

**AUTORES
AUTHORS**

✉ **Paulo José do A. SOBRAL**

Professor Doutor - Departamento de Zootecnia (ZAZ)
Faculdade de Zootecnia e Engenharia
de Alimentos (FZEA), Universidade de São Paulo (USP)
Av. Duque de Caxias Norte, 225 - 13630-000
Pirassununga, SP - Fone: 019-561.2044 ramal 481
Fax: 019-561.2044 ramal 467
e-mail: pjsobral@usp.br

Débora OCUNO

Estudante de Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos
Instituto Mauá de Engenharia
São Bernardo do Campo, SP

RESUMO

As proteínas miofibrilares são materiais promissores na tecnologia de filmes comestíveis. Os objetivos deste trabalho foram verificar a influência do tipo de ácido sobre a permeabilidade ao vapor de água de biofilmes à base de proteínas miofibrilares de carne bovina, em função da concentração de glicerina, e discutir o conceito teórico da permeabilidade em termos de solubilidade e isoterma de sorção. Os biofilmes foram preparados segundo uma técnica tipo "casting", a partir de uma solução filmogênica com 1g de proteínas miofibrilares liofilizadas/100g de solução, concentração de plastificante variável (Cg = 30, 40, 50, 60, 80 e 100g de glicerina/100g proteínas), e acidificados com ácido acético ou ácido láctico (pH de 2,7). A permeabilidade ao vapor de água foi determinada por método gravimétrico. Os biofilmes foram aplicados em células de medida contendo sílica gel, que foram colocadas em dessecadores contendo água pura, a 22°C. Determinaram-se, ainda, isotermas de sorção de biofilmes com 30, 60 e 100% de glicerina. Os resultados obtidos mostraram que, de modo geral, a permeabilidade ao vapor de água aumenta com o aumento da concentração de plastificante e que os valores obtidos com biofilmes acidificados com ácido láctico são maiores que aqueles obtidos com ácido acético, exceto a 100% de glicerina. Os resultados das isotermas de sorção dos biofilmes permitiram sugerir que o efeito do ácido láctico sobre a permeabilidade foi, mais provavelmente, devido ao aumento da difusividade da água nos biofilmes.

SUMMARY

Myofibrillar proteins are very interesting materials for edible film technology. The objectives of this paper were to verify the influence of the type of acid on the water vapor permeability of biofilms based on myofibrillar proteins from bovine meat, as a function of the concentration of glycerol, and also to discuss the theoretical concept of permeability in terms of solubility and sorption isotherms. The biofilms were prepared by a casting technique, with various glycerol contents (Cg = 30, 40, 50, 60, 80 and 100g/100g of protein), and with acetic or lactic acids (pH = 2.7). The permeability was determined by a gravimetric method. Biofilms were applied to test cups containing silica gel, which were then placed in desiccators containing pure water at 22°C. Sorption isotherms of biofilms with 30, 60 and 100% glycerol were determined by the COST90 gravimetric method at 25°C. The results showed that water vapor permeability increased with Cg and that lactic acid made the biofilms more permeable than acetic acid. The results of the sorption isotherms suggest that the effect of lactic acid on water vapor permeability was probably due to the increase in water diffusivity within the biofilms.

**PALAVRAS-CHAVE
KEY WORDS**

Filmes comestíveis; Proteínas miofibrilares;
Permeabilidade; Ácido acético; Ácido láctico; Glicerol /
Edible films; Myofibrillar proteins; Water vapor
permeability; Acetic acid; Lactic acid; Glycerol.

1. INTRODUÇÃO

A elaboração de filmes comestíveis, também conhecidos como biofilmes, implica na utilização de biopolímeros capazes de formar uma matriz contínua (GONTARD, GUILBERT, 1996), dentre os quais, as proteínas miofibrilares de peixe (CUO *et al.*, 1995) e de carne bovina (SOUZA, SOBRAL, MENEGALLI, 1997) têm despertado interesse recentemente. É necessária, ainda, a utilização de aditivos como os plastificantes, materiais que possuem a propriedade de aumentar a plasticidade e a flexibilidade dos polímeros, tornando-os manuseáveis (JASTRZEBSKI, 1987). No caso de biofilmes, geralmente se utiliza um poliol (CUO *et al.*, 1997, McHUGH, AUJARD, KROCHTA, 1994, PARK *et al.*, 1993, 1994).

Segundo a ciência clássica dos polímeros, os plastificantes atuam diminuindo as forças intermoleculares entre as cadeias de macromoléculas adjacentes, provocando redução da temperatura da transição vítrea (JASTRZEBSKI, 1987). Conseqüentemente, ocorre um aumento da flexibilidade e uma diminuição da resistência do material. Na realidade, os plastificantes influenciam todas as propriedades funcionais de biofilmes, inclusive a permeabilidade ao vapor de água (CUO *et al.*, 1997).

Além disso, em biofilmes à base de proteínas, o pH da solução filmogênica também deve ser controlado (GENNADIOS *et al.*, 1993, 1994, TORRES, 1994). A solubilidade das proteínas é fortemente influenciada pelo pH da solução, o que pode implicar em interações diferenciadas com os plastificantes.

Dois foram os objetivos deste trabalho: i) verificar a influência do tipo de ácido (ácido acético ou ácido láctico) sobre a permeabilidade ao vapor de água de biofilmes à base de proteínas miofibrilares de carne bovina, em função da concentração de glicerina, e ii) discutir o conceito clássico da permeabilidade ao vapor de água em termos de solubilidade e isoterma de sorção.

1.1 Permeabilidade ao vapor de água de biofilmes

A permeabilidade ao vapor de água (Pva) é considerada uma das propriedades de barreira de materiais. O seu conhecimento é imprescindível para eventuais aplicações dos filmes em embalagens, porém não é uma propriedade restritiva. Um material muito permeável ao vapor de água poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados, por exemplo.

Diversos métodos de determinação de Pva são descritos por McHUGH, KROCHTA (1994), TORRES (1984). Dentre esses, os mais utilizados em estudos com biofilmes são os métodos gravimétricos, provavelmente por serem de simples realização e de baixo custo, destacando-se alguns métodos normatizados, como o da norma inglesa B.S. (DEBEAUFORT, QUEZADA-GALLO, VOILLEY, 1998), da norma francesa AFNOR (MARTIN-POLO *et al.*, 1992, DEBEAUFORT, VOILLEY, 1995) e o mais amplamente utilizado, o da norma americana da ASTM (ASTM, 1989), sem (AVENA-BUSTILLOS, KROCHTA, 1993, PARK *et al.*, 1994,

McHUGH, AUJARD, KROCHTA, 1994, GENNADIOS *et al.*, 1993, 1996), ou com modificações (GONTARD, GUILBERT, CUO, 1993, AYRANCI, ÇETIN, 1995, PARK, CHINNAN, 1995, SHIH, 1996, CUO *et al.*, 1997). Dentre essas modificações, a mais importante é a realização de ensaios completamente estáticos, isto é, sem circulação de ar em torno da amostra. Nesse caso, os autores colocaram as células de permeação em dessecadores contendo soluções de sais, certamente otimizando o tempo de pesagem das células de medida, isto é, reduzindo ao máximo o tempo de abertura dos dessecadores, para garantir que a permeação continue em regime permanente durante todo período de ensaio.

Um sistema automatizado de medida de Pva, conhecido como sistema Permatran-W600, tem também sido empregado em estudos com biofilmes (GENNADIOS, WELLER, TESTIN, 1993, PARK *et al.*, 1993, BUTLER *et al.*, 1996).

