



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

RENATA PAULA HERRERA BRANDELERO

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E POLI(BUTILENO  
ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT) ADICIONADOS DE  
SURFATANTE E ÓLEO DE SOJA**

---

Londrina  
2010

RENATA PAULA HERRERA BRANDELERO

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E POLI(BUTILENO  
ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT) ADICIONADOS DE  
SURFATANTE E ÓLEO DE SOJA**

Tese apresentada ao Programa de Mestrado e  
Doutorado em Ciência de Alimentos da  
Universidade Estadual de Londrina, como  
requisito parcial à obtenção do título de Doutor  
em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Yamashita

Londrina  
2010

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina.**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

B817f Brandelero, Renata Paula Herrera.  
Filmes biodegradáveis de amido e poli (butileno adipato co-terefalato) (PBAT)  
adicionados de surfante e óleo de soja / Renata Paula Herrera Brandelero. –  
Londrina, 2010.  
155 f. : il.

Orientador: Fábio Yamashita.

Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina,  
Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos,  
2010.

Inclui bibliografia.

1. Filmes biodegradáveis – Processo de extrusão – Teses. 2. Plásticos nas embalagens –  
Teses. 3. Biofilme – Teses. 4. Alimentos – Embalagens – Teses. 5. Amido de mandioca  
– Filmes – Teses. I. Yamashita, Fábio. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de  
Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. III. Título.

CDU 664.004.3

RENATA PAULA HERRERA BRANDELERO

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E POLI(BUTILENO ADIPATO  
CO-TEREFTALATO) (PBAT) ADICIONADOS DE SURFATANTE E  
ÓLEO DE SOJA**

Tese apresentada ao Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência de Alimentos.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Dr. Fábio Yamashita  
UEL – Londrina - PR

---

Dr. João Borges Laurindo  
UFSC – Florianópolis - PR

---

Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia  
UEL – Londrina – PR

---

Dra. Mônica Regina Scarpim  
UEL – Londrina – PR

---

Dra. Suzana Mali  
UEL – Londrina – PR

Londrina, 18 de junho de 2010.

*"As minhas amadas filhas Gabriela e Eduarda por dar sentido a tudo em minha vida e por dividirem o precioso tempo das suas vidas com a execução deste trabalho"*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, pela vida, pela saúde e por me dar bom ânimo em tudo, obrigado.

Ao meu orientador Prof. Fabio Yamashita por ter aceitado me orientar no mestrado e no doutorado, pela sua amizade e paciência em me ensinar tudo que sei.

Ao Instituto Federal Catarinense / Campus Concórdia, representado pelo Diretor Sr. Paulo Jerônimo de Oliveira por ter concedido licença das minhas atividades para realizar este trabalho e pela solicitação de bolsa a CAPES.

Ao meu dedicado esposo Evandro por ter me ajudado em todos os momentos e por muitas vezes ter colocado sua própria Tese em segundo plano para auxiliar-me no laboratório com minhas análises.

Aos meus pais que fizeram da sua casa a minha e da minha família nas tantas vezes que precisei, pelo amor e dedicação com o qual me criaram, pela presença amiga em todas as fases da minha vida.

Aos professores da Universidade Estadual de Londrina dos Cursos de Química e Ciência de Alimentos, em especial, ao Prof. Dionísio Borsato por ter acreditado em mim e por ter me conduzido à área de alimentos.

Ao grupo de Biofilmes, em especial a Profa. Maria Victoria Eiras Grossmann por ter me aceitado no grupo, a Profa. Suzana Mali por me passar seus conhecimentos sempre que solicitei sua ajuda e à aluna Daryne Lu Costa por ter me auxiliado com sua experiência nas metodologias.

Aos funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, em especial ao funcionário Nelson por ter me auxiliado na operação da extrusora e especialmente pelas suas conversas amigas e bem humoradas que tornaram tudo mais fácil.

À CAPES, CNPq e Fundação Araucária pela concessão de bolsas e financiamento da pesquisa.

*"Os problemas sempre colocam o homem em situação ou ambiente diferente, e, de maneira diversa de até então, fortalecem sua alma. Os problemas existem para ser solucionados, e não há nenhum problema que não tenha solução. Não temos de temê-los. A vida é dinâmica e nos faz descortinar sempre uma nova faceta".*

*Massaharu Taniguchi*

BRANDELERO, Renata P. Herrera. **Filmes biodegradáveis de amido e poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) adicionados de surfatante e óleo de soja.** 2010. 155f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

## RESUMO

O poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é um copoliéster sintético biodegradável e por extrusão resulta em filmes com características semelhantes às de polietileno, porém os custos tornam o filme pouco competitivo. A elaboração de blenda de amido com PBAT pode resultar em filmes com características apropriadas para aplicações na área de alimentos, sendo o custo relativamente menor quanto maior a quantidade de amido compatibilizada com a resina sintética. Com a finalidade de melhorar a barreira ao vapor de água de filmes de amido pode-se aumentar as porções hidrofóbicas na matriz do filme pela adição de surfatante e óleo. O objetivo foi produzir por extrusão de sopro e caracterizar filmes com alto teor de amido elaborados a partir de blends de amido+PBAT adicionados de surfatante e óleo de soja, bem como avaliar o efeito destas substâncias na permeabilidade ao vapor de água (PVA). Foram elaborados filmes com 50, 65 e 80 g de amido/100g de amido+PBAT adicionados de 0, 0,5, 1 e 2 % de tween 80 (massa de amido+PBAT) com ou sem óleo de soja, sendo adicionado nas concentrações de 0,5 ou 1 % (massa amido+PBAT). Filmes com 100% de amido ou 100% de PBAT serviram de controle. As isotermas de sorção, a PVA, as propriedades mecânicas, os coeficientes de solubilidade ( $\beta$ ) e difusão ( $D^w$ ) foram determinados. Os espectros de infravermelho e as micrografias foram obtidos. Os resultados evidenciaram que o PBAT reduziu a PVA dos filmes em comparação a dos filmes de amido, mas ainda foi alta em relação aos filmes de polietileno. A PVA dos filmes de amido+PBAT não variou com a concentração de amido porque os coeficientes de difusão diminuíram com o aumento da quantidade deste polímero na blenda. O surfatante aumentou a PVA e coeficiente de difusão dos filmes. A presença de aglomerados em filmes com surfatante prejudicou a formação estrutural e as propriedades mecânicas. Os filmes de amido+PBAT adicionados de 0,5% de óleo e sem surfatante apresentaram menor PVA que filme de PBAT e os menores valores de  $\beta$ . Os filmes de amido+PBAT apresentaram baixo desempenho quanto à tração, porém quando adicionados de óleo soja aumentaram a resistência e apresentaram aumento de 7 vezes na alongação. O óleo de soja atuou como compatibilizante entre o amido e o PBAT aumentando a adesão interfacial entre os polímeros.

**Palavras chaves:** Biofilmes. Extrusão. Propriedades de barreira. Embalagens ativas.

BRANDELERO, Renata P. Herrera. **Biodegradable starch and poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) films with added surfactant and soya oil.** 2010. 155f. Thesis (Doctorate in Food Science) – State University of Londrina, Londrina, 2010.

## ABSTRACT

Poly(butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) is a biodegradable synthetic copolyester. When formed by extrusion, it results in films with characteristics similar to polyethylene. However, due to its high costs, it is considered little competitive. The production of a blend of starch and PBAT can result in films with the appropriate characteristics for application in food area, with its cost being relatively lower the greater the amount of starch compatible with the PBAT. With the aim of improving the water vapor barrier in starch films, hydrophobic portions can be increased in the film matrix by adding surfactant and oil. The objective was to produce films by blow extrusion and characterize them with high level of starch produced from blends of starch+PBAT with added surfactant and soya oil, as well as evaluating the effect of these substances in water vapor permeability (PVA). Films were produced with 50, 65 and 80 g starch/100g starch+PBAT with the addition of 0, 0.5, 1 and 2 g tween 80 by 100g starch+PBAT with or without soya oil, added in concentrations of 0.5 or 1g by 100g starch+PBAT. Films with 100% starch or 100% PBAT were used as control. Sorption isotherms, PVA, mechanical properties, solubility ( $\beta$ ) and diffusion ( $D^w$ ) coefficients were determined. Infrared spectrums and micrography were obtained. Results showed that PBAT reduced PVA in films when compared to starch films. However, it was still elevated in relation to polyethylene films. PVA in starch+PBAT films did not vary with the concentration of starch since the diffusion coefficients lowered with the increase of this polymer in the blend. The surfactant increased PVA and diffusion coefficient in the films. The presence of agglomerates in films with surfactant harmed the structural formation and the mechanic properties. Starch+PBAT films with the addition of 0.5% oil and no surfactant presented lower PVA than PBAT films, and lower values of  $\beta$ . Starch+PBAT films presented low performance as for traction. However, when receiving the addition of soya oil, their resistance increased, presenting values 7-fold higher for elongation when compared to starch+PBAT films. Soya oil played the role of a compatibilizer between starch and PBAT, increasing interfacial adhesion between the polymers.

**Key words:** Biofilms. Extrusion. Barrier properties. Active packaging.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 2.1.</b> Estrutura química do copoliéster Ecoflex (M - componente modular).	30
<b>FIGURA 2.2</b> Estrutura da amilose (a) e da amilopectina (b).	32
<b>FIGURA 2.3</b> Estrutura química do tween80 – HLB 15,0 (B).	41
<b>FIGURA 2.4.</b> Esquema de uma extrusora mono-roscas	45
<b>FIGURA 2.5</b> Esquema da extrusão de sopro para formação do balão: a) extrusora; b) sopro; c) estiramento; d) bobinamento.	46
<b>FIGURA 2.6</b> Sistema de análise para o processo de extrusão do amido	47
<b>FIGURA 3.1.</b> Resistência máxima na ruptura dos filmes elaborados a partir de blendas de amido+PBAT, condicionadas a 32,8, 52,9 e 90% UR.	64
<b>FIGURA 3.2.</b> Elongação na ruptura dos filmes elaborados a partir de blendas de amido+PBAT, condicionados a 32,8, 52,9 e 90% UR.	65
<b>FIGURA 3.3.</b> Módulo de Young dos filmes obtidos por blendas de amido+PBAT, condicionados a 32,8, 52,9 e 90% UR.	67
<b>FIGURA 4.1.</b> Isotermas de sorção obtidas para os filmes obtidos por blendas de amido/PBAT	78
<b>FIGURA 4.2.</b> Espectros de infravermelho obtidos para filmes com 100% de amido (FATP30G) e com 100% de PBAT (FPBAT).	84
<b>FIGURA 4.3.</b> Espectro de infravermelho obtido para os filmes elaborados a partir de blendas de amido/PBAT obtidos por diferentes métodos de extrusão, sendo A – filmes com 50% de amido, B – filmes com 65% de amido e C filmes com 80% de amido.	85
<b>FIGURA 4.4.</b> Resistência máxima a ruptura (MPa) dos filmes de amido+PBAT obtidos com 80 (F80A30G), 65 (F65A30G) e 50% (F50A30G) de amido, sendo as blendas elaboradas a partir do amido termoplástico (M1) e do amido granular (M2).	86
<b>FIGURA 4.5.</b> Elongação (%) dos filmes de amido+PBAT obtidos com 80 (F80A30G), 65 (F65A30G) e 50 % (F50A30G) de amido, sendo as blendas elaboradas a partir do amido termoplástico (M1) e do amido granular (M2).	87

<b>FIGURA 4.6.</b> Micrografias obtidas dos filmes elaborados com diferentes quantidades de amido a partir de blendas de ATP ou amido granular/PBAT. Aumento de 600x. .89	89
<b>FIGURA 5. 1.</b> Isotermas de sorção dos filmes dos filmes elaborados com misturas de amido de mandioca e PBAT, adicionados de 2% de tween 80 (F50T e F80T), filmes sem adição de surfatantes (F50 e F80) e filmes de amido (F100) serviram de controle.....104	104
<b>FIGURA 5.2.</b> Comportamento dos valores do coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ), coeficiente de difusão ( $D^w$ ) e PVA com a variação da razão entre o teor de surfatante e amido (S/A) sob diferentes intervalos de UR.....109	109
<b>FIGURA 5.3.</b> Propriedades mecânicas dos filmes elaborados com misturas de amido de mandioca e PBAT, adicionados de 2% de tween (F80T e F50T), filmes sem adição de surfatantes (F80 e F50) e filmes de amido (F100) serviram de controle. 111	111
<b>FIGURA 5. 4.</b> Microscopias das fraturas dos filmes com 50 e 80% de amido com (F50T e F80T) e sem (F50 e F80) surfatante, aumento de 600x.....113	113
<b>FIGURA 6.1.</b> Isotermas de sorção obtidas para filmes de amido/PBAT F1 a F6 filmes adicionados óleo de soja (OS) e tween 80 (TW) e filmes com 100% (F100) e 65% (F0) de amido sem adição de OS ou TW. ....126	126
<b>FIGURA 6.2.</b> Micrografias obtidas para filmes de amido (F100) e filmes de amido+PBAT, sem adição de OS ou TW (F0), adicionados de OS (F1 e F2) e adicionados de OS e TW (F3, F4, F5 e F6). Aumento de 600x.....132	132
<b>FIGURA 7.1.</b> Elongação (%) de filmes de amido (F100) e filmes de amido+PBAT sem (F0) e com adição de OS (F1 e F2) ou com OS+TW (F3,F4,F5 e F6).....145	145
<b>FIGURA 7.2.</b> Resistência máxima à ruptura de filmes de amido (F100) e filmes de amido+PBAT sem (F0) e com adição de OS (F1 e F2) ou com OS+TW (F3,F4,F5 e F6). ....146	146
<b>FIGURA 7.3.</b> Espectros no infravermelho obtidos para filmes de amido+PBAT sem (F0) e com adição de OS e/ou TW (A) e dos filmes com 100% de amido ou PBAT e do OS (B).....148	148

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>TABELA 2.1</b> Propriedades físicas de polímeros biodegradáveis.....	29
<b>TABELA 2.2</b> Quantidade de amilose e amilopectina em diferentes fontes de amido. .....	33
<b>TABELA 2.3</b> Composição química de diferentes fontes de amido (% b.s.) .....	33
<b>TABELA 3.1.</b> Composição dos filmes elaborados por extrusão de sopro de blendas de amido + PBAT. ....	59
<b>TABELA 3.2.</b> Espessura e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amido+PBAT, condicionadas sob 3 gradientes de umidade relativa de equilíbrio ( $\Delta UR$ ).....	62
<b>TABELA 4.1.</b> Composição dos filmes elaborados por extrusão de sopro de blendas de amido + PBAT. ....	74
<b>TABELA 4.2.</b> Parâmetros de modelo de GAB ajustados às isotermas dos filmes de Amido+PBAT.....	79
<b>TABELA 4.3.</b> Permeabilidade ao vapor de água dos filmes obtidos por blendas de amido+PBAT. ....	81
<b>TABELA 5.1.</b> Composição das formulações dos filmes elaborados a partir de blendas de ATP+PBAT adicionadas de tween80 como surfatante.....	99
<b>TABELA 5.2.</b> Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas dos filmes elaborados com misturas de ATP/PBAT, adicionados de 2% de tween 80 (F50T e F80T), filmes sem surfatante (F50 e F80) e filmes de amido (F100) serviram de controle.....	105
<b>TABELA 5. 3.</b> Densidade e espessura dos filmes elaborados com misturas de amido de mandioca e PBAT, adicionados de 2% de tween (F50T e F80T), filmes sem adição de surfatantes (F50 e F80) e filmes de amido (F100) serviram de controle.	106
<b>TABELA 5.4.</b> Permeabilidade ao vapor de água (PVA), coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) e coeficiente de difusão ( $D^w$ ) dos filmes elaborados com misturas de amido de mandioca e PBAT, adicionados de 2% de tween (F80T e F50T), filmes sem adição	

de surfatantes (F80 e F50) e filmes de PBAT (F0) e de amido (F100) serviram de controle.....	108
<b>TABELA 6.1.</b> Composição das formulações dos filmes elaborados a partir de blendas de ATP+PBAT adicionadas de óleo de soja (OS) e/ou tween 80 (TW).....	122
<b>TABELA 6.2.</b> Parâmetros do modelo de GAB para as isotermas de sorção de filmes de amido/PBAT adicionados de óleo de soja e tween80.....	127
<b>TABELA 6.3.</b> Permeabilidade ao vapor de água (PVA), densidade ( $\rho$ ), coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ), coeficiente de difusão ( $D^w$ ) dos filmes de amido/PBAT adicionados de óleo de soja (OS) e tween 80 (TW). .....	129
<b>TABELA 7.1</b> Formulações dos filmes elaborados a partir de blendas de ATP+PBