

**AUTORES**  
AUTHORS

**Farayde Matta FAKHOURI**  
**Juliana BATISTA**  
✉ **Carlos GROSSO**

Departamento de Planejamento Alimentar e Nutrição,  
Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade  
Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, S.P. Cep  
13083-970, grosso@fea.unicamp.br

**RESUMO**

Filmes de gelatina com a adição de triacetina e ácidos graxos, compostos e de dupla camada, foram produzidos e caracterizados quanto às propriedades de barreira ao vapor de água, ao oxigênio e mecânicas. Filmes simples de gelatina e triacetina apresentaram baixa permeabilidade ao vapor de água, ao oxigênio e alta resistência mecânica. A adição de ácido láurico à gelatina produziu filmes menos permeáveis ao vapor de água comparado àqueles com ácidos esteárico e palmítico. As análises das micrografias por microscopia eletrônica de varredura, mostraram o ácido láurico fortemente incorporado à matriz filmogênica. O aumento da concentração de ácidos provocou uma diminuição da resistência à tração e aumento da elongação. A partir das melhores concentrações dos ácidos e de triacetina foram produzidos filmes compostos e de dupla camada contendo gelatina, triacetina e ácido graxo. Os filmes compostos apresentaram melhores propriedades mecânicas e de barreira que os de dupla camada. Nas concentrações estudadas, a adição de ácidos graxos e de triacetina não comprometeu a transparência dos filmes de gelatina.

**SUMMARY**

Composite and double layer gelatin films with added triacetin and fatty acids were produced and characterized with respect to their mechanical resistance and barrier properties against water vapor and oxygen. Simple films of gelatin with added triacetin presented low permeability to water vapor and oxygen and good mechanical resistance. The addition of lauric acid to the gelatin produced films less permeable to water vapor than those incorporating stearic and palmitic acids. Analysis by scanning electron microscopy showed that the lauric acid was strongly incorporated into the filmogenic matrix. An increase in the concentration of the acids resulted in a decrease in tensile strength and increase in stretching. Using the best concentrations of triacetin and acids, composite and double layer films were produced containing gelatin, triacetin and fatty acid. The composite films showed better mechanical and barrier properties than the double layer films. At the concentrations used, the addition of triacetin and fatty acids did not reduce the transparency of the gelatin films.

**PALAVRAS-CHAVE**  
KEY WORDS

Filmes comestíveis; Gelatina; Ácidos graxos; Triacetina.

Edible films; Gelatin; Fatty acids; Triacetin.

## 1. INTRODUÇÃO

Os filmes e coberturas comestíveis são vistos, entre outras funções, como uma alternativa para aumentar a vida-de-prateleira de frutas e vegetais, protegendo-os dos efeitos da umidade e do oxigênio e retardando, assim, a sua deterioração. A utilização desses filmes não é recente. Na China, nos séculos XII e XIII, aplicavam-se revestimentos de cera em laranjas e limões (HARDENBURG, 1997).

Coberturas comestíveis feitas a partir de cera de carnaúba vêm sendo comercializadas desde 1930 na cobertura de frutas frescas e vegetais (KAPLAN, 1986).

Os filmes comestíveis são utilizados para controlar a migração de vapor de água, permeabilidade ao O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e migração lipídica em um sistema alimentício. (KROCHTA; De MULDER-JOHNSON, 1997). Os filmes geralmente são elaborados a partir de proteínas, hidrocolóides, lipídeos ou da combinação dos mesmos. Os filmes compostos têm como vantagem combinar os pontos positivos de cada um dos constituintes utilizados.

Em geral, filmes hidrofílicos simples à base de proteínas são boa barreira a gases, aromas e lipídeos, possuem boa resistência, mas alta permeabilidade ao vapor de água. Por outro lado, muitos filmes hidrofóbicos simples, baseados em lipídeos, possuem propriedades mecânicas pobres e uma maior barreira à umidade (YANG; PAULSON, 2000).

A permeabilidade ao vapor de água das coberturas contendo ácidos graxos depende do grau de saturação, da polaridade, do comprimento da cadeia e do grau de ramificação dos mesmos. Moléculas lipídicas longas, mais apolares, saturadas e lineares tendem a produzir filmes mais coesos, rígidos e menos permeáveis em relação a moléculas lipídicas polares de cadeia curta, insaturadas e com maior grau de ramificação (KAMPER; FENNEMA, 1984a, b; KESTER; FENNEMA, 1989a, b, c; DONHOWE; FENNEMA, 1993; BALDWIN *et al.*, 1997).

Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento e a caracterização de filmes feitos de gelatina, triacetina e ácidos graxos (esteárico, láurico e palmítico), simples, compostos e de dupla camada. As melhores formulações serão posteriormente utilizadas como coberturas na extensão da vida-de-prateleira de goiabas frescas mantidas sob refrigeração.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram gelatina Tipo A (bloom = 244, diâmetro de partícula = 6, conteúdo de umidade = 9,8% e viscosidade 35mps, caracterização do produtor), cedida pela indústria Leiner Davis Gelatin; triacetina, cedida pela RHODIA; ácidos láurico, palmítico e esteárico (Vetec).

### 2.2 Elaboração de filmes de gelatina e triacetina

Os filmes foram obtidos hidratando-se 10g de gelatina (GEL) em 100ml de água destilada, em recipientes recobertos por papel alumínio por 1h. Após este período, a solução foi aquecida a 70 °C/ 10min. Posteriormente, acrescentou-se a triacetina (TRI), sob agitação magnética até a homogeneização da amostra, nas concentrações 5, 10 e 15% em relação ao peso da GEL. Essa agitação foi feita de maneira suave para evitar a formação de bolhas na amostra, sendo mantido o pH natural da solução. A solução formadora de filme foi, então, distribuída em placas plaxiglass de 11,8cm de diâmetro, pipetando-se alíquotas de 8 e 14ml. Os filmes, feitos em triplicata, secaram à temperatura ambiente (25 °C), durante 24h. Após a secagem, os filmes permaneceram em dessecadores mantidos a 25 °C e 52 ± 2% de umidade relativa (URE), durante 48h antes do início das análises.

### 2.3 Elaboração de filmes compostos de gelatina e ácidos graxos

A hidratação da GEL foi feita como descrito em 2.2. Após a hidratação da GEL, os ácidos foram adicionados nas concentrações de 5, 15, 25 e 50% em relação ao peso da GEL (10g), levados ao banho-maria, já aquecido à temperatura de 90 °C (para os ácidos palmítico (AP) e esteárico (AE)) e 80 °C para o ácido láurico (AL), durante 10min. Após a solubilização da GEL e dos ácidos, a mistura foi levada ao agitador magnético para a homogeneização da amostra. A agitação foi feita rapidamente e sob aquecimento para garantir a completa solubilização dos ácidos, sendo mantido o pH natural da solução. Alíquotas de 14ml foram colocadas em placas plaxiglass de 11,8cm de diâmetro. Os filmes secaram à temperatura ambiente por 24h e foram armazenados em dessecadores mantidos a 25 °C e 52 ± 2% URE durante 48h antes das análises.

### 2.4 Elaboração de filmes compostos de gelatina, triacetina e ácidos graxos

Os filmes compostos foram obtidos acrescentando-se 5% de triacetina à GEL hidratada e já adicionada da concentração do ácido escolhida (15% para AL e 5% para AP e AE, em relação ao peso da GEL). As concentrações foram escolhidas após a realização das análises de caracterização. As soluções formadoras de filme foram, então, levadas ao banho-maria previamente aquecido (80 °C para a mistura TRI/AL e 90°C para as misturas de TRI/AP e TRI/AE). Após o aquecimento de 10min, as amostras foram retiradas do banho e passaram por agitação magnética rápida, ainda sob aquecimento. Soluções foram distribuídas em alíquotas de 14ml, em placas plaxiglass de 11,8cm de diâmetro, e também secas à temperatura ambiente por 24h; os filmes foram armazenados em dessecadores nas mesmas condições já descritas, sempre em triplicata.

## 2.5. Elaboração de filmes formados por dupla camada

Inicialmente, foi obtido um filme composto de gelatina e TRI 5%, com alíquota de 8ml, nas condições de elaboração já descritas anteriormente. Em chapa aquecida, foram solubilizados 20ml de cada ácido (AL, AP e AE). O filme de gelatina foi, então, colocado sobre uma placa de acrílico e sobre esse filme foram adicionados, separadamente, os ácidos já solubilizados, para formar os filmes de dupla camada. A placa contendo os filmes foi pressionada por um suporte de 2kg, mantido até o final da secagem dos ácidos. Após esta etapa os filmes produzidos em triplicata foram colocados em dessecadores à temperatura de 25 °C, 52 ± 2% URE e mantidos durante 48h antes das análises.

## 2.6. Aspecto visual

A cada lote de filme produzido foram realizadas análises visuais e táteis, visando a aproveitar somente os filmes que fossem homogêneos (com coloração uniforme e que não apresentassem partículas insolúveis de gelatina ou ácidos graxos) e flexíveis (que possuíssem facilidade de manuseio, não apresentando rupturas ou zonas quebradiças). Os filmes que não estavam bem distribuídos ao longo da placa, apresentando variação na espessura e filmes que não se desgrudavam com facilidade das placas *plaxiglass* também foram descartados.

## 2.7 Espessura do filme

A espessura dos filmes foi medida usando-se um micrômetro com precisão de 0,001mm (Modelo MDC-25M, Mitutoyo, MFG, Japan), representando a média de 5 medidas aleatórias em diferentes partes do filme. Essa medida foi obtida após o período de acondicionamento dos filmes.

## 2.8 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente a 25 °C, utilizando-se o método padrão E-96 da ASTM (ASTM, 1980) modificado. O filme foi selado com parafina em células de permeação feitas de alumínio, contendo cloreto de cálcio. A selagem foi feita para garantir que toda a migração de umidade ocorresse através do filme. As células de permeação foram, então, acondicionadas em dessecadores mantidos a 25°C e 75% URE. O vapor de água transferido através do filme foi determinado pelo ganho de peso do cloreto de cálcio, medido a cada 24 h. O efeito do espaço de ar, como descrito por MCHUGH *et al.* (1993) e GENNADIOS *et al.* (1994), entre a parte de baixo do filme e a superfície do cloreto de cálcio nas células-teste, não foi considerado para o cálculo da taxa de transmissão de vapor de água. Os testes foram realizados em triplicata.

## 2.9 Permeabilidade ao oxigênio

A taxa de transmissão de oxigênio foi medida usando-se uma modificação do método padrão ASTM D 3985-81 com um aparelho Ox-Tran (Mocon, Inc., Minneapolis, USA) a 25 °C. A permeabilidade ao oxigênio ( $\text{cm}^3 \mu\text{m}/\text{m}^2 \text{d.kPa}$ ) foi calculada dividindo-se a taxa de transmissão de oxigênio pela pressão de oxigênio e multiplicado pela espessura média da amostra de filme. A pressão de oxigênio foi de  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  (1 atm), sendo as amostras do filme, no instrumento de medida, sujeitadas a 100% de gás oxigênio de um lado e de um gás de arraste contendo 98% de nitrogênio e 2% de hidrogênio do outro lado. As análises foram realizadas em triplicata, nos filmes acondicionados à temperatura de 25°C, 52 ± 2% URE, durante 48h.