Inúmeros autores se interessam pelo efeito dos plastificantes sobre a Pva de biofilmes. É bem conhecido que a Pva tende a aumentar com o incremento de plastificantes hidrofílicos. McHUGH, AUJARD, KROCHTA (1994) observaram que a permeabilidade ao vapor de água de biofilmes à base de proteínas de soro de leite aumenta linearmente com o aumento da concentração de glicerol, entre 0 e 50 (g/100g proteínas), a 25°C. Esse mesmo comportamento foi observado por GONTARD, GUILBERT e CUO (1993), trabalhando com concentrações de plastificante entre 17 e 33g de glicerol/100g de matéria seca, em biofilmes à base de glúten. Observa-se ainda, em alguns trabalhos, que a Pva tende a aumentar com o incremento de plastificante, mas seguindo um comportamento difícil de ser explicado (AYRANCI, ÇETIN, 1995, BUTLER *et al.*, 1996, PARK *et al.*, 1994, GENNADIOS *et al.*, 1996).

O tipo de agente plastificante também é importante. CUO *et al.* (1997), trabalhando com biofilmes à base de proteínas miofibrilares de sardinha do Atlântico, plastificados com glicerol, sorbitol e sacarose, observaram que a Pva aumenta linearmente com a concentração do plastificante, mas que esse aumento é maior com o glicerol, intermediário com o sorbitol e menor com a sacarose, quando comparados em concentrações mássicas de plastificantes. Nesse mesmo sentido, PARK *et al.* (1994) e GENNADIOS *et al.* (1996), trabalhando com biofilmes à base de glúten e zeína e à base de ovo-albuminas, respectivamente, observaram que o glicerol provoca uma maior permeabilidade ao vapor de água que o polietilenoglicol, na mesma concentração.

Em um trabalho com biofilmes à base de derivados de celulose, plastificados com três tipos de plastificantes, em concentrações variando de 0 a 0,68ml de plastificante/g de biopolímero, PARK *et al.* (1993) observaram o comportamento linear apenas com o propilenoglicol como plastificante. No caso do glicerol, a Pva aumentou inicialmente, passando por um máximo em torno de 0,3ml de plastificante/g de biopolímero, enquanto com o polietilenoglicol, a Pva permaneceu praticamente constante. Em termos de valores, os biofilmes com propilenoglicol foram os mais permeáveis.

Geralmente, nos estudos com biofilmes à base de proteínas, o ácido empregado como agente acidificante da

solução filmogênica é o ácido acético, que é volátil e possui odor característico. Um outro ácido, menos volátil e de odor neutro, potencialmente interessante, é o ácido láctico. Nenhum trabalho consultado na literatura, demonstrou a influência desse tipo de ácido sobre as propriedades funcionais de biofilmes à base de proteínas. GONTARD, GUILBERT, CUQ (1992) fazem referência ao poder plastificante desse ácido, sem contudo apresentar resultados.

1.2 Conceitos teóricos

O fluxo de um soluto, ou solvente, que difunde por meio de uma membrana, ou de um filme, que separa duas soluções perfeitamente agitadas, de concentrações diferentes, em regime permanente é representado pela equação 1 (CUSSLER, 1984):

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

onde C é a concentração do soluto, ou solvente, na superfície da membrana, x é a espessura da membrana e D é a difusividade do soluto, ou solvente, na membrana, nesse caso, considerada constante, isto é, não variando com a espessura e com a concentração.

A integração da equação 1 pode ser realizada considerando-se o perfil da concentração linear com a espessura e que a concentração nas superfícies do filme são conhecidas ($x=1, C=C_1; x=2, C=C_2; C_1 > C_2$) (CUSSLER, 1984).

$$F = D \frac{(C_1 - C_2)}{x} \quad (2)$$

Quando a membrana, ou o filme, separa dois ambientes gasosos, com pressões de vapor diferentes, a concentração do vapor nas superfícies é calculada com o coeficiente de partição ($x=1, C=H p_1; x=2, C=H p_2$) e a integração da equação 1 é dada pela equação 3 (CRANK, PARK, 1968, CUSSLER, 1984):

$$F = DH \frac{(p_1 - p_2)}{x} \quad (3)$$

onde p é a pressão de vapor e H é o coeficiente de partição. Observa-se, nesse caso, que D e H são considerados constantes.

No caso específico de permeação de gases ou vapor em filmes, o fluxo do permeante é calculado pela equação 4 (GERMAIN, 1997):

$$F = P \frac{(p_1 - p_2)}{x} \quad (4)$$

onde P é a permeabilidade ao gás ou vapor.

Comparando-se as equações 3 e 4, observa-se que a permeabilidade pode ser conceituada como o produto da difusividade pelo coeficiente de partição ($P = DH$). Entretanto,

deve-se notar que esse conceito é válido apenas quando houver uma relação linear entre as pressões de vapor externas e as correspondentes concentrações nas superfícies, o que implica numa isoterma linear, no caso de vapor (CRANK, PARK, 1968). Nesse caso, o coeficiente de partição equivale à solubilidade do permeante na membrana ($S = H$). No caso de gases, onde se aplica a lei de Henry, o conceito de solubilidade também é usual (PARK, CHINNAN, 1995).

De qualquer forma, é comum, na literatura, conceituar-se a permeabilidade como o produto da difusividade pela solubilidade ($P = DS$), considerando-se que, na ausência de defeitos ou perfurações na matriz de um filme, o solvente atravessa o filme por difusão molecular (TORRES, 1994, GERMAIN, 1997). Deve-se observar, entretanto, que em se tratando de difusão de água em polímeros, a difusividade pode variar de várias maneiras com a sua concentração, e que dificilmente a isoterma de sorção de biofilmes será linear (SOBRAL, ROQUES, 1992, MCHUGH, KROCHTA, 1994). Nesse último caso, H equivale à inclinação (tangente) da isoterma.

Devido a problemas associados a questões de ordem prática, como por exemplo, diferenças entre métodos de determinação, a permeabilidade não é uma propriedade física verdadeira, apesar de ser considerada uma propriedade de um material pela ASTM (ASTM, 1989). Particularmente no caso de biofilmes, a Pva é tratada como uma propriedade funcional (GONTARD, GUILBERT, 1996, DEBEAUFORT, QUEZADA-GALLO, VOILLEY, 1998). GNANASAMBANDAM, HETTIARACHCY, COLEMAN (1996) consideram a Pva uma propriedade aparente.

2. METODOLOGIA

As proteínas miofibrilares de carne bovina foram previamente preparadas, segundo uma técnica análoga ao preparo do surimi, e liofilizadas após congelamento com N₂ líquido. A composição das proteínas liofilizadas foi a seguinte: 82,5% de proteínas; 9,9% de gordura e 5,1% de umidade. Os procedimentos de preparo dessas proteínas, bem como detalhes sobre a elaboração dos biofilmes estão descritos em outro trabalho (SOBRAL, OCUNO, SAVASTANO, 1998).

Os biofilmes foram preparados segundo uma técnica tipo "casting", que consistiu, inicialmente, no preparo de uma solução filmogênica, seguida de aplicação em um suporte quadrado (11,8 X 11,8cm²) e secagem. Em todos os ensaios, a solução foi preparada com 1 grama de proteína por 100 gramas de solução (Cp = 1%) e pH = 2,7, utilizando-se o ácido acético ou o ácido láctico como agentes acidificantes. Utilizou-se, ainda, a glicerina como plastificante, em concentrações de (Cg) 30, 40, 50, 60, 80 e 100 gramas por 100 gramas de proteínas, para os biofilmes dedicados aos ensaios de permeabilidade ao vapor de água, e 30, 60 e 100%, para as determinações de isotermas de sorção.

A espessura dos filmes foi determinada, antes dos ensaios, com micrômetro digital ($\pm 0,001$ mm) com contato de 6,4mm de diâmetro, como a média de nove medidas em pontos diferentes dos filmes (11,8 X 11,8cm²). A permeabilidade ao vapor de água foi determinada, sempre em duplicata, segundo

uma técnica gravimétrica, baseada na norma E96-80 da ASTM (1989) modificada por GONTARD (1991) e amplamente descrita na literatura (CUO *et al.*, 1995, 1997, GONTARD, GUILBERT, CUO, 1992, 1993).

