



ESTUDO DA PERMEAÇÃO DE VAPOR EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

Andreza da Silva Barroso

Projeto de Final de Curso

Orientador

**Prof. Suely Pereira Freitas, D.Sc.
Lourdes Maria Correa Cabral, D.Sc.**

Setembro de 2009

ESTUDO DA PERMEAÇÃO DE VAPOR EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

Andreza da Silva Barroso

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Prof. Veronica Maria de A. Calado, D.Sc.

Prof. Ana Lúcia do Amaral Vendramini, D.Sc.

Murillo Freire Junior, D.Sc.

Orientado por:

Prof. Suely Pereira Freitas, D.Sc.

Lourdes Maria Correa Cabral, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2009

Barroso, Andreza da Silva.

Estudo da permeação de vapor em filmes biodegradáveis/Andreza da Silva Barroso. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

xi, 29 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

Orientadores: Prof. Suely Pereira Freitas e Lourdes Maria Correa Cabral.

1. Permeação de vapor d'água. 2. Filmes Biodegradáveis. 3. Coeficiente de Permeabilidade. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Prof. Suely Pereira Freitas e Lourdes Maria Correa Cabral.

I. Estudo da permeação de vapor em filmes biodegradáveis.

Aos meus pais e àqueles que perseveram.

A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido. Não na vitória propriamente dita.

(Mahatma Gandhi)

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente à professora Suely pela atenção, acompanhamento e ensinamento. Agradeço também aos demais professores da Escola de Química, da UFRJ, visitantes, convidados, temporários e todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para não somente a minha, mas para a formação acadêmica de todos os alunos e futuros profissionais deste país. Agradeço também em especial ao professor Gerardo Gerson Bezerra de Souza que foi meu orientador de Iniciação Científica por vários anos, e a quem estimo.

Agradeço aos meus pais pela educação, paciência e por todo o amor que me foi dado. Agradeço ao meu irmão pela companhia e amizade. Agradeço também à toda a minha família e à família de meu namorado Gerson, a qual abracei como minha.

Um agradecimento especial às minhas amigas de infância, Suellen e Talita, por serem parte de meu âmagô. E a todos os demais amigos de infância, de bairro, de faculdade, de alojamento, de internet, de livros e de pensamentos; cada um com sua peculiaridade e apreço.

Finalmente, agradeço a Deus por ter me colocado ao lado dessas pessoas, agradeço também pela minha vida e por todos os momentos de tristeza em que amparou e me deu suporte e ânimo pra prosseguir, bem como todos os momentos de felicidade em que estive ao meu lado.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

ESTUDO DA PERMEAÇÃO DE VAPOR EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

Andreza da Silva Barroso

Setembro, 2009

Orientadores: Prof. Dra. Suely Pereira Freitas e Dra. Lourdes Maria Correa Cabral.

Desde os primórdios várias técnicas têm sido aplicadas para retardar a degradação dos alimentos, principalmente com o objetivo de armazená-los para as épocas de maior escassez. Considerando a deterioração natural dos alimentos por microorganismos presentes no ar, que se multiplicam quando encontram situações favoráveis de temperatura, umidade e gases (CO₂; O₂), a utilização de materiais biodegradáveis para revestimentos de alimentos é uma alternativa potencial para diminuir essa degradação. Essas películas formam uma barreira seletiva dificultando a transferência de massa (umidade, gases) entre o alimento e o ambiente, criando condições desfavoráveis ao crescimento dos microorganismos.

O objetivo principal deste projeto resume-se na determinação e comparação dos coeficientes de permeabilidade ao vapor d'água de filmes biodegradáveis de alginato de sódio, carboximetilcelulose (CMC) e gelatina bovina (colágeno). Para isto, foram utilizadas células de vidro contendo em seu interior sílica previamente seca em estufa. O filme foi colocado na abertura superior do recipiente formando uma espécie de selo, de forma que a permeação de vapor d'água entre o ambiente e o interior da célula ocorresse através do filme. O conjunto foi posteriormente disposto dentro de dessecadores contendo água ou solução supersaturada de NaCl.

Pelo acompanhamento da variação da massa do conjunto (célula + filme + sílica) ao longo do tempo foi possível estimar o coeficiente de permeabilidade dos filmes, bem como avaliar a influência do gradiente de pressão de vapor do meio sobre esse parâmetro. Como esperado, observou-se uma maior permeação no meio com água pura (maior gradiente de pressão) para os filmes de CMC e colágeno. De acordo com teste t-student ($p < 0,05$), o filme de CMC apresentou maior permeabilidade neste meio e também uma maior dependência com o gradiente de pressão. No caso do filme de alginato não se observou uma diferença significativa no valor da permeabilidade para os diferentes meios analisados.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	x
NOMENCLATURA.....	xi
CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS.....	3
II.1 Permeabilidade.....	3
II.2 Pressão de Vapor	3
II.3 Atividade de água	4
II.4 Filmes Biodegradáveis.....	5
II.4.1 Alginato de Sódio	6
II.4.2 CarboxiMetilCelulose – CMC	7
II.4.3 Gelatina Bovina (Colágeno)	8
CAPÍTULO III. TRABALHO EXPERIMENTAL	9
III.1 Materiais e Métodos	9
III.2 Cálculos	13
III.2.1 Espessura (dx)	13
III.2.2 Fluxo Permeado de vapor (J).....	13
III.2.3 Coeficiente de Permeabilidade (K).....	13
III.2.4 Pressão de vapor da água.....	14
III.2.5 Pressão de Vapor da solução supersaturada com NaCl	14
III.2.6 Análise estatística	14
CAPÍTULO IV. RESULTADOS	15
IV.1 Espessura dos filmes	15
IV.2 Permeabilidade dos filmes.....	15
IV.2.1 Filmes de Alginato de Sódio	17
IV.2.2 Filmes de CMC (baixa viscosidade)	19
IV.2.3 Filmes de Colágeno.....	21
CAPÍTULO V. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	24
CAPITULO VI. REFERÊNCIAS	25
APÊNDICE I.....	27
APÊNDICE II.....	29

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura Química do Ácido Algínico. (a) monômeros; (b) conformação em corrente; (c) distribuição em blocos. Fonte: Draget, Smidsrod & Skjak-Braek (2005).	6
Figura 2: Estrutura química de CarboxiMetilCelulose de sódio. Fonte: < http://www.dipaquimica.com.br/ >, acesso em julho de 2009.	7
Figura 3: Estrutura química da glicina.	8
Figura 4: Estrutura química da prolina.	8
Figura 5: Micrômetro digital e um filme de CMC.	9
Figura 6: Círculos de CMC.	10
Figura 7: Células de vidro.	10
Figura 8: Células de vidro com sílica completamente seca.	11
Figura 9: Conjuntos montados: células cilíndricas contendo sílica e seladas com o filme.	11
Figura 10: Balança analítica eletrônica com precisão de quatro casas decimais de grama.	12
Figura 11: Foto dos dois conjuntos; à esquerda observa-se o dessecador com solução supersaturada de NaCl e à direita, o dessecador com água pura.	12
Figura 12: Desenho esquemático do experimento; recipiente de vidro dentro do dessecador.	14
Figura 13: Evolução após três dias de experimento: filme de CMC em meio de água destilada pura à direita e em meio de solução supersaturada com NaCl à esquerda.	16
Figura 14: Evolução após seis dias de experimento: filme de CMC em meio de água destilada pura à direita e em meio de solução supersaturada com NaCl à esquerda.	16
Figura 15: Filmes de alginato e sílica; conjuntos desmontados após seis dias de experimento.	17
Figura 16: Curva de permeação para o filme de alginato (espessura média = 0,0325 mm): Meio com água pura.	18
Figura 17: Curva de permeação para o filme de alginato (espessura média = 0,0344 mm): Meio com solução supersaturada de NaCl.	18
Figura 18: Curva de permeação para o filme de CMC (espessura média = 0,148 mm): Meio com água destilada pura.	19
Figura 19: Curva de permeação para o filme de CMC (espessura média = 0,148 mm): Meio com solução supersaturada com NaCl.	20
Figura 20: Curva de permeação para o filme de colágeno (espessura média = 0,052 mm): Meio com água destilada pura.	21
Figura 21: Curva de permeação para o filme de colágeno (espessura média = 0,052 mm): Meio com solução supersaturada de NaCl.	22