## 2.10 Propriedades mecânicas

A resistência à tração e a porcentagem de alongação na ruptura foram determinadas utilizando um texturômetro TA-XT2 (SMS, Surrey, UK) operado de acordo com o método padrão ASTM D 882-83, com separação inicial das garras e velocidade do "probe" de 50mm e 1mm/s, respectivamente. Os filmes foram recortados, com 100mm de comprimento e 25mm de largura. A média das espessuras requeridas para o cálculo da área seccional foi determinada utilizando-se 5 medidas obtidas ao longo do filme. Foram obtidas para os filmes a força máxima e a extensão no ponto de ruptura. A resistência à tração foi calculada dividindo-se a força máxima pela área seccional inicial do filme (largura do filme x espessura inicial). Dividindo-se os valores do diferencial de extensão pela separação inicial das garras (50mm) e multiplicando-se por 100, calculou-se a porcentagem de alongação na ruptura.

## 2.11 Solubilidade em água

A solubilidade em água dos filmes foi determinada segundo o método proposto por GONTARD *et al.* (1994). As amostras foram feitas em triplicata, sendo recortadas em discos de 2cm de diâmetro. O peso seco inicial das amostras foi obtido após secagem das mesmas por um período de 24h à temperatura de 105 °C. Após a primeira pesagem, as amostras foram imersas em um recipiente contendo 50ml de água destilada e colocadas sob agitação suave durante 24h. Após este período, as amostras solubilizadas foram retiradas e secas à temperatura de 105 °C por mais 24 h, para a obtenção do peso seco final.

## 2.12 Opacidade

A opacidade do filme foi determinada utilizando-se colorímetro Hunterlab (Colorquest II, Fairfax, USA). As determinações foram feitas em triplicata após a calibração do colorímetro com um fundo padrão branco e um fundo padrão negro. Os valores padrões utilizados em fundo branco foram

84,67; 0,55; 0,68 para L, a e b, respectivamente. A opacidade foi determinada através da equação (HUNTERLAB,1997):

$$Op = (Opn/Opb).100$$

Onde:

Op = opacidade do filme (%);

Opn = opacidade do filme sobreposto a um fundo negro

Opb = opacidade do filme sobreposto a um fundo branco.

### 2.13 Microscopia eletrônica

As características de superfície dos filmes foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, usando-se um microscópio Jeol (JMS-T330, Tokyo, Japan) operado a 10 kV. As amostras de filme foram fixadas em "stubs" de alumínio com fita de cobre e deixadas no dessecador a 0% de umidade relativa por 7 dias. As amostras foram cobertas com ouro através do sputter Balzers (SDC 050, Baltec, Lichtenstein, Áustria) por 180seg., 40mA.

### 2.14 Análise estatística

O programa Statistica® (Microsoft, USA) foi usado para calcular as análises de variância (ANOVA) e o teste de Tukey foi usado para determinar diferenças significativas de todas as propriedades dos filmes no intervalo de 95% de confiança.

Foram realizados testes de permeabilidade ao vapor de água, solubilidade em água e resistência mecânica para todos os filmes obtidos. Os testes de permeabilidade ao oxigênio foram realizados nos filmes compostos de GEL/TRI/ácidos e GEL/TRI, e o de opacidade para esses filmes incluindo-se também um filme de gelatina. A partir dos melhores resultados obtidos nos testes de caracterização, foi escolhida a melhor concentração de cada tipo de ácido (Tabelas 3 e 4) e também da concentração de TRI (Tabelas 1 e 2) para avaliar as melhores concentrações desses componentes nos filmes compostos (Tabelas 5 e 6). A microscopia eletrônica foi realizada nos filmes de GEL/TRI, GEL/TRI/AL e GEL/AL.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Filmes de gelatina e triacetina

Os filmes de GEL e TRI mostraram-se resistentes e transparentes. Pode-se observar na Tabela 1 que o aumento da espessura do filme causou um aumento na permeabilidade ao vapor de água, efeito também observado com a elevação da concentração da triacetina para o filme mais espesso. O aumento da permeabilidade ao vapor de água em função do aumento da espessura também foi observado por PARK, CHINNAN (1995), em filmes de zeína e glúten e por SOBRAL (1999), em filmes preparados à base de gelatina de couro bovino e gelatina de couro suíno, num estudo mais detalhado

sobre a influência da espessura, onde o aumento da espessura causou aumento linear na permeabilidade ao vapor d'água. A solubilidade em água diminuiu significativamente com o aumento da espessura, não sendo observada diferença significativa em relação à variação da concentração de TRI estudada. Os valores de resistência à tração e de alongação (Tabela 2) não apresentaram diferenças significativas ( $P \leq 0.05$ ), tanto na variação da espessura, quanto na variação da concentração do plastificante estudada.

**TABELA 1.** Permeabilidade ao vapor de água, espessura e solubilidade dos filmes de gelatina e triacetina.

Filme*	Espessura (mm)	Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/m <sup>2</sup> .d.kPa)*	Solubilidade em água (%)**
GEL/ TRI	5%/ 8ml	0,018 ± 0,001	25,95 ± 1,06 <sup>a</sup>
	10%/ 8ml	0,017 ± 0,002	25,79 ± 0,85 <sup>a</sup>
	15%/ 8ml	0,018 ± 0,002	25,88 ± 0,10 <sup>a</sup>
GEL/ TRI	5%/ 14ml	0,033 ± 0,004	14,41 ± 0,38 <sup>b</sup>
	10%/ 14ml	0,033 ± 0,006	14,46 ± 0,01 <sup>b</sup>
	15%/ 14ml	0,035 ± 0,002	15,24 ± 0,95 <sup>b</sup>

\*GEL= gelatina; TRI= triacetina. \*\*Média e desvio padrão de triplicatas.