O biofilme foi devidamente colocado em uma célula contendo sílica gel, constituindo uma membrana de 12,29cm². A célula foi, em seguida, posta dentro de um dessecador contendo água destilada, em uma sala climatizada a 22°C. O peso da célula de medida foi acompanhado diariamente, utilizando-se uma balança semi-analítica (±0,01g) (Marte, mod. AS2000). Cada biofilme era aplicado sempre, em uma única célula de medida. Antes da determinação da Pva, os biofilmes foram condicionados em ambiente de 58% de umidade relativa e 22°C, por 2 dias.

A partir dos dados de peso e tempo, calculou-se, por regressão linear, o ganho de peso (G/t) da célula de medida, que equivale à taxa de permeação do vapor de água. A Pva foi então calculada, empregando-se a equação 5, amplamente difundida na literatura.

$$P_v = \frac{G}{t} \frac{x}{A \Delta P} \quad (5)$$

onde x é a espessura média dos biofilmes: 94µm (σ = 14µm) para os filmes com ácido acético, e 126µm (σ = 15µm) para o ácido lático. A é a superfície de transferência de massa dos biofilmes, P é a pressão parcial de vapor, nula para a sílica gel, e 2.642 Pa, para a água pura a 22°C.

As isotermas de sorção foram determinadas pelo método gravimétrico proposto pelo projeto COST90 (SPIESS, WOLF, 1983). Os biofilmes foram pré-condicionados em dessecadores contendo P₂O₅ durante 3 semanas, a 22°C. Amostras da ordem de 300 a 500mg, em pesa filtros, foram acondicionadas em atmosferas de umidade relativa constantes, obtidas com soluções salinas saturadas colocadas em frascos de 0,5L. Os sais (LiCl, MgCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaNO₂, NaCl, KCl) foram escolhidos de maneira a varrer a atividade de água na faixa de 0,11 a 0,85, na temperatura de 25°C, mantida com uma estufa para BOD, munida de controle PID (±0,1°C). As amostras foram pesadas de três em três dias, após uma semana de ensaio. Constatado o equilíbrio, determinou-se a umidade das amostras em estufa a vácuo. As isotermas de sorção foram determinadas em triplicatas.

Tanto as regressões lineares, necessárias ao cálculo da Pva, quanto os ajustes do modelo empírico de isoterma aos pontos experimentais, foram realizados com o programa Statistica V5.1.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A evolução do peso das células de medida de Pva foi linear desde praticamente o início dos ensaios. Um período de regime transiente não foi observado, muito possivelmente, graças ao pré-condicionamento das amostras, preconizado pelo método da ASTM para materiais higroscópicos (ASTM,

1989). Esse comportamento linear indica que a permeação ocorreu em regime permanente, isto é, a quantidade de moléculas de água absorvidas de um lado do filme, foi desorvida do lado oposto. Todas as regressões lineares apresentaram ótimos coeficientes de correlação (R²>0,98).

Os resultados das determinações da permeabilidade ao vapor de água dos biofilmes, médias entre duplicatas, estão apresentados na Figura 1, em função da concentração de plastificante, para os dois tipos de ácidos. Observa-se que, de modo geral, a Pva tende a aumentar com o aumento da concentração de glicerol, sem contudo apresentar um comportamento monotônico, podendo-se visualizar duas regiões em ambos os casos: uma até 50% e outra a partir de 60% de glicerina.

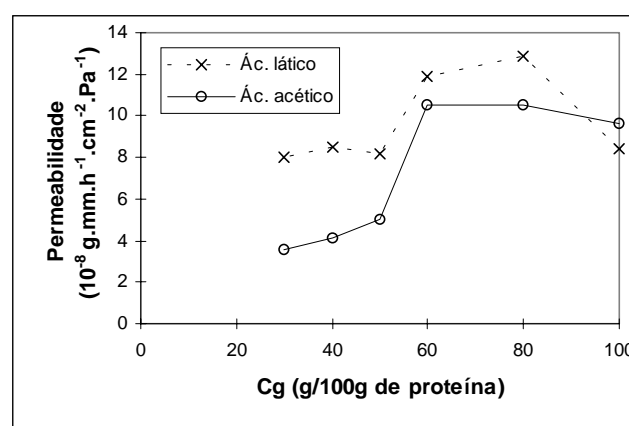


FIGURA 1. Permeabilidade ao vapor de água de biofilmes acidificados com ácido acético e ácido lático, em função da concentração de glicerol.

