimicrobiana o que contribui para seu uso no desenvolvimento de embalagens ativas. O seu mecanismo de ação ainda não é bem elucidado pela literatura. Alguns autores sugerem que a interação entre as cargas positivas do grupo amino da quitina (L-asparagina, L-arginina ou L-lisina) com as cargas negativas da superfície da membrana bacteriana gere ruptura desta, com perda de componentes intracelulares (SHEN et al., 2010). Em razão dessas características, tem sido destinada à fabricação de nanofibras de quitina (DENG et al., 2014) e na obtenção de quitosana para formulação de plásticos e resinas biodegradáveis.

Pedram et al. (1997) afirmam que gerar modificações químicas na estrutura da quitina e da quitosana é necessário para que se desenvolva materiais híbridos, ou seja, compostos por polissacarídeo natural e polímero sintético. Isto se justifica pelas propriedades mecânicas e de permeabilidade dos filmes de quitosana serem, de modo geral, inferior a outros materiais mais resistentes (CUSHEN et al., 2012; ELSABEE et al., 2013). Sugere-se que os revestimentos de quitosana devem ser acrescidos de matrizes poliméricas sintéticas tais como poli(álcool vinílico) (PVA) para reforçar o material (DENG et al., 2014). Essa mistura de polímeros caracteriza a formação de blendas poliméricas, técnica bastante utilizada na formulação de plásticos biodegradáveis.

3.4. Pectina

As pectinas são um dos principais constituintes estruturais da parede celular das plantas terrestres dicotiledôneas e de algumas monocotiledôneas. Em

predominância, as formas encontradas na natureza são protopectina, ácidos pectínicos e ácidos pécticos (CHITARRA, 1994). Sua estrutura química é constituída de uma cadeia principal linear de unidades de ácido D-galacturônico ligados covalentemente por ligações α -(1,4) com unidades de galactose, arabinose e outros açúcares (Figura 3). As pectinas comerciais são formadas por glicosaminoglicanos (poliácidos α -D-galactopiranosil urônicos), com variados teores de grupos éster metílico. Em geral, é obtida a partir de cascas de frutas cítricas, bagaço de maçã, e de outros frutos, através do processo de extração aquosa do material da planta, purificação do extrato líquido e separação do extrato da pectina do líquido. A etapa de extração pode ser realizada em meio aquoso ácido, básico, com agentes quelantes, ou por ação de enzimas (PINHEIRO, 2007). A composição e propriedades da pectina comercial são variáveis conforme a fonte de obtenção, o tipo de processo e os tratamentos subsequentes.

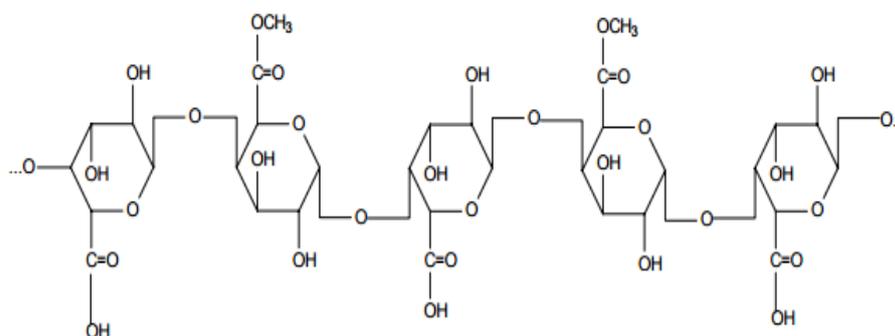


Figura 3: Estrutura molecular da pectina

Fonte: BOBBIO, 2001

A propriedade mais conhecida da pectina é a capacidade de formação de gel na presença de íons, açúcares e ácidos (PINHEIROS, 2007) sendo aplicada na indústria alimentícia como estabilizante, espessante e/ou gelificante (MULLER-MAASTSCH et al., 2016). Thakur e colaboradores (1997) afirmam que sua capacidade de gelificar é devido a desidratação parcial de sua molécula que, por meio de ligações cruzadas intermoleculares, cria redes tridimensionais capazes de interagir e reter moléculas de água.

Em razão do baixo custo, fácil aquisição, ser considerado um composto atóxico, biocompatível e biodegradável (BANGYEKAN et al., 2006), e possuir a capacidade de formar filmes (BAYARRI et al., 2014) faz com que a pectina seja explorada para a

elaboração de embalagens (LOREVICE et al., 2015; AZEREDO et al., 2016). Lorevice et al. (2016) enfatizaram que a estrutura contínua e homogênea da pectina permite formação de filmes com boas propriedades.

Porém, filmes de pectina pura apresentam-se frágeis, quebradiços e altamente solúveis em água. Para contornar este problema produz-se blends, entre os polímeros naturais e polímeros sintéticos (SOUSA et al., 2016).

3.5. Poli(álcool vinílico)

O poli(álcool vinílico), PVA, (Figura 4) é obtido pela polimerização do acetato de vinila em poli(acetato de vinila) seguida de reações de hidrólise. O PVA é considerado uma resina sintética constituída por unidades poliméricas formadas basicamente por carbono, hidrogênio e oxigênio $(C_2H_4O)_n$. Sua composição molecular é o que caracteriza sua grande hidrofiliçidade (SILVA, 2012) por outro lado, tem-se dificuldade de definir suas características físico-químicas: interfaciais e mecânicas. Isto porquê as características do PVA são fortemente influenciadas pelo grau de polimerização podendo ser de baixa, média ou alta; e de hidrólise da molécula, que se classifica completamente ou parcialmente hidrolisado (SILVA, 2002; KUPFER, 2014).

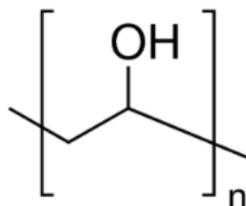


Figura 4: Estrutura molecular do poli(álcool vinílico)

Fonte: Sigma Aldrich

O PVA é aplicado industrialmente na composição de membranas, filmes, mantas, fibras, estabilizante de emulsões, carreador de medicamentos, entre outros. Dado seu carácter adesivo, boa resistência a solventes orgânicos e boa barreira à passagem de oxigênio, o PVA permite ser utilizado na composição de blends poliméricas destinadas a diversas aplicações (ARANHA et al., 2001; SILVA, 2012). Outro destaque é a sua biocompatibilidade e boa biodegradabilidade que tem despertado interesse para sua aplicação na elaboração de embalagens alimentícias biodegradáveis (LEWANDOSKA, 2015). O hidrogel de PVA possui aparência

agradável dado a sua transparência e quando em forma de filme, apresenta-se maleável (COSTA JR, 2008). Entretanto, há limitações na aplicação do PVA no que se refere a revestimentos finos visto que suas características mecânicas não são completas (KUPFER, 2014).

A combinação do PVA com outros polímeros como a pectina e a quitosana, permite agregar características distintas de modo a obter filmes com melhores características físico-químicas e mecânicas. Os materiais inorgânicos possuem características de alta rigidez, baixa resistência ao calor e ataque de solventes, boa plasticidade, o que ao combinar com os aspectos físico-químicos do PVA, permite elaborar materiais mais maleáveis e resistentes. A elaboração de blendas poliméricas é uma tática para associar propriedades e características oriundas de diferentes polímeros. O uso do PVA para elaboração de filmes já tem sido explorado em diferentes estudos (KUPFER, 2014; LEWANDOSKA, 2015).

3.6. Plastificantes

Agentes plastificantes em geral, são moléculas de cadeia curta, de baixa volatilidade, que exercem a função de conferir maior mobilidade molecular e conseqüente, extensibilidade e flexibilidade às misturas poliméricas (GENNADIOS et al., 1997; DUFRESNE; MATHEW, 2002). Glicerina, sorbitol, polietilenoglicol, oligossacarídeos, ácidos graxos e lipídios, são empregados como agentes plastificantes em soluções poliméricas a fim de melhorar as propriedades mecânicas de filmes (ZULLO; IANNANCE, 2009).

O glicerol (ou glicerina) é um plastificante amplamente utilizado na produção de filmes e embalagens. Prioriza-se o uso do glicerol frente aos demais plastificantes comerciais, em razão da sua boa compatibilidade a diferentes fontes poliméricas (SOUZA, 2012). O glicerol é obtido por saponificação de óleos e gorduras, derivados de petróleo ou da hidrogenação de fontes de açúcares (LÓPES et al., 1999). Quimicamente, o glicerol (1,2,3-propanotriol) é um tri-álcool com três carbonos (Figura 5), apresenta-se em estado líquido, altamente viscoso, incolor e inodoro.

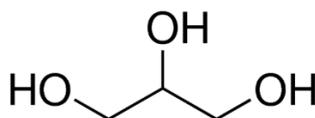


Figura 5: Estrutura molecular do glicerol

Fonte: Sigma Aldrich

A presença de três grupos hidroxila na estrutura do glicerol permite flexibilidade molecular e formação de ligações de hidrogênio que justifica sua natureza higroscópica e sua boa solubilidade em água (BEATRIZ et al., 2011). Cherian et al. (1995) esclarecem que essa relação de aumento de flexibilidade pode influenciar na permeabilidade do filme.

3.7. Sorbato de potássio

O sorbato de potássio ($C_6H_7O_2K$) é um sal obtido do ácido sórbico que tem aplicação como conservante na indústria alimentícia desde 1955. Considerado um composto GRAS pela FDA (*Food Drug Administration*), ou seja, de consumo seguro, tem seu uso aprovado no Brasil pela normativa RDC nº 60 de 2007 que preconiza a concentração máxima específica para cada tipo de alimento. Para alimentos à base de cereais, essa normativa aprova o limite máximo de 0,1g/100g de produto para o sorbato de potássio em massas frescas de longa duração (BRASIL, 2007).

O sorbato de potássio pode se encontrar na sua forma em pó ou em grânulos brancos, seu estado de maior solubilidade em água e poder antimicrobiano (SOFOS, 2000). Jay (2005) afirma que o sorbato de potássio se destaca dentre os conservantes por ter ação antimicrobiana contra diferentes microrganismos: *Staphylococcus aureus*, *Salmonella* spp., coliformes a 35 e a 45 °C, e bactérias psicrotróficas. Desse modo, justifica-se a incorporação do conservante sorbato de potássio para formulação de embalagens ativas.

REFERENCIAS

ABIMAPI – Associação Brasileira de Biscoitos, Massas alimentícias, e Pães e Bolos Industrializados. **Estatísticas: Massas alimentícias**. 2015. Disponível em: <<http://www.abimapi.com.br/estatistica-massas.php>> Acesso: 13. abr. 2016.

ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli (Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo / Lipófilo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, p. 174–181, 2001.

AZEREDO, H. M. C.; ROSARIO, M-C.; NIKOLAUS, W.; KATHRYN, C.; BAJKA, BALAZS, B.; KEITH, W. W. Development of pectin films with pomegranate juice and citric acid. **Food Chemistry**, v. 198, p. 101–106, 2016.

BANGYEKAN, C.; AHT-ONG, D.; SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 61–71, 2006.

BARIKANI, M.; OLIAEI, E.; SEDDIQI, H.; HONARKAR, H. Preparation and application of chitin and its derivatives: A review. **Iranian Polymer Journal**, v. 23, p. 307–326. 2014.

BAYARRI, M.; OULAHAL, N.; DEGRAEVE, P.; GHARSALLAOUI, A. Properties of lyso- zyme/low methoxyl (LM) pectin complexes for antimicrobial edible food packaging. **Journal of Food Science**, v.131, p. 18-25, 2014.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influencia de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. ed. 3, São Paulo: Varela, 2001.

BRASIL. **Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Massa Alimentícia**. RDC nº 93, de 31 de outubro de 2000. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/anvisalegis/resol/2000/93_00rdc.htm> Acesso: 21. abr. 2017.

BRASIL. **Regulamento Técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos**. RDC nº 12, de 02 de janeiro de 2001. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/RDC_12_2001.pdf/15ffddf6-3767-4527-bfac-740a0400829b> Acesso: 07. jun. 2017.

BRASIL. Regulamento Técnico “**Atribuição de Aditivos e seus Limites Máximos para a Categoria de Alimentos 6: Cereais e Produtos de ou a base de Cereais**”. RDC nº 60 de 05 de setembro de 2007. Disponível em:

<<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/Resolu%25C3%25A7%25C3%25A3o%2BRDC%2Bn%25C2%25BA%2B60%252C%2Bde%2B05%2Bde%2Bsetem bro%2Bde%2B2007%2Bcereais.pdf/fbd3ee54-c1c4-40cd-85a1-4e0937747fbf?version=1.0>> Acesso em: 10. abr. 2017.

BRITO, G F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E M.; MÉLO, T J A. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

CAMPOS, A. D. et al. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 217-222, 2011.

CHERIAN, G.; GENNADIOS, A.; WELLER, C.; CHINACHOTI, P. Thermomechanical behavior of wheat gluten films: Effect of sucrose, glycerin, and sorbitol. **Cereal Chemistry**, v. 72, p. 1-6, 1995.

CHOI, J. H. et al. Migration of preservative from antimicrobial polymer coating into water. **Food Science Biotechnology**, v. 10, n. 3, p. 327-330, 2001.

CHITARRA, M. I. F. **Colheita e qualidade pós-colheita de frutos. Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, EMBRAPA Acre, v. 7, n. 179, p. 8-18, 1994.

COMELLI, C.; CHIARINI, E.; PRADO, S. P. T. O.; BERGAMINI, M. A. M. Avaliação microbiológica e da rotulagem de massas alimentícias frescas e refrigeradas comercializadas em feiras livres e supermercados. **Alimentos e Nutrição**, v. 22, p. 251–258, 2011.

COSTA JR, E. S.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1460-1466, 2008.

CUI, L.; XIONG, Z.; GUO, Y.; LIU, Y.; ZHAO, J.; ZHANG, C.; ZHU, P. Fabrication of interpenetrating dye adsorption properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 330-337, 2015.

CUSHEN, M., KERRY, J., MORRIS, M., CRUZ-ROMERO, M.; CUMMINS, E. Nanotechnologies in the food industry e recent developments, risks and regulation. **Trends in Food Science and Technology**, v. 24, n. 1, p. 30-46, 2012.

CUTTER, C.N. Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods. **Meat Science**, v. 74, p. 131-142, 2006.

DATAMARK, 2015. **Mercado de embalagens: Índices de produção anual de embalagens**. Disponível em: <<http://www.datamark.com.br/dados-gerais/>> Acesso em 15 abril, 2015.

DUFRESNE, A.; MATHEW, A. P. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. **Biomacromolecules**, v 3, p. 609-617, 2002.

ELSABEE, M. Z.; ABDU, E. S. Chitosan based edible films and coatings : A review. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 4, p. 1819–1841, 2013.

FAJARDO, P., MARTINS, J. T.; FUCIÑOS, C.; PASTRANA, L.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. Evaluation of a chitosan-based edible film as carrier of natamycin to improve the storability of Saloio cheese. **Journal of Food Engineering**, v. 101, p. 349-356, 2010.

FLORES, S. K. Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum effect on properties of tapioca starch films obtained by extrusion. **Materials Science and Engineering C**, v. 30, n. 1, p. 196–202, 2010.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. D. A. F. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros**, v. 12, n. 1, p. 1–10, 2002.

GENNADIOS, A.; HANNA, M. A.; KURTH, L. B. Application of Edible Coatings on Meats, Poultry and Seafoods: A Review. **Food Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 337-350, 1997.

GHANBARZADEH, B; OROMIEHI, A. R. Thermal and mechanical behavior of laminated protein films. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 517-524, 2009.

HE, B. Fast determination of phase inversion in polymer blends using ultrasonic technique. **Polymer**, v. 46, p. 7624-7631, 2005.

LÓPES, F. D; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M. H. Glicerol. **Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia**. Brasília: ABIPTI, cap. 5.4, p. 393-397, 1999.

LOREVICE, M. V. Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high- and low-methyl pectin films. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 732–740, 2016.

JAY, J. M. **Microbiologia de alimentos**. ed 6. Porto Alegre: Artmed, p. 712, 2005.

KOOI, O. S.; HASHIM, A. S. Effect of Polystyrene-Modified Natural Rubber as High Molecular Weight Modifier in Polypropylene Based Binary Blends. **International Journal of Engineering and Technology**, v. 11, n. 4, p. 39-48, 2011.

KUREK, M.; GALUS, S.; DEBEAUFORT, F. Surface, mechanical and barrier properties of bio-based composite films based on chitosan and whey protein. **Food Packaging and Shelf Life**, v.1, n. 1, p. 56-67, 2014.

LEWANDOWSKA, K. Physico-chemical properties of chitosan composites with synthetic polymers and inorganic additives. **Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives**, v. 20, p. 162–169, 2015.

LOPEZ, O.; GARCIA, M. A.; VILLAR, A.; GENTILI, M. S.; RODRIGUEZ, L. ALBERTENGO. Thermocompression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. **Food Science and Technology**, v. 57, p. 106-115, 2014.

PARK, J. H.; LEE, H. W.; CHAE, D. K.; OH, W.; YUN, J. D.; DENG, Y.; YEUM, J. H. **Colloid Polymer Science**, v. 287, p. 943–950, 2009.

MATHEW, S.; ABRAHAM, T. E. Characterisation of ferulic acid incorporated starch-chitosan blend films. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 5, p. 826–835, 2008.

MADELEINE-PERDRILLATA, C.; KARBOWIAKA, T.; RAYAB, J.; GOUGEONA, R.; BODART, P. R.; DEBEAUFORT, F. Water-induced local ordering of chitosan polymer chains in thin layerfilms. **Carbohydrate Polymers**, v. 118, p. 107-114, 2015.

MORAES, A. R. F.; VIDIGAL, M. C. T. R.; SOARES, N. F. F.; MORAES, L. P.; MELO, N. R.; GONÇALVES, M. P. J. Desenvolvimento e avaliação de filme antimicrobiano aromatizado para aplicação em massa de pastel. **Ciência Rural**, v. 41, n. 3, p. 537–543, 2011.

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

MUZZARELLI, R. A. A.; BOUDRANT, J.; MEYER, D.; MANNO, N.; DEMARCHIS, M.; PAOLETTI, M. G. Current view son fungal chitin/chitosan, human chitinases, food preservation, glucans, pectins and inulin: Atribute to HenriBra connot, precursor of the carbohydrate polymers science, on the chitin bicentennial. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 995–1012, 2012.

MÜLLER-MAATSCH, J.; BENCIVENNI, M.; CALIGIANI, A.; TEDESCHI, T.; BRUGGEMAN, G.; BOSCH, M.; PETRUSAN, J.; VAN DROOGENBROECK, B.; ELST, K.; SFORZA, S. Pectin content and composition from different food waste streams in memory of Anna Surribas, scientist and friend. **Food Chemistry**, v. 201, p. 37–45, 2016.

OLIVEIRA, T. ÍTALO, S. Pomegranate peel pectin films as affected by montmorillonite. **Food Chemistry**, v. 198, p. 107–112, 2016.

PINHEIRO, E. R. **Pectina da casca do maracujá amarelo (*passiflora edulis flavicarpa*): otimização da extração com ácido cítrico e caracterização físico-química**. 2007. 79f . Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P.; TADA, E. S.; FELISBERTI, M. I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 438-446, 2010.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades

mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros**, v. 11, n. 2, p. 82–88, 2001.

SHEN, X. L.; WU, J. M.; CHEN, Y.; ZHAO, G. Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 285-290, 2010.

SIGMA ALDRICH. **Polymer Science**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>> Acesso em: junho, 2017.

SILVA, M. L. N. **Compósitos de poli (álcool vinílico) PVA com hidroxissais lamelares, intercalados com corantes aniônicos azo**. 2012. 84f. Dissertação (Mestrado Engenharia e Sistema dos materiais), Faculdade Federal do Paraná. Curitiba.

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

SOFOS, J. N. Sorbic acid. In A. S. Naidú. **Natural food antimicrobial systems**. Boca Raton, Florida. 2000.

SOUSA, G. M. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos e aplicação na conservação de massa alimentícia fresca**. 2012. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de alimentos), Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

SOUSA, G. M.; YAMASHITA, F.; SOARES JÚNIOR, M. S. Application of biodegradable films made from rice flour, poly(butylene adipate-co-terphthalate), glycerol and potassium sorbate in the preservation of fresh food pastas. **LWT – Food Science and Technology**, v. 65, p. 39-45, 2016.

SYKACEK, E., HRABALOVA, M., FRECH, H., MUNDIGLER, N. Extrusion of five biopolymers reinforced with increasing wood flour concentration on a production machine, injection moulding and mechanical performance. **Composites: Part A**, v. 40, p. 1272-1282, 2009.

THAKUR, B.R.; SINGH, R.K.; HANDA, A.V. Chemistry and uses of pectin – A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 1, p. 47-73, 1997.

WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. Starch. **Chemistry and technology**, San Diego, Academic Press, v. 8, p. 249-274. 1984.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 376–383, 2009.

4. CAPÍTULO I: FILMES ATIVOS PRODUZIDOS COM BLENDA DE QUITOSANA:POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) E PECTINA:POLI(ÁLCOOL VINÍLICO): DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO

RESUMO

BOAVENTURA NOBRE, YANNE. **Filmes ativos produzidos com blendas de quitosana: Poli(álcool vinílico) e pectina: Poli(álcool vinílico): desenvolvimento e caracterização.** 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre – ES. Orientador: Prof. Dr. Joel Camilo Souza Carneiro. Coorientador(es): Prof^a. Dr^a. Janaína Cecília Villanova Konishi e Prof^a. Dr^a. Patrícia Campos Bernardes.

Embalagens biodegradáveis são uma nova alternativa às embalagens sintéticas. Esses materiais apresentam grande susceptibilidade a degradação por fatores naturais, gerando menores danos ao meio ambiente do que as embalagens sintéticas. Os polímeros naturais, quitosana e pectina, se destacam dentre os demais polímeros em razão da grande disponibilidade, atoxicidade, boa capacidade de formar filmes e biodegradabilidade. Por esta razão, filmes compostos por quitosana:poli(álcool vinílico) (QUI70:PVA30 e QUI60:PVA40) e pectina:poli(álcool vinílico) (PEC30:PVA70 e PEC20:PVA80) foram elaborados por *casting* e caracterizados por técnicas de MEV, FTIR e DSC, aspectos visuais, afinidade pela água, biodegradabilidade, e quanto as suas propriedades mecânicas. Os filmes de QUI70, QUI60 apresentaram redução da hidrofobicidade do filme, com ângulo de contato passando do filme de quitosana puro, 66 ° apresentando valores próximos a 79 °, após o acréscimo de PVA. O mesmo ocorreu com o intumescimento do filme de quitosana puro, cerca de 91 %, já os filmes de QUI70, 52 % e QUI60 38 %. O coeficiente de permeabilidade de todos os filmes ativos produzidos permaneceram em torno de 1.5×10^{-12} (g/m.s.Pa), comparados a outros biopolímeros relatados na literatura, apresentam menores índices de permeabilidade ao vapor de água. Além disso, comparados ao filme controle comercial (2.84×10^{-15} g/m.s.Pa), constituído de PEBD, concluí-se que os filmes apresentaram uma boa permeabilidade para aplicação pretendida. Os filmes de PEC20 e PEC30 reduziram os aspectos de afinidade pela água, no teste de hidrofobicidade apresentaram ângulo de contato de 40 ° a 60 ° em comparação com o filme de PEC100. Expressiva redução

na afinidade pela água foi percebida em teste de solubilidade, visto que os filmes de PEC20 e PEC30 apresentaram-se cerca de 40% solúveis, logo o acréscimo de PVA tornou os filmes cerca de 60 % menos solúveis. Os filmes de pectina:PVA destacaram-se quanto a melhoria nos aspectos mecânicos após o uso do PVA nos filmes, tornando-os mais elásticos e menos dúcteis e frágeis. Ambos os filmes ativos desenvolvidos, de pectina:PVA e de quitosana:PVA, apresentaram bons aspectos óticos e de biodegradabilidade, cerca de 35% no período de 45 dias de análise em solo orgânico. Concluiu-se que, filmes de blendas de quitosana:PVA e pectina:PVA desenvolvidos, são viável.

Palavras chave: Embalagem, filmes biodegradáveis, polímero, quitosana e pectina

4.1. INTRODUÇÃO

As tendências do mercado de embalagens têm conduzido a pesquisa em busca de novas opções de polímeros capazes de se degradar mais facilmente no meio ambiente e que mantenham as suas propriedades de barreira. Em consequência da escassez de recursos petroquímicos e do apelo aos impactos ambientais gerados pelo descarte de plásticos, governos e empresas têm buscado novas fontes de materiais poliméricos para desenvolvimento de plásticos biodegradáveis.

Diversos são os materiais em foco utilizados: amido (MATHEW; ABRAHAM, 2008), quitosana (VARGAS et al., 2011; ZEMLJIC et al., 2013), pectina (DA COSTA et al., 2016), goma xantana (FLORES, 2010), flocos de arroz (SOUZA et al., 2016) e tapioca (VÁSCONEZ et al., 2009). De modo geral, esses materiais biológicos possuem alta susceptibilidade a fatores naturais: radiação, umidade, presença de oxigênio, ação microbiana, entre outros. Desse modo, se enquandram no perfil de materiais compostáveis (ASTM, 1992). Por esta razão, surge o interesse pela implementação de biopolímeros na elaboração de embalagens.

Os biopolímeros são obtidos de fontes naturais e/ou renováveis. Podem ser obtidos de fontes de carboidratos e proteínas tais como celulose, amido, pectina, citoesqueleto de crustáceos, entre outros. A quitosana tem sido aplicada no desenvolvimento de embalagens alimentícias dado sua capacidade de ação antimicrobiana (ZEMLJIČ et al., 2013; LIU et al., 2016). Já a pectina, tem sido explorada em razão da sua boa formação de gel, baixo custo e fácil obtenção (AZEREDO et al., 2016). Porém, os materiais poliméricos obtidos a partir de polímeros naturais, possuem limitações no que diz respeito às propriedades mecânicas, de solubilidade e permeabilidade.

Por essa razão, neste estudo, são propostas a produção de blendas poliméricas a partir da combinação de um polímero sintético (PVA) e outro natural (quitosana, pectina) visto que, os polímeros sintéticos possuem bons aspectos de resistência mecânica. O poli(álcool vinílico) é uma resina sintética aplicada industrialmente na composição de membranas, filmes, mantas, fibras, entre outros. Sua capacidade de formar géis translúcidos, viscosos, de miscigenar, boa resistência a solventes orgânicos e caráter adesivo favorece a sua aplicação na elaboração de blendas poliméricas (COSTA JR; MANSUR, 2008; KUPFER, 2014).

Blendas são misturas compostas por um ou mais polímeros que visam favorecer aspectos específicos do material resultante. Para formulação de blendas poliméricas é necessário que os polímeros base utilizados sejam capazes de se misturar ou seja, os polímeros devem se miscigenar e formar soluções homogêneas. Desse modo, a característica de hidrofiliabilidade do material e solubilidade em solvente devem ser compatíveis. Do contrário, faz-se uso de emulsificantes e estabilizantes para manter a solução homogênea.

Com base nas características particulares de cada polímero, é fundamental caracterizar os filmes formados a partir das blendas poliméricas quanto aos aspectos estrutural, mecânico, físico, químico e ótico do material a fim de compreender as interações moleculares e propriedades físico-químicas predominantes, assim como o reflexo do agrupamento das propriedades particulares no produto final.

4.2. OBJETIVOS

Desenvolver filmes a partir de blendas entre quitosana:PVA e pectina:PVA adicionadas de glicerina e sorbato de potássio, por método de *casting*. Caracterizá-los quanto à sua composição, propriedades mecânicas, afinidade pela água, biodegradabilidade e aspectos óticos.

4.3. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado nas dependências do Laboratório de Produção Farmacêutica, localizado no prédio REUNI/CCENS – UFES; na Central Analítica de Química, localizada no prédio REUNI/CCENS – UFES; no Laboratório de Microbiologia de Alimentos, e de Química de Alimentos, pertencentes ao Departamento de Engenharia de Alimentos do CCAE – UFES. A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins, localizado no Departamento de Morfologia, CCS – UFES. As análises térmicas e de molhabilidade foram feitas no Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom), localizado na Escola de Engenharia da UFMG. Por último, as análises mecânicas foram realizadas no Laboratório de Embalagens do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

4.3.1. Planejamento experimental e Análise estatística dos dados

As análises de caracterização física, química, e térmica foram realizadas para os filmes de PVA100, PEC100, PEC30, PEC20, QUI100, QUI70 e QUI60, totalizando 7 tratamentos no delineamento inteiramente casualizado.

Realizou-se análises de pH das soluções, espessura dos filmes, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectrofotometria na Região do Infravermelho por Transformada de *Fourier* (FTIR), resistência mecânica, intumescimento, solubilidade, permeabilidade, biodegradabilidade, cor e transparência dos filmes.

Os dados experimentais foram submetidos a Análise de Variância e teste de comparação entre médias, ao nível de 5% de significância. A análise estatística dos dados foi realizada por meio do programa estatístico GENES (CRUZ, 2013).

4.3.2. Preparo das blendas e obtenção dos filmes

Uma das classificações mais comuns para as blendas poliméricas é feita por meio dos métodos de obtenção, sendo a mistura por solução, por redes poliméricas interpenetrantes e por mistura mecânica no estado fundido, os principais métodos de preparação de blendas. No presente trabalho, as blendas foram obtidas pelo método em solução: foram preparadas soluções individuais de cada polímero em um solvente

comum, com posterior mistura das mesmas em diferentes proporções. Neste método, o aquecimento pode ser utilizado para aumentar o grau de solubilidade dos componentes individuais ou da mistura (SILVA et al., 2015).

A solução de poli(álcool vinílico) (Sigma Aldrich, massa molar de 85.000 a 124.000, grau de hidrólise maior que 99 %) a 5 %p/V foi preparada solubilizando o polímero em água deionizada, sob aquecimento entre 100 e 120 °C, utilizando manta térmica (CASALABOR, modelo MA-1500) e agitação constante a 350 rpm, empregando agitador mecânico (FISATOM, modelo 713D), durante 7 horas, até completa solubilização. As soluções de quitosana (Sigma Aldrich, massa molar média, grau de desacetilação de 75 a 85 %), nas proporções de 5, 3, 2 e 1 % p/V, foram preparadas pela solubilização do polímero em água deionizada, sob aquecimento (90 - 95 °C) e agitação constante, adicionando-se ácido acético glacial 1 % gota a gota, até completa solubilização e homogeneização (VÁSCONDEZ et al., 2009).

A solução de pectina cítrica (Sigma Aldrich, grau de esterificação de 50 a 75 %) na proporção de 2,5 % p/V foi obtida por dispersão do biopolímero em água, sob agitação mecânica constante durante 6 horas. Nos 10 minutos finais da agitação, a temperatura foi elevada para 60 °C, para garantir a total solubilização do polímero. Em todas as soluções poliméricas foi adicionada glicerina, na proporção de 1 %V/V.

Para obtenção das blendas, foram tomados diferentes volumes das soluções poliméricas, que foram misturadas em agitador magnético (FITASOM, modelo 762A) durante 20 minutos, a temperatura ambiente (CHILLO et al., 2008). Foram testadas, inicialmente, 30 misturas baseadas no PVA nas quais as concentrações das soluções poliméricas de biopolímeros variaram de 0 a 90 %V/V. Em seguida, foram preparados filmes por casting a partir de todas as 30 blendas, mediante deposição de 10 mililitros de cada blenda em placas de teflon (\varnothing 6,5 cm), que foram deixadas expostas ao ambiente por 72 horas, até completa secagem. O volume de solução formadora de filme utilizado foi o mesmo para todos os filmes (LOREVICE, 2016).

Depois de secos, os filmes foram avaliados no que diz respeito ao aspecto, presença de separação de fases observada a olho nu, transparência, inchamento mecânico e elasticidade. Mediante observação e avaliação dos primeiros filmes formados, em um segundo momento, foram definidas as proporções definitivas das soluções poliméricas para composição das blendas a serem estudadas. Selecionou-se 2 blendas de quitosana:PVA e 2 blendas de pectina/PVA.

4.3.3. Análises preliminares

4.3.3.1 Determinação do pH das soluções

O pH das soluções base e suas blendas foram determinadas por medida direta em pHmetro (MARCA DO PH). Foram realizadas em duplicata, três repetições.

4.3.3.2 Determinação da espessura dos filmes

A espessura dos filmes foi determinada de acordo com a norma NF Q03-016 (ASTM,1995) utilizando micrômetro (KINGTOOLS sensibilidade de $\pm 0,01\text{mm}$). Os resultados basearam-se na média de 5 medidas sendo 2 pontos centrais e 3 pontos periféricos selecionados aleatoriamente no filme. Foram realizadas três repetições.

4.3.4. Composição dos filmes

4.3.4.1. Espectrofotometria na região do infravermelho

A composição das blendas foi pesquisada por espectrofotometria na região do infravermelho (FT-IR) no modo de reflexão total atenuada (ATR). Espectros FTIR-ATR dos filmes foram tomados no modo de transmitância, empregando espectrômetro BRUKER (modelo Tensor 127). Os espectros FTIR-ATR foram obtidos na região de 4.000 a 400 cm^{-1} , com 64 acumulações de resolução espectral melhor que 4 cm^{-1} .

4.3.4.2. Calorimetria exploratória diferencial

Para confirmar a miscibilidade das blendas, realizou-se a análise térmica utilizando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os ensaios foram realizados em termobalança (EXSTAR, modelo DSC7020), empregando cadinho de alumínio e atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Os termogramas foram obtidos entre $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Foram realizadas duas corridas: inicialmente a amostra foi aquecida entre $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (isoterma de equilíbrio), permanecendo um minuto nesta temperatura. Em seguida, a amostra foi resfriada até $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e aquecida até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia de fratura dos filmes foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura empregando microscópio eletrônico de varredura (JEOL, modelo JEM-6610LV).

Fitas adesivas foram utilizadas para colar o suporte porta-amostra do microscópio (*stub*) no qual cupons (1 x 1 cm) dos filmes foram fixados. Os filmes foram imersos em nitrogênio líquido, fraturados, montados sobre os *stubs* e metalizados com uma fina camada de ouro (2 nm) e observados a uma aproximação de 10.000x e 5.000x.

4.3.5. Resistência mecânica

Para avaliação da resistência mecânica dos filmes foi realizado ensaio de tração, no qual foram avaliados os parâmetros: tensão de deformação, módulo de elasticidade (E), % de alongamento e tenacidade. As propriedades mecânicas foram determinadas a partir de curvas tensão-deformação obtidas em máquina universal (INSTRON, modelo 3367), no modo tração, com célula de carga 1kN com capacidade de 50 N (Trd 21), distância inicial das garras de 10 mm e deformação de 10 mm/min (extensômetro Trd15), mediante norma adaptada da ASTM D882-00 (ASTM, 2001). Foram ensaiados 5 corpos de prova de cada amostra e o gráfico traçado empregando o valor médio calculado para cada parâmetro avaliado.

4.3.6. Comportamento frente a água

4.3.6.1. Hidrofilicidade

Os ângulos de contato formados entre a água e os filmes foram medidos pelo método da gota séssil, empregando goniômetro (DIGIDROP, modelo DI), a $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Aplicou-se cinco microlitros do líquido sob a superfície dos filmes (2 x 2 cm) utilizando microseringa. Os resultados obtidos representam as médias dos ângulos entre a linha de tangência e a superfície dos filmes, referentes aos lados direito e esquerdo das gotas depositadas. As medições foram realizadas em triplicata pelo emprego no modo *Surface Energy* do software, que permite a medida direta do ângulo de contato (em graus). Os parâmetros de adesão e espalhamento foram calculados diretamente pelo software.

4.3.6.2. Medida do índice de intumescimento

O ensaio foi realizado conforme metodologia descrita por XIE et al., (2012) e adaptada por MARAN et al. (2013). Os filmes (1 x1 cm) foram inicialmente secos em estufa (STERILIFER, modelo SX1.3 DTME) a 40 °C para normalização das massas, pesados e colocados em *becker* contendo 10 mL de água, a temperatura ambiente. O índice de intumescimento foi observado nos tempos 20 e 60 minutos. Decorrido o tempo, as amostras foram retiradas com auxílio de uma pinça, sendo o excesso de água retirado em papel absorvente para a pesagem do filme em balança analítica (Mark, M503). Cada medida foi realizada em triplicata, sendo calculada a média e o desvio padrão. O índice de intumescimento (Q) foi calculado conforme equação 1, sendo m_i a massa do filme intumescido e m_s a massa do filme seco para normalização. O teste foi feito em triplicata com três repetições.

$$\text{Índice de intumescimento (\%)} = ((m_i - m_s) / m_i) * 100 \quad [\text{Equação 1}]$$

4.3.6.3. Determinação da solubilidade

A solubilidade dos filmes foi avaliada conforme metodologia de Flores et al., (2010) adaptada, no qual as amostras (2,5 x 2,5 cm) foram secas a 105 °C em estufa (STERILIFER, modelo SX1.3 DTME) durante 1 hora. A massa do filme seco (m_i) foi registrada e posteriormente os filmes foram imersos em 100 mL de água destilada mantidos sob agitação em banho termostato a temperatura de 25 °C durante 48 horas. As amostras foram retiradas do banho, secos em estufa a 105 °C nos tempos 24 h e 48 h e pesados (m_f) para determinar a massa seca final da amostra. A solubilidade dos filmes foi expressa de acordo com a equação 2.

$$\text{Solubilidade (\%)} = ((m_i - m_f) / m_i) * 100 \quad [\text{Equação 2}]$$

4.3.6.4. Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi realizada por método gravimétrico utilizando o método "taça" modificado (GENNADIOS et al., 1997). Seguindo a descrição da norma ASTM E96-00 (ASTM, 2000), os corpos-de-prova circulares foram obtidos via corte dos filmes e realizou-se a medida de sua espessura. Os filmes foram fixados a superfície dos copos de permeação (área de transferência 0,6 m²) por meio

de aplicação de um selante de silicone na parte interna da borda e parafina na parte externa dos copos de teste. O sal cloreto de cálcio anidro (Dinâmica) seco em estufa (105 °C) foi inserido nos copos de permeação, 18 g, posteriormente os copos foram pesados e introduzidos em câmara climatizadora (ShellLab, modelo HC9R2) sob as condições de 25 °C e 75 %UR. Os copos de prova foram pesados em balança analítica (Shimadzu, modelo AUX220H) ao longo do tempo de análise.

Foram coletadas medidas ao longo de 1 dia, de 2 em 2 h, obtendo 7 medidas totais para todas as amostras, com exceção da amostra controle. As medidas da amostra controle (filme comercial – polietileno de baixa densidade) foram coletadas durante 5 dias de análise, de 12 em 12 h, obtendo 10 medidas totais. Os dados de ganho de peso (m) obtidos foram utilizados para a plotagem de um gráfico em função do tempo (t), em horas e, a partir da reta obtida por regressão linear foi determinado o coeficiente angular da reta e calculada a taxa de permeabilidade ao vapor de água ($TPVA$) em $g (m^2 \cdot dia)^{-1}$, conforme equação 3.

$$TPVA = (m/t) \times (1/A) \quad [\text{Equação 3}]$$

Sendo m/t é o coeficiente angular da reta (regressão linear) e, A a área de permeação (m^2). Em seguida, o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água ($CPVA$), em $g (m \cdot dia \cdot Pa)^{-1}$, foi calculada utilizando a equação 4.

$$CPVA = (TPVA \times e) / (ps \times UR) \quad [\text{Equação 4}]$$

Na qual e é a espessura média dos filmes (m), ps a pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio, e UR é a umidade relativa no interior da câmara climatizadora. O teste foi realizado em duplicata com três repetições.

4.3.7. Biodegradabilidade em solo orgânico

A avaliação da biodegradabilidade dos filmes foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Martucci; Ruseckaite (2009) adaptada (Figura 6). Esse método baseia-se na avaliação da biodegradação dos filmes quando estes são enterrados e expostos a microflora natural encontrada no próprio solo. Para criar este ambiente, uma caixa de isopor (18,5 x 16 cm) contendo recipientes plásticos de

polietileno (PET) (9,0 altura x 8,5 diâmetro) adicionados de solo orgânico natural (pH 9) foram utilizados como o meio para a degradação dos filmes. Os recipientes possuíam pequenas fraturas ao longo de toda a sua estrutura a fim de facilitar as trocas com o ambiente. O teste baseia-se na norma ASTM D6400 – “Especificação Padrão para Plásticos Compostáveis” que descreve critérios necessários para caracterizar um material plástico como compostável. A norma exige uma taxa de 60 % de biodegradação no prazo de 180 dias assemelhando-se as normas ISSO 14855 (GIORDANI; OLIVEIRA, 2014).



Figura 6: Filmes acondicionados em solo orgânico

Os filmes foram cortados em retângulos de 2 x 3 cm e secos a 60 °C em estufa por 2 horas. Em seguida, eles foram acondicionados em sacos de fibra de vidro (previamente pesadas) de modo a garantir o contato entre o filme e o solo e facilitar o seu manuseio durante o período de análise.

As malhas contendo as amostras foram inseridas nos recipientes a uma profundidade de 4 cm a partir da superfície do recipiente e cobertas por solo, altura de 2,5 cm. Água foi adicionada ao solo a cada 4 dias para manter a umidade do mesmo, a cerca de 25%. O experimento foi conduzido em duplicata e os filmes foram avaliados nos intervalos: 0, 5, 10, 15, 30 e 45 dias. Após cada período de tempo estabelecido, o conjunto “malha+filme” foi desenterrado e retirado do contato com o solo com o auxílio de uma pinça. Retirou-se o excesso de solo retido no conjunto com auxílio de uma espátula e posteriormente lavou-se com água para retirar os resquícios

de solo, e seco superficialmente com o auxílio de papel filtro. Em seguida, os filmes foram submetidos a secagem em estufa a 60 °C até peso constante (Mf). O grau de biodegradação das películas foi determinada como a perda de peso (GBio, em %), pela equação 6, no qual Mo é o peso inicial dos filmes.

$$GBio (\%) = ((Mf - Mi) / Mi) * 100 \quad \text{[Equação 5]}$$

4.3.8. Propriedades óticas

4.3.8.1. Transparência dos filmes

A transparência dos filmes à luz ultravioleta (UV) foram medidas por exposição das películas a luz número de onda (λ) 600 nm, utilizando o espectrofotômetro (Bruker, Evolution 300 UV-VIS). As amostras dos filmes foram cortadas em forma retangular (40 x 10 mm) e inseridas no lado interno da cubeta de vidro, mais próxima do feixe de luz da célula do espectrofotômetro. A cubeta vazia foi utilizada como o branco. A medida foi realizada em duplicata e três repetições. Os valores de transmitância a 600 nm, foram registrados usando o software v2.31 Probe UV. A transparência dos filmes, para luz visível, foi calculada pela equação 6, no qual T600 é a transmitância em % a 600 nm e X é a espessura da película em milímetros (HAN; FLOROS, 1997).

$$Transparência = \log (T600/X) \quad \text{[Equação 6]}$$

4.3.8.2. Cor instrumental dos filmes

Por meio do uso do colorímetro (KONICA MINOLTA CM-5) determinou-se a cor da superfície dos filmes com base na escala Hunter e CIELab. As medições foram realizadas no modo de transmitância. Antes de cada medição, o colorímetro foi calibrado utilizando uma cerâmica preta e usou-se o filme comercial como controle, sendo suas coordenadas: L*=101,9; a*=0,10; b*=-1,28 essas coordenadas referentem-se respectivamente a luminosidade, coordenada cromática vermelho/verde (a+, a-) e amarelo/azul (b+, b-). Os parâmetros de cor dos filmes foram registrados e a diferença de cor ΔE calculada com base na Equação 7. A análise foi realizada em duplicata, com três repetições.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad \text{[Equação 8]}$$

4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1. Definição da composição das soluções base e preparo das blendas

As proporções de PVA (5 e 10 %p/V) e de pectina (2,5 %p/V) foram preconizadas conforme descrição na literatura (MOURA et al., 2014; DA COSTA et al., 2016; AZEREDO et al., 2016; OLIVEIRA; ÍTALO, 2016). Filmes preparados com o PVA a 10 %p/V apresentaram espessura elevada, não condizente com películas separadoras de massa, sendo assim, descartados. A concentração de 5 %p/V ficou definida como concentração de estudo para o PVA.

Para a quitosana, observou-se que a solução a 3 %p/V, proposta por Li et al. (2015), apresentou elevado teor de sólidos insolúveis precipitados, mesmo após acidificação do meio. Assim, optou-se por trabalhar com quitosana na concentração de 2,5 %p/V. A solução de quitosana foi acidificada com 1 %V/V de ácido acético glacial (LIU et al., 2006).

Depois de preparados os filmes a partir das blendas inicialmente propostas, os mesmos foram avaliados quanto aos parâmetros: aspecto, presença de separação de fases observada a olho nu, opacidade, inchamento mecânico e elasticidade. De modo geral, observou-se o seguinte:

- O aumento da proporção de PVA nas blendas provocou aumento na espessura dos filmes e a resitência ao rasgo;
- O aumento no conteúdo de biopolímeros provocou aumento da captura de água, da opacidade e escurecimento dos filmes e da formação de domínios que caracterizam a separação de fases.

Com base nestas observações gerais, foram eliminadas as blendas PEC90, PEC80, PEC70, PEC60, PEC50 e PEC40, que apresentaram inchamento elevado em água, com alteração do aspecto, bem como as blendas QUI90 e QUI80. Blendas que originaram filmes com espessura mais elevada, como a QUI50, QUI40, QUI30, QUI20, QUI10, PEC10 e PEC20, também foram eliminadas. Desta forma, as blendas apresentadas na Tabela 1 foram as escolhidas para estudo.

Definidas as blendas, foi pesquisada a melhor concentração de sorbato de potássio (SK) a ser incorporada nas mesmas.

Tabela 1: Composição das blendas poliméricas estudadas

FORMULAÇÃO	Quantidade dos componentes das blendas				
	PVA (mL)	PEC (mL)	QUI (mL)	Sorbato (SK) (g)	Glicerol (mL)
PVA100	10	-	-	0,1	0,1
PEC100	-	10	-	-	0,1
PEC30	7	3	-	0,07	0,1
PEC20	8	2	-	0,08	0,1
QUI100	-	-	10	-	0,1
QUI70	3	-	7	0,03	0,1
QUI60	4	-	6	0,04	0,1

Foi testada a adição de SK nas concentrações de 1, 2,5 e 5 %p/V. Após solubilização do conservante na solução de PVA, foram preparados filmes por *casting*. Depois de secos, o aspecto dos filmes foi avaliado e constatou-se que, nas concentrações de 2,5 e 5 %p/V, as características dos filmes alteraram-se drasticamente: os filmes tornaram-se opacos, ásperos e rasgaram-se com facilidade, denotando influência negativa na resistência. Assim, optou-se por adicionar o SK na proporção de 1 %p/V na solução de PVA. As alterações observadas nos filmes encontram-se sumarizadas na Tabela 2.

Tabela 2: Caracterização visual dos filmes acrescidos de glicerina a 1 %p/V e SK

Filme	Percentual das blendas (V/V)	Caracterização preliminar
PVA100	100% de poli(álcool vinílico)	Altamente resistente a ruptura, elástico, transparente, baixa captura de água
QUI100	100% de Quitosana	Altamente quebradiço, pouco elástico, cor amarelo claro, elevada captura de água
QUI70	70% de Quitosana e 30% de PVA	Rasgável porém elástico, translúcido, cor amarelo claro, considerável captura de água
QUI60	60% de Quitosana e 40% de PVA	Rasgável porém elástico, translúcido, cor amarelo claro, considerável captura de água
PEC100	100% Pectina	Altamente quebradiço, cor levemente amarronzada, solubiliza em água
PEC30	30% de Pectina e 70% de PVA	Bastante elástico, baixa rasgabilidade, translúcido, cor amarronzada, elevada captura de água
PEC20	20% de Pectina e 80% de PVA	Bastante elástico, não rasgável, translúcido, cor amarronzada, elevada captura de água

4.4.2. Análises preliminares

4.4.2.1. Avaliação do pH das blendas

O pH das soluções poliméricas exerce influência nas interações inter e intramoleculares, permitindo correlacionar alguns aspectos dos filmes como a formação de domínios, recristalização de compostos, porosidade do material, entre outros (ARVANITOYANNIS, 1998). Há relatos na literatura de que o pH ideal para completa solubilização da quitosa é 4,5 (MADELEINE-PERDILLAT et al., 2015) estando o valor encontrado neste trabalho está em conformidade com o relatado (Tabela 3).

O pH da solução de PEC100 foi 3,1. Há relatos de estudos nos quais o ácido clorídrico foi empregado para ajustar o pH de soluções de pectina para 3,5 a fim de melhorar a solubilidade da mesma. Contudo, no presente trabalho, não foi necessário fazer tal ajuste, uma vez que observou-se valor próximo ao relatado e dado o aspecto homogêneo da solução de pectina 2,5% p/V. Observou-se que não houve variação significativa no valor de pH da solução pura de QUI100 e suas blendas QUI70 e QUI60 com relação a maior proporção de PVA, porém o inverso ocorreu nas blendas de pectina e PVA (Figura 3).

Tabela 3. Valores de pH das soluções base e blendas poliméricas

Soluções	pH ¹
PVA100	6,8
QUI100	4,4
QUI70	4,6
QUI60	4,7
PEC100	3,1
PEC30	5,8
PEC20	5,7

¹Pares de médias seguidas de pelo menos uma mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0.05$).

Valores de pH próximo a 4,0 aumentam a eficiência do SK (JAY, 2005), como observado nas soluções de QUI100, QUI70 e QUI60. Nessas circunstâncias, o pKa da solução se encontra próximo a 4,8 o que favorece a predominância do ácido sórbico na forma não dissociada, ou seja, sua forma mais efetiva contra microrganismos.

4.4.2.2. Determinação da espessura dos filmes

A espessura dos filmes variou de 0,030 e 0,078 mm (Tabela 4). O acréscimo de PVA aos filmes puros de pectina e quitosana, aumentou a espessura dos mesmos.

Tabela 4: Espessura dos filmes

FILMES	ESPESSURA (mm)
	média* ± desvio padrão
PVA100	0,069 ± 0,03
QUI100	0,030 ± 0,02
QUI70	0,065 ± 0,02
QUI60	0,078 ± 0,04
PEC100	0,030 ± 0,00
PEC20	0,072 ± 0,01
PEC30	0,068 ± 0,02

*Média e desvio padrão das três repetições

É válido ressaltar que em todos os filmes foi possível observar que os valores de espessura das bordas foram superiores aos da área central do filme. Essa ocorrência pode ser justificada pelo tipo de método empregado, *casting*. Segundo Gabriel et al. (1998) o estiramento biaxial e a uniformidade da espessura são muito sensíveis à viscosidade extensional das soluções filmogênicas, que por sua vez são influenciadas fortemente pelo peso molecular médio do polímero, sua distribuição, pelo tipo e grau da ramificação da sua cadeia.

Outros fatores como a massa molar, ligações intermoleculares e empacotamento das cadeias, alteração da cristalinidade do material também podem afetar a espessura do material. A elaboração de blendas poliméricas propicia a alteração desses fatores uma vez que mistura polímeros de composições e características químicas diferentes.

Os filmes elaborados a partir de biopolímeros e PVA apresentaram espessura superior aos seus polímeros puros, quitosana e pectina (Tabela 4). Acredita-se que as ligações entre os biopolímeros com o PVA apresentaram uma alta quantidade de ramificações, o que promoveu um baixo empacotamento das cadeias, justificando os resultados encontrados

Moura et al. (2014) e Gennandios et al. (1997), afirmam que manter uma espessura uniforme durante as análises é um importante fator para garantia da uniformidade, reprodutividade e validade das comparações.

4.4.3. Composição dos filmes

4.4.3.1. Espectrofotometria na região do infravermelho

Na curva de PEC100 observa-se os picos: 2910, 1543 e 1050 cm^{-1} sendo esse característico do estiramento de anéis ligação de C-H, o grupo éster, e aos grupos laterais C-O-H de ligações glicosídicas bem como vibrações de alongamento dos anéis de sacarídeos, C-O-C, respectivamente (Figura 7).

Lim et al. (2012) associaram bandas próximas a 2930 cm^{-1} com alongamento de grupos (-O-CH₃) que ocorreu na banda 2910, oriundos do ácido galacturônico presente na molécula de pectina.

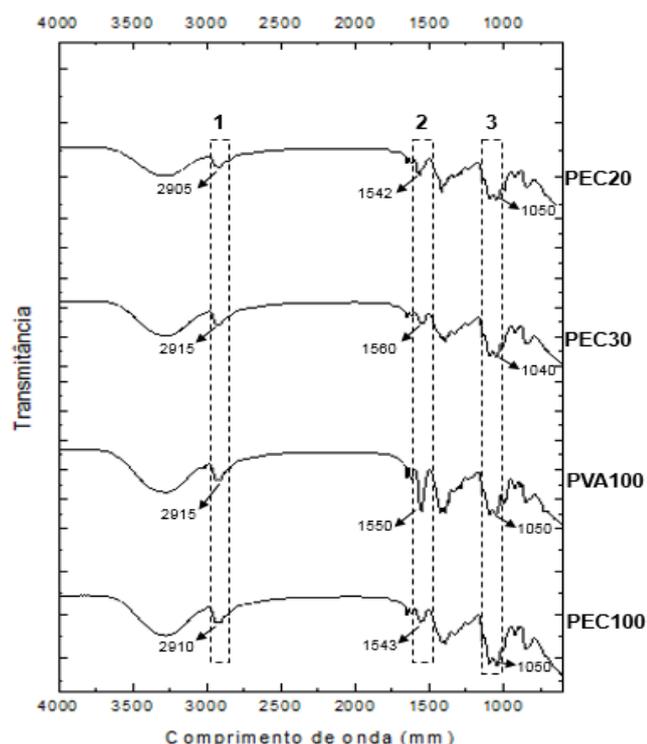


Figura 7: Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier dos filmes de PEC20, PEC30, PEC100 e PVA100

As bandas de PVA100 demonstram que no pico 2915 há estiramento das ligações CH, e nos picos 1150 e 1050 mm estiramento do grupo (C-O)-C-OH (KUPFER et al., 2014). Essas bandas podem ser observadas nas curvas PEC30 e

PEC20, onde o pico, 1050 apresenta-se mais intenso no filme de PEC20, possivelmente conseqüente do maior percentual de PVA na blenda. De modo geral, não há grandes deslocamentos de bandas e nenhuma banda é formada.

Na curva de QUI100 observa-se alguns picos característicos relatados em literatura (Figura 8). O pico 2923 decorrente do estiramento do grupo (C-H simétrico), 1556 atribuída a vibração do estiramento do grupo amida, N-H (II), picos de amida próximos a 1031, e os picos em torno de 1154 são correspondentes à estrutura sacarina (COSTA JR et al., 2008; ZEMJIC et al., 2012). Nota-se a presença das bandas de PVA100 nos filmes QUI70 (1566) e QUI60 (1560), e apesar de não ocorrer formação de novas bandas, o pico 1056 é intensificado (Figura 8).

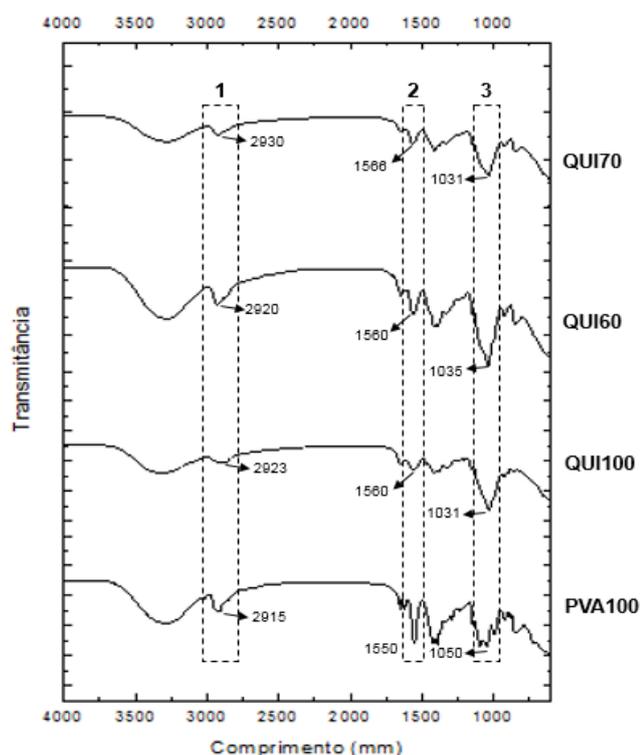


Figura 8: Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier dos filmes de QUI70, QUI60, QUI100 e PVA100

Ambos os filmes puros de pectina e de quitosana, apresentaram uma banda larga entre 3500-3000 cm^{-1} , comumente observada em espécimes de polissacarídeos puros. Essa banda correspondendo à vibração de estiramento de OH e ao alongamento simétrico e assimétrico em relação ao grupo amina NH (DA COSTA et al., 2016).

A análise dos filmes de pectina e quitosana por FTIR no estudo de Azeredo et al., (2016) detectaram o glicerol pelo aumento da banda 1630 cm^{-1} , deformação de do

grupo hidroxila (OH). No presente estudo não foi perceptível a presença do glicerol em nenhum dos filmes possivelmente em razão da baixa concentração do mesmo, 1%.

A análise permite observar que as blendas formadas não apresentaram grandes deslocamentos de bandas e nenhuma nova banda foi formada, isto implica que não houve formação de novas ligações moleculares.

4.4.3.2. Calorimetria exploratória diferencial

No presente trabalho, pode ser observado nos termogramas do PVA, um pico endotérmico a 72,9 °C referente à Tg do polímero, estando o valor condizente com a literatura (Figura 9). Já o pico próximo a 187 °C refere-se à Tm do PVA, também em conformidade com a literatura (GUIRGUIS; MOSELHEY, 2012).

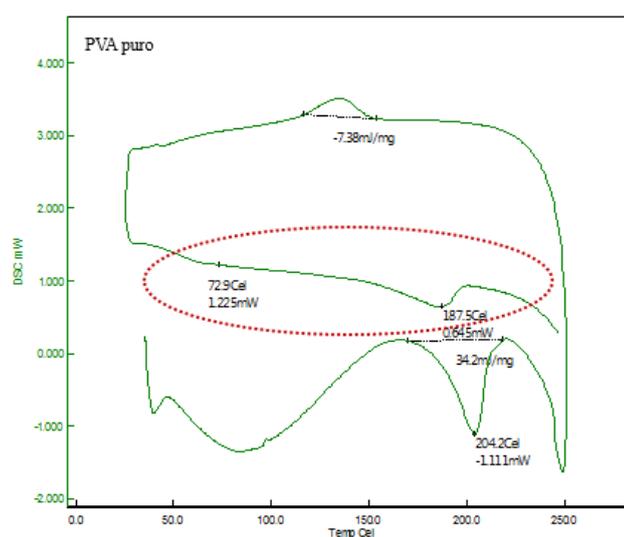


Figura 9: Figura 9: Termograma do filme de PVA100

Como relatado, a resposta térmica do poli(álcool vinílico) é caracterizada por duas temperaturas, a saber: temperatura de transição (Tg) próxima a 82 °C e, temperatura de fusão (Tm), próxima a 230 °C, o que parece ser decorrente da variação da massa molar e grau de hidrólise do PVA (KRUMOVA et al., 2000; LIU et al., 2009; GUIRGUIS, MOSELHEY, 2012).

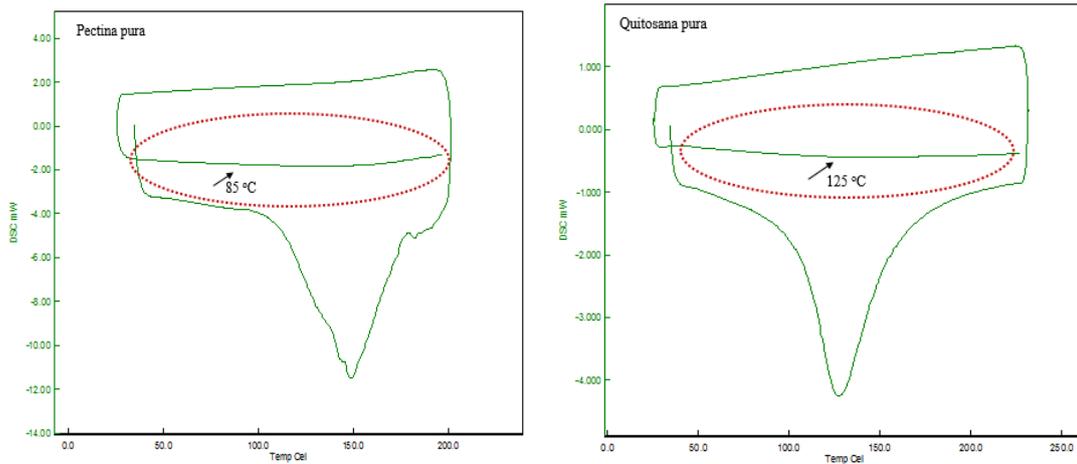


Figura 10: Termogramas dos filmes de PEC100 e QUI100

Por outro lado, nos termogramas da pectina pura e da quitosana pura (Figura 10), foi possível observar a Tg em temperatura próxima a 85 °C e 125 °C, respectivamente, o que também está em conformidade com a literatura (LOREVICE et al., 2016). Os valores de Tg das blendas não apresentaram variação quando comparadas a dos polímeros puros, indicando que as blendas são imiscíveis (Figuras 11 e 12).

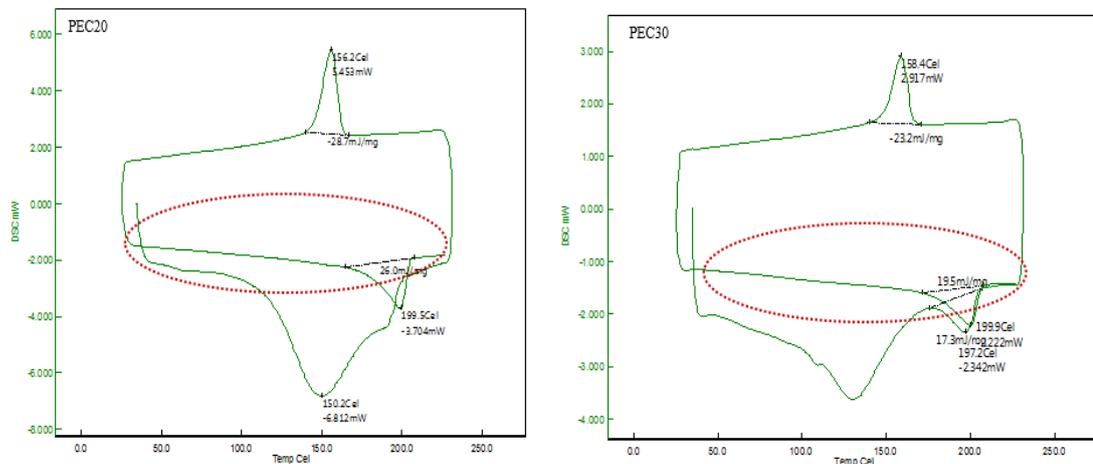


Figura 11: Termografia dos filmes PEC20 e PEC30

Nos termogramas das blendas baseadas na pectina (Figura 11), podem ser observados picos da Tm em temperaturas próximas à 199 °C e, para as blendas baseadas na quitosana (Figura 12), podem ser vistos picos próximos a 178 °C (QUI70) e 181 °C.

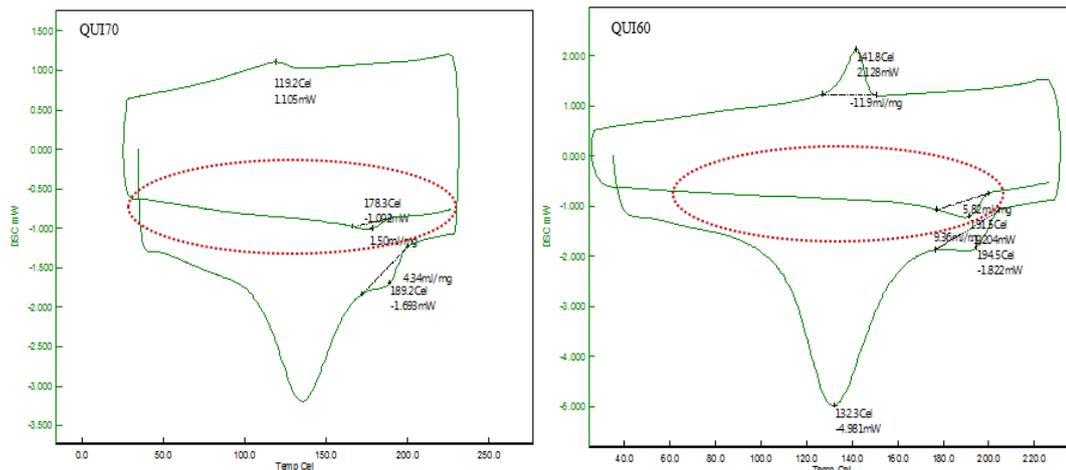


Figura 12: Termogramas dos filmes QUI70 e QUI60

As temperaturas de fusão das blendas correspondem à presença do PVA, uma vez que este polímero é semicristalino e apresenta temperatura de fusão bem definida. Tais achados indicam que não houve interação entre o PVA e os biopolímeros, sugerindo a formação de blendas imiscíveis a partir das proporções propostas para os polímeros. Quental et al. (2010) afirmam que poucas blendas poliméricas são miscíveis, e a maioria dos polímeros forma misturas heterogêneas, salvo nos casos onde ocorrem interações mais fortes entre os diferentes componentes.

Para que ocorra completa interação entre os polímeros, as cadeias destes devem se interpenetrar e formar um sistema homogêneo que ganha mobilidade instantânea a uma temperatura intermediária à dos polímeros puros. Nestes casos, as interações são a nível molecular e as blendas são ditas totalmente miscíveis. Seus termogramas de transição vítrea apresentam, portanto, somente um pico, diferente daquele encontrado para os polímeros puros.

Não foi possível avaliar a influência do SK nas blendas uma vez que a temperatura de fusão do mesmo é próxima de 270 °C, não sendo detectada pela análise realizada, uma vez que os termogramas foram obtidos no intervalo de 0 a 200 °C.

4.4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura

Pode-se observar que o filme de PEC100 apresenta uma superfície lisa, homogênea e sua estrutura é bem compactada, característico de polímeros puros (Figura 13).

As imagens de MEV obtidas no presente trabalho são semelhantes às imagens de filmes de pectina obtidas por Azevedo et al. (2016) e Moura et al. (2014).

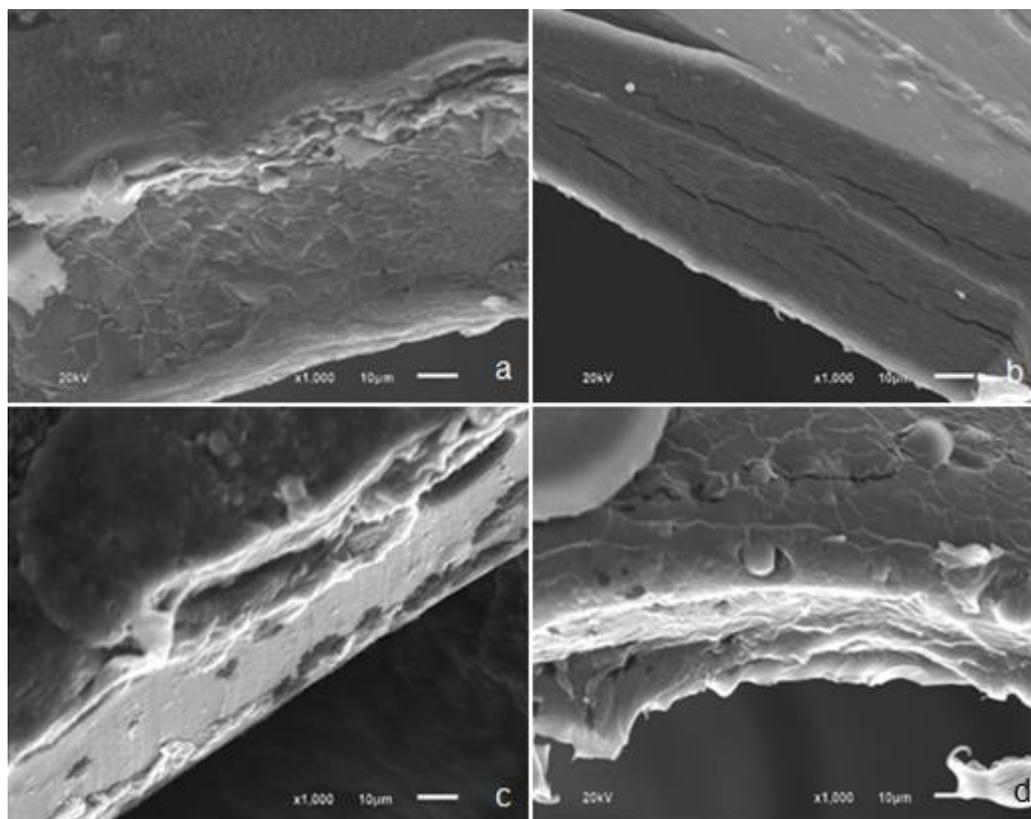


Figura 13: Micrografia de fratura dos filmes a) PVA100, b) PEC100, c) PEC20, d) PEC30 com aumento de x1000 obtidas por MEV

Na micrografia do filme de PEC20, nota-se a formação de alguns conglomerados na borda do filme. Foi verificado a formação de duas camadas, uma fina e situada na parte periférica (superior e inferior da borda) e, outra mais espessa concentrada na parte central (Figura 13). Sugere-se que houve separação de fases da mistura. Os filmes de PEC30 apresentaram comportamento diferente, o que indica que o maior teor de pectina promoveu uma maior homogeneidade na matriz polimérica.

Nas micrografias dos filmes de QUI100, QUI70 e QUI60 observa-se que os filmes apresentaram uma matriz compactada e homogênea (Figura 14).

A micrografia de fratura do filme de QUI100 apresentou riscos verticais, logo o filme fraturou em outros eixos, demonstrando a susceptibilidade à quebra dos filmes de quitosana pura (Figura 14). As micrografias apresentadas no presente trabalho estão de acordo com a literatura (LOREVICE et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2016).

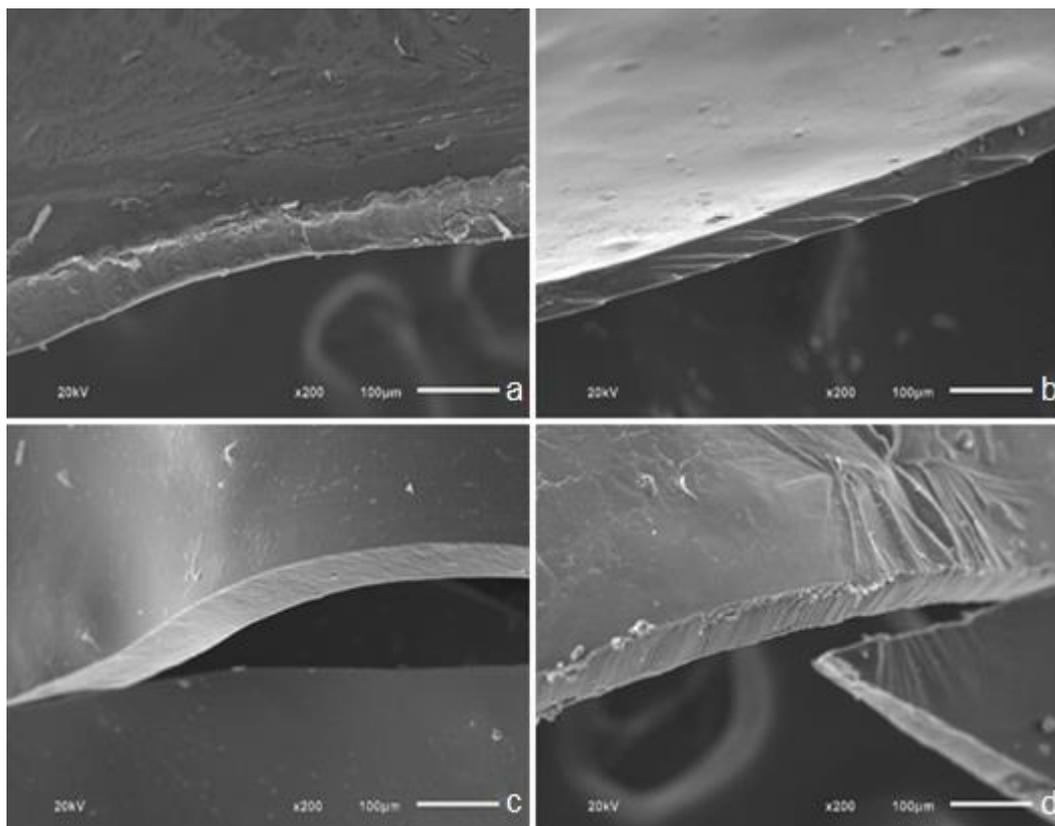


Figura 14: Micrografia de fratura dos filmes de a) PVA 100, b) QUI100, c) QUI70 e, d) QUI60 com aumento de x200 obtidas por MEV

Os resultados obtidos em análise MEV de fratura dos filmes demonstrou que a matriz polimérica dos filmes de QUI:PVA, 70:30 e 60:40 apresentaram uma maior organização e afinidade entre os polímeros quando comparados as matrizes formadas pelas blendas de PEC:PVA nas proporções testadas, 20:80 e 30:70.

4.4.4. Avaliação das propriedades mecânicas

O filme PEC100, constituídos pelo polímero puro, apresentou fator de ruptura de $1,83 + 0,57$ (N/mm), característico de um material dúctil (Tabela 5). Já os filmes de PEC30 e PEC20 apresentaram baixo fator de ruptura, 0,18 e 0,14 (N/mm), respectivamente. Esse resultado demonstra que o acréscimo de PVA nas blendas de pectina diminuiu a fragilidade do material, tornando-os menos quebradiços. O mesmo vale para os valores de alongamento (%) (Tabela 5).

Os filmes constituídos unicamente por biopolímero apresentaram pouco alongamento, ou seja, praticamente não se esticam. Entretanto, verificou-se que o uso de PVA nas blendas, promoveu o aumento do percentual de alongamento dos filmes, conferindo maior elasticidade aos mesmos.

Tabela 5: Parâmetros mecânicos dos filmes em ensaio de tração

FILME	Resistência máx. à tração (GPa)	Fator de ruptura* (N/mm)	Alongamento (%)
PVA100	140,9 ±5,6	0,22 ±0,08	1,58 ±0,08
QUI70	4,17 ±0,74	0,54 ±0,18	0,73 ±0,11
QUI60	12,85 ±16,2	0,51 ±0,15	0,74 ±0,11
PEC30	86,23 ±37,8	0,18 ±0,10	1,18 ±0,18
PEC20	163,89 ±227,4	0,14 ±0,04	1,39 ±0,18

*Foram apresentados média e desvio padrão para as três repetições

Nas blendas de quitosana, o alongamento (%) foi de QUI70 (0,73%) e QUI60 (0,74%) (Tabela 5). Já os filmes de PEC30 e PEC20 apresentaram alongamento próximo ao valor apresentado pelo filme de PVA100. Quanto a resistência à tração, os filmes de pectina apresentaram valores de PEC30 (86,2 GPa) e PEC20 (163,89 GPa) (Tabela 5).

No estudo de Moura et al. (2014) o filme de pectina pura apresentou tensão de 17 MPa e 8,1 % de alongamento. Lorevice et al. (2016) encontraram para filmes de pectina de baixa e alta densidade (0,021 e 0,026 mm de espessura) valores tensão de 26,07 e 30,81 MPa e, alongamento de 0,94 % e 1,79 %, respectivamente. Valores variáveis são encontrados na literatura para os aspectos de resistência à tração dos filmes de pectina. Pode-se justificar essas variações em razão da espessura dos filmes e da área de distribuição da força.

Os índices de tensão das blendas QUI70 (4,17 GPa) e QUI 60 (8,75 GPa) apresentaram baixa resistência a fratura mesmo com o acréscimo de PVA. Apesar do baixo índice, foi possível observar visualmente que os filmes apresentaram menor susceptibilidade à quebra.

Na pesquisa de Lewandoska (2015) com filme de quitosana e PVA obteve-se resistência à tração de 73,4 e 82,5 MPa. Costa Jr. et al. (2008) encontraram valores de tensão máxima de 25 MPa e 83% de deformação para filmes com percentual de quitosana três vezes maior que o percentual de PVA.

Os valores encontrados no presente trabalho diferem dos estudos apresentados. De qualquer modo, é válido ressaltar que, a resistência mecânica dos materiais está diretamente relacionada com a espessura dos mesmos. No presente estudo, produziu-se filmes com espessura mínima, condizente com a espessura dos

filmes comercialmente aplicados como separadores de massas. Por esta razão, a comparação dos resultados com a literatura é dificultada.

O PVA100 apresentou comportamento uniforme para parâmetros mecânicos avaliados (Figura 15) reforçada pela micrografia de fratura do PVA100. Porém, algumas variações entre as réplicas são perceptíveis, possivelmente ocasionadas pela presença dos sais de sorbato recristalizados que são capazes de gerar pontos de fratura. No estudo de Shen et al. (2010) foi verificado que a presença de sorbato de potássio nos filmes de amido foi responsável por torná-los quebradiços, afetando negativamente suas propriedades mecânicas.

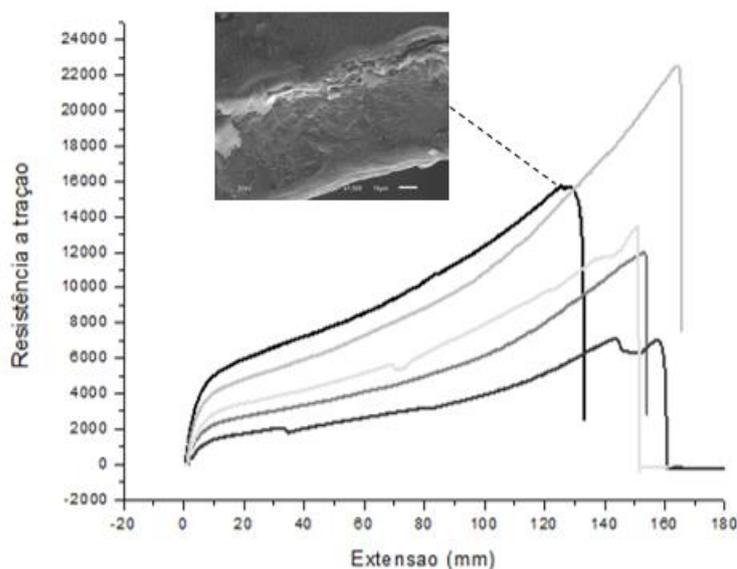


Figura 15: Análise de Resistencia a tração do filme PVA100

Desse modo, os filmes ativos obtidos pelo acréscimo de PVA aos polímeros naturais, apresentaram melhoria nas propriedades de resistência à fratura e o alongamento, com destaque para os filmes de PEC30 e PEC20.

4.4.5. Afinidade pela água

4.4.5.1. Hidrofilicidade

Segundo Van Oss e Giese (1995) ângulos inferiores a 50° indicam uma superfície hidrofílica e ângulos superiores a 50° , hidrofóbica. O filme de PVA puro apresentou ângulo de contato (ϕ) superior a 90° , indicativo de superfície hidrofóbica. Tal resultado é condizente com a literatura (MUPALANENI, 2013).

O filme de QUI100 apresentou (ϕ) de aproximadamente 66°, enquanto os filmes de QUI70 e QUI60 apresentaram com ângulo de contato entre 76 ° e 79 ° (Tabela 6). Logo, o PVA interagiu com os componentes polares livres da quitosana, promovendo uma redução na interação da mesma com as moléculas de água. As análises de solubilidade e intumescimento dos filmes confirmam esses resultados.

Tabela 6: Parâmetros de hidrofiliidade dos filmes por método da gota séssil

FILME	ϕ (graus) ¹		Trabalho de adesão (mN/M)		Espalhamento (mN/m)	
	6 s	12 s	6 s	12 s	6 s	12 s
	PVA100	90 (\pm 8,1)	91 (\pm 5,1)	72 (\pm 7,1)	72 (\pm 8,9)	-73 (\pm 8,6)
QUI100	66 (\pm 0,0)	63 (\pm 5,4)	83 (\pm 7,9)	84 (\pm 6,2)	-62 (\pm 8,2)	-60 (\pm 13,4)
PEC100	53 (\pm 5,5)	50 (\pm 9,5)	99 (\pm 9,2)	95 (\pm 3,3)	-56 (\pm 7,7)	-58 (\pm 3,4)
QUI70	79 (\pm 0,9)	78 (\pm 5,3)	90 (\pm 1,2)	92 (\pm 5,2)	-68 (\pm 2,1)	-66 (\pm 2,0)
QUI60	79 (\pm 1,7)	77 (\pm 1,6)	87 (\pm 2,1)	90 (\pm 1,99)	-56 (\pm 1,7)	-57 (\pm 3,6)
PEC30	63 (\pm 4,7)	61 (\pm 9,2)	100 (\pm 4,8)	106 (\pm 3,4)	-45 (\pm 3,3)	-49 (\pm 2,3)
PEC20	40 (\pm 2,4)	42 (\pm 3,0)	126 (\pm 9,0)	125 (\pm 6,5)	-20 (\pm 3,5)	-20 (\pm 7,6)

*Foram apresentados média e desvio padrão para as três repetições

Lewandowska (2015) ao avaliar o ângulo de contato formado entre a superfície dos filmes de quitosana e água obteve valor de 62 °. Kurek et al. (2014) encontraram ângulo de contato de 71 ° para filme de quitosana puro. Estes últimos relataram a ocorrência de inchamento do filme logo após contato com a gota. Esses resultados são semelhantes ao encontrados no presente estudo.

Os filmes de PEC30 e PEC20, apresentaram grande interação com a água (ϕ de 63.39 ° e, de 40 °) mesmo com alto percentual de PVA no filme (70 e 80%), respectivamente. Estima-se que as interações entre pectina:PVA resultaram em ligações intra e intermoleculares fracas, permitindo que as cadeias laterais da pectina interagissem com a água. Essa afirmação pode ser comprovada pelos resultados obtidos nas análises de DSC, FTIR e MEV. A presença de pectina permite uma grande interatividade da matriz com a água.

Resultados semelhantes foram encontrados por Silva et al. (2015) ao trabalhar com filme de pectina puro (2%) e pectina (2%) com glicerol em que obteve ângulo de contato de aproximadamente 53 ° e 49 ° (SILVA, 2015).

Os resultados encontrados para o trabalho de adesão (W) entre a superfície e a água, e do espalhamento (S) apresentaram variação semelhante para todos os filmes. A presença de sorbato nos filmes também pode inferir sobre o trabalho de adesão e o espalhamento da gota séssil na superfície do filme. Por ser constituído basicamente por grupos OH, possui alta interatividade com a água, exigindo menor energia de adesão na interação líquido/superfície. Assim, o trabalho positivo ($W > 0$) propicia um rápido espalhamento do líquido na superfície do filme, aumentando a molhabilidade dos mesmos. Esse parâmetro fez-se mais significativo para os filmes de PEC30 (S de 105 Nm/M) e PEC20 (126 Nm/M), sendo este último a blenda com maior quantidade de SK (0,8 g).

Os resultados obtidos para os filmes de QUI70 e QUI60 são satisfatórios, sendo indicados a sua aplicação para revestimentos de massas frescas de pastel.

Esses resultados corroboram com os resultados da análise DSC.

4.4.5.2. Intumescimento e solubilidade dos filmes

O filme de PVA100 apresentou intumescimento de 151 % e solubilidade de 35,06 % (Tabela 7). A solubilidade do filme de PVA100 apresentou-se estatisticamente igual aos demais tratamentos, com exceção da PEC100. Sabe-se que a solubilidade do PVA é variável com o grau de hidrólise, de polimerização, e do número de grupos de acetato (COSTA JR; MANSUR, 2008; ARANHA; LUCAS, 2001).

O aumento do grau de hidrólise promove maior estabilização da matriz, por meio das ligações intra e intermoleculares, reduzindo a solubilidade, como observado nos filmes formados pela blenda de pectina pura e PVA (Tabela 7).

O caráter hidrofóbico do PVA diminuiu o número de ligações O-H e a presença de grupos alifáticos, que alteraram a estrutura do filme levando à formação de filme com menor solubilidade em água (MARAN et al., 2013). Entretanto, esse comportamento não foi observado para os filmes elaborados com quitosana:PVA.

Tabela 7: Percentual de intumescimento e solubilidade dos filmes em água nos tempos 20 minutos e 24 horas

FILMES	Intumescimento (%)	Solubilidade (%)
	t20 min	em 24 h
PVA100	151,51 ^a	35,06 ^{bc}
QUI100	91,46 ^b	22,76 ^c
QUI70	51,80 ^c	30,14 ^{cb}
QUI60	37,46 ^c	31,67 ^{cb}
PEC100	*	100,0 ^a
PEC30	130,36 ^a	43,15 ^b
PEC20	151,98 ^a	41,72 ^b

¹Pares de médias seguidas de pelo menos uma letra minúscula na COLUNA, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0.05$). *O filme de PEC100 apresentou dissolução completa não sendo possível calcular o % de intumescimento.

Acredita-se que a introdução do SK alterou as forças das ligações intermoleculares, o que permitiu sua solubilização a 40 °C (MULLER, 2013). Com base nos resultados obtidos e os encontrados em literatura, sugere-se que o SK pode ter afetado as ligações moleculares das blendas (SHEN et al., 2010; VÁSCONEZ et al., 2009; FLORES, 2010). Contudo, não foram detectadas alterações na Tg quando as amostras foram submetidas à análise por DSC.

O filme de PEC100 solubilizou-se completamente não sendo possível avaliar a % de intumescimento do mesmo. Esse resultado já era esperado visto que as cadeias laterais da pectina são compostas por ácido galacturônico, galactose, ramnose, arabinose, entre outros açúcares. Desse modo, os filmes de PEC30 e PEC20 também apresentaram um pouco de afinidade pela água, contudo, a inserção do PVA reduziu a solubilidade dos mesmos ($p > 0,05$) (Tabela 7). Acredita-se que a complexação iônica entre os grupos aniônicos da pectina com o PVA aumentou as interações eletrostáticas, formando ligações com as cadeias laterais da pectina, reduzindo a solubilidade dos filmes.

O filme QUI100 apresentou 91,46% de intumescimento e 22,76% de solubilidade. O acréscimo de PVA nas proporções de 30% (QUI70) e 40% (QUI60), quando comparado ao filme de quitosana pura (QUI100), reduziu o intumescimento dos filmes (Tabela 7). Possíveis interações ocorreram entre os grupos amino protonados (NH₃⁺) da quitosana com o PVA, impedindo que esses estivessem livres

para interagir com moléculas de água (DA COSTA et al., 2016). De modo geral, os filmes de QUI70 e QUI60 apresentaram baixo índice de intumescimento e solubilidade.

Além do uso de biopolímeros o acréscimo de sorbato de potássio (SK) e glicerol podem ter intensificado as interações filme/água. Isto porquê, o SK é altamente solúvel em água e o glicerol possui três grupos hidroxilas em sua estrutura molecular (BEATRIZ et al., 2011). Alguns estudos comprovam essa influência.

Shen et al. (2010) ao trabalharem com filmes de amido de batata incorporados com quitosana e sorbato de potássio (5, 10 e 15 g em 100 g de amido) observaram que a solubilidade dos filmes aumentou significativamente com a incorporação do sorbato. Entretanto, Vásconez et al. (2009) e Flores (2010) afirmam que os filmes de amido quando acrescidos de sorbato de potássio (0,05 g /100 g de amido) não alteraram a solubilidade mas permitiram maior permeabilidade ao vapor de água.

De modo geral, os filmes de QUI70, QUI60, PEC30 e PEC20 diferiram em relação ao índice de intumescimento quando comparado aos controles, QUI100 e PEC100. Logo, os filmes formados pelas blendas apresentaram redução em relação à afinidade pela água podendo ser aplicados como revestimento de massas frescas.

4.4.5.3. Permeabilidade ao vapor de água

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) dos filmes de QUI70, QUI60, PEC30 e PEC20 obtiveram valores muito próximos e o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (CPVA) apresentou a mesma tendência, uma vez que este parâmetro é estimado a partir da TPVA e da espessura do filme (Tabela 8). A taxa de permeabilidade dos filmes elaborados foi, aproximadamente, 100 vezes maior do que a taxa de permeabilidade do filme controle comercial (CC), constituído de polietileno de baixa densidade, cuja a PVA é de 4.94 g/m².dia (38 °C e 90% UR) (ALVES et al. 2011). Isto indica que os resultados encontrados para os filmes ativos, apresentaram boa propriedade de barreira ao vapor de água.

Tabela 8: Média e desvio padrão para taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (CPVA) a 75 %UR e 25 °C

FILME¹	TPVA (g/s.m²)	Espessura (mm)	CPVA (g/s.m.Pa)
CC	$(6,14 \pm 1,28) \times 10^{-7}$	0,012	$(2,84 \pm 0,59) \times 10^{-15}$
QUI70	$(6,95 \pm 0,75) \times 10^{-5}$	0,054	$(1,45 \pm 0,16) \times 10^{-12}$
QUI60	$(6,62 \pm 0,39) \times 10^{-5}$	0,049	$(1,36 \pm 0,08) \times 10^{-12}$
PEC30	$(6,42 \pm 0,57) \times 10^{-5}$	0,069	$(1,85 \pm 0,18) \times 10^{-12}$
PEC20	$(6,44 \pm 0,54) \times 10^{-5}$	0,066	$(1,79 \pm 0,15) \times 10^{-12}$

*CC – filme comercial de polietileno de baixa densidade, QUI70: filme de quitosana 70% com SK 0.3%; QUI60: filme de quitosana 60% com SK 0.4%; PEC30: filme de pectina 30% com SK 0.7% e, PEC20: filme de pectina 20% com SK 0.8%. Foram apresentados média e desvio padrão para as três repetições

A nível de comparação, estudos com materiais poliméricos de base biológica, apresentam TPVA semelhante ou superiores. No estudo de Kurek et al. (2014) ao trabalharem com filmes de quitosana puro encontraram valor de CPVA de $2,37 \times 10^{-10}$ (g/m.s.Pa) a 75% UR e 30 °C.

Biomateriais poliméricos comumente apresentam espaços vazios denominados, regiões amorfas. A presença de um grande número dessas regiões na matriz, propicia uma maior permeação de vapor de água através do polímero. Possivelmente, as blendas de pectina:PVA e quitosana:PVA não formaram ligações intermoleculares fortes, constituindo espaços vazios ao longo da matriz polimérica.

Porém, este não é o único fator que promove maior permeabilidade ao vapor de água. A presença de sorbato e plastificante na composição da blenda polimérica pode aumentar a atratividade do filme com a água e promover maior adsorção do vapor na superfície do polímero transformando as cadeias do polímero em um estado inchado. Pode afetar a plastificação do filme permitindo maiores trocas, o acúmulo de água na matriz pode induzir a formação de rearranjos e na mobilidade das cadeias (GENNÉS et al. 1994). Essas ocorrências ocasionam a solubilização das moléculas de água na matriz, seguindo a difusão do vapor através do polímero (ROY et al., 2002).

Vásconez et al. (2009) ao trabalharem com filmes de quitosana 1 %: amido de tapioca 2 % (0,197 mm) e quitosana 1 %: amido de tapioca 2 %: SK 0,5% (0,078)

obtiveram valores de CPVA de 2,8 e $6,7 \times 10^{-10}$ (g/m s Pa) sob condições de 65 %UR e T 32 °C, respectivamente. Os autores do estudo, sugeriram que interações eletrostáticas e/ou de ligação de hidrogênio entre SK e a quitosana prevaleceram sobre interações de ligação de hidrogênio com amido-quitosana levando a um maior número de posições hidrofílicas (OH) disponíveis para interagir com a água.

Em estudo de avaliação da influencia do glicerol em filmes de quitosana observou-se que o filme quitosana:amido contendo glicerol a 2, 3, 4, 5 e 6% apresentou aumento de TPVA de 84,5; 92,5; 113,0; 125,1 e 172,4% respectivamente. Logo, percebe-se que o teor de glicerol aumenta a taxa de permeabilidade ao vapor de água dos filmes uma vez que diminui a densidade do mesmo (BANGYEKAN et al., 2006; CHILLO et al., 2008). Vartianinen et al. (2010) enfatizam que superar o comportamento hidrofílico inerente destes materiais é o grande desafio da produção de biopolímeros.

Concluí-se, portanto, que a TPVA e o CPVA dos filmes foram afetados não somente pelo caráter hidrofílico dos polímeros naturais, mas também pelo uso do conservante sorbato de potássio e do plastificante glicerol. Os valores encontrados no estudo para a TPVA e o CPVA dos filmes produzidos condiz com os relatos na literatura. Vê-se necessário avaliar o comportamento dos filmes quanto a esses parâmetros quando em contato com a matriz alimentícia, visto que trocas de vapor de água entre a massa de pastel e o meio externo influenciam diretamente na estabilidade e características físico-químicas do produto.

4.4.6. Avaliação da biodegradabilidade em solo orgânico

Na análise de biodegradabilidade dos filmes ativos em solo orgânico, pode-se observar que o filme de pectina puro apresentou 100% de degradação em 5 dias de análise (Figura 20). Os filmes de quitosana modificaram sua coloração, tornando amarelo escuro e todos os filmes alteraram seu formato (Figura 16). Somente o filme de PVA100 não apresentou alterações visualmente, significativas.



Figura 16: Filmes após 5 dias de acondicionamento em solo orgânico a) kit de PEC100 acondicionado em solo b) kits limpos e secos (40 °C) após 5 dias de acondicionamento em solo orgânico

Modificações visualmente perceptíveis indicam que possíveis alterações tenham ocorrido na estrutura do material. Os filmes acondicionados por 45 dias em solo orgânico apresentaram modificações tais como, alteração de cor, formato e tamanho do material (Figura 17).

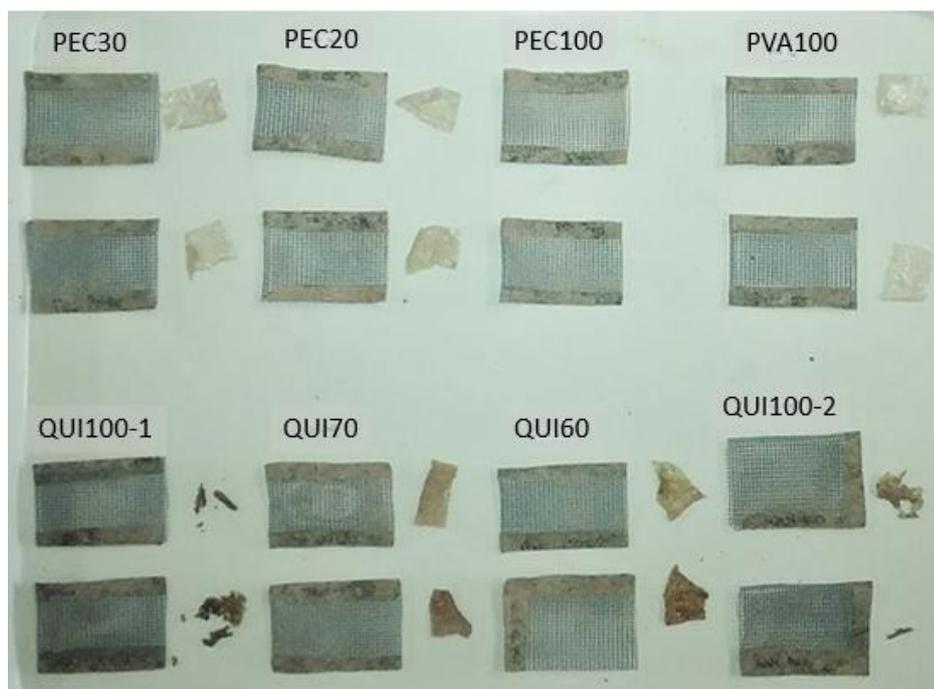


Figura 17: Biodegradabilidade de filmes em solo orgânico em 45 dias

Pode-se observar que o filme PVA100 foi o que, aparentemente, menos modificou seu aspecto inicial (Figura 17). O contrário ocorre com o filme QUI100, que apresentou grandes mudanças, tornando-se mais escuro e altamente fragmentado.

Pereira (2009), ao avaliar a biodegradação dos filmes de PEBD e PEAD em solo durante 150 dias percebeu que aspectos macroscópicos dos filmes não se alteraram em nenhum dos aspectos: cor, irregularidades na superfície como furos, alteração da espessura, e outros; os mesmos não sofreram biodegradação no período avaliado.

O PVA100, como anteriormente comentado, é uma resina sintética que apresenta bons índices de degradabilidade. Nas condições do estudo, os filmes de PVA100 apresentaram cerca de 31% de biodegradação (Tabela 9).

Tabela 9: Biodegradabilidade (%) dos filmes após 45 de acondicionamento em solo orgânico

FILME	Biodegradabilidade (%)
PVA100	30,97 ^{c 1}
QUI100	68,65 ^b
QUI70	38,76 ^c
QUI60	37,96 ^c
PEC100	100,00 ^a
PEC30	33,49 ^c
PEC20	30,95 ^c

¹Pares de médias seguidas de pelo menos uma letra minúscula não difere entre si pelo teste de Tukey ($p > 0.05$).

A norma ASTM D6400 exige uma taxa de 60% de biodegradação no prazo de 180 dias para que um material seja considerado biodegradável via decomposição (ASTM, 1998). Observa-se que o filme de pectina puro (PEC100) apresentou-se 100% biodegradável (Tabela 9). Esse resultado já era esperado uma vez que a pectina é composta por diferentes açúcares sendo fonte energética para diversos microrganismos. Além disso, é um material altamente solúvel em água podendo ter sido afetada pela umidade do próprio solo.

O filme de quitosana pura apresentou bom índice de biodegradação, atingindo valores de 68,85% em 45 dias de análise. Este resultado é bastante positivo visto que a biodegradação da quitosana dispõe de componentes inorgânicos e biomassa enriquecendo o solo. Além disso, demonstra a capacidade dos filmes obtidos pelas blendas QUI:PVA de se biodegradarem.

Os filmes de PEC20 e PEC30 apresentaram respectivamente, 33,49 e 30,95 % de biodegradabilidade. Comportamento similar foi apresentado pelos filmes de QUI70 e QUI60 cujos índices de biodegradabilidade foram de 38,76 e 37,96 %, respectivamente. Acredita-se que a interação entre os polímeros base tenha fortalecido ligações cruzadas entre as matrizes poliméricas dificultando o processo de biodegradação.

A biodegradação em blendas poliméricas ocorre na interface, área de contato entre os polímeros, por se tratarem de regiões de menor ordenação e organização molecular (COSTA, 2001). Acredita-se que uma boa ordenação molecular ocorreu nas blendas impedindo a disposição dos grupos OH- e C-O-C, para reações de substituição, reduzindo a possibilidade de ruptura e degradação da cadeia.

Os filmes ativos de QUI70, QUI60, PEC30 e PEC20 apresentaram bons índices de biodegradabilidade ainda que a interação dos polímeros naturais com o PVA tenha promovido uma resistência a biodegradação.

É importante ressaltar que, criar condições mais favoráveis tais como, o enriquecimento do solo com adubo, chourume, lodo; introdução de culturas fúngicas ou bacterianas ao solo; o fornecimento ou melhor controle de calor, umidade relativa do solo e a incidência de luz, podem favorecer a biodegradação desses materiais. Além disso, a interferência do resíduo de solo encrustado no kit pode ter subestimado os resultados encontrados. Essa ocorrência foi relatada por Guiordani e Oliveira (2014) ao utilizar a mesma metodologia de análise do presente trabalho.

4.4.7. Propriedades óticas

Os valores de ΔE foram calculados com base no valor de referência de cor do filme comercial (CC), constituído de polietileno de baixa densidade (Tabela 10).

O parâmetro L^* variou significativamente do filme PEC100 em relação aos filmes contendo quitosana, QUI100, QUI70 e QUI60. Já os filmes PEC20 e PEC30 apresentaram maior valor de cromaticidade para o parâmetro L^* , logo, o uso de PVA na blenda agregou maior brilho aos filmes (Tabela 10).

Tabela 10: Propriedades óticas dos filmes: parâmetros de cor e transparência

FILME	L*	a*	b*	ΔE	Transparência
PVA100	82,55 ^a	0,77 ±0,5	6,40 ±2,4	20,88 ^a	2,82 ^a
QUI100	79,97 ^a	0,41 ±0,3	6,79 ±0,6	23,37 ^a	3,31 ^a
QUI70	80,05 ^a	-0,26 ±0,8	6,18 ±0,6	23,11 ^a	2,96 ^a
QUI60	79,97 ^a	0,41 ±1,2	6,79 ±0,9	23,37 ^a	3,31 ^a
PEC100	66,86 ^b	0,61 ±0,1	3,96 ±0,5	35,43 ^a	3,22 ^a
PEC30	81,79 ^a	0,80 ±0,3	5,98 ±1,1	21,40 ^a	2,99 ^a
PEC20	75,52 ^{ab}	0,89 ±0,2	5,82 ±1,1	27,33 ^a	3,07 ^a

¹Pares de médias seguidas de pelo menos uma letra minúscula na COLUNA, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0.05$). *Foram apresentados média e desvio padrão para as três repetições

No estudo Kurek et al., (2014) filmes de quitosana puro obtiveram valores próximos ao encontrado no estudo ($L^* 91,0$, $a^* 0,34$ e $b^* 1,55$) e afirmaram que a presença de bicamada de quitosana aumentou significativamente a tonalidade amarelo-verde dos filmes sendo perceptível visualmente.

Nota-se que o parâmetro a^* (cor vermelho/verde) apresentou-se positivo, exceto para a QUI70, assim nota-se uma tendência a cor vermelha, sendo mais pronunciada para os filmes com pectina. Já a coordenada de cromaticidade b^* , referente a cor amarelo/azul, apresentou-se numericamente maior para os filmes com quitosana (Tabela 10), enfatizando a cor amarela característico dos filmes de quitosana relatados em literatura.



Figura 18: Fotografia dos filmes de PVA100, PEC100, PEC20 e PEC30

O filme de PVA acrescido de sorbato de potássio apresenta pontos levemente esbranquiçados (áreas sombreadas) (Figura 22). Esse aspecto dá-se pela presença dos sais de sorbato de potássio recristalizados após secagem do filme. Chillo, (2008) afirma que o método de *casting* produz filmes com alto grau amorfo que contribui para o relaxamento da matriz para a liberação de sorbatos.

O filme de pectina pura (PEC100) tem boa transparência e uma tendência a cor levemente marrons (Figura 22). A mistura desses dois polímeros permite perceber que os filmes, PEC20 e PEC30, mantêm uma boa transparência, porém, percebe-se a presença de pontos amarronzados nas bordas dos filmes. Sugere-se que ao longo da secagem dos filmes pelo método de *casting* tenha ocorrido uma maior deposição de solução filmogênica nas bordas dos filmes.

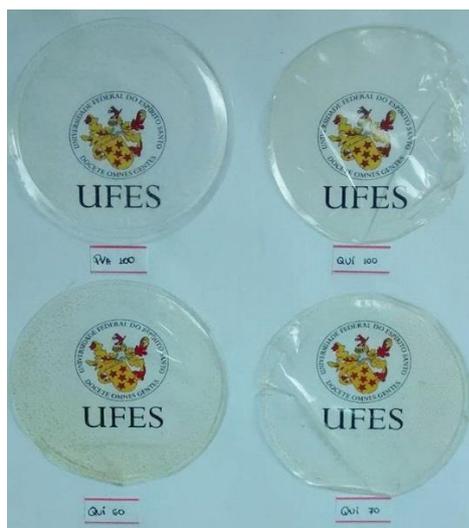


Figura 19: Fotografia dos filmes de PVA100, QUI100, QUI60 e QUI70

Pode-se observar que os filmes de PVA100, QUI100, QUI60 e QUI70 possuem boa transparência (Figura 23). O filme de quitosana pura (QUI100) apresenta uma coloração amarelo claro e uma leve porosidade, também observado nos filmes QUI60 e QUI70. Esse aspecto foi relatado por Kurek et al., (2014), em que filmes de quitosana e caseína apresentaram-se descontínuos possivelmente pelas impurezas advindas da quitosana em pó. A presença de cristais de sorbato de potássio pode ser o responsável por esse aspecto.

À vista dessas caracterizações pode-se concluir que as blendas poliméricas, QUI70, QUI60, PEC30 e PEC20, são transparentes, possuem brilho e assemelham-se aos filmes comercialmente utilizados.

4.5. CONCLUSÃO

Os filmes de QUI70 e QUI60 apresentaram reduzida afinidade pela água, característica grandemente vantajosa para a aplicação pretendida. O acréscimo de PVA nas blendas também gerou melhorias nos aspectos de resistência mecânica das blendas de quitosana, tornando-os menos frágeis e mais estiráveis.

Os filmes de PEC20 e PEC30 destacaram-se quanto as suas propriedades mecânicas, apresentando-se mais elásticos e menos quebradiços quando comparado ao filme de pectina puro.

O acréscimo de PVA nas blendas de pectina tornou os filmes menos solúveis em água. Assim, é necessário avaliar o comportamento dos filmes quando em contato direto com o alimento.

Apesar da imiscibilidade das blendas, os filmes apresentaram bom aspecto visual, grande potencial de biodegradação (cerca de 35% em 45 dias de análise) e coeficiente de permeabilidade ao vapor de água em torno de $1,5 \times 10^{-12}$ g/m.s.Pa.

Com base nos resultados encontrados, concluí-se que é viável a produção de filmes ativos a partir de blendas de pectina:poli(álcool vinílico) e quitosana:poli(álcool vinílico). A eficiência dos filmes ativos no processo de conservação de um determinado alimento deve ser avaliada conforme a aplicação pretendida.

REFERÊNCIAS

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

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - E1925, **Standard Test Method for yellowness index of plastics**, Philadelphia, 1995.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS DESIGNATION - D5209-92. **Standard test Method for Determining the Aerobic Biodegradation of Plastics Materials in de Presence of Municipal Sewage**, Sludge, 1992.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, E96-00, **Standard Test Method for water vapor transmission of materials**, Philadelphia, 2000.

ALVES, R. M. V.; DANIELLE ITO, D.; CARVALHO, J. L. V.; WERITO FERNANDES DE MELO, W. F.; GODOY, R. L. O. **Seleção de materias em embalagem para derivados de batata doce de polpa alaranjada**. IV Reunião de Biofortificação, Teresina – Piauí, 2011.

ARVANITOYANNIS, I. S.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S. Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. **Carbohydrate Polymers**, 37(4), 371-382. 1998.

AZEREDO, H. M. C.; ROSARIO, M-C.; NIKOLAUS, W.; KATHRYN, C.; BAJKA, BALAZS, B.; KEITH, W. W. Development of pectin films with pomegranate juice and citric acid. **Food Chemistry**, v. 198, p. 101–106, 2016.

BANGYEKAN, C.; AHT-ONG, D.; SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 1, p. 61–71, 2006.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 02, p. 306-319, 2011.

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

COSTA JR, E. S.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1460-1466, 2008.

DA COSTA, M. FERREIRA, M, I. CRUZ, M. M. New polyelectrolyte complex from pectin/chitosan and montmorillonite clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 146, p. 123-130, 2016.

FLORES, S. K. Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum

effect on properties of tapioca starch films obtained by extrusion. **Materials Science and Engineering C**, v. 30, n. 1, p. 196–202, 2010.

GABRIEL, C., KASCHTA, J., MÜNSTEDT, H. Influence of molecular structure on rheological properties of polyethylenes. **Rheological Acta**, v.37, p.7–20, 1998.

GENNADIOS, A; HANNA, M. A; KURTH, L. B. Application of edible coatings on meats, poultry and seafoods: A review. **Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie**, v. 30, n. 4, p. 337–350, 1997.

GIORDANI, A; OLIVEIRA, A. M. S. **Estudo e caracterização de embalagens plásticas produzidas a partir de bioplástico (plástico verde)**. Dissertação (Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas-MG, 2014.

GUIRGUIS, O.W., MOSELHEY, M.T.H. Thermal and structural studies of poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends. **Natural Science**, v. 4, n. 1, p. 57-67, 2012.

HAN, J. H.; FLOROS, J. D. Casting antimicrobial packaging filmes and measuring their physical properties and antimicrobial activity. **Journal Plastic Film Sheeting**, v. 13, p. 287-298, 1997.

JAY, J.M. **Microbiologia de alimentos**. 6.ed. Porto Alegre: Artmed, p. 712, 2005.

KONICA MINOLTA SENSING INC. Comunicação precisa de cor: controle de qualidade da percepção à instrumentação. 53 p. 1998. Disponível em: <www.konicaminolta.com/sensingusa/support/product_applications>. Acesso em: 21 Jun. 2017.

KRUMOVA, M., BENAVENTE, D.L.R, MIJANGOS, C., PEREÑA, J.M. Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol). **Polymer**, v. 41, p. 9265–9272, 2000.

KUPFER, V. L. **Compósitos de poli (álcool vinílico) - PVA contendo paligorsquita/corantes azo**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal Do Paraná, Curitiba - PR. 2014.

KUREK, M.; GALUS, S.; DEBEAUFORT, F. Surface, mechanical and barrier properties of bio-based composite films based on chitosan and whey protein. **Food Packaging and Shelf Life**, v.1, n. 1, p. 56-67, 2014.

LEWANDOWSKA, K. Physico-chemical properties of chitosan composites with synthetic polymers and inorganic additives. **Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives**, v. 20, p. 162–169, 2015.

LIM, J; YOO, J; KO, S; LEE, S. Extraction and characterization of pectin from Yuza (Citrus junos) pomace: a comparison of conventional-chemical and combined physical-enzymatic extractions. **Food Hydrocolloids**, v. 29, p. 160-165, 2012.

LIU, N; CHEN, X; HYUN-JIN PARK, H; LIU, C; LIU, C; MENG, X; YU, L. Effect of MW and concentration of chitosan on antibacterial activity of *Escherichia coli*. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 60–65, 2006.

LIU, X., FUSSELL, G., MARCOLONGO, M., LOWMAN, A.M. Characterization of associating hydrogels of poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 1, p. 541–549, 2009.

LOREVICE, M. V. Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high- and low-methyl pectin films. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 732–740, 2016.

MADELEINE-PERDRILLATA, C.; KARBOWIAKA, T.; RAYAB, J.; GOUGEONA, R.; BODART, P. R.; DEBEAUFORT, F. Water-induced local ordering of chitosan polymer chains in thin layerfilms. **Carbohydrate Polymers**, v. 118, p. 107-114, 2015.

MARAN, J; SIVAKUMAR, V; SRIDHAR, R.; THIRUGNASAMBANDHAM, K. Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1335-1347, 2013.

MARTUCCI, J. F., RUSECKAITE, R. A. Biodegradation of three-layer laminate filmes based on gelatina under indoor soil conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 1307-13113, 2009.

MATHEW, S.; ABRAHAM, T. E. Characterisation of ferulic acid incorporated starch-chitosan blend films. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 5, p. 826–835, 2008.

MÜLLER-MAATSCH, J.; BENCIVENNI, M.; CALIGIANI, A.; TEDESCHI, T.; BRUGGEMAN, G.; BOSCH, M.; PETRUSAN, J.; VAN D. B.; ELSTY, K.; SFORZA, S. Pectin content and composition from different food waste streams. *Food Chemistry* 201, p. 37-45, 2016.

OLIVEIRA, L. M.; OLIVEIRA, P. V. L. Revisão: Principais Agentes Antimicrobianos Utilizados em Embalagens Plásticas. **Brazilian Journal of Food Science and Technology**, v. 7, n. 2, p. 161-165, 2004.

QUENTAL, A.C., CARVALHO, F.P., TADA, E.S., FELISBERTI, M.I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v.3 3, n. 2, p. 438-446, 2010.

MUPPALANENI, S.; OMIDIAN J, H. Polyvinyl Alcohol in Medicine and Pharmacy: A Perspective. **Developing. Drugs**, v. 2, n. 3, p. 112, 2013.

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

SHEN, X. L.; WU, J. M.; CHEN, Y.; ZHAO, G. Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 4, p. 285–290, 2010.

SOUSA, G. M.; YAMASHITA, F.; SOARES JÚNIOR, M. S. Application of biodegradable films made from rice flour, poly(butylene adipate-co-terphthalate), glycerol and potassium sorbate in the preservation of fresh food pastas. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 39–45, 2016.

ROY, S.; DEANNA, R. G.; ZORMAN, C. A.; MEHREGANY, M. Fabrication and Characterization of Polycrystalline SiC Resonators. **IEEE Transactions on electron Devices**, v. 49, p. 2323-2332, 2002.

VAN OSS, C. J.; GIESE, R. F. The hidrophilicity and hidrophobicity of clay minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, p. 474-477, 1995.

VARGAS, M.; ALBORS, A.; CHIRALT, A. Application of chitosan-sunflower oil edible films to pork meat hamburgers. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 39–43, 2011.

VARTIAINEN, J.; TAMMELIN, T.; PERE, J.; TAPPER, U.; HARLIN, A. Biohybrid barrier films from fluidized pectin and nanoclay. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 3, p. 989–996, 2010.

VÁSCONEZ, M. B.; FLORES, S. K.; CAMPOS, C. A.; ALVARADO, J.; GERSCHENSON, L. N. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coatings. **Food Research International**, v. 42, n. 7, p. 762–769, 2009.

VELICKOVA, E.; WINKELHAUSEN, E.; KUZMANOVA, S.; ALVES, V. D.; MOLDÃO-MARTINS, M. Impact of chitosan-beeswax edible coatings on the quality of fresh strawberries (*Fragaria ananassa* cv Camarosa) under commercial storage conditions. **LWT - Food Science and Technology**, v. 52, n. 2, p. 80–92, 2013.

XIE, L; JIANG, M; DONG, X; BAI, X; TONG, J; ZHOU, J. Controlled mechanical and swelling properties of Poly(vinyl alcohol)/Sodium Alginate blend hydrogels prepared by freeze–thaw followed by Ca²⁺ Cross linking. **Polymer Science**, v. 124, p. 823-831, 2012.

ZEMPLIČ. L. F.; TKAVC, T.; VESEL, A.; ŠAUPERL, O. Chitosan coatings onto polyethylene terephthalate for the development of potential active packaging material. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 697–703, 2013.

5. CAPÍTULO II: FILMES ATIVOS PRODUZIDOS COM BLENDA DE QUITOSANA:PVA E PECTINA:PVA: APLICAÇÃO EM MASSA FRESCA TIPO PASTEL

RESUMO

BOAVENTURA NOBRE, YANNE. **Filmes ativos produzidos com blendas de quitosana:PVA e pectina:PVA: aplicação em massa fresca tipo pastel.** 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre – ES. Orientador: Prof. Dr. Joel Camilo Souza Carneiro. Coorientador(es): Prof^ª. Dr^ª. Janaína Cecília Villanova Konishi e Prof^ª. Dr^ª. Patrícia Campos Bernardes.

A tecnologia e desenvolvimento de embalagens práticas, de fácil armazenamento e para pronto consumo são uma tendência do século 21. A nova necessidade de consumo alimentar desafiou as empresas alimentícias a desenvolverem embalagens cada vez mais atrativas, que disponham de alta praticidade e comodidade, que preservem os aspectos naturais do produto e que sejam ecologicamente corretas. Surgem assim o interesse de desenvolver e implementar o uso de embalagens ativas antimicrobianas e biodegradáveis em produtos alimentícios. As massas frescas tipo pastel são produtos de alta demanda no mercado brasileiro, em 2016 movimentou 663 milhões de reais. Entretanto, por se tratar de um produto fresco, apresenta alta perecibilidade. Por estas razões, filmes ativos biodegradáveis de quitosana:poli(álcool vinílico) e pectina:poli(álcool vinílico) contendo o conservante sorbato de potássio (agente fungistático) anteriormente desenvolvidos foram aplicados sobre massas frescas tipo pastel. Os filmes ativos de QUI70 e QUI60 apresentaram-se favoráveis quanto ao controle microbiológico de mesófilos, reduzindo até 2,5 ciclos log. Todos os filmes ativos avaliados foram capazes de manter a qualidade microbiológica das massas. Quanto aos aspectos físico-químicos, as massas revestidas com filmes ativos apresentaram pH próximo a 6,0, acidez entre 0,6 e 1,2 mol de NaOH, e atividade de água significativamente reduzida de 0,97 para 0,92, tornando-as levemente quebradiças. As massas frescas tipo pastel estão dentro dos padrões legislativos, logo o uso de filmes ativos de QUI70, QUI60, PEC30 e PEC20 tem potencial aplicação para a indústria de massas frescas.

Palavras chave: Embalagem ativa, embalagem biodegradável, massa fresca, sorbato de potássio.

5.1. INTRODUÇÃO

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Biscoitos, Massas Alimentícias, Pães e Bolos Industrializados (ABIMAPI) o Brasil é o quarto maior produtor de massas no contexto mundial (ABIMAPI, 2015). O consumo nacional de massas alimentícias per capita no Brasil é de 6.02 kg/ano onde as massas frescas geraram participação de 44.487 mil toneladas no ano de 2016 (ABIMAPI, 2016). Além do mercado interno, o volume de exportação de massas sem ovos e sem recheio é de 1.962.382 kg e gera uma renda de 2.728.855 dólares (ABIMAPI, 2016). A produção e comercialização de massas frescas tem um mercado amplo e promissor, em 2016 movimentou 663 milhões de reais no mercado interno brasileiro. Por esta razão, a preservação destes produtos é um fator primordial para a boa apresentação, qualidade e marketing do mesmo.

Segundo a legislação, massas alimentícias são produtos não fermentados, obtidos pelo empastamento e amassamento mecânico da farinha de trigo, *Triticum aestivum* L. e/ou de outras espécies podendo ser do tipo seca, fresca, pré-cozida, instantânea ou pronta para o consumo (BRASIL, 2000). Produzida com tecnologia simples, de baixo custo e de fácil preparo e, do ponto de vista nutricional, são ricas em amido, baixos teores de gordura e caloria, e podem ser enriquecidas com vitaminas e minerais (SBRT, 2006).

De modo geral, as massas alimentícias são compostas basicamente por farinha de trigo, sal, óleo e água, podendo conter conservantes ou não. Variações na formulação permite o desenvolvimento de diferentes produtos tais como lasanha, inhoque, pastel, pizza, macarrão, entre outros. Massas frescas podem atingir até 35% de umidade intrínseca, contendo uma atividade de água cerca de 0,95 (PEDRELLI et al. 1994), condição que permite a deterioração deste produto, a qual pode estar relacionado ao desenvolvimento de microrganismos deteriorantes (SOUSA et al. 2016). Além disso, no processo produtivo desse produto há intensa manipulação, o que possibilita diversas fontes contaminantes oriundos principalmente da má conduta dos manipuladores, e ineficientes práticas de higiene e sanitização (SILVEIRA et al. 2007)

A apresentação do produto no mercado de massas tem influência direta na sua aceitabilidade. Assim, os aspectos característicos das massas devem ser preservados ao longo do seu armazenamento. A legislação brasileira preconiza que as massas

frescas devem apresentar cor branco/amarelo claro, odor característico e até 35% de umidade (BRASIL, 1987). Essas características permitem que o produto final permaneça com os aspectos qualitativos de interesse do consumidor.

A fim de preservar a segurança e manter a qualidade de produtos frescos a indústria alimentícia faz uso de diversos conservantes, no caso das massas usa-se comumente sorbatos e propianatos. Entretanto, o uso de conservantes químicos em produtos alimentícios tem sido reavaliado em razão das novas necessidades de consumo.

Mudanças na perspectiva de qualidade de vida e saúde, preocupações com o meio ambiente têm gerado um novo padrão de consumo alimentar. A busca por alimentos “saudáveis”, que mantenham os aspectos característicos do alimento *in natura* e que gere menor impacto no meio ambiente criou uma tendência de consumo natural e “verde” (SMID; GORRIS, 1999). Assim, novos desafios surgem à indústria para suprir esse novo padrão de consumo ecologicamente correto e naturalmente saudável. Uma das vias exploradas é o desenvolvimento de materiais de embalagens biodegradáveis destinadas ao armazenamento de alimentos. Outra via é a redução de teores de aditivos nos produtos.

Neste contexto o desenvolvimento e aplicação de embalagem ativa biodegradável para o armazenamento e conservação de alimentos surge como uma proposta promissora. A embalagem ativa além de atuar como barreira às trocas e a impactos mecânicos, interage diretamente com o alimento de modo a preservar o produto (MORAES et al., 2007). O material da embalagem carrega compostos capazes de inibir ou retardar processos de degradação físico-química ou microbiológicos, os quais são liberados gradativamente no interior da embalagem, em contato direto com o produto.

Diversos estudos avaliaram o uso de embalagens ativas contendo compostos fenólicos (BOTREL et al., 2010; VARGAS et al., 2011), nanocompostos (LIU et al., 2006) e/ou conservantes químicos, como o sorbato de potássio (SHEN et al., 2010; FLORES, 2010; SOUSA et al., 2016) na conservação de alimentos. O mercado de alimentício já têm disponibilizado no mercado produtos envasados em embalagens ativas com diferentes funções para diversos alimentos, com foco em produtos de alta perecibilidade como o caso de carnes frescas, queijos, frutas e legumes *in natura*.

Sabe-se que é necessário ter uma atenção especial para com produtos de alta umidade visto que são, em geral, altamente perecíveis. Assim o desenvolvimento e aplicação de embalagens ativas contendo sorbato de potássio, comumente utilizado no processo produtivo de massas frescas, pode promover o controle da qualidade e segurança desse produto.

Por esta razão, filme ativos contendo sorbato de potássio foram utilizados como separadores de massa fresca tipo pastel. Essas massas foram armazenadas por um período de 42 dias sob refrigeração e posteriormente avaliou-se os aspectos físico-químicos e microbiológicos das mesmas ao longo do período de armazenamento a fim de analisar a eficiência dos filmes ativos quanto aos aspectos de conservação do produto.

5.2. OBJETIVO

Averiguar o comportamento dos filmes após aplicação como separadores de massas de pastel, e analisar as características microbiológicas e físico-químicas das massas frescas tipo pastel intercaladas com filmes ativos biodegradáveis de quitosana:poli(álcool vinílico) nas proporções 70:30 e 60:40 (V/V) e filmes de pectina:poli(álcool vinílico) 20:80 e 30:70 (V/V), por 42 dias a temperatura de refrigeração.

5.3. MATERIAL E MÉTODOS

5.3.1. Produção dos filmes biodegradáveis

Os filmes foram produzidos a partir de soluções filmogênicas de pectina 2,5% (PEC, 30-100 kDa), quitosana 2,5% (QUI, 50-150 kDa), em combinação com poli(álcool vinílico) 5% (PVA, 89-98 kDa) contendo 1% de sorbato de potássio e 1% de glicerol. As blendas de pectina 2,5% e poli(álcool vinílico) 5% nas proporções (20:80 e 30:70) (V/V), e de quitosana 2,5% e poli(álcool vinílico) 5% nas proporções 70:30 e 60:40 (V/V) foram utilizadas para a elaboração dos filmes.

Os volumes das soluções filmogênicas foram medidos conforme as proporções respectivas e transferidos para *beckers* onde a agitação foi realizada em agitador magnético (Fisatom 762A), durante 20 minutos, a temperatura ambiente (CHILLO et al., 2008). Os filmes foram produzidos por *casting*, sendo 10 mL da blenda despejada sobre uma placa de teflon (diâmetro de 6,5 cm) e espalhadas com movimentos circulares, de forma a cobrir toda a superfície. As placas devidamente identificadas foram expostas a temperatura ambiente durante 48 horas até secagem completa (VÁSCONES et al., 2009).

5.3.2. Elaboração dos kits de massas de pastel

As massas frescas tipo pastel e embalagens para acondicionamento foram fornecidas por uma fábrica de massas, localizada em Alegre - Espírito Santo. As massas foram produzidas isentas de sorbato de potássio e fornecidas em formato de rolo (0,19 x 2,5 m). Durante o processo de recebimento e produção dos kits de massas contendo filmes separadores, os rolos de massas foram mantidos sob temperatura de refrigeração (6 °C). Os pacotes de massas foram sanitizados com álcool 70 % antes da manipulação dos mesmos em capela de fluxo contínuo.

As embalagens, pote plástico (PVC) e sacola plástica (PEBD), foram submetidos a um processo de sanitização com luz UV por 20 minutos. Posteriormente, os filmes de PEC20, PEC30, QUI70 e QUI60 foram submetidos ao mesmo procedimento. Os rolos de massa foram modelados em formato circular (diâmetro de 6,0 cm) por auxílio de uma forma, as massas foram acomodadas umas sobre as outras e intercaladas pelos filmes ativos sendo posteriormente, inseridas em pote de PVC.

Os kits foram compostos por 9 discos de massas de pastel e 10 filmes ativos. Após a identificação, os kits foram envasados em sacos de polietileno de baixa

densidade (PEBD), selados em seladora a quente (Sulpack SP400 T6) e armazenados a 6 ± 1 °C durante o período de 42 dias. Registrou-se o peso dos kits no tempo inicial. Destinou-se um kit para cada tempo de análise. Os kits controle foram compostos por massa de pastel comercial e massa de pastel sem sorbato de potássio intercalados pelo o filme comercial contido nos rolos de massa de pastel adquiridos.

5.3.3. Planjamento experimental e Análise estatística dos dados

As análises de caracterização microbiológicas e físico-químicas dos kits controle: CC e CSS, e os kits contendo filmes ativos biodegradáveis: PEC30, PEC20, QUI70 e QUI60, foram realizadas nos tempos 0 e 42 dias de armazenamento, totalizando 12 tratamentos em esquema fatorial, no delineamento inteiramente casualizado, com três repetições.

Realizou-se análises microbiológicas das massas quanto a contagem total de mesófilos, fungos e leveduras e coliformes a 35 e a 45 °C; e quanto os aspectos físico-químicos: medida potenciométrica, atividade de água, acidez, cor e textura (Figura 20).

Os dados experimentais foram submetidos a Análise de Variância e teste de comparação entre médias, ao nível de 5% de significância. A análise estatística dos dados foi realizada por meio do programa estatístico GENES (CRUZ, 2013).

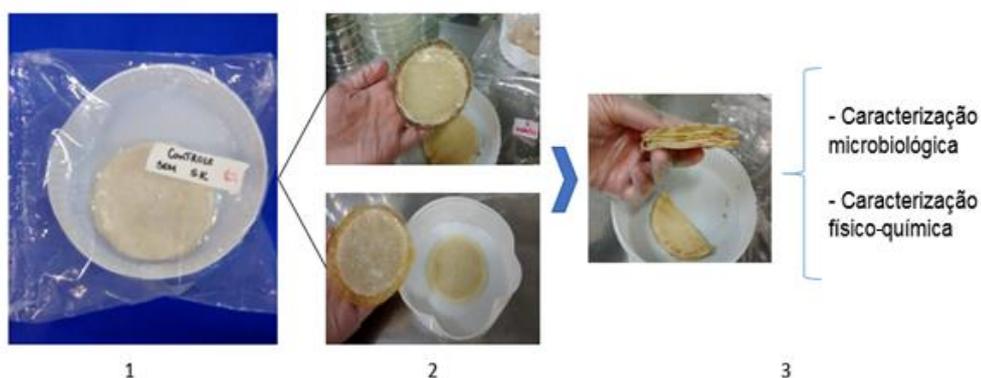


Figura 20: Processo de caracterização das massas frescas 1) preparo e armazenamento dos kits, 2) retirada dos filmes, 3) preparo da amostra para análise

5.3.4. Avaliação microbiológica

Os procedimentos foram realizados de acordo com a metodologia da *American Public Health Association* (APHA, 2001). Determinou-se a contagem de mesófilos

aeróbios, coliformes a 35°C, coliformes a 45°C, fungos filamentosos e leveduras presentes na massa durante o período de armazenamento, nos tempos 0 e 42 dias. Os resultados foram expressos em unidades formadoras de colônias por grama de massa de pastel fresca (UFC/g) exceto para o grupo de coliformes, expressos em Número Mais Provável por grama (NMP/g).

5.3.4.1. Preparo das diluições

As amostras foram coletadas dos kits (filme+massa) nos tempos 0 e 42 dias. Antes da abertura da embalagem, realizou-se a limpeza e sanitização com álcool 70%, então retirou-se 25 g de amostra com auxílio de uma pinça estéril. Adicionou-se 225 mL de água peptonada 0,1% (Himedia®, Índia) a amostra, e homogenizou-se a solução em *Stomacher* (Stomax, modelo MA033) por 120 s. Assim obteve-se a primeira diluição da amostra. As demais diluições foram obtidas meio a transferência de uma alíquota de 1 mL da diluição anterior para um tubo contendo 9 mL de água peptonada (0,1%) e assim, sucessivamente. Os tubos de diluições foram devidamente homogeneizados por agitação em vórtex (Warmnest VX-38) antes da retirada das alíquotas.

5.3.4.2. Contagem de mesófilos

A determinação de mesófilos e psicotróficos foi realizada pela técnica de plaqueamento por profundidade utilizando o ágar padrão para contagem (PCA) (Himedia®, Índia). Transferiu-se uma alíquota de 1 mL das diluições de interesse para placa de Petri, previamente identificadas, e acrescidas de aproximadamente 20 mL de ágar padrão para contagem (PCA) no estado líquido (45 °C). Posteriormente procedeu-se com a homogeneização da alíquota no meio de cultura. Após a solidificação do meio, as placas foram incubadas invertidas a 35 °C por 48 horas.

5.3.4.3. Contagem de fungos filamentosos e leveduras

A técnica de plaqueamento em superfície foi utilizada para a determinação da contagem de fungos filamentosos e leveduras. Placas de petri contendo 15 mL de meio Ágar Batata Dextrose (BDA) (Fluka®, Espanha) acidificado com 1% ácido tartárico (10%) (Proquímicos, Brasil) foi inoculado com alíquota de 0,1 mL para cada diluição, em duplicata. Com auxílio de uma alça de Drigalski, o inóculo foi espalhado

por toda a superfície do meio, e posteriormente as placas foram incubadas a 25 °C por 5 dias e realizada a contagem. Os resultados foram expressos em UFC/g.

5.3.4.4. Contagem de coliformes a 35 °C e coliformes a 45°C

Utilizou-se a técnica de Número Mais Provável (NMP) para estimar a contagem total de coliformes a 35 °C e coliformes a 45 °C. No teste presuntivo, transferiu-se 1 mL da amostra e suas respectivas diluições para tubos com caldo Lauril Sulfato Triptose (LST) (MicroMED, Brasil) contendo tubos de Durhan. Os tubos identificados foram incubados a 35°C por 48 horas. Para os tubos positivos, ou seja, com presença de bolhas, turbidez ou presença de gás, fez-se a transferência de uma alíquota por auxílio de alça de platina para tubos contendo caldo EC (Himedia®, Índia), e incubou-se os tubos a 45°C em banho maria e caldo Verde Brilhante Bile e Lactose (VBBL) (Fluka, Suíça) incubando-os a 35°C para teste confirmativo quanto a presença de coliforme a 45° e coliformes a 35 °C, respectivamente.

5.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes após aplicação

Os filmes aplicados à massa de pastel foram avaliados por microscopia de superfície após o período de 42 dias de armazenamento a fim de avaliar a migração do sorbato de potássio para a massa.

Fitas adesivas foram utilizadas para colar o suporte porta-amostra do microscópio (*stub*) no qual cupons (1 x 1 cm) dos filmes foram fixados. Os filmes foram metalizados com uma camada fina de ouro e observados a uma aproximação de 10.000x e 5.000x.

5.3.6. Caracterização das massas

5.3.6.1. Medida potenciométrica

A medida potenciométrica (pH) das massas foi realizada nos tempos 0 e 42 dias de armazenamento. Para o preparo da amostra retirou-se 5 g de massa de pastel e adicionou-se 100 mL de água destilada. Em seguida, a amostra foi homogeneizada em Stomacker durante 120 s. As amostras foram levadas ao pHmetro para leitura direta do pH. A análise foi realizada em triplicata.

5.3.6.2. Acidez

A quantificação da acidez foi realizada em triplicata conforme metodologia do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008). Pesou-se 5 g de massa, adicionou-se 50 mL de água destilada, a solução foi agitada em Stomacker. Posteriormente as amostras foram tituladas com NaOH 0,01N até obtenção do ponto de viragem (coloração rósea). O cálculo de acidez deu-se por meio da Equação 1 onde, V é o volume da solução de NaOH (mL), N a concentração molar do titulante (mol/L), fc o fator de correção da base e m a massa da amostra (g).

$$Acidez = V \times N \times fc / m \quad [\text{Equação 1}]$$

5.3.6.3. Atividade de água

A atividade de água das massas foi obtida por medida direta no equipamento (ROTRONIC, modelo C1). Retirou-se uma folha de massa de pastel localizada na parte central do kit (5ª folha), modelou-se a amostra com auxílio do copo de prova e fez-se a leitura no equipamento. Os valores de atividade de água foram realizados em triplicata, calculando-se a média e desvio padrão.

5.3.6.4. Cor instrumental das massas de pastel

Por meio do uso de um colorímetro (Spectrometer KONICA MINOLTA, modelo CM-5) determinou-se a cor da superfície das massas com base na escala Hunter e CIELab. As medições foram realizadas no modo de absorvância. Antes de cada medição, o colorímetro foi calibrado utilizando uma cerâmica preta e branca. Os parâmetros de cor foram avaliados no início (tempo zero) e no final do armazenamento (42 dias) e determinou-se a variação de cor das massas por meio a aplicação da equação 10 conforme metodologia da AOAC (1995), em triplicata.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad [\text{Equação 2}]$$

Em que ΔL , Δa , Δb são as diferenças entre os parâmetros de cor no início e após o armazenamento sendo os valores de L^* , a^* e b^* referentes a luminosidade, coordenada cromática verde-vermelho e amarelo-azul, respectivamente. A análise foi realizada com três repetições.

5.3.6.5. Perfil de textura

As propriedades texturais da massa foram avaliadas utilizando-se Analisador de Textura Brookfield® (Modelo CT310K). O analisador de textura equipado com uma ponta de prova TA4-1000 com célula de carga de 10 kg, teste em modo compressão, valor de referência 3mm, carga tiger 3,0 N e velocidade 0,5 mm/s². As massas foram comprimidas a uma velocidade 0,5 mm/s, a distância de compressão foi de 3 mm, sendo um ciclo completo. Os filmes que intercalavam os discos de massa foram retirados, e as massas foram cortadas em 4 partes iguais. A amostra foi composta por 6 discos de massa de pastel, com dimensões de 60 x 60 x 20 mm. O preparo da amostra ocorreu no momento exato da análise para evitar perda de umidade da massa para o ambiente.

Determinou-se os parâmetros de textura: dureza, adesividade, resiliência e fraturabilidade. O teste foi realizado em duplicata com três repetições.

5.3.5.6. Perda de massa

Para avaliar a perda de massa (%) dos kits foram realizadas pesagens ao longo do tempo de armazenamento das massas, tempo zero e 42. A diferença de peso foi calculada com base na equação 3.

$$\Delta p = m_i - m_f \quad [\text{Equação 3}]$$

5.3.6.7. Presença de Limosidade

A presença de limosidade das amostras foi avaliada visualmente por meio da observação dos kits de massa de pastel durante todo o armazenamento. Definiu-se como presença de limosidade o aparecimento de limo, retenção de água entre o filme e a massa, e a presença de odor característico.

5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4.1. Contagem microbiológica

Na contagem de mesófilos, observa-se que o kit CC, que continham SK na massa apresentaram média de valor de 3,3 log UFC/g no tempo 42 dias (Tabela 11). Enquanto os kits contendo filmes de quitosana apresentaram redução da contagem de mesófilos após 42 dias, em que a contagem inicial de 4,3 log UFC/g reduziu para 2,5 no kit com filmes de QUI70 e para 1,8 log UFC/g no kit com filmes de QUI60.

Já os kits contendo filmes de pectina, PEC20 e PEC30, equiparam-se à contagem de mesófilos da massa controle comercial (CC) no tempo de 42 dias.

Vale ressaltar que os kits com filmes de pectina continham concentrações de SK maiores, PEC30 (0,07g) e PEC20 (0,08g) quando comparados aos filmes de QUI70 (0,03g) e QUI60 (0,04g). Por esta razão, confirma-se que a quitosana surtiu efeito antimicrobiano frente às bactérias mesófilas ($p < 0,05$). Os filmes QUI70 e QUI60 proporcionaram reduções significativas na contagem de mesófilos após 42 dias de armazenamento.

Tabela 11: Análise microbiológica das massas frescas tipo pastel durante o armazenamento

Mesófilos (log UFC/g) ¹						
MASSA*	FILMES					
	CC	CSS	QUI70	QUI60	PEC30	PEC20
Tempo 0	4,6 Aa	4,3 Aa	4,3 Aa	4,3 Aa	4,3 Aa	4,3 Aa
Após 42 dias	3,3 ABCa	4,3 ABa	2,5 BCb	1,8 Cb	3,2 ABCa	4,5 Aa
C.V. (%)	27,0					
Fungos e Leveduras (log UFC/g) ¹						
MASSA	FILMES					
	CC	CSS	QUI70	QUI60	PEC30	PEC20
Tempo 0	2,8 Aa	3,0 Aa	3,0 Aa	3,0 Aa	3,0 Aa	3,0 Aa
Após 42 dias	3,8 Aba	4,9 Ab	3,4 Aba	3,8 Aba	3,5 Aba	2,7 Ba
C.V. (%)	32,5					
Coliformes a 35 °C (NMP/g)						
MASSA	FILMES					
	CC	CSS	QUI70	QUI60	PEC30	PEC20
Tempo 0	8,1 ±1,6	9,1 ±1,5	9,1 ±1,5	9,1 ±1,5	9,1 ±1,5	9,1 ±1,5
Após 42 dias	13,7 ±3,2	83,7 ±135,4	5,9 ±2,5	6,8 ±3,5	8,2 ±2,5	20,3 ±12,9
Coliformes a 45 °C (NMP/g)						
MASSA	FILMES					
	CC	CSS	QUI70	QUI60	PEC30	PEC20
Tempo 0	5,5 ±3,9	9,1 ±1,5	9,1 ±1,5	9,1 ±1,5	9,1 ±1,5	9,1 ±1,5
Após 42 dias	13,3 ±2,9	7,2 ±6,8	10,3 ±0,6	7,7 ±4,0	6,6 ±3,2	34,7 ±50,6

¹Pares de médias seguidas de pelo menos uma mesma letra maiúscula na LINHA, ou de pelo menos uma mesma letra minúscula na COLUNA, não diferem entre si pelo teste de Duncan ($p > 0.05$). ²Para Coliformes não considerou-se os resultados dos testes de hipótese, pois não foram atendidas as pressuposições de homogeneidade de variância e de normalidade.

*Composição dos kits de massa de pastel:

CC - massa com sorbato (SK) e intercalada com filme de polietileno de baixa densidade (PEBD);

CSS - massa sem SK e intercalada com filme de PEBD;

QUI70- massa sem conservante e intercalada com filme ativo de quitosana 70% e SK 0.3%;

QUI60- massa sem conservante e intercalada com filme ativo de quitosana 60% e SK 0.4%;

PEC30- massa sem conservante e intercalada com filme ativo de pectina 30% e SK 0.7%;

PEC20- massa sem conservante e intercalada com filme ativo de pectina 20% e SK 0.8%.

Em relação a contagem de fungos e leveduras, observa-se no kit CSS que houve crescimento de 1,9 ciclos log, já os filmes ativos mantiveram valores próximos a contagem inicial com pequeno aumento entre 0,4 a 0,8 ciclos log (Tabela 11). Isso demonstra que os filmes produzidos mantiveram comportamento semelhante ao kit de massas comerciais, ou seja, os filmes ativos foram capazes de manter a qualidade das massas quanto ao desenvolvimento de fungos e leveduras por 42 dias de armazenamento.

Flores et al. (2010) estudaram o efeito do SK 0,3% incorporado em filmes para a inibição do fungo *Zygosaccharomyces bailii* quando em contato com um modelo de alimento semisólido acidificado e com alta atividade de água (ágar Sabouraud com 0,98 aw e pH 4,5) previamente contaminado, e observaram que os filmes exerceram ação antimicrobiana eficaz na redução da fase *lag* e concluíram que o sorbato apresentou-se biodisponível para atuar como barreira a fontes externas de contaminação. A eficiência do ácido sorbico frente aos fungos e leveduras e bactérias psicotróficas também foi verificado por Silveira et al. (2007) e Moraes et al. (2011).

Isso demonstra a efetividade da inserção de sorbato em filmes ativos no controle de fungos. O filme contendo o conservante, sorbato de potássio, em contato direto com a superfície da massa úmida, permite a dispersão e dissolução do sorbato na massa (ácido sórbico) permitindo uma ação do conservante de forma gradativa na superfície do alimento. Este transpassa a parede celular microbiana e reduz o pH no interior da célula por ionização das moléculas do ácido (forma não dissociada) gerando perturbação no transporte de substratos e alteração da permeabilidade da membrana celular, causando um desequilíbrio químico no interior da célula microbiana (ESWARANANDAM et al., 2004; SHEN et al., 2010).

Quanto a contagem de coliformes a 35 °C, os kits PEC20, CC e CSS, apresentaram aumento da contagem. Enquanto os kits de QUI70, QUI60 e PEC30 reduziram numericamente a contagem desse grupo microbiano.

As massas revestidas com filmes ativos de PEC20 apresentaram um aumento de 2 a 3 vezes em relação a sua contagem inicial para os grupos de coliformes a 35 e a 45 °C. Isso demonstra que a pectina, boa fonte energética, favoreceu o desenvolvimento desses microrganismos.

Todos os kits mantiveram-se dentro dos padrões estabelecidos em legislação para coliformes a 45 °C para amostra indicativa, 10^2 NMP/g (BRASIL, 2001).

Segundo Vásconez et al. (2009) as interações entre o SK e a quitosana pode inibir os grupos amino livres da quitosana e prejudicar a sua ação antimicrobiana. Visto que, o grupo amino da quitosana, NH₂ protonado (NH₃), por meio de interações eletrostáticas com grupos aniônicos da membrana celular microbiana, leva ao extravazamento de constituintes proteicos e outros componentes intracelulares desestabilizando a célula microbiana e até mesmo a morte celular (PRANOTO et al., 2005; XU et al., 2005).

Os parâmetros de qualidade e segurança microbiológica das massas foram mantidas ao longo do tempo de 42 dias de armazenamento dos kits. Logo, conclui-se que a inserção dos filmes ativos de quitosana:PVA (70:30 e 60:40) e pectina:PVA (30:70) podem ser aplicados com a finalidade de manter os padrões de qualidade microbiológica das massas frescas de pastel. Sendo os filmes de QUI70 e QUI60 os que apresentaram maior destaque na inibição de mesófilos, um dos principais causadores de deterioração das massas.

5.4.2. Microscopia eletrônica de varredura dos filmes após aplicação

Os filmes aplicados às massas frescas como separadores (PEC20, PEC30, QUI 70 e QUI60) após os 45 dias de armazenamento das massas de pastel foram submetidos a análise de microscopia eletrônica de varredura (Figura 21 e 22).

Percebe-se por análise das micrografias dos filmes de PEC20 e PEC30, que a matriz polimérica foi alterada após serem aplicadas a massas de pastel, exibindo pontos claros com centro escuro, sugerindo espaços vazios (Figura 21). As setas foram utilizadas para evidenciar a presença de pontos maiores que evidenciam a perfuração do filme. Acredita-se que os cristais de sorbato de potássio tenham difundido para a massa fresca de pastel uma vez que estes são altamente solúveis em água.

Essa ocorrência teve menor incidência nos filmes de QUI70 e QUI60 uma vez que estes eram constituídos por menores teores de SK de 0,3 e 04% respectivamente.

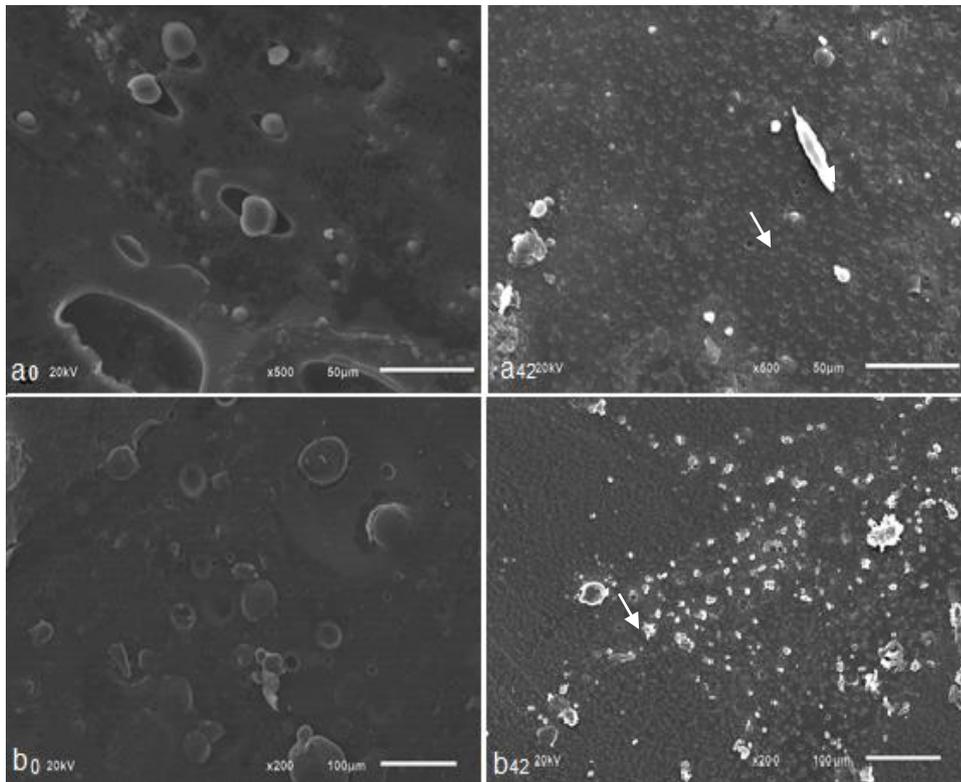


Figura 21: Micrografias da área superficial dos filmes PEC20 antes (a0) e após aplicação (a42); PEC30 antes (b0) e após aplicação (b42)

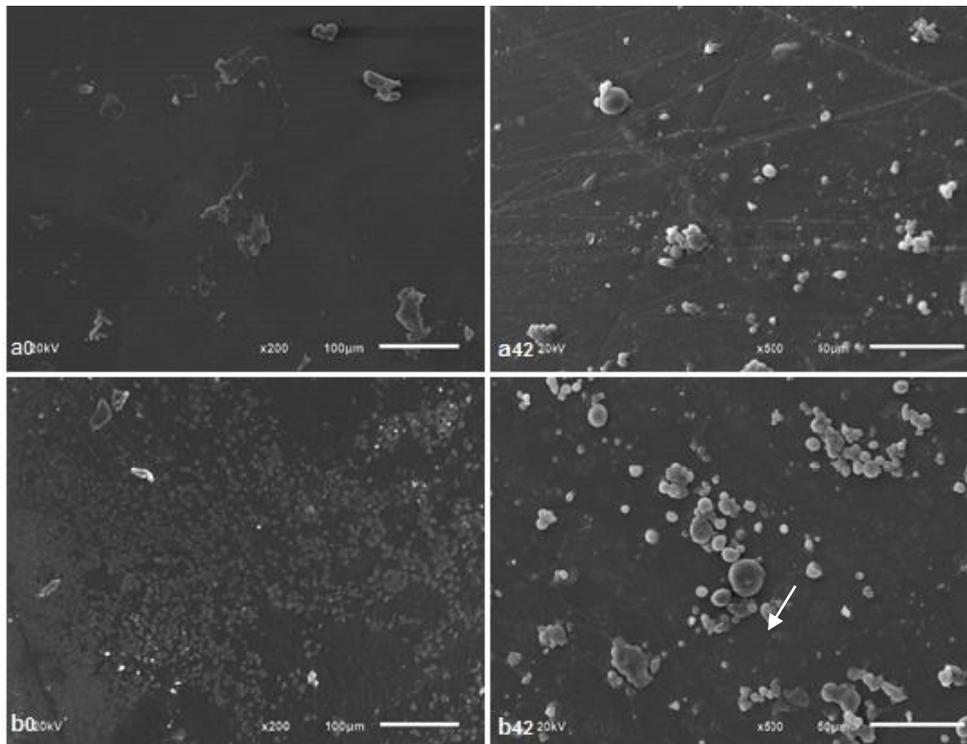


Figura 22: Micrografias da área superficial dos filmes QUI60 antes (a0) e após aplicação (a42), QUI70 antes (b0) e após aplicação (b42)

A morfologia dos cristais de sorbato de potássio apresentam formato de prisma, com tamanhos variados e pouco espesso (Figura 23). A presença do SK foi confirmada por MEV de superfície dos filmes de PEC20 e PVA100 (Figura 23).

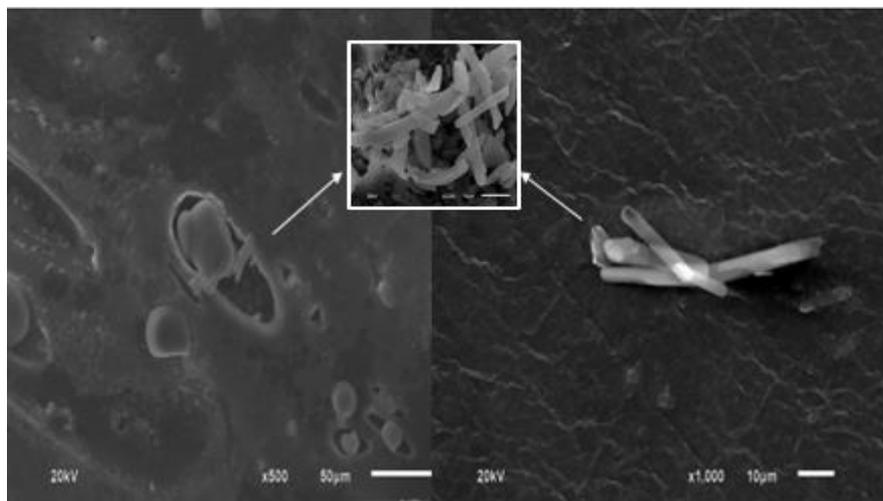


Figura 23: Presença de cristal de sorbato de potássio na matriz polimérica dos filmes de PEC20 (x500) e PVA100 (x1000)

Sousa et al. (2016) ao avaliarem as características de filmes de amido contendo sorbato durante o armazenamento de massa fresca de lasanha observaram que o sorbato alterou a homogeneidade da matriz polimérica tornando-a áspera, com conglomerados de amido e fissuras.

As micrografias antes e após aplicação dos filmes, permitiu observar que o sorbato de potássio afetou a homogeneidade da matriz polimérica. Quando o SK entrou em contato com a alta umidade das massas, este difundiu-se levando a formação de poros na matriz. Esses eventos foram mais pronunciados nos filmes de PEC20 e PEC30, uma vez que tinha maior concentração de SK.

Esses resultados corroboram com os resultados obtidos na análise de permeabilidade dos filmes, capítulo 1.

5.4.3. Propriedades físico-químicas das massas

O valor de pH e acidez das massas dos kits QUI70, QUI60, PEC30, PEC20 e do kit controle CSS, mantiveram-se constantes durante o período de armazenamento de 42 dias (Tabela12). Esse resultado demonstra que as massas revestidas com filmes ativos apresentaram-se estáveis e em acordo com a resolução nº 93 de 2000

que diz respeito ao padrão de identidade e qualidade de massa alimentícia, pH 6, acidez máxima de 5 mL de NaOH a cada 100 g do produto (BRASIL, 2000).

Além disso, não foi observado a presença de limonosidade em nenhum kit durante o período de 42 dias de armazenamento.

Tabela 12: Presença de cristal de sorbato de potássio na matriz polimérica dos filmes de PEC20 (x500) e PVA100 (x1000)

pH						
MASSA	FILMES					
	CC	CSS	QUI70	QUI60	PEC30	PEC20
Pós preparo	6,1 Aa	6,0 Aa				
Após 42 dias	5,3 Bb	5,8 Aba	6,2 Aa	6,1 Aba	6,3 Aa	6,2 Aa
C.V. (%)	5,2					
Aw						
MASSA	FILMES					
	CC	CSS	QUI70	QUI60	PEC30	PEC20
Pós preparo	0,96 Aa	0,97 Aa	0,97 Aa	0,97 Aa	0,97 Aa	0,98 Aa
Após 42 dias	0,93 Aa	0,92 Ab	0,92 Ab	0,93 Ab	0,92 Ab	0,93 Ab
C.V. (%)	2,4					
Acidez (%)						
MASSA	FILMES					
	CC	CSS	QUI70	QUI60	PEC30	PEC20
Pós preparo	0,7 Ab	0,6 Aa				
Após 42 dias	1,9 Aa	0,8 Aba	0,6 Ba	0,9 Aba	0,9 Aba	1,2Aba
C.V. (%)	54,2					

¹Pares de médias seguidas de pelo menos uma mesma letra maiúscula na LINHA, ou de pelo menos uma mesma letra minúscula na COLUNA, não diferem entre si pelo teste de Duncan ($p > 0.05$). ²Para Coliformes não considerou os resultados dos testes de hipótese, pois não foram atendidas as pressuposições de homogeneidade de variância e de normalidade.

*Composição dos kits de massa de pastel:

CC - massa com sorbato (SK) e intercalada com filme de polietileno de baixa densidade (PEBD);

CSS - massa sem SK e intercalada com filme de PEBD;

QUI70- massa sem conservante e intercalada com filme ativo de quitosana 70% e SK 0.3%;

QUI60- massa sem conservante e intercalada com filme ativo de quitosana 60% e SK 0.4%;

PEC30- massa sem conservante e intercalada com filme ativo de pectina 30% e SK 0.7%;

PEC20- massa sem conservante e intercalada com filme ativo de pectina 20% e SK 0.8%.

O kit CC apresentou comportamento diferente dos demais, apresentando redução significativa no valor de pH e aumento da acidez da massa após 42 dias. Essas variações podem estar relacionadas ao aumento da contagem microbiana ou em razão do sorbato de potássio nas massas. A primeira hipótese está condizente com os resultados encontrados na análise de contagem microbiana (Tabela 11). O aumento da população microbiana deteriorante ao consumir fontes energéticas como açúcares, produz ácidos orgânicos como metabólicos secundários da reação, colaborando com o aumento do teor de acidez da massa. Esse aspecto pode influenciar negativamente os aspectos sensoriais, de estabilidade e conservação dos

produtos enquanto modificações do pH nos alimentos pode afetar os aspectos de textura, viscosidade, atividade enzimática (SOUZA et al., 2010).

Em relação a atividade de água dos kits, observou-se que após 42 dias de armazenamento, houve redução da a_w dos kits CSS, QUI70, QUI60, PEC30 e PEC20 com valor mínimo de 0,92. Essa redução é numericamente pequena, porém evidencia uma tendência à perda de umidade das massas frescas. Entretanto, o estudo da perda de peso dos kits apresentou mínimas variações. Valores de a_w semelhantes foram apresentados por Lúcio et al. (2007).

Todo alimento tende a entrar em equilíbrio com o meio externo, promovendo trocas gasosas e de vapor de água. Em produtos frescos essa ocorrência é recorrente. Entretanto, faz-se necessário avaliar a progressão dessa perda de massa de água nas massas frescas tipo pastel em períodos de armazenamento mais longos. Uma vez que a a_w das massas frescas está diretamente relacionada aos aspectos de textura tais como elasticidade, masgabilidade e dureza, podendo tornar-se quebradiça por perda de massa de água ou altamente pegajosa e adesiva dado a absorção de moléculas de água.

Como observado por Sousa et al. (2016), as massas revestidas com filmes de SK sofreram reduções significativas no teor de umidade, apresentando filmes úmidos devido à difusão de água da massa para o filme.

Com base na caracterização físico-química das massas, concluí-se que a aplicação dos filmes ativos em massas frescas se faz consistente uma vez que mantém a estabilidade do produto, considerando o período avaliado.

5.4.4. Aspectos de cor das massas

A coordenada de cromaticidade L^* apresentou variações para os kits contendo filmes ativos, QUI70, QUI60, PEC30 e PEC20, quando comparadas aos kits controles CC e CSS no tempo de 42 dias (Tabela 13). Isto demonstra que as massas armazenadas com filmes ativos diminuíram sua luminosidade, apresentando ligeira redução no brilho.

Pequenas variações ocorreram ao longo do armazenamento para a coordenada de cromaticidade a^* no qual, os valores mantiveram-se próximo do valor zero. O mesmo ocorreu no estudo de Sousa (2012) com massa fresca tipo lasanha.

Tabela 13: Parâmetros de cor das massas frescas tipo pastel durante o armazenamento

Coordenada cromática L* ¹						
MASSA*	FILME					
	CC	CSS	QUI70	QUI60	PEC30	PEC20
Tempo 0	74,2 Aa	77,3 Aa	77,3 Aa	77,3 Aa	77,3 Aa	77,3 Aa
Após 42 dias	71,8 Aa	72,5 Aa	68,5 Ab	68,1 Ab	67,6 Ab	67,3 Ab
C.V. (%)	4,41					
Coordenada cromática a*						
MASSA	FILME					
	CC	CSS	QUI70	QUI60	PEC30	PEC20
Tempo 0	-0,1 ±0,4	-0,2 ±0,4	-0,2 ±0,4	-0,2 ±0,4	-0,2 ±0,4	-0,2 ±0,4
Após 42 dias	-0,01 ±0,9	0,1 ±0,9	1,1 ±0,4	0,4 ±0,8	0,9 ±0,8	0,7 ±0,7
Coordenada cromática b*						
MASSA	FILME					
	CC	CSS	QUI70	QUI60	PEC30	PEC20
Tempo 0	17,5 Aa	17,0 Aa	17,0 Aa	17,0 Aa	17,0 Aa	17,0 Aa
Após 42 dias	16,0 Aa	14,1 Aa	14,3 Aa	13,6 Ab	15,3 Aa	15,9 Aa
C.V. (%)	11,22					
ΔE						
MASSA	FILME					
	CC	CSS	QUI70	QUI60	PEC30	PEC20
Após 42 dias	6,7 ±2,2	6,0 ±3,4	9,5 ±6,0	10,0 ±4,2	10,1 ±5,1	10,4 ±1,8

¹Pares de médias seguidas de pelo menos uma mesma letra maiúscula na LINHA, ou de pelo menos uma mesma letra minúscula na COLUNA, não diferem entre si pelo teste de Duncan ($p > 0.05$). ²Para Coliformes não considerou os resultados dos testes de hipótese, pois não foram atendidas as pressuposições de homogeneidade de variância e de normalidade.

*Composição dos kits de massa de pastel:

CC - massa com sorbato (SK) e intercalada com filme de polietileno de baixa densidade (PEBD);

CSS - massa sem SK e intercalada com filme de PEBD;

QUI70- massa sem conservante e intercalada com filme ativo de quitosana 70% e SK 0.3%;

QUI60- massa sem conservante e intercalada com filme ativo de quitosana 60% e SK 0.4%;

PEC30- massa sem conservante e intercalada com filme ativo de pectina 30% e SK 0.7%;

PEC20- massa sem conservante e intercalada com filme ativo de pectina 20% e SK 0.8%.

Já o parâmetro b* mostrou-se positivo para todos os kits, evidenciando a cor amarelo. Esse aspecto é condizente com o encontrado na literatura.

Como dito anteriormente, os parâmetros de cor de um determinado produto variam com a sua composição, e podem ser influenciados pelos revestimentos aplicados, como observado neste estudo. Entretanto espera-se que o produto não seja descaracterizado visto que isto pode influenciar na intenção de compra dos consumidores.

Segundo Fernandes et al. (2011) a empresa fabricante de equipamentos óticos, Konica Minolta, estipula valores de diferença de cor (ΔE) que sejam perceptíveis a olho nu. Valores de $\Delta E < 1,5$ é pequeno e não distinguível; ΔE entre $3.0 < \Delta E < 6.0$ é

facilmente distinguível; $6.0 < \Delta E < 12.0$ é considerado uma grande variação; e $\Delta E > 12.0$ muito grande.

O ΔE das massas revestidas com filmes ativos, no tempo 42, estão na faixa de 9,5 a 10,4 sendo classificada como uma variação grande (ΔE de 6 a 12), e visualmente perceptível (Tabela 13). Além disso, ao compararmos os kits uns com os outros, nota-se que os kits de PEC20 e PEC30 apresentaram coloração mais avermelhada enquanto os kits de QUI70 e QUI60, apresentaram-se esbranquiçados (Figura 24).

No estudo de Carini et al. (2009) as massas de lasanha armazenadas com filmes biodegradáveis contendo sorbato de potássio apresentaram diferença de cor ao longo do tempo e variaram em razão da concentração de SK.



Figura 24: Massa fresca tipo pastel após 42 dias de armazenamento, kits controle: CC, CSS e kits com filmes ativos: PEC20, PEC30, QUI60 e QUI 70

De modo geral, o aspecto de cor visual dos kits contendo filmes ativos, após 42 dias de armazenamento, distinguíram dos kits controle. Entretanto, para avaliar o impacto dessa alteração da cor na intenção de compra do produto seria necessário aplicar um estudo de aceitabilidade.

5.4.5. Perfil de textura

Com excessão do kit controle sem sorbato (CSS), todos os kits apresentaram aumento da dureza e da fraturabilidade em relação ao tempo 0 (Tabela 14). Isso indica que as massas dos kits CC, QUI70, QUI60, PEC30 e PEC20, tornaram-se mais

rígidas. Já o kit CSS, manteve os parâmetros de dureza e fraturabilidade, praticamente constantes, em torno de 7,0 N e 5,0 N, respectivamente (Tabela 14).

A massa de pastel fresca sem sorbato possui características diferentes, apresentam mais esticável, pegajosa e adesiva o que dificultava a manipulação da mesma, possivelmente em razão da ausência de sorbato de potássio.

Os kits contendo filmes ativos modificaram os aspectos de dureza e fraturabilidade das massas após 42 dias de armazenamento (Tabela 14) que deu-se, provavelmente, em consequência da difusão do sorbato de potássio para as massas, observado no capítulo 1.

Tabela 14: Aspectos de textura das massas frescas durante armazenamento

Dureza (N)						
MASSA*	FILME					
	CC	CSS	QUI70	QUI60	PEC30	PEC20
Pós preparo	10,4 ±6,2	7,1 ±1,7	7,1 ±1,7	7,1 ±1,7	7,1 ±1,7	7,1 ±1,7
Após 42 dias	14,4 ±8,3	7,0 ±2,4	13,5 ±2,4	12,3 ±4,0	15,1 ±4,3	11,8 ±3,7
Adesividade (mJ)						
MASSA	FILME					
	CC	CSS	QUI70	QUI60	PEC30	PEC20
Pós preparo	11,6 ±0,9	9,5 ±6,7	9,5 ±6,7	9,5 ±6,7	9,5 ±6,7	9,5 ±6,7
Após 42 dias	13,7 ±2,7	12,6 ±5,2	15,1 ±3,4	12,7 ±0,6	13,6 ±1,8	13,2 ±2,5
Resiliência						
MASSA	FILME					
	CC	CSS	QUI70	QUI60	PEC30	PEC20
Pós preparo	0,07 ±0,03	0,06 ±0,01	0,06 ±0,01	0,06 ±0,01	0,06 ±0,01	0,06 ±0,01
Após 42 dias	0,05 ±0,00	0,04 ±0,01	0,06 ±0,01	0,04 ±0,00	0,04 ±0,01	0,05 ±0,01
Fraturabilidade (N)						
MASSA	FILME					
	CC	CSS	QUI70	QUI60	PEC30	PEC20
Pós preparo	6,9 ±7,9	5,1 ±2,2	5,1 ±2,2	5,1 ±2,2	5,1 ±2,2	5,1 ±2,2
Após 42 dias	11,3 ±9,8	4,8 ±3,8	10,8 ±4,5	11,3 ±5,0	11,6 ±7,0	10,0 ±6,7

*Composição dos kits de massa de pastel: CC massa com sorbato (SK) e filme de polietileno de baixa densidade (PEBD); CSS: massa sem SK e filme de PEBD; QUI70: massa sem conservante com filme ativo de quitosana 70% com SK 0.3%; QUI60: massa sem conservante revestida com filme ativo de quitosana 60% com SK 0.4%; PEC30: massa sem conservante revestida com filme ativo de pectina 30% com SK 0.7% e PEC20: massa sem conservante revestida com filme ativo de pectina 20% com SK 0.8%.

A resiliência dos kits de massas manteve-se entre 0,07 a 0,04. Considera-se que este parâmetro apresentou mínimas variações ao longo do armazenamento de 42 dias para todos os tratamentos (Tabela 14).

Quanto a fraturabilidade, as massas revestidas com filmes ativos de QUI70, QUI60, PEC30 e PEC20 apresentaram um grande aumento, sendo o valor mínimo de 5,1 N para o tempo pós preparo e de 11,6 N para o tempo de 42 dias. A massa controle

comercial (CC) revestida com filme de PEBD aumentou sua fraturabilidade, passando de 6,9 para 11,3 N. Logo, percebe-se os kits contendo filmes ativos separadores apresentaram-se praticamente, duas vezes mais fraturáveis. Este comportamento foi semelhante ao kit controle (CC).

Sabe-se que os aspectos de textura da massa fresca podem afetar a aceitabilidade e intenção de compra da mesma, porém, outros fatores relacionados ao seu preparo também devem ser considerados. Por estas razões, há poucos relatos sobre a textura de massas frescas cruas. Em geral, os trabalhos exploram a textura de produtos prontos ou semi prontos.

No que diz respeito a textura das massas frescas, os kits de massa acondicionados com filmes ativos mantiveram comportamento condizente com o kit controle, logo, aconselha-se o uso dos filmes ativos como separadores de massa fresca tipo pastel.

5.5. CONCLUSÃO

Todos filmes ativos avaliados preservaram a qualidade microbiológica das massas frescas, no qual os filmes de QUI70 e QUI60 destacaram-se no controle de bactérias mesófilas e fungos e leveduras, sendo este último, o principal grupo deteriorante de massas frescas.

Os filmes ativos foram capazes de conservar os aspectos qualitativos e a estabilidade do produto. Os parâmetros físico-químicos e de textura das massas frescas de pastel apresentaram comportamento semelhante à massa comercial. Desse modo, concluí-se que os aspectos qualitativos do produto foram preservados durante todo período de armazenamento das massas, 42 dias.

Acrescenta-se que para tempos superiores de armazenagem, recomenda-se realizar a avaliação da perda de umidade das massas.

Portanto, o uso de filmes ativos de QUI70, QUI60, PEC30 e PEC20 como separadores de massas fresca de pastel pode ser explorado a nível comercial visto que manteve os parâmetros legislativos preconizados pela RDC nº 12 de 2001 e a RDC nº 93 de 2000 referentes aos padrões microbiológicos dos alimentos e padrão de identidade e qualidade de massas alimentícias.

REFERÊNCIAS

AOAC. Official methods of analysis 16th Ed. **Association of official analytical chemists**. Washington DC, USA. 1995.

BRASIL. **Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Massa Alimentícia**. RDC nº 93, de 31 de outubro de 2000. Brasil, 2000. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/2000/93_00rdc.htm> Acesso: 21. abr. 2017.

BRASIL. **Regulamento de Normas Técnicas Especiais**, CNNPA nº 12 de 1978. Brasil, 1987. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/12_78.pdf Acesso em: 23. Abr. 2017.

BOTREL, D. A.; SOARES, N. F. F.; ESPITIA, P. J. P.; SOUSA, S.; RENHEM I. R. T. Avaliação de filme incorporado com óleo essencial de orégano para conservação de pizza pronta. **Revista Ceres**, V. 57, N. 3, p. 283–291, 2010.

CARINI, E., VITTADINI, E., CURTI, E., ANTONIAZZI, F. Effects of different shaping modes on physico-chemical properties and water status of fresh pasta. **Journal of Food Engineering**, v. 93, p. 400-406, 2009.

COMELLI, C.; CHIARINI, E.; PRADO, S. P. T. O.; BERGAMINI, M. A. M. Avaliação microbiológica e da rotulagem de massas alimentícias frescas e refrigeradas comercializadas em feiras livres e supermercados. **Alimentos e Nutrição**, v. 22, p. 251–258, 2011.

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

CRUZ, C.D. GENES - a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. **Acta Scientiarum**, v.35, n.3, p.271-276, 2013.

FERNANDES, A. M; SORATTO, R. P.; EVANGELISTA, R. M.; SILVA, B. L.; SOUZA-SCHLICK, G. D. Produtividade e esverdeamento pós-colheita de tubérculos de cultivares de batata produzidos na safra de inverno. **Ciência Agrônômica**, v. 42, n. 2, p. 502–508, 2011. Disponível em: <<http://www.ccarevista.ufc.br/seer/index.php/ccarevista/article/view/983>> Acesso em: junho. 2017.

FLORES, S. K.; COSTA, D.; YAMASHITA, F.; GERSCHENSON, L. N.; GROSSMANN, M. V. Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum effect on properties of tapioca starch films obtained by extrusion. **Materials Science and Engineering C**, v. 30, n. 1, p. 196–202, 2010.

IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4 ed. São Paulo: 1018p. 2008.

LIU, N; CHEN, X; HYUN-JIN PARK, H; LIU, C; LIU, C; MENG, X; YU, L. Effect of MW and concentration of chitosan on antibacterial activity of Escherichia coli. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 60–65, 2006.

LÚCIO, L. M. F.; SILVEIRA, M. F. A.; GERALDINE, R. M.; TAKEUCHI, K. P.; TORRES, M. C. L.; MOURA, C. J. **Uso de filmes ativos microbianos incorporados com óleo essencial de orégano (*Origanum vulgare* L.) na conservação de massa fresca.** (Resumo expandido) Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos Universidade Federal de Goiás. Disponível em: http://www.sbpnet.org.br/livro/63ra/conpeex/pibic/trabalhos/LISIA_MA.PDF. Acesso em: abril, 2017.

MORAES, A. R. F.; VIDIGAL, M. C. T. R.; SOARES, N. F. F.; MORAES, L. P.; MELO, N. R.; GONÇALVES, M. P. J. Desenvolvimento e avaliação de filme antimicrobiano aromatizado para aplicação em massa de pastel. **Ciência Rural**, v. 41, n. 3, p. 537–543, 2011.

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

PRANOTO, Y.; RAKSHIT, S. K. Ã.; SALOKHE, V. M. Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil , potassium sorbate and nisin. **LWT - Food Science and Technology**, v. 38, p. 859–865, 2005.

SBRT. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. **Dossiê Técnico: Massas Alimentícias.** Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro. 2006. Disponível em: <<http://respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MjY=>> Acesso em: abril, 2017.

SHEN, X. L.; WU, J. M.; CHEN, Y.; ZHAO, G. Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 4, p. 285–290, 2010.

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

SMID, E. J.; GORRIS, L. GM. Natural antimicrobials for food preservation. **Food science and technology-new york-marcel dekker**, p. 285-308, 1999.

SOUSA, G. M. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos e aplicação na conservação de massa alimentícia fresca.** 88f. (Dissertação - Mestrado em Ciencia e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Goiás, 2012.

SOUSA, G. M.; YAMASHITA, F.; SOARES JÚNIOR, M. S. Application of biodegradable films made from rice flour, poly(butylene adipate-co-terphthalate), glycerol and potassium sorbate in the preservation of fresh food pastas. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 39–45, 2016.

SOUZA, L. M.; CORREIRA, K. C.; SANTOS, A. M. G.; BARRETO, L. P.; NETO, E. B. **Comparação de metodologias de análise de pH e acidez titulável em polpa de melão**. JEPEX 2010 - UFRPE, Recife, 18. out. 2010.

VARGAS, M.; ALBORS, A.; CHIRALT, A. Application of chitosan-sunflower oil edible films to pork meat hamburgers. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 39–43, 2011.

VÁSCONEZ, M. B.; FLORES, S. K.; CAMPOS, C. A.; ALVARADO, J.; GERSCHENSON, L. N. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coatings. **Food Research International**, v. 42, n. 7, p. 762–769, 2009.

XU, Y. X., KIM, K. M., HANNA, M. A., NAG, D. Chitosan–starch composite film: preparation and characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 21, n. 2, p. 185–192, 2005.

6. CONCLUSÃO GERAL

O uso de PVA nos filmes de quitosana promoveu melhoria significativa no aspecto de afinidade pela água, tornando os filmes menos solúveis e com superfície hidrofóbica. Esse aspecto é altamente vantajoso para a aplicação dos filmes ativos sobre massas com alto teor de umidade, como as massas frescas tipo pastel.

Os filmes de PEC20 e PEC30 destacaram-se quanto as suas propriedades mecânicas, apresentando-se mais elásticos e menos quebradiços, quando comparado ao filme de pectina puro. O acréscimo de PVA tornou os filmes menos solúveis e com menor hidrofobicidade.

Apesar da permeabilidade dos filmes apresentar-se cerca de 100x maior que a permeabilidade dos filmes comercialmente utilizados como separadores de massas tipo pastel, os kits apresentaram comportamento semelhante à massa controle comercial no que diz respeito às características físico-químicas.

Os filmes ativos preservaram a estabilidade, qualidade e segurança microbiológica das massas frescas. No qual os filmes de QUI70 e QUI60 destacaram-se na ação antimicrobiana frente as bactérias mesófilas.

Todos os filmes produzidos têm uma boa biodegradabilidade, sendo uma alternativa sustentável e promissora face aos materiais sintéticos.

Logo, é viável o uso dos filmes ativos de QUI70, QUI60, PEC30 e PEC20 como separadores de massa fresca tipo pastel. Estima-se que esses filmes ativos possam ser aplicados para diversos produtos alimentícios.