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Valores de atividade para uma solução saturada de NaCl em diferentes temperaturas.....	5
Tabela 2: Constantes da equação de Antoine para vapor d'água	14
Tabela 3: Espessuras médias dos filmes.....	15
Tabela 4: Coeficientes de Permeabilidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$) para Todos os Sistemas Estudados	22
Tabela 5: Valores de Coeficiente de Permeabilidade para Filmes Biodegradáveis à Base de Pectina e Proteína	23
Tabela 6: Valores para o Coeficiente de Permeabilidade de Filmes à Base de Alginato e CMC.	23

NOMENCLATURA

LETRAS LATINAS

Símbolo	Descrição	Dimensão
a	Atividade	---
A	Constante de Antoine	---
B	Constante de Antoine	---
C	Constante de Antoine	---
dP	Gradiente de Pressão	$ML^{-1}T^{-2}$
dx	Espessura do Filme	L
J	Fluxo Gasoso	$ML^{-2}T^{-1}$
K	Coefficiente de Permeabilidade	T
P	Pressão de Vapor	$ML^{-1}T^{-2}$
T	Temperatura	---

SUBSCRITOS

Símbolo	Descrição
w	relativo à água
0	relativo à água pura
11	relativo ao filme de Alginato no meio aquoso
12	relativo ao filme de Alginato no meio com NaCl
21	relativo ao filme de CMC no meio aquoso
22	relativo ao filme de CMC no meio com NaCl
31	relativo ao filme de Colágeno no meio aquoso
32	relativo ao filme de Colágeno no meio com NaCl

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO

A deterioração dos alimentos pode ocorrer por três mecanismos: a oxidação, a fermentação e a putrefação. Na oxidação, o oxigênio do ar reage com os carboidratos presentes nos alimentos, liberando dióxido de carbono, água e energia em forma de calor. Este processo é mais observado em frutas, verduras e legumes. Na fermentação também ocorre uma reação química com os carboidratos dos alimentos, mas isto se dá pela ação de certos fungos, gerando alcoóis, ácidos, dióxido de carbono e energia sob a forma de calor; ocorre principalmente em leite e sucos de frutas. Já a putrefação é uma decomposição de grupos protéicos de carne e derivados que ocorre graças à ação bacteriana quando em contato com o ar, umidade e calor, liberando gases com odor desagradável (PORTE; MAIA, 2001; DA SILVA, 2006; <<http://www.grupoescolar.com/>>, acesso em julho de 2009). Para evitar essa deterioração, pode-se citar como exemplo: a salga (desidratação) de alimentos, principalmente de carnes. Este ambiente de alta concentração salina elimina rapidamente as bactérias por desidratação (LOPES, 2007).

As técnicas de conservação pelo calor (esterilização; pasteurização) ou pelo frio (refrigeração; congelamento) são as mais tradicionais na indústria de alimentos. O calor desnatura as proteínas e inativa as enzimas necessárias ao metabolismo microbiano. Vale ressaltar que o calor não possui efeito residual, ou seja, o alimento pode ser contaminado novamente. Já a refrigeração inibe ou retarda o crescimento microbiano e as reações químicas e enzimáticas, enquanto o congelamento interrompe a atividade microbiana – seja seus processos vitais, naturais ou de degradação dos alimentos (LOPES, 2007).

Considerando a deterioração natural dos alimentos através dos microorganismos presentes no ar, que se multiplicam quando encontram situações favoráveis de temperatura e umidade, a utilização de materiais biodegradáveis para revestimentos de alimentos é uma tentativa de diminuir essa degradação, tendo em vista que essas películas formam uma barreira que dificultaria a permeação de vapor d'água e gases, criando um ambiente desfavorável à vida dos microorganismos. Na verdade, também tem o outro lado, o filme diminuiria problemas de perda de água do produto para o ambiente, preservando sua qualidade.

Além disso, o uso de filmes nos alimentos (frutas e legumes) pode reduzir o fluxo de oxigênio, diminuindo a oxidação natural dos mesmos, bem como servir como barreira protetora para outros contaminantes, auxiliando na preservação do produto.

Para atender a legislação de alimentos processados, cada vez mais rigorosa, a procura por novos materiais ou tecnologias capazes de minimizar os danos ambientais tem crescido consideravelmente; os filmes biodegradáveis se inserem neste contexto.

O objetivo principal deste projeto foi determinar e comparar os coeficientes de permeabilidade ao vapor d'água de filmes biodegradáveis de alginato de sódio, carboximetilcelulose (CMC) e gelatina bovina (colágeno). Estes materiais poliméricos foram selecionados por serem abundantes na natureza, de baixo custo e inertes à ação de microorganismos, possibilitando uma menor velocidade de degradação para alimentos como frutas e legumes minimamente processados.

Este trabalho foi dividido em seis capítulos. O capítulo II segue com uma breve descrição sobre os principais conceitos de transferência de massa, bem como um resumo das características dos principais constituintes dos filmes estudados.

O capítulo III descreve detalhadamente todo o procedimento adotado para a realização dos experimentos (materiais e métodos, cálculos e fotos do processo) e o capítulo IV apresenta os resultados obtidos.

Finalmente, no capítulo V apresenta-se a conclusão deste projeto e no capítulo VI, a bibliografia consultada.

CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS

Neste capítulo será feita uma breve abordagem sobre os principais fundamentos aplicados neste trabalho para o cálculo do coeficiente de permeabilidade.

II.1 Permeabilidade

A transferência de massa através de um filme polimérico pode ser descrita pelas propriedades de transporte de gases, vapor ou outros solutos através dos mesmos, ou seja, depende do coeficiente de difusão e da solubilidade dos permeantes no filme polimérico, ou seja, da permeabilidade do material. Além disso, fatores que alteram a estrutura do polímero (estrutura química, polaridade, volume livre) e o filme polimérico (cristalinidade, transição vítrea, presença de aditivos, combinação de polímeros) também modificam suas propriedades de transporte de massa e podem influenciar a sua permeabilidade (MAIA; PORTE; DE SOUZA, 2000).

O termo “permeação” é aplicado quando há difusão de moléculas de gases ou vapores através de espaços intermoleculares. Assim, pode-se definir a permeabilidade ao vapor de água como a quantidade de vapor que passa através de um material de certa espessura, por unidade de tempo e de superfície, quando se estabelece uma diferença de pressão. O coeficiente de permeabilidade (K) é definido pela Lei de Fick:

$$J = K \frac{dP}{dx}, \quad (\text{Eq. 1})$$

em que: J é o fluxo gasoso; dP é o gradiente de pressão entre as duas faces do filme e dx é a espessura do filme (SOBRAL, 2000). De acordo com a norma ISO 9346, a unidade para a permeabilidade ao vapor d'água é $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ (<<http://www.armacell.com.br>>, acesso em julho de 2009).

A equação 1 é uma variante da equação clássica de Fick e foi obtida considerando-se que existe uma relação linear entre a concentração no filme polimérico e a pressão na fase vapor.

II.2 Pressão de Vapor

A pressão de vapor é a pressão exercida por um gás quando esse está em equilíbrio com seu líquido. Quando isso ocorre, a taxa de condensação do gás é igual à taxa de evaporação do líquido, portanto, a pressão de vapor está intrinsecamente relacionada com equilíbrio de fases. Quanto maior

esse valor, mais volátil é o líquido, ou seja, menor a sua temperatura de ebulição em relação a um outro líquido que tenha menor pressão de vapor na mesma temperatura.

Uma estimativa do valor da pressão de vapor para diferentes tipos de substâncias pode ser calculada por meio da equação de Antoine:

$$\log_{10}P = A + \frac{B}{C + T}, \quad (\text{Eq. 2})$$

em que: A, B e C são as constantes de Antoine (valores tabelados) específicas para cada substância; sendo T expressa em °C e a P, em mmHg (Perry, 1997).

II.3 Atividade de água

A atividade de água (a_w) é um parâmetro muito empregado na química de alimentos para avaliar o teor de água dos mesmos, pois o desenvolvimento de microorganismos exige a presença de água. Entretanto, é importante salientar que o valor de atividade não é equivalente ao teor de água de um alimento, mas sim um indicativo; a relação entre a composição de um alimento real e sua atividade é muito mais complexa (SILLIKER, 1980).

A atividade de água é uma relação entre a fugacidade da água no meio e a fugacidade de um estado de referência (água pura). A fugacidade é um produto entre a pressão de vapor e o coeficiente de atividade (γ), que para soluções ideais, é igual a 1. Com essa aproximação, temos que a atividade pode ser definida pela equação abaixo:

$$a_w = P/P_0, \quad (\text{Eq. 3})$$

sendo

P a pressão de vapor de água do alimento e

P_0 a pressão de vapor da água pura na mesma temperatura.

O controle da atividade de água para a preservação da segurança e qualidade dos alimentos é um método importante difundido na indústria alimentícia. Embora o critério da atividade de água para viabilidade biológica seja um valor questionável, os limites de atividade de água para o crescimento de microorganismos têm sido reportados na literatura. Os limites inferiores para o crescimento microbiano também dependem de outros fatores, como temperatura, pH, potencial de oxi-redução, disponibilidade de nutrientes, presença de inibidores de crescimento no meio (RAO; RIZVI; DATTA, 2005).

Frutas e vegetais são alimentos com alto teor de umidade, e atividade superior a 0,98. Esse valor implica em um ambiente propício para o crescimento de bactérias patogênicas e microorganismos deteriorantes (SILLIKER, 1980).

O valor de atividade de água para a maioria das soluções salinas diminui com o aumento da temperatura, devido ao aumento da solubilidade dos sais e de seus valores negativos de calor de solução. Os valores para alguns sistemas binários aquosos saturados em várias temperaturas, determinados por Greenspan (1977), são usualmente usados como padrões. Eles foram obtidos por ajuste polinomial de dados da literatura reportados entre 1912 e 1968 (RAO; RIZVI; DATTA, 2005).

Na tabela abaixo estão apresentados os valores para a atividade de água de uma solução saturada de NaCl em diferentes temperaturas de acordo com Greenspan (1977).

Tabela 1: Valores de atividade para uma solução saturada de NaCl em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	10	20	25	30	40	50
Atividade de água (a_w)	0,7567	0,7547	0,7529	0,7509	0,7468	0,7443

II.4 Filmes Biodegradáveis

Nas últimas décadas, houve um aumento na pesquisa e na produção de filmes para revestimento na indústria alimentícia, para melhoria da qualidade e aumento da vida útil dos alimentos. Esses filmes comestíveis podem ser constituídos por diversas substâncias naturais e/ou sintéticas. Em geral, pode-se afirmar que eles não causam danos à saúde do consumidor, pois não são metabolizados pelo organismo e sua passagem pelo trato gastrointestinal ocorre de modo inócuo.

É importante ressaltar que, embora os filmes sejam biodegradáveis, eles possuem uma velocidade de degradação muito baixa, o que significa que não causariam danos aos alimentos.

Como diferentes grupos substituintes nas moléculas afetam o coeficiente de permeabilidade do polímero – influenciam a força da ligação das cadeias e o volume livre –, é importante para o estudo das propriedades de transporte de massa, ter o conhecimento dessas estruturas (MAIA; PORTE; DE SOUZA, 2000).

II.4.1 Alginato de Sódio

O alginato de sódio, ou algina, é o sal de sódio do ácido algínico, de fórmula química empírica $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$. É um carboidrato extraído de algas marrons por meio de uma diluição alcalina. A algina é extraída principalmente da alga *Macrocystispyrifera* (colhida em zonas temperadas do oceano Pacífico), mas também é encontrada nas outras espécies de sargaços (Classe *Phaeophyceae*) (<<http://www.geocities.com/bioquimicaplicada/>>, acesso em julho de 2009).

O ácido algínico possui três tipos de seguimentos: poli β -D-ácido manurônico (M), poli α -L-ácido gulurônico (G) e segmentos com resíduos alternados de ácidos D-manurônico e L-gulurônico (Figura 1).

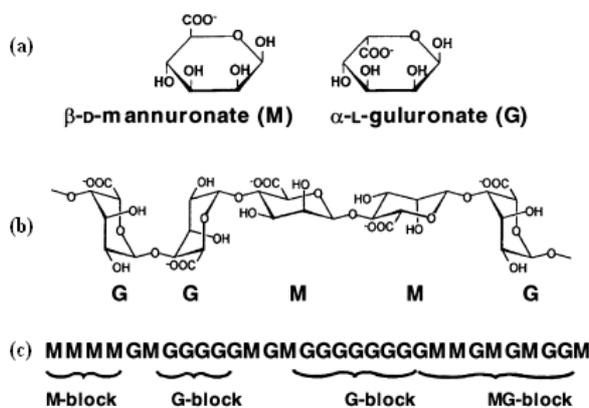


Figura 1: Estrutura Química do Ácido Algínico. (a) monômeros; (b) conformação em corrente; (c) distribuição em blocos. Fonte: Draget, Smidsrod & Skjak-Braek (2005).

Alginatos são usados na indústria alimentícia como aditivos para melhorar, modificar e estabilizar a textura dos alimentos. Isso engloba propriedades como aumento da viscosidade (sorvetes, leite com chocolate, molhos de salada, glacês, etc.), capacidade de formação de gel (geléias, pudins), estabilização de misturas aquosas, dispersões e emulsões (espuma em cerveja), emulsificação de misturas (maionese) e formação de filmes (invólucro de carne, peixe e outros produtos), para cosméticos em suspensão, como goma e como ligante e espessante em comprimidos (DRAGET; SMIDSROD; SKJAK-BRAEK, 2005; <<http://gastronomy11.lojatemporaria.com/>> acesso em julho de 2009; <<http://www.geocities.com/bioquimicaplicada/>>, acesso em julho de 2009). Também é utilizado para fazer as “falsas cerejas”, encontradas em bolos confeitados (<<http://scienceblogs.com/moleculeoftheday>>, acesso em julho de 2009).

O alginato de sódio é comercializado na forma de um pó branco, insípido e quase inodoro (<<http://gastronomy11.lojatemporaria.com/>> acesso em julho de 2009). Quanto à toxicologia, não há danos de acordo com a diretiva 67/548/EEC (<<http://msds.chem.ox.ac.uk/>>, acesso em julho de 2009).

II.4.2 CarboxiMetilCelulose – CMC

Carboximetilcelulose de sódio (Figura 2) é um polímero derivado da celulose (formada por unidades de D-glicose), muito solúvel em água. Assim como os outros polímeros estudados, apresenta a capacidade de formar gel.

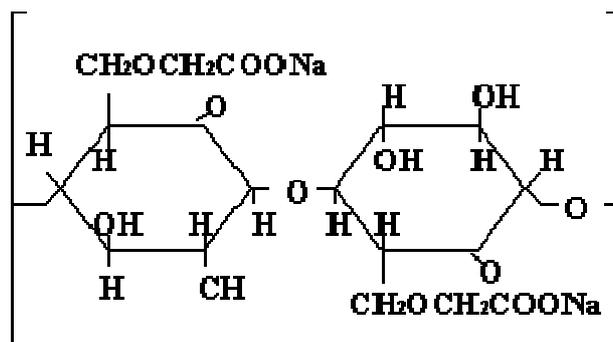


Figura 2: Estrutura química de CarboxiMetilCelulose de sódio. Fonte: <<http://www.dipaquimica.com.br/>>, acesso em julho de 2009.

Esse polímero é produzido pela reação de Williamson, que consiste no tratamento da celulose com ácido monocloroacético (ClCH₂-COOH) em presença de excesso de hidróxido de sódio (NaOH). A celulose pode ser obtida a partir do bagaço da cana-de-açúcar proveniente de usinas de açúcar e álcool sendo, portanto, uma matéria-prima abundante e barata (FUJIMOTO; REIS; PETRI, 2002).

Carboximetilcelulose de sódio é um material degradável por bactérias; sua taxa de biodegradação é considerada de baixa a média (<<http://www.scienceinthebox.com/>>, acesso em julho de 2009).

Comercialmente, a CMC apresenta-se sob a forma de um pó branco e inodoro. Possui aplicações em adesivo, agricultura, alimentos, cerâmica, cosméticos, detergentes, eletrodos, mineração, papel, petróleo, produtos farmacêuticos, têxtil, tintas, etc. É fisiologicamente inerte, sendo usado como aditivo alimentar na farmacologia (<<http://www.dipaquimica.com.br/>>, acesso em julho de 2009), mas pode causar irritação ao sistema respiratório ou aos olhos com o contato (<<http://msds.chem.ox.ac.uk/>>, acesso em julho de 2009).

II.4.3 Gelatina Bovina (Colágeno)

O colágeno (ou gelatina) é um tipo de proteína fibrosa, encontrada no tecido animal (tecidos conjuntivos, cartilagosos e fibrosos), representando mais de 30% das proteínas presentes no organismo. É constituído principalmente pelos aminoácidos glicina (Figura 3) e prolina (Figura 4), sendo necessário que esses sejam agrupados e hidroxilados para que ocorra a síntese de colágeno, bem como a presença do ácido ascórbico (vitamina C) para ativação da enzima que irá catalisar tal processo (<<http://www.vitabrasilnet.com.br/>>, acesso em julho de 2009). Ele é o tipo de filme comestível de proteína mais usado comercialmente (MAIA; PORTE; DE SOUZA, 1980).

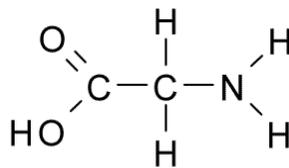


Figura 3: Estrutura química da glicina.

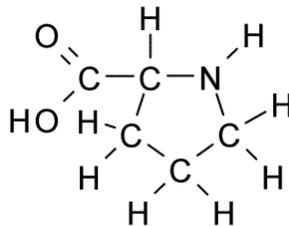


Figura 4: Estrutura química da prolina.

O colágeno é sintetizado em todos os mamíferos, sendo obtido industrialmente principalmente de fonte bovina. Ele tem aplicação em diversas áreas, no setor alimentício (fabricação de iogurtes, embutidos como salsichas, presunto, rosbife) e para sobremesas de fácil preparo (gelatinas, pudins, maria-mole), sendo também muito utilizado na área de cosméticos e produtos fármacos (<<http://www.native.com.br/>>, acesso em julho de 2009).

Diferentemente dos outros polímeros estudados, não é inerte no organismo humano, sendo na verdade, uma fonte de aminoácidos, pois o colágeno contém proteínas que são parcialmente digeridas (<<http://belezaesauade.dae.com.br/>>, acesso em julho de 2009).

CAPÍTULO III. TRABALHO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos necessários para a realização dos experimentos bem como os cálculos conduzidos para a estimativa dos coeficientes de permeabilidade.

III.1 Materiais e Métodos

Neste trabalho foram analisados três filmes poliméricos biodegradáveis: à base de alginato de sódio, CMC e gelatina bovina (colágeno). Os filmes foram preparados na Embrapa Agroindústria de Alimentos (BARREIRA, 2007a; 2007b). Para a realização deste estudo foram utilizados duas amostras do mesmo filme de alginato e uma amostra para cada um dos outros dois polímeros. Os experimentos com cada tipo de filme foram realizados separadamente, como descritos a seguir:

Cada filme foi retirado da placa de Petri de 16 cm de diâmetro e sua espessura foi medida com um micrômetro digital de resolução 0,001 mm (Figura 5) em posições aleatórias ao longo da superfície do mesmo. Em seguida, com o auxílio de uma tesoura, cortaram-se seis pedaços de cada filme com aproximadamente 2,7 cm de diâmetro (Figura 6).



Figura 5: Micrômetro digital e um filme de CMC.

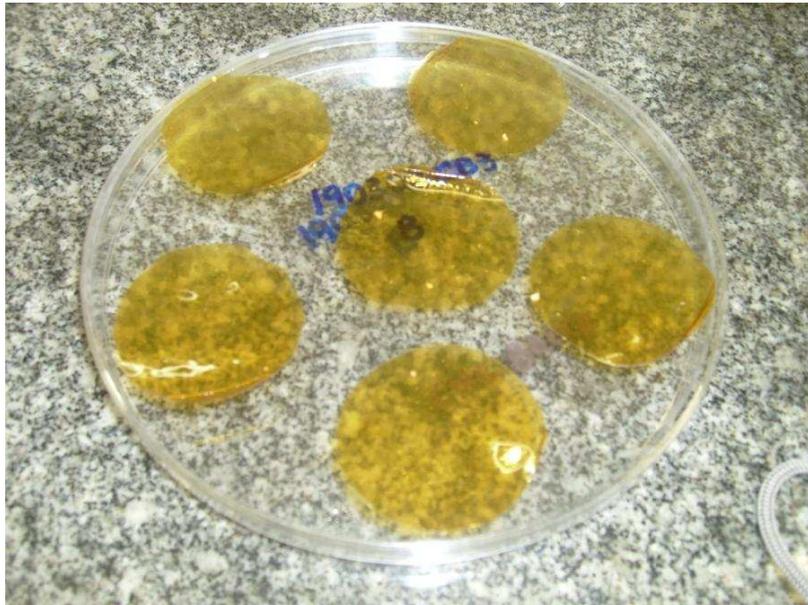


Figura 6: Círculos de CMC.

A taxa de permeabilidade ao vapor de água foi determinada segundo método baseado no teste ASTM E96-80 (American Society for Testing and Material). Foram utilizadas células de vidro cilíndricas com diâmetro interno igual a 2,275 cm (média de seis medidas), cuja parte superior era formada por uma aba conforme Figura 7.



Figura 7: Células de vidro.

No interior da célula foi colocada sílica previamente seca em estufa (Figura 8). As células tinham dimensões de, aproximadamente, 4 cm de altura e 2,3 cm de diâmetro interno. O filme foi colocado sobre a abertura superior da célula (aba), formando uma espécie de selo e sobre ele, uma tampa na forma de um anel, com as mesmas dimensões da aba do corpo da célula.

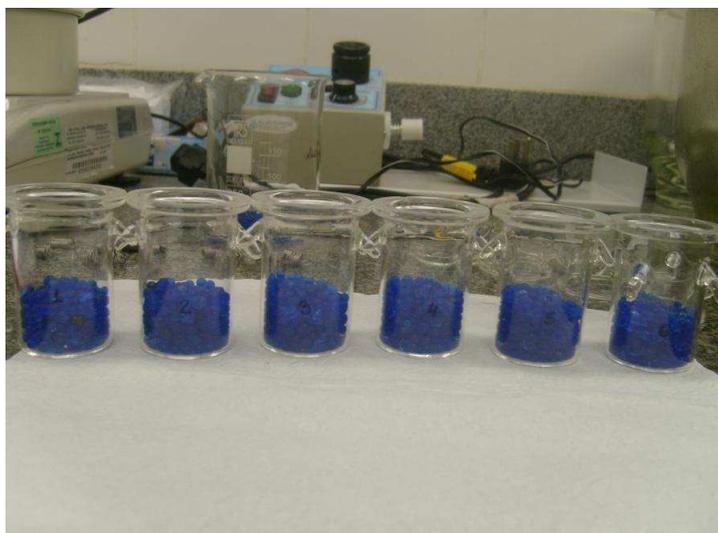


Figura 8: Células de vidro com sílica completamente seca.

A tampa foi fixada com auxílio de *parafilm* – que servia para não permitir vazamentos entre o corpo da célula e a tampa; deixando assim o filme como a única fronteira entre os ambientes interno e externo da célula. Em seguida, duas pequenas molas foram presas nas alças de vidro para fixar a tampa (Figura 9).



Figura 9: Conjuntos montados: células cilíndricas contendo sílica e seladas com o filme.

O conjunto foi posteriormente disposto dentro de dessecadores contendo água ou solução supersaturada de NaCl, de forma a variar a diferença de pressão de vapor dos experimentos.

Para cada experimento foram utilizadas seis células de vidro, devidamente identificadas com números de 1 a 6. As células foram pesadas e armazenadas em dessecadores conforme mostrado nas Figuras 10 e 11.



Figura 10: Balança analítica eletrônica com precisão de quatro casas decimais de grama.

Cada experimento foi realizado em triplicata. Assim, três conjuntos seguiram para um dessecador contendo na sua base água pura e os outros três, para um dessecador contendo solução supersaturada de NaCl (Figura 11), estabelecendo-se assim um ambiente com umidade controlada.



Figura 11: Foto dos dois conjuntos; à esquerda observa-se o dessecador com solução supersaturada de NaCl e à direita, o dessecador com água pura.

Novas pesagens foram realizadas em intervalos de uma hora, e os valores, devidamente anotados durante 10 horas. Posteriormente, acompanhou-se o processo de permeação fazendo-se medidas em intervalos de 24 horas, durante seis dias. A temperatura média ao longo dos dias foi de 25 ± 1 °C, valor adotado para os cálculos.

A saturação da sílica pode ser constatada visualmente pela mudança de cor (azul: sílica seca; rosa: sílica úmida).

III.2 Cálculos

III.2.1 Espessura (dx)

A espessura de cada filme foi estimada usando-se a média aritmética dos valores medidos.

III.2.2 Fluxo Permeado de vapor (J)

Para cálculo do fluxo, aplicou-se um ajuste linear aos dados experimentais de massa permeada/área *versus* tempo, usando a lei de Fick (Eq. 1). A massa permeada foi determinada pela diferença de massa em um dado instante de tempo e a massa inicial do conjunto, o que equivale à quantidade de água absorvida pela sílica. O fluxo médio foi estimado a partir dos resultados obtidos em triplicata. O valor do fluxo é o próprio coeficiente angular da reta que passa pela origem, em unidades de $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$.

III.2.3 Coeficiente de Permeabilidade (K)

Para cada valor de fluxo, foi calculado o coeficiente de permeabilidade conforme a Equação 1, onde explicitando K:

$$K = J \frac{dx}{dP}. \quad (\text{Eq. 4})$$

A espessura média (**dx**) de cada filme está apresentada na tabela 3.

O gradiente de pressão (**dP**) é a diferença entre as pressões parciais nas duas faces do filme. Assumindo-se que a sílica absorve instantaneamente todo vapor que permeia através do filme, a pressão dentro do recipiente de vidro, P_0 (Figura 12) é nula. Então, a variação da pressão ($P - P_0$) pode ser simplificada calculando-se apenas o valor da pressão de vapor no dessecador para cada solução, neste caso, água e solução supersaturada de cloreto de sódio.

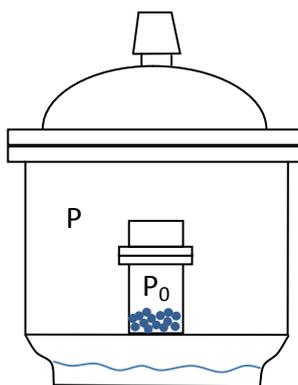


Figura 12: Desenho esquemático do experimento; recipiente de vidro dentro do dessecador.

III.2.4 Pressão de vapor da água

A pressão de vapor da água, na temperatura média de realização dos experimentos (25 °C), foi estimada pela equação de Antoine (Eq. 2). Os parâmetros da equação estão apresentados na Tabela 2 e resultaram no valor da pressão de vapor de 3.157,93 Pa.

Tabela 2: Constantes da equação de Antoine para vapor d'água.

A	B	C
8,07	1730,63	233,42

Fonte: Perry, 1997

III.2.5 Pressão de Vapor da solução supersaturada com NaCl

A pressão de vapor da solução saturada de NaCl foi estimada a partir da definição de atividade, ou seja, é a pressão de vapor da água (3.157,93 Pa) multiplicada pela atividade de água da solução (0,7529), o que resulta no valor de pressão de vapor de 2.377,60 Pa.

III.2.6 Análise estatística

Os resultados experimentais foram avaliados pelo teste t-student ($p < 0,05$) para estimar o intervalo de confiança das médias. As curvas de permeação foram ajustadas por regressão linear usando o software STATISTICA (v.7).

CAPÍTULO IV. RESULTADOS

IV.1 Espessura dos filmes

Como se pode observar, os filmes à base de CMC apresentaram espessura cerca de quatro vezes maior que os de alginato e três vezes maior que os de colágeno (Tabela 3).

Tabela 3: Espessuras médias dos filmes.

	Alginato de sódio	Alginato de sódio	CMC	Colágeno
	Filme 1	Filme 2		
Espessura média* (mm)	0,030	0,036	0,148	0,052
Desvio-padrão (mm)	0,006	0,013	0,042	0,012

*Média de 8 determinações

IV.2 Permeabilidade dos filmes

Foi verificado visualmente que, sob as mesmas condições, no meio contendo água pura, ocorreu uma permeação maior do vapor d'água se comparado ao meio com solução supersaturada de NaCl (Figuras 13 e 14).

Os três últimos pontos de cada sistema analisado foram desconsiderados em todos os cálculos em virtude do comportamento assintótico dos mesmos, o que fisicamente significaria a saturação da sílica. No intervalo de tempo de 50 horas o fluxo foi aproximadamente constante. Em cada linha de tendência entre os pontos foi adicionada uma barra de erro de $\pm 5\%$ referente ao erro relativo experimental.



Figura 13: Evolução após três dias de experimento: filme de CMC em meio de água destilada pura à direita e em meio de solução supersaturada com NaCl à esquerda.



Figura 14: Evolução após seis dias de experimento: filme de CMC em meio de água destilada pura à direita e em meio de solução supersaturada com NaCl à esquerda.

IV.2.1 Filmes de Alginato de Sódio

O filme de alginato de sódio permaneceu translúcido durante todo o experimento. Por ser menos hidrofílico que os demais apresentou um aspecto mais “seco” ao final do experimento (Figura 15). Como pode ser observado na mesma figura, a sílica apresentou cor rósea após saturação.



Figura 15: Filmes de alginato e sílica; conjuntos desmontados após seis dias de experimento.

Os dados de permeação para o filme de alginato estão apresentados nas Figuras 16 e 17. Os resultados experimentais neste sistema foram mais uniformes do que para os filmes de CMC e colágeno. O ajuste por regressão linear, dos dados experimentais registrados antes da saturação da sílica, apresentou coeficiente de regressão superior a 0,99.

Na Figura 16, os pontos correspondem à média dos valores obtidos entre os recipientes de números 1 e 3, com suas respectivas barras de erros, e os pontos vermelhos referem-se exclusivamente aos resultados da célula número 2. Neste caso, houve um rompimento da membrana no recipiente número 2, invalidando o experimento. Então, este recipiente foi remontado com uma nova membrana e sua contagem foi conduzida separadamente.

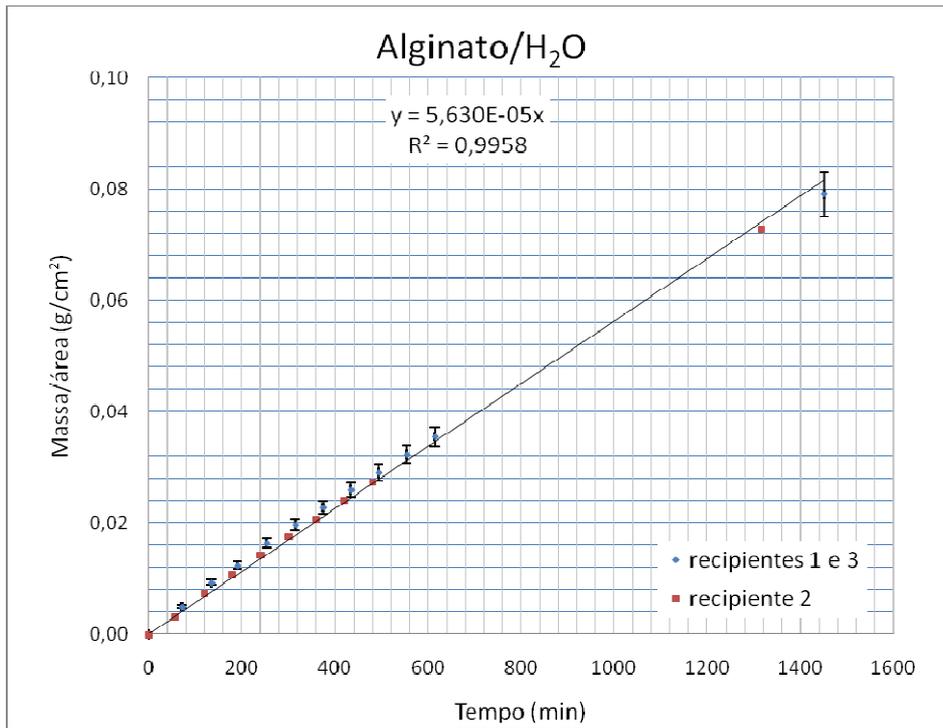


Figura 16: Curva de permeação para o filme de alginato (espessura média = 0,0325 mm): Meio com água pura.

O fluxo médio, estimado por regressão linear, foi igual a $5,630 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ (desvio padrão igual a $2,92 \times 10^{-6}$). Calculando-se o valor de K (Eq. 4), obtém-se:

$$K_{11} = 9,645 \times 10^{-14} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.$$

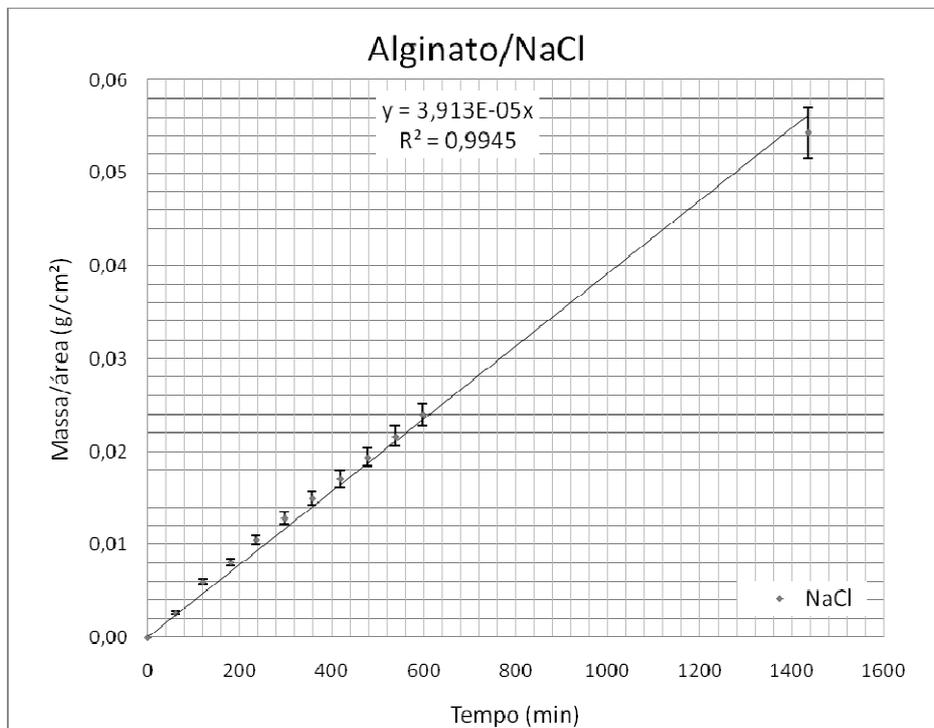


Figura 17: Curva de permeação para o filme de alginato (espessura média = 0,0344 mm): Meio com solução supersaturada de NaCl.

No caso da Figura 17, o fluxo médio foi igual a $3,913 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ (desvio padrão igual a $1,96 \times 10^{-6}$). Calculando-se o valor de K (Eq. 4), obtém-se:

$$K_{12} = 9,440 \times 10^{-14} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.$$

Embora o modelo de Fick de permeação considere que o coeficiente de permeabilidade seja constante, observou-se, no caso dos filmes de CMC e colágeno, uma dependência desse parâmetro com o gradiente de pressão aplicado, de acordo com teste t-student ($p < 0,05$). Isso ocorre provavelmente devido às características hidrofílicas dos filmes. Para o filme de alginato esta variação não foi estatisticamente significativa.

IV.2.2 Filmes de CMC (baixa viscosidade)

O filme à base de carboximetilcelulose de baixa viscosidade (polímero de cadeia curta) apresentou um aspecto mais grudento e cor de mel. Os dados de permeação para esses filmes estão apresentados nas Figuras 18 e 19. Os pontos na Figura 18 correspondem à média entre os valores obtidos em recipientes diferentes com suas respectivas barras de erros para o caso do dessecador com água destilada pura. O ajuste por regressão linear, dos dados experimentais registrados antes da saturação da sílica, apresentou coeficiente de regressão superior a 0,99. Os pontos na Figura 19 correspondem à média entre os valores obtidos em recipientes diferentes com suas respectivas barras de erros para o caso do dessecador com solução supersaturada de NaCl.

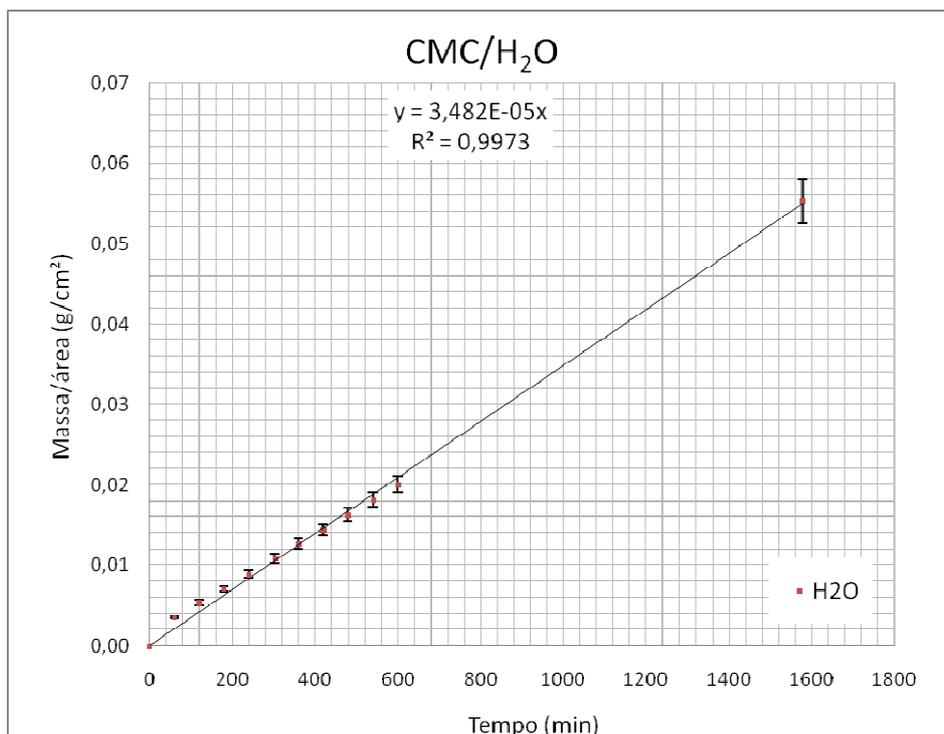


Figura 18: Curva de permeação para o filme de CMC (espesura média = 0,148 mm): Meio com água destilada pura.

O fluxo médio foi igual a $3,482 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ (desvio padrão igual a $5,02 \times 10^{-7}$). Calculando o valor de K (Eq. 4), obtém-se:

$$K_{21} = 2,722 \times 10^{-13} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.$$

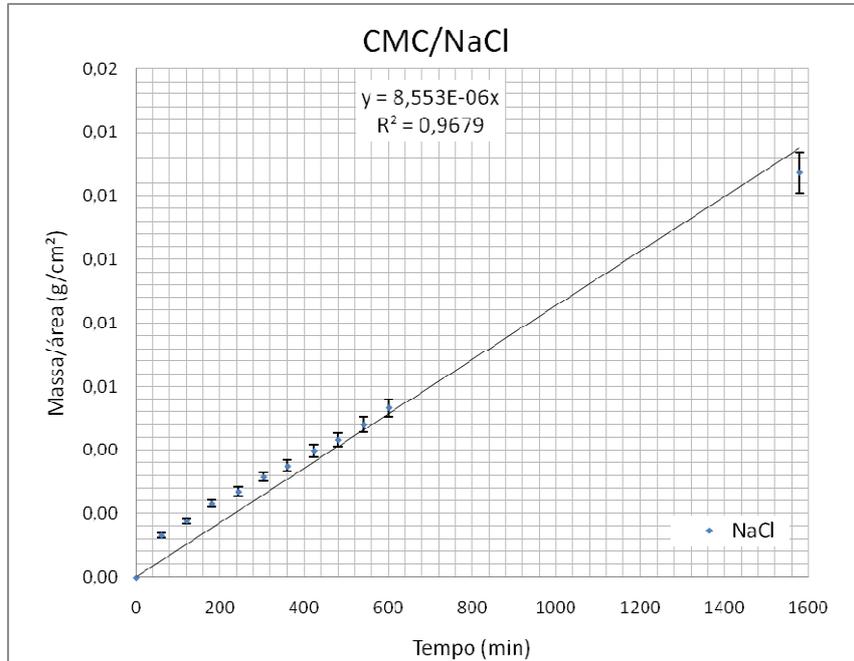


Figura 19: Curva de permeação para o filme de CMC (espessura média = 0,148 mm): Meio com solução supersaturada com NaCl.

Para a Figura 19, o fluxo médio foi aproximadamente igual a $8,553 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ (desvio padrão igual a $4,16 \times 10^{-7}$).

Calculando o valor de K (Eq. 4), obtém-se:

$$K_{22} = 8,879 \times 10^{-14} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.$$

Nesse caso, o maior valor observado para o erro experimental deve-se a não uniformidade do filme cuja espessura em um mesmo filme variou entre 0,079 e 0,198 mm. Entretanto, o valor médio da espessura foi considerado para o cálculo do coeficiente de permeabilidade.

Diferente do filme de alginato, cuja dependência da permeabilidade com o gradiente de pressão não foi significativa ($p < 0,05$), a diferença encontrado para o filme de CMC foi bastante elevada, cerca de três vezes maior no sistema com água pura. Isso ocorreu devido às características mais hidrofílicas dos filmes de CMC.

IV.2.3 Filmes de Colágeno

O filme de colágeno era similar, em aparência, aos filmes de alginato de sódio: translúcido e de aspecto “seco”. Os dados de permeação para esses filmes estão apresentados nas Figuras 20 e 21. Em cada gráfico, os pontos correspondem à média entre os valores obtidos em três recipientes de vidro, com suas respectivas barras de erros. Como nos casos anteriores, o coeficiente de regressão foi próximo de 1.

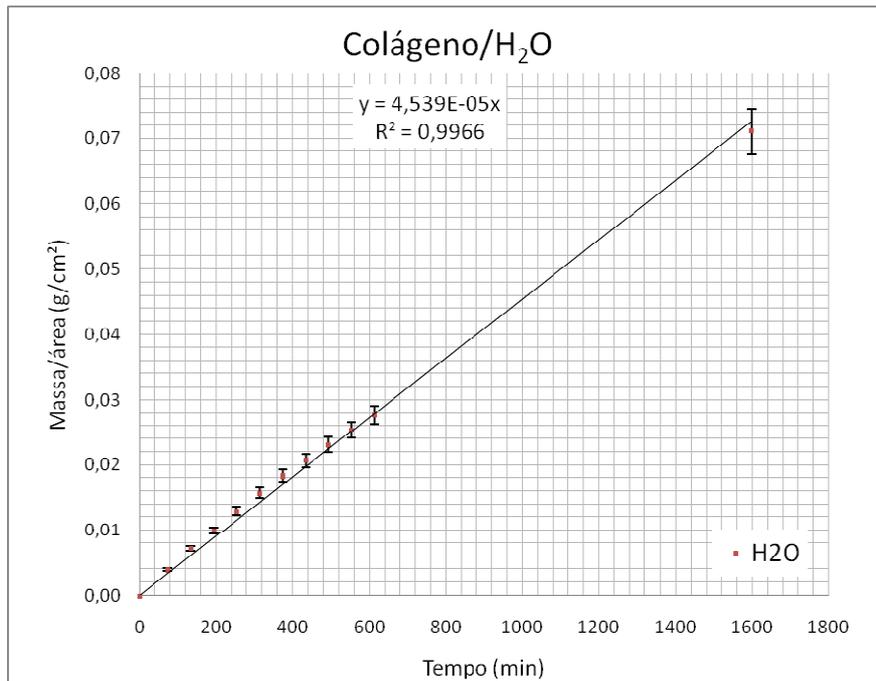


Figura 20: Curva de permeação para o filme de colágeno (espessura média = 0,052 mm): Meio com água destilada pura.

O fluxo médio foi igual a $4,539 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ (desvio padrão igual a $9,52 \times 10^{-7}$). Calculando o valor de K (Eq. 4), obtém-se:

$$K_{31} = 1,249 \times 10^{-13} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.$$

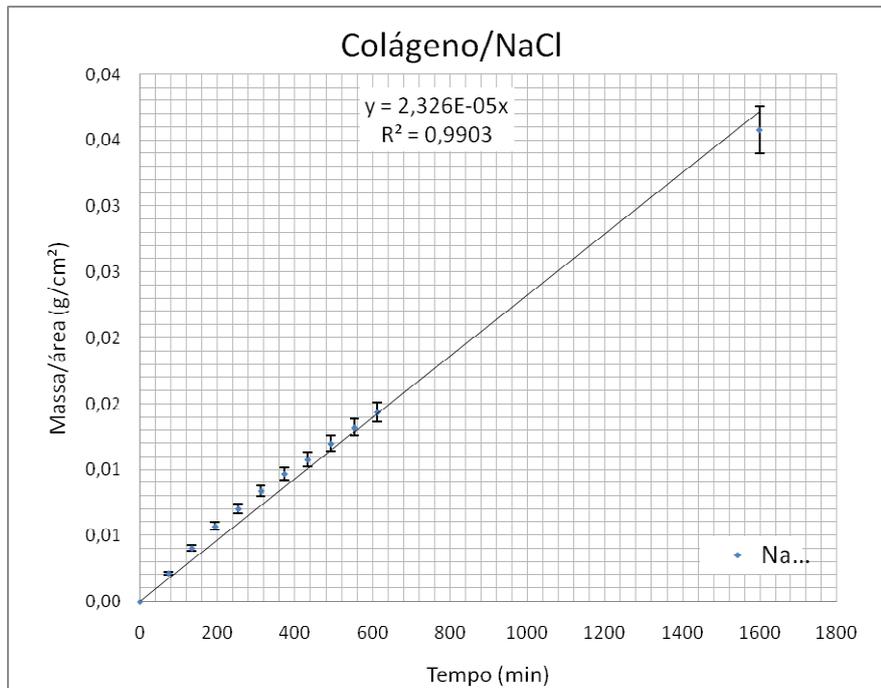


Figura 21: Curva de permeação para o filme de colágeno (espessura média = 0,052 mm): Meio com solução supersaturada de NaCl.

Neste caso, o fluxo médio, estimado pelo ajuste linear, foi igual a $2,326 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ (desvio padrão igual a $7,0 \times 10^{-7}$). Calculando o valor de K (Eq. 4), obtém-se:

$$K_{32} = 8,499 \times 10^{-14} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.$$

O valor da permeabilidade do filme de colágeno em meio contendo a solução supersaturada de NaCl é cerca de 30% menor que o estimado no meio com água destilada pura.

A Tabela 4 resume os resultados observados para os três filmes analisados. Como já observado para os demais filmes, a permeabilidade foi maior no filme exposto ao meio com água destilada pura.

Tabela 4: Coeficientes de Permeabilidade ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) para Todos os Sistemas Estudados.

Filme	H ₂ O	NaCl
Alginato	$9,645 \times 10^{-14}$	$9,440 \times 10^{-14}$
CMC	$2,722 \times 10^{-13}$	$8,879 \times 10^{-14}$
Colágeno	$1,249 \times 10^{-13}$	$8,499 \times 10^{-14}$

De acordo com teste t-student ($p < 0,05$) observou-se uma maior permeação no meio com água pura (devido ao maior gradiente de pressão) para os filmes de CMC e colágeno. Analisando-se separadamente cada filme, pode-se constatar que o filme de CMC apresentou maior permeabilidade no meio de água pura bem como se mostrou mais dependente com a variação do gradiente de pressão. Por outro lado, o filme de alginato não apresentou dependência significativa, com gradiente de pressão aplicado e apresentou menor permeabilidade nas duas condições analisadas. Isso demonstra que no caso de filmes hidrofílicos, a hipótese de permeabilidade constante durante a permeação ao vapor d'água não pode ser considerada. Os coeficientes de permeação, nos diferentes meios, para o filme de alginato apresentaram uma diferença relativa muito baixa, cerca de 2%. Entretanto, os filmes de colágeno e CMC apresentaram diferenças significativas, cerca de 30% e 70%, respectivamente.

Os resultados encontrados no presente trabalho são da mesma ordem de grandeza dos valores reportados na literatura para filmes biodegradáveis. Nas tabelas 5 e 6 estão apresentados os resultados obtidos por Gontard & Guilbert (1994) e Barreira *et al* (2009).

Tabela 5: Valores de Coeficiente de Permeabilidade para Filmes Biodegradáveis à Base de Pectina e Proteína.

Filme	K ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	dx (mm)	P (Pa)	T ($^{\circ}\text{C}$)
Pectina	$7,12 \times 10^{-13}$	0,036	973,1 - 2.559,4	25
Glúten e glicerol	$9,12 \times 10^{-14}$	0,05	0 - 4.292,26	30

Fonte: Gontard & Guilbert (1994)

Tabela 6: Valores para o Coeficiente de Permeabilidade de Filmes à Base de Alginato e CMC.

Filme	K ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	dx (mm)	a_w	T ($^{\circ}\text{C}$)
Alginato	$1,29 \times 10^{-13}$	0,074	0,748	21
CMC de média viscosidade	$2,31 \times 10^{-13}$	0,140	0,748	21

Fonte: Barreira *et al*. (2009)

CAPÍTULO V. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que o coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água através de filmes biodegradáveis depende do tipo de polímero bem como do gradiente de pressão aplicado.

A dependência da permeabilidade com o gradiente de pressão depende das características hidrofílicas dos filmes: quanto mais hidrofílico o material, maior a variação observada.