No caso dos biofilmes com ácido acético, o incremento em plastificante, de 30 a 50% de glicerina, aumentou a Pva suavemente de 3,6 x 10⁻⁸ a 5,1 x 10⁻⁸ g.mm.h⁻¹.cm⁻².Pa⁻¹. Na segunda região, entre 60 e 70% de glicerina, a Pva atinge valores da ordem de 10,6 x 10⁻⁸ g.mm.h⁻¹.cm⁻².Pa⁻¹, caindo em seguida para 9,6 x 10⁻⁸ g.mm.h⁻¹.cm⁻².Pa⁻¹ em 100% de glicerina. No caso dos biofilmes com ácido lático, na primeira região, isto é, entre 30 e 50% de glicerina, os valores variam muito pouco, permanecendo entre 8,0 x 10⁻⁸ e 8,5 x 10⁻⁸ g.mm.h⁻¹.cm⁻².Pa⁻¹s, enquanto na segunda região, após um salto para 11,9 x 10⁻⁸ g.mm.h⁻¹.cm⁻².Pa⁻¹ a Pva aumentou um pouco, diminuindo em seguida para 8,4 x 10⁻⁸ g.mm.h⁻¹.cm⁻².Pa⁻¹ a 100% de glicerina, valor da ordem de grandeza da primeira região. Um comportamento análogo pode ser visto no trabalho de SHIH (1996).

O aumento da permeabilidade ao vapor de água com o aumento da concentração de plastificante higroscópico é comum em biofilmes (BUTLER *et al.*, 1996, CUO *et al.*, 1997, McHUGH, AUJARD, KROCHTA, 1994, PARK *et al.*, 1994). Segundo CUO *et al.* (1997), com a incorporação de plastificante, a rede de proteínas torna-se menos densa e, conseqüentemente, mais permeável. De acordo com a equação 3, esse aumento pode ocorrer de duas maneiras: aumento da difusividade (D) do permeante, causado pelo aumento do

volume livre, e/ou aumento da capacidade higroscópica (H), devido ao caráter higroscópico do plastificante.

O tipo de ácido empregado também tem efeitos sobre a Pva. Pode-se observar na Figura 1, que para concentrações de glicerol constantes, os biofilmes com ácido láctico apresentam maior permeabilidade ao vapor de água que os biofilmes com ácido acético, à exceção do ponto a 100% de glicerol. Como o ácido láctico não é volátil, ele permaneceu na estrutura do biofilme, atuando como um plastificante, contribuindo, conseqüentemente, para o aumento da Pva (GONTARD, GUILBERT, CUO, 1992). Entretanto, para uma conclusão final e decisiva do efeito do ácido sobre a Pva, seriam necessárias comparações entre biofilmes de mesma espessura, e não de mesma gramatura, como neste trabalho.

A permeabilidade ao vapor de água dos biofilmes com ácido acético é comparável à permeabilidade determinada por CUO *et al.* (1997) em biofilmes à base de proteínas miofibrilares de sardinha do Atlântico. Esses autores determinaram Pva da ordem de $2,7 \times 10^{-8}$ g.mm.h⁻¹.Pa⁻¹, com Cg = 40%, T = 20°C, pH = 3,0 e gramatura de 2,6mg de proteínas/cm², valor esse inferior ao ponto correspondente a Cg = 40% na Figura 1.

Para uma melhor compreensão do efeito da presença do ácido láctico sobre a permeabilidade ao vapor de água dos biofilmes, é interessante avaliar os resultados das determinações das isotermas de sorção dos biofilmes elaborados com 30, 60 e 100 gramas de glicerol por 100 gramas de proteínas e acidificados com ácido acético ou ácido láctico, cujos valores apresentados na Figura 2, correspondem à média entre triplicatas.