<sup>a-c</sup> Médias com letras iguais não diferem ao nível de  $P \leq 0.05$ .

**TABELA 2.** Propriedades mecânicas dos filmes de gelatina e triacetina.

Filme*	Resistência à tração (MPa)**	Elongação (%)**
GEL/ TRI	5%/ 8ml	93,81 ± 5,88 <sup>a</sup>
	10%/ 8ml	84,60 ± 8,09 <sup>a</sup>
	15%/ 8ml	88,30 ± 3,62 <sup>a</sup>
GEL/ TRI	5%/ 14ml	99,68 ± 7,11 <sup>a</sup>
	10%/ 14ml	92,57 ± 9,55 <sup>a</sup>
	15%/ 14ml	93,34 ± 6,39 <sup>a</sup>

\*GEL= gelatina; TRI= triacetina. \*\*Média e desvio-padrão de replicatas.

<sup>a</sup> Médias com letras iguais não diferem ao nível de  $P \leq 0.05$ .

### 3.2 Filmes de gelatina e ácidos graxos

A adição de lipídeos aos filmes de GEL tornou-os mais espessos (Tabela 3), efeito também observado por RHIM *et al.* (1999). Os filmes contendo GEL e ácidos graxos mostraram-se menos transparentes e de maneira geral apresentaram menor resistência mecânica, maior alongação e permeabilidade ao vapor de água que os filmes de GEL e TRI (Tabelas 3 e 4).

Foram elaborados filmes de gelatina e glicerol (5%) e filmes de gelatina e triacetina (5%) na mesma espessura que os estudados com a adição de ácidos graxos, para que pudesse ser feita a comparação das propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água desses filmes. O glicerol foi escolhido pois, embora o objetivo deste trabalho não tenha sido o seu estudo como plastificante, ele é muito utilizado na elaboração de filmes comestíveis. A adição de AL ao filme de GEL provocou uma diminuição na permeabilidade ao vapor de água dos filmes comparado ao filme de GEL contendo 5% de glicerol como plastificante ( $Pva=6,18g.mm/m^2.d.kPa$ , solubilidade=13,29%, resistência a tração=99,20MPa e alongação=8,88%) com a mesma espessura em todas as concentrações de AL

adicionadas. A diminuição da permeabilidade ao vapor de água dos filmes compostos de GEL e AL foi de até 34%, para os filmes contendo 15% de AL (Tabela 3). WONG *et al.* (1992), num estudo sobre o efeito da adição de ácidos graxos em filmes de quitosana, observaram que a incorporação de AL reduziu a permeabilidade ao vapor de água em até 49%, comparado ao filme controle, enquanto os outros ácidos adicionados não tiveram o mesmo efeito. Foi observado pelos mesmos autores que a adição de ácido palmítico aumentou a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de quitosana, ao contrário do esperado, pois os ácidos com cadeias de carbono mais longas, como o ácido esteárico e palmítico, poderiam gerar filmes mais resistentes ao vapor de água. Os filmes de GEL e AL apresentaram-se visualmente mais homogêneos que os filmes contendo AP e AE.

Filmes de gelatina com a adição de AP também apresentaram uma diminuição do valor de permeabilidade ao vapor de água em relação ao filme de gelatina e glicerol na mesma espessura, apresentando um aumento de permeabilidade a partir da concentração de 25%. Segundo YANG, PAULSON (2000), a máxima quantidade de lipídeos possível para adição em filmes de goma gelana foi de 25% em relação ao peso seco do polímero. Filmes contendo maior quantidade de lipídeos, apresentaram uma distribuição lipídica heterogênea, provavelmente originada a partir da baixa dispersão dos lipídeos e da pobre estabilidade do sistema de emulsão em maiores concentrações.

A adição de ácido esteárico à solução filmogênica de gelatina (Tabela 3) promoveu um acentuado espessamento dos filmes em relação à adição dos outros ácidos graxos, em decorrência do maior comprimento da cadeia de carbonos do ácido. Para efeito comparativo, um novo filme de GEL + TRI (5%) foi produzido na mesma espessura, requerendo uma alíquota sensivelmente maior (25ml de solução filmogênica). O valor de permeabilidade ao vapor de água desse filme (espessura média = 0,091 ± 0,016mm) foi de 9, 90 ± 0,52g.mm/m<sup>2</sup>.d.kPa. Em relação a esse valor, a adição de AE aos filmes de GEL reduziu o valor de permeabilidade ao vapor de água em todas as concentrações estudadas (Tabela 3). Entre as concentrações de AE estudadas (5, 15, 25 e 50%) , o maior valor de permeabilidade foi observado a 25%, voltando a diminuir quando a concentração do ácido foi aumentada para 50%. Efeito semelhante foi observado por RHIM *et al.* (1999), onde a melhor concentração de AE adicionada em isolados protéicos de soja para obtenção de filmes foi de 40%, apresentando permeabilidade ao vapor de água inferior à concentração de 10%.

KAMPER, FENNEMA (1984a, b) observaram que a adição de ácidos até 0,46mg/cm<sup>3</sup> em uma matriz de hidroxipropil metil celulose (HPMC) foi mais eficiente no controle da permeabilidade ao vapor de água. Observaram, também, que a concentração ótima de AE foi de 0,85mg/cm<sup>3</sup> e que a elevação da concentração de ácido esteárico em até 1,2mg/cm<sup>3</sup> aumentou o valor de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de dupla camada. A justificativa desses autores foi de que, em certas áreas do filme, o AE penetrava em toda a profundidade do mesmo, resultando numa aderência às placas de petri durante a fabricação e posterior dano ao filme quando foi feita sua remoção da placa.

Em todos os ácidos adicionados houve um aumento da solubilidade dos filmes à medida que a concentração de

ácidos aumentou nas faixas estudadas (Tabela 3). A solubilidade de filmes à base de isolado protéico de soja, segundo RHIM *et al.* (1999), teve um aumento significativo com a adição de ácido láurico. GONTARD *et al.* (1994) também observaram um aumento significativo na solubilidade de filmes de glúten, quando adicionados de ácidos graxos.

**TABELA 3.** Permeabilidade ao vapor de água, espessura e solubilidade dos filmes de gelatina e ácidos graxos.

Filme*	Espessura (mm)	Permeabilidade ao Vapor de água (g.mm/m <sup>2</sup> .d.kPa)**	Solubilidade em água (%)**
GEL/ AL	5%	0,060±0,002	5,81 ± 0,08 <sup>cd</sup>
	15%	0,065±0,001	4,42 ± 0,36 <sup>f</sup>
	25%	0,069±0,001	4,66 ± 0,15 <sup>f</sup>
	50%	0,082±0,004	5,35 ± 0,36 <sup>def</sup>
GEL/ AP	5%	0,052±0,004	4,79 ± 0,10 <sup>ef</sup>
	15%	0,067±0,003	4,71 ± 0,40 <sup>ef</sup>
	25%	0,075±0,005	5,82 ± 1,06 <sup>cd</sup>
	50%	0,080±0,005	6,36 ± 1,06 <sup>bcde</sup>
GEL/ AE	5%	0,078±0,008	6,81 ± 1,06 <sup>bcd</sup>
	15%	0,086±0,010	7,46 ± 1,06 <sup>bc</sup>
	25%	0,103±0,010	9,50 ± 1,06 <sup>a</sup>
	50%	0,118±0,009	7,72 ± 1,06 <sup>b</sup>

\*GEL= gelatina; AL= ácido láurico; AP= ácido palmítico; AE= ácido esteárico. \*\* Média e desvio-padrão de triplicatas. <sup>a-h</sup> Médias com letras iguais não diferem ao nível de P≤0.05.

A resistência mecânica diminuiu conforme os ácidos foram acrescidos à GEL, observando-se que a adição de lipídeos causou uma diminuição da resistência mecânica dos filmes (Tabela 4). O declínio da resistência, relacionado ao aumento da concentração de ácidos graxos nos filmes, também foi observado por YANG; PAULSON (2000), PEREZ-GAGO; KROCHTA (2000), entre outros. PARK *et al.* (1994) observaram num estudo de filmes laminados compostos de HPMC que a resistência à tração desses filmes diminuía com a adição de lipídeos e que a elongação aumentava em relação ao filme controle sem lipídeos.

**TABELA 4.** Propriedades Mecânicas dos filmes de gelatina e ácidos graxos.

Filme*	Resistência à tração (MPa)**	Elongação (%)**
GEL/ AL	5%	57,38 ± 1,08 <sup>a</sup>
	15%	56,37 ± 2,14 <sup>a</sup>
	25%	46,12 ± 1,66 <sup>bc</sup>
	50%	31,83 ± 1,09 <sup>ef</sup>
GEL/ AP	5%	53,92 ± 2,89 <sup>a</sup>
	15%	41,09 ± 4,35 <sup>bcd</sup>
	25%	38,26 ± 3,45 <sup>cde</sup>
	50%	29,62 ± 2,34 <sup>ef</sup>
GEL/ AE	5%	48,14 ± 5,98 <sup>ab</sup>
	15%	36,90 ± 2,50 <sup>de</sup>
	25%	36,30 ± 5,81 <sup>de</sup>
	50%	28,36 ± 2,69 <sup>f</sup>

\*GEL= gelatina; AL= ácido láurico; AP= ácido palmítico; AE= ácido esteárico. \*\* Média e desvio-padrão de replicatas. <sup>a-f</sup> Médias com letras iguais não diferem ao nível de P≤0.05.

### 3.3 Filmes compostos e de dupla camada

Não foi observada diferença entre as solubilidades em água dos filmes compostos e dos de dupla camada (Tabela 5). De forma geral, os filmes compostos de GEL, TRI e ácidos graxos (Tabela 6) mostraram-se mais resistentes que os filmes de GEL e ácidos graxos (Tabela 4), tanto em relação à resistência à tração quanto à alongação.

Embora a adição de TRI tenha provocado um aumento na resistência mecânica dos filmes compostos (GEL/TRI/ácidos graxos), a permeabilidade ao vapor de água aumentou significativamente em relação aos filmes de GEL e ácidos graxos e GEL e TRI. Filmes compostos contendo TRI e AE apresentaram menores valores de permeabilidade ao vapor de água comparados aos filmes de dupla camada, com o mesmo ácido graxo (Tabela 5). A resistência mecânica e a alongação dos filmes compostos não apresentaram diferenças para os diferentes tipos de ácidos graxos incorporados (Tabela 6) e apresentaram maiores valores para esse parâmetro em relação aos filmes de dupla camada. Funcionalmente, a manuseabilidade e a elaboração dos filmes de dupla camada foram piores e mais difíceis que dos outros filmes estudados.

**TABELA 5.** Permeabilidade ao vapor de água, espessura e solubilidade dos filmes compostos (fc) e de dupla camada (dc).

Filme*	Espessura (mm)	Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/m <sup>2</sup> .d.kPa)**	Solubilidade em água (%)**
AL 15%/ fc	0,068±0,003	7,93 ± 0,08 <sup>c</sup>	26,51 ± 0,26 <sup>a</sup>
GEL/TRI 5% AP 5%/ fc	0,064±0,006	10,03± 0,36 <sup>b</sup>	26,40 ± 0,35 <sup>a</sup>
AE 5%/ fc	0,067±0,005	8,13± 0,15 <sup>c</sup>	28,65 ± 1,21 <sup>a</sup>
AL/ dc	0,407±0,011	9,67± 0,36 <sup>bc</sup>	21,46 ± 6,33 <sup>a</sup>
GEL/TRI 5% AP/ dc	0,401±0,004	12,40± 0,10 <sup>ab</sup>	21,62 ± 5,00 <sup>a</sup>
AE/ dc	0,409±0,010	14,57 ± 0,0 <sup>a</sup>	10,95 ± 1,98 <sup>a</sup>

\*GEL= gelatina; TRI= triacetina; AL= ácido láurico; AP= ácido palmítico; AE= ácido esteárico. \*\*Média e desvio-padrão de triplicatas. <sup>a-c</sup> Médias com letras iguais não diferem ao nível de P≤0.05.

**TABELA 6.** Propriedades mecânicas e permeabilidade ao oxigênio dos filmes compostos (fc) e de dupla camada (dc).

Filme*	Permeabilidade ao oxigênio (cm <sup>3</sup> μ.m/m <sup>2</sup> .d.kPa)	Resistência à tração (MPa)**	Elongação (%)**
AL 1,5/ fc	16,96 ± 1,01 <sup>b</sup>	61,92 ± 6,46 <sup>a</sup>	10,12 ± 1,96 <sup>a</sup>
GEL/ TRI 5% AP 0,5/ fc	21,08 ± 0,34 <sup>a</sup>	62,04 ± 5,40 <sup>a</sup>	9,30 ± 1,12 <sup>a</sup>
AE 0,5/ fc	23,83 ± 0,01 <sup>a</sup>	66,04 ± 2,46 <sup>a</sup>	9,20 ± 1,30 <sup>a</sup>
AL/ dc	----	3,15± 6,44 <sup>b</sup>	1,06± 0,23 <sup>c</sup>
GEL/ TRI 5% AP/ dc	----	4,43 ± 1,30 <sup>b</sup>	5,40 ± 0,84 <sup>b</sup>
AE/ dc	----	5,99 ± 2,30 <sup>b</sup>	4,88 ± 0,22 <sup>b</sup>

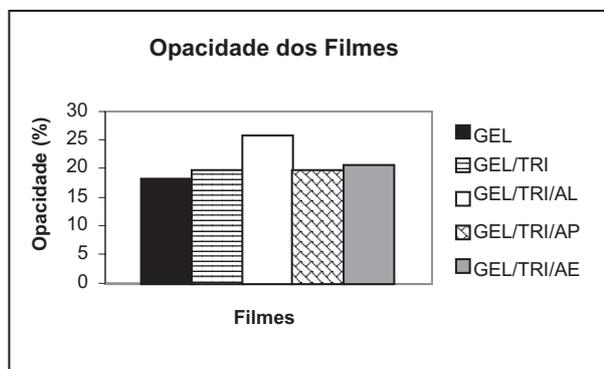
\* GEL= gelatina; TRI= triacetina; AL= ácido láurico; AP= ácido palmítico; AE= ácido esteárico. \*\* Média e desvio-padrão de replicatas. <sup>a-f</sup> Médias com letras iguais não diferem ao nível de P≤0.05.

A permeabilidade ao oxigênio somente pôde ser medida nos filmes compostos, devido ao rompimento dos

filmes de dupla camada na célula de medida. Entre os filmes compostos avaliados a menor permeabilidade ao oxigênio (Tabela 6) foi observada para o filme de GEL/TRI/AL (16,96 ± 1,01 cm<sup>3</sup> μ.m/m<sup>2</sup>.d.kPa). A permeabilidade ao oxigênio do filme contendo GEL/TRI 5% e do GEL/AL 15% foram respectivamente 14,95 ± 2,29 e 20,77 ± 0,98 cm<sup>3</sup> μ.m/m<sup>2</sup>.d.kPa, indicando que a adição do lipídeo favoreceu o aumento da permeabilidade ao oxigênio. Esses valores são superiores ao do celofane (0,7 cm<sup>3</sup> μ.m/m<sup>2</sup>.d.kPa, SALAME, 1986 em McHUGH, KROCHTA, 1994) na mesma URE e mesma temperatura e inferiores ao do polietileno de baixa densidade (PEBD, 1870 cm<sup>3</sup> μ.m/m<sup>2</sup>.d.kPa, 50% URE, SALAME, 1986 em McHUGH, KROCHTA, 1994).

### 3.4 Opacidade dos filmes

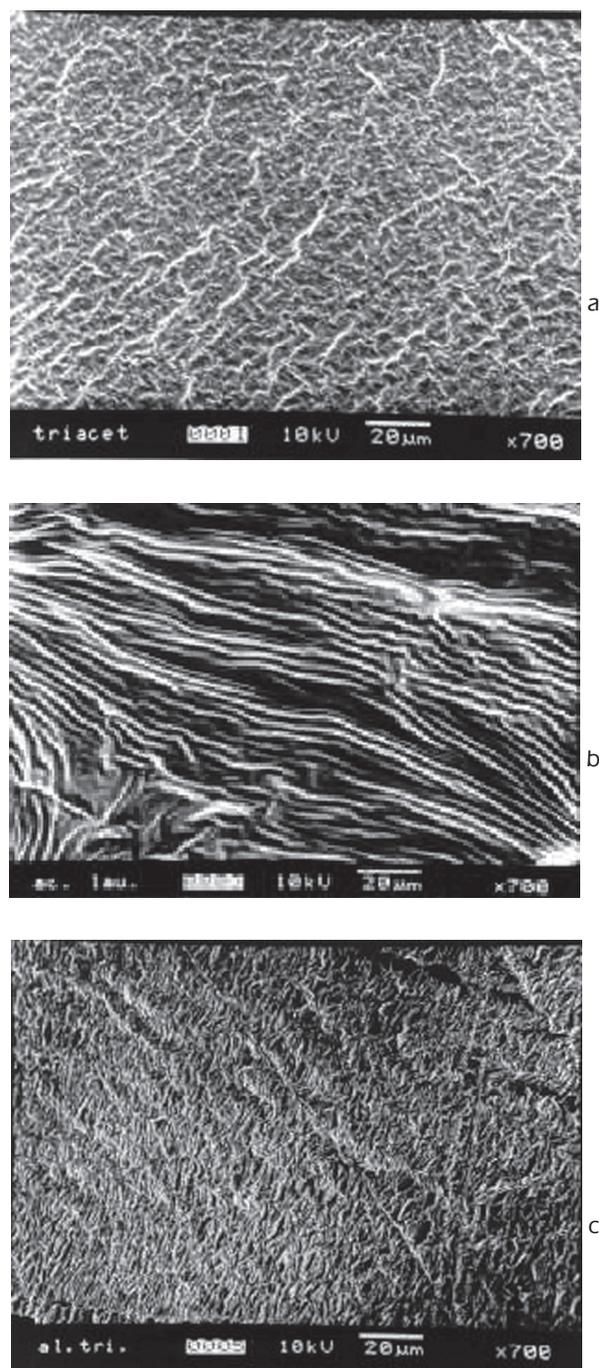
A opacidade dos filmes apresentou um pequeno aumento com a adição da triacetina e dos ácidos graxos em relação ao filme de gelatina pura conforme pode ser observado na Figura 1. Os filmes permaneceram transparentes, fator essencial para utilização dos mesmos na embalagem de frutas frescas. A adição de ácido láurico apresentou o maior valor da opacidade, com um acréscimo percentual de 41% em relação ao filme de gelatina, em decorrência desse filme conter a maior concentração de ácido (15%) entre os filmes estudados para posterior recobrimento de frutas frescas. A adição de ácido palmítico em matriz filmogênica, utilizada por GONTARD *et al.* (1994), teve pequeno efeito sobre a opacidade, mesmo em altas concentrações.



**FIGURA 1.** Opacidade dos filmes

### 3.5 Microscopia eletrônica dos filmes

As micrografias de superfície dos filmes escolhidos para posterior utilização da solução filmogênica na cobertura de frutas frescas está apresentada na Figura 2. A seleção foi feita de acordo com a caracterização dos filmes, de forma a escolher uma formulação com melhores propriedades de barreira e mecânicas para GEL/TRI, GEL/Ácidos graxos e um filme composto GEL/TRI/Ácido graxo.



**FIGURA 2.** Micrografias da superfície dos filmes obtidas por SEM (X 700): a. Filme de GEL/TRI 5%; b. Filme de GEL/AL 15% e c. Filme de GEL/TRI/AL.

O filme de GEL/AL (Figura 2b) apresenta uma morfologia bastante diversa da morfologia dos filmes onde a triacetina foi adicionada. O ácido láurico se encontra fortemente ligado à matriz filmogênica, apresentando um arranjo característico em camadas compactas que conferem uma morfologia específica a esse filme. De acordo com KESTER; FENNEMA (1989a, b) esse tipo de arranjo em camadas aparentemente superpostas e compactas é o fator

predominante para a baixa permeabilidade ao vapor de água de filmes lipídicos. WONG *et al.* (1992), trabalhando com a adição de ácidos graxos em soluções filmogênicas de quitosana, concluíram que a adição de lipídeos provocava uma evidente variação na microestrutura do filme, que poderia estar relacionada à permeabilidade ao vapor de água dos filmes, observando também que o ácido láurico mostrava-se uniformemente incorporado à matriz do filme, enquanto a microestrutura do filme com adição de ácido palmítico mostrou o AP formando discretas partículas através da matriz de quitosana, onde essas áreas hidrofóbicas localizadas no filme resultaram numa barreira ineficiente à água.

A introdução da triacetina (Figura 2c) no filme de GEL/AL modifica sensivelmente a estrutura em camadas observada antes da adição da mesma. A triacetina exerce um efeito plasticizante e aparentemente desorganiza a matriz com a molécula lipídica, colocando-se entre as camadas de ácido e rompendo a organização inicial, mas mantendo um arranjo aparentemente compacto. Essa desorganização reflete no aumento significativo da permeabilidade ao vapor de água para o filme GEL/TRI/AL em relação ao filme GEL/AL.

Para qualquer dos ácidos estudados, a introdução da triacetina provocou um forte aumento da permeabilidade à água em relação aos filmes GEL/Ácidos graxos (109 %, 79% e 19% para AP, AL e AE, respectivamente).

A morfologia observada para o filme GEL/TRI (Figura 2a) é compacta e parece também determinada pela presença da triacetina, que neste caso produz um filme ainda com baixa permeabilidade ao vapor de água. Entretanto, outras técnicas microscópicas (Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia Confocal) devem ser utilizadas para uma melhor observação da microestrutura interna dos filmes.

Para as formulações escolhidas, os valores de permeabilidade à água foram maiores que o observado para PEBD (0,079g.mm/m<sup>2</sup>.d.kPa, SMITH (1986) em KROCHTA *et al.*, 1994) e para GEL/TRI 5% e GEL/AL 15% inferiores ao celofane (7,27g.mm/m<sup>2</sup>.d.kPa), que apresentou um valor praticamente igual ao observado em GEL/TRI/AL. A resistência à tração dos filmes selecionados foi superior ao valor observado para o PEBD (8,6 – 17,3MPa, BRISTON (1988) em KROCHTA *et al.*, 1994), apresentando valores de alongação inferiores ao observado para o filme sintético.

#### 4. CONCLUSÕES

A adição de ácidos graxos aos filmes de gelatina com plastificante diminui a permeabilidade ao vapor de água para espessuras similares. A concentração ideal de ácido a ser adicionada depende do tipo de ácido graxo. Entretanto, aumento da concentração provoca, para todos os ácidos, uma diminuição da resistência mecânica e um aumento da solubilidade em água.

A adição de triacetina aos filmes compostos de ácidos graxos e gelatina aumenta a resistência mecânica, porém causa aumento da permeabilidade ao vapor de água.

Os filmes compostos de gelatina, triacetina e ácidos graxos mostram-se mais funcionais quanto ao manuseio que os filmes de dupla camada com os mesmos componentes.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq a concessão de bolsa de mestrado a Farayde Matta Fakhouri.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARANTE, C.; BANKS, N. H. Postharvest physiology and quality of coated fruits and vegetables. **Horticultural Reviews**, v. 26, p. 161-283, 2001.
- ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS). Method E-96: Standard test methods for water vapor transmission of materials. In: **Annual Book of ASTM Standards**. Conshohocken, PA, 1980.
- ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS). Method D 3985-81: Standard test methods for gas transmission rate of plastic film and sheeting. Method D 3985-81. In: **Annual Book of ASTM Standards**. Conshohocken, PA, 1980.
- ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS). Method D 882-83: Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. In: **Annual Book of ASTM Standards**. Conshohocken, PA, 1980.
- BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. O.; HAGENMAIER, R. D.; BAKER, R.A. Use of lipids in coatings for food products. **Food Technology**, v. 51, p. 56-62, 64, 1997.
- DONHOWE, I. G.; FENNEMA, O. Water vapor and oxygen permeability of wax films. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 70, p. 867-873, 1993.
- GENNADIOS, A.; MCHUGH T. H.; WELLER, C. L.; KROCHTA, J. M. Edible coatings and films based on proteins. In: KROCHTA, J. M., BALDWIN, E. A., NISPEROS-CARRIEDO, M. (eds). **Edible coatings and films to improve food quality**. Technomic Publishing Co, Inc. Lancaster USA, 1994.
- GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUO, J. L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, p. 39-50, 1994.
- HUNTERLAB. The color management company. Universal software, version 3.2. Reston, 1997.
- HARDENBURG, R. E. Wax and related coatings for horticultural products. A bibliography. **Agriculture Research Service Bulletin** 51,15, United States Department of Agriculture, Washington, DC, 1997.

- KAMPER, S. L.; FENNEMA, O. Water vapor permeability of edible bilayer films. **Journal of Food Science**, v. 49, p. 1478-1481, 1485, 1984a.
- KAMPER, S. L.; FENNEMA, O. Water vapor permeability of an edible, fatty acid bilayer film. **Journal of Food Science**, v. 49, p. 1482-1485, 1984b.
- KAPLAN, H. J., Washing, waxing and color-adding. In: WARDOWSKI, W. F.; NAGY, S.; GRIERSON, W. (eds) **Fresh citrus fruit**. AVI Publishing Co, Westport, CT, p. 379-396, 1986.
- KESTER, J. J.; FENNEMA, O. Resistance of lipid films to oxygen transmission. **J. Am. Oil Chem. Soc.** v. 66, p. 1129-1138, 1989a.
- KESTER, J. J.; FENNEMA, O. Resistance of lipid films to water vapor transmission. **J. Am. Oil Chem. Soc.** v. 66, p. 1139-1146, 1989b.
- KESTER, J. J.; FENNEMA, O. An edible film of lipids and cellulose ethers: barrier properties to moisture vapor transmission and structural evaluation. **Journal of Food Science**, v. 54, p. 1383-1389, 1989c.
- KROCHTA, J. M.; De MULDER-JOHNSON, C. M. Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, p. 61-74, 1997.
- MCHUGH, T.H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J. M. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. **Journal of Food Science**, v. 58, p. 899-903, 1993.
- MCHUGH T. H.; KROCHTA, J. M. Permeability properties of edible films. In: KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. (eds). **Edible coatings and films to improve food quality**. Technomic Publishing Co, Inc. Lancaster USA, 1994.
- PARK, H. J.; CHINNAN, M. S. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulose materials. **Journal of Food Engineering**, v. 25, p. 497-507, 1995.
- PARK, J. W.; TESTIN, R. F.; PARK, H. J.; VERGANO, P. J.; WELLER, C. L. Fatty acid concentration effect on tensile strength, elongation, and water vapor permeability of laminated edible films. **Journal of Food Science**, v. 59, p. 916-919, 1994.
- PEREZ-GAGO, M. P.; KROCHTA, J. M. Drying temperature effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein-lipid emulsion films. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 48, p. 2687-2692, 2000.
- RHIM, J. W.; WU, Y.; WELLER, C. L.; SCHNEPE, M. Physical characteristics of emulsified soy protein-fatty acid composite films. **Sciences des Aliments**, v. 19, p. 57-71, 1999.
- SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. **Ciência & Engenharia**, v. 8, p. 60-67, 1999.
- WONG, D. W. S., GASTINEAU, F. A.; GREGORSKI, K. S.; TILLIN, S. J., PAVLATH, A. E. Edible chitosan-lipid films: Microstructure and surface energy. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 40, p. 540-544, 1992.
- YANG, L.; PAULSON, A. T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. **Food Research International**, v. 33, p. 571-578 2000.