Sugere-se para trabalhos futuros, novos experimentos variando a massa molar dos polímeros; um estudo do potencial real de aplicação desses filmes em frutos minimamente processados, bem como a avaliação experimental da real influência sobre a velocidade de degradação e de respiração celular dos alimentos.

CAPITULO VI. REFERÊNCIAS

- BARREIRA, F. R. *et al.* *Estudo das isotermas de sorção de água em biopolímeros à base de quitosana e carboxi metil celulose*. Em: III Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, 2007, Londrina - PR. São Carlos - SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, v. 1. p. 50-52. 2007a.
- BARREIRA, F. R. *et al.* *Determination of diffusion coefficient and water sorption isotherms of edible films obtained by chitosan and carboxi metil cellulose*. In: International Symposium on Natural Polymers and Composites, Florianópolis. ISNAPOL, v. 1. p.1. 2007b.
- BARREIRA, F. R. *et al.* *Estudo da Permeação de Vapor de Água, CO₂ e O₂ em Biopolímeros à Base de Quitosana, CarboxiMetilCelulose e Alginato*. A ser apresentado em: V Wokshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, Embrapa Instrumenção Agropecuária, São Carlos. 2009.
- DA SILVA, L. C. *Processamento de Alimentos*. Boletim Técnico. Universidade Federal do Espírito Santo. Junho de 2006.
- DRAGET, K. I.; SMIDSRØD, O.; SKJAK-BRAEK, G. *Alginates from algae*. Polysaccharides in the food industry. Properties, Production, and Patents. Cap. 8. Weinheim, Germany, John Wiley & Sons Ltd. 2005.
- FUJIMOTO, J.; REIS, E. A. DE O.; PETRI, D. F. S. *Formação de Multicamadas de Polissacarídeos e Proteína*. Quím. Nova, v.25, n° 5. 2002.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S. *Bio-packaging: Technology and Properties of Edible and/or Biodegradable Material of Agricultural Origin*. Food Packaging and Preservation. Aspen Publication. p. 159-178. 1994.
- GREENSPAN, L. *Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions*. Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry, 81A (1): p. 89-96. 1977.
- INCROPERA, F. P.; DE WITT, D. P. *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*. Ed. 5. 2003.
- LOPES, R. L. T. *Conservação de alimentos*. Dossiê técnico. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais CETEC. Outubro de 2007.
- MAIA, L. H.; PORTE, A.; DE SOUZA, V. F. *Filmes Comestíveis: Aspectos Gerais, Propriedades de Barreira a Umidade e Oxigênio*. B.CEPPA, Curitiba, v. 18, n. 1, p. 105-128.2000.
- Perry, R. H. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Ed. 7. 1997.
- PORTE, A.; MAIA, L. H. *Alterações fisiológicas, bioquímicas e microbiológicas de alimentos minimamente processados*. B.CEPPA, Curitiba, v. 19, n. 1, p. 105-118, jan./jun. 2001.
- RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. *Engineering properties of foods*. 3ª ed, p. 246-258. 2005.

SILLIKER, J. H.; International Commission on Microbiological Specifications for Foods (USA). *Microbial ecology of foods*. Academic Press. v. 1. New York, 1980.

SOBRAL, P. J DO A. *Influência da Espessura de Biofilmes Feitos à Base de Proteínas Miofibrilares sobre suas Propriedades Funcionais*. *Pesq. agropec. bras.* v.35, n°.6. 2000.

Sites consultados:

Armacell, Advanced Insulation and Engineered Foams. Informação Técnica n° 11.

Disponível em: <http://www.armacell.com.br/novo/catalogos/info_tec11.pdf>.

Acesso em: julho de 2009.

Beleza e Saúde.

Disponível em: <<http://belezaesaude.dae.com.br/colageno/>>.

Acesso em: julho de 2009.

Bioquímica aplicada.

Disponível em: <<http://www.geocities.com/bioquimicaplicada/resumocarboidrato5g.htm>>.

Acesso em: julho de 2009.

Chemical and Other Safety Information from The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University.

Disponível em: <<http://msds.chem.ox.ac.uk/>>.

Acesso em: julho de 2009.

DIPA, Distribuidora Industrial Paranaense Ltda.

Disponível em: <<http://www.dipaquimica.com.br/produtos/prod104.htm>>.

Acesso em: julho de 2009.

Gastronomy lab, Produtos e Ingredientes para Gastronomia Molecular.

Disponível em: <<http://gastronomy11.lojatemporaria.com/alginato-de-sodio.html>>.

Acesso em: julho de 2009.

Grupo Escolar.

Disponível em:

<http://www.grupoescolar.com/materia/historia_da_conservacao_dos_alimentos.html>.

Acesso em: julho de 2009.

Ingredient Safety Information Phys-chem, Environmental Hazard, and Fate data.

Disponível em: <http://www.scienceinthebox.com/en_UK/pdf/CMC_2004.pdf>.

Acesso em: julho de 2009.

Native Indústria Farmacêutica Ltda.

Disponível em: <http://www.native.com.br/br/empresa/ver_dica.php?id=32>.

Acesso em: julho de 2009.

Science Blogs, Molecule of the Day.

Disponível em: <<http://scienceblogs.com/moleculeoftheday>>.

Acesso em: julho de 2009.

Vitabrazilnet, Vitaminas e Suplimentos.

Disponível em: <<http://www.vitabrazilnet.com.br/colageno.htm>>.

Acesso em: julho de 2009.

APÊNDICE I

Espessuras dos filmes

Espessuras do filme 1 de alginato de sódio.

Espessura (mm)	0,036
	0,029
	0,032
	0,041
	0,023
	0,022
	0,027
	0,034
Média	0,030
Desvio Padrão	0,006

Espessuras do filme 2 de alginato de sódio.

Espessura (mm)	0,040
	0,051
	0,032
	0,014
	0,021
	0,047
	0,048
	0,038
Média	0,036
Desvio Padrão	0,013

Espessuras do filme de CMC.

Espessura (mm)	0,160
	0,185
	0,180
	0,147
	0,093
	0,079
	0,116
	0,198
	0,193
	0,130
Média	0,148
Desvio Padrão	0,042

Espessuras do filme de colágeno.

Espessura (mm)	0,068
	0,054
	0,038
	0,035
	0,055
	0,051
	0,049
	0,067
	Média
Desvio Padrão	0,012

APÊNDICE II

Dados do teste estatístico usando t-student para estimar o intervalo de confiança

Coefficientes de permeabilidade para cada célula:
sistema de alginato e dessecador com água pura.

K_1 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	9,77E-14
K_2 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	9,59E-14
K_3 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	9,61E-14
média	9,65E-14
desvio padrão	9,86618E-16
amplitude do erro	1,27676E-15
Intervalo de confiança para a média	9,52E-14 a 9,78E-14

Coefficientes de permeabilidade para cada célula:
sistema de CMC e dessecador com água pura.

K_1 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	2,96E-13
K_2 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	2,53E-13
K_3 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	2,68E-13
média	2,72E-13
desvio padrão	2,194E-14
amplitude do erro	2,839E-14
Intervalo de confiança para a média	2,44E-13 a 3,01E-13

Coefficientes de permeabilidade para cada célula:
sistema de colágeno e dessecador com água pura.

K_1 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	1,19E-13
K_2 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	1,31E-13
K_3 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	1,24E-13
média	1,25E-13
desvio padrão	4,8715E-15
amplitude do erro	6,30408E-15
Intervalo de confiança para a média	1,19E-13 a 1,31E-13

Coefficientes de permeabilidade para cada célula:
sistema de alginato e dessecador com NaCl.

K_1 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	9,39E-14
K_2 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	9,72E-14
K_3 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	9,21E-14
média	9,44E-14
desvio padrão	2,59321E-15
amplitude do erro	3,35581E-15
Intervalo de confiança para a média	9,10E-14 a 9,77E-14

Coefficientes de permeabilidade para cada célula:
sistema de CMC e dessecador com NaCl.

K_1 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	8,16E-14
K_2 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	8,02E-14
K_3 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	1,05E-13
média	8,88E-14
desvio padrão	1,367E-14
amplitude do erro	1,769E-14
Intervalo de confiança para a média	7,11E-14 a 1,06E-13

Coefficientes de permeabilidade para cada célula:
sistema de colágeno e dessecador com NaCl.

K_1 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	8,53E-14
K_2 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	8,70E-14
K_3 (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	8,26E-14
média	8,50E-14
desvio padrão	1,82244E-15
amplitude do erro	2,35838E-15
Intervalo de confiança para a média	8,26E-14 a 8,73E-14