As isotermas de sorção dos biofilmes com os dois ácidos são praticamente coincidentes. Por outro lado, o efeito higroscópico da glicerina é evidente: quanto maior Cg, maior a umidade de equilíbrio, para uma dada atividade de água, em ambos os biofilmes, como se pode observar na Figura 2. Um outro detalhe importante é que os biofilmes com Cg acima de 30% apresentaram-se mais higroscópicos que os biofilmes à base de proteínas de glúten e zeína (GENNADIOS, WELLER, 1994, GONTARD *et al.*, 1993), muito possivelmente por causa da baixa solubilidade dessas proteínas vegetais.

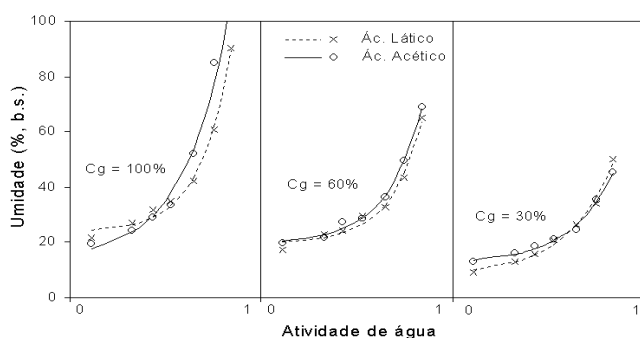


FIGURA 2. Isotermas de sorção dos biofilmes com 30, 60 e 100g de glicerol por 100 gramas de proteínas, acidificados com ácido acético e ácido láctico.

As curvas observadas na Figura 2 foram obtidas por ajuste da equação 6 aos pontos experimentais. Observa-se que os valores calculados com essa equação representam de maneira satisfatória as isotermas de sorção dos biofilmes:

$$X = A + B e^{A_w/C} \quad (6)$$

onde X é a umidade em base seca (grama de água/100 grama de matéria seca) e A_w é a atividade de água. A, B e C são constantes empíricas, cujos valores, obtidos por regressão não linear, estão apresentados na Tabela 1. Os respectivos coeficientes de correlação ($R^2 > 0,98$) confirmam a eficiência dos ajustes.

TABELA 1. Valores das constantes da equação 6, calculados por regressão não linear.

Cg	Ácido Acético				Ácido Láctico			
	A	B	C	R ²	A	B	C	R ²
100	13,37	2,55	0,23	0,986	23,62	0,40	0,16	0,994
60	19,31	0,62	0,19	0,996	19,62	0,31	0,17	0,983
30	12,05	0,87	0,23	0,994	7,86	1,30	0,24	0,991

Cg = gramas de glicerol/100 gramas de proteínas.

Considerando-se uma atividade de água de 0,5 (valor intermediário entre os dois ambientes na medida de permeabilidade ao vapor de água), pode-se calcular os valores de H (dX/dAw), usando-se a derivada da equação 6: (Cg = 30%) 33,3 e 43,5; (Cg = 60%) 45,3 e 34,5; e (Cg = 100%) 97,5 e 56,9 para os biofilmes acidificados com ácidos acético e láctico, respectivamente. A 30% de glicerina, o valor de H calculado no caso dos biofilmes com ácido láctico é maior que no caso do ácido acético, ocorrendo o inverso a 100% de glicerina, concordando com os resultados da Pva (Figura 1). Entretanto, a 60% de glicerina, enquanto a Pva dos biofilmes com ácido láctico foi maior, o H calculado nesse caso foi menor. Esses resultados não permitem, então, generalizar que é o efeito do caráter higroscópico (H) que predomina sobre a Pva. Logo, o efeito do ácido (e do plastificante) sobre a difusividade deve ser mais importante. No caso do biofilme com ácido láctico, a difusividade de água pode continuar aumentando até 100% de glicerina, e a Pva diminuir (ver Figura 1) devido à diminuição de H, confirmando-se assim o efeito plastificante do ácido láctico, conforme relatado por GONTARD, GUILBERT, CUO (1992).

4. CONCLUSÃO

De modo geral, a permeabilidade ao vapor de água dos biofilmes aumenta com o incremento em glicerina. Os biofilmes produzidos com ácido láctico apresentaram maior permeabilidade ao vapor de água, que aqueles produzidos com ácido acético, exceto a 100% de glicerina. Essa diferença é causada pela presença do ácido láctico no filme, que contribui

para o aumento do volume livre da matriz protéica, aumentando conseqüentemente, a difusividade de água no filme. A redução observada a 100% deve-se ao valor de H, que é menor no caso dos biofilmes com ácido láctico.

O conceito de permeabilidade como o produto da difusividade com a solubilidade deve ser usado com cautela, principalmente no caso de vapor de água. A difusividade de água nos biofilmes pode ser não fickiana, as isotermas de sorção não são lineares e nem a lei de solubilidade de Henry se aplica nesse caso.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo auxílio (95/9315-4) e ao CNPq pela bolsa de pesquisador (PJAS). Trabalho do projeto CAPES-COFECUB nº 205/97.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM. **Standard test methods for water vapor transmission of materials**. Annual Book of ASTM Standards. Designation E96 – 80. Philadelphia: ASTM, 1989. p.730-739.
- AVENA-BUSTILLOS, R.J., KROCHTA, J.M. Water vapor permeability of caseinate-based edible films as affected by pH, calcium crosslinking and lipid content. **Journal of Food Science**, **58**(4):904-907, 1993.
- AYRANCI, E., ÇETIN, E. The effect of protein isolate of *Pistachia terebinthus* L. on moisture transfer properties of cellulose-based edible films. **Lebensm.-Wiss.U.-Technol.**, **28**:241-244, 1995.
- BUTLER, B.L., VERGANO, P.J., TESTIN, R.F., BUNN, J.M., WILES, J.L. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. **Journal of Food Science**, **61**(5):953-955+961, 1996.
- CRANK, J., PARK, G.S. Methods of measurements. In: CRANK, J., PARK, G.S. (Eds). **Diffusion in Polymers**. London: Academic Press, 1968. p.1-39.

- CUO, B., AYMARD, C., CUO, J.L., GUILBERT, S. Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: Formulation and functional properties. **Journal of Food Science**, **60**(6):369-1374, 1995.
- CUO, B., GONTARD, N., CUO, J.L., GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **45**(3):622-626, 1997.
- CUSSLER, L.E. **Diffusion, mass transfer in fluid systems**. Cambridge University Press, 1984, 525p.
- DEBEAUFORT, F., QUEZADA-GALLO, J.A., VOILLEY, A. Edible films and coatings: Tomorrow's packagings: A review. **Critical Reviews in Food Science**, **38**(4):299-313, 1998.
- DEBEAUFORT, F., VOILLEY, A. Effect of surfactants and drying rate on barrier properties of emulsified edible films. **International Journal of Food Science and Technology**, **30**:183-190, 1995.
- GENNADIOS, A., BRANDENBURG, A.H., WELLER, C.L., TESTIN, R.F. Effect of pH on properties of wheat gluten and soy protein isolate films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **41**(11):1835-1839, 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 Pub. Co., INC, Lancaster. 1994. p.210-278.
- GENNADIOS, A., WELLER, C.L. Moisture adsorption by grain protein films. **Transactions of ASAE**, **37**(2):535-539, 1994.
- GENNADIOS, A., WELLER, C.L., HANNA, M.A., FRONING, G.W. Mechanical and barrier properties of egg albumen films. **Journal of Food Science**, **61**(3):585-589, 1996.
- GENNADIOS, A., WELLER, C.L., TESTIN, R.F. Property modification of edible wheat, gluten-based films. **Transactions of ASAE**, **36**(2):465-470, 1993.
- GERMAIN, Y. Conception de films polymère à perméabilité contrôlée pour l'emballage alimentaire. **Industries Alimentaires et Agricoles**, **3**:137-140, 1997.
- GNANASAMBANDAM, R., HETTIARACHCHY, N.S., COLEMAN, M. Mechanical and barrier properties of rice brans films. **Journal of Food Science**, **62**(2):395-398, 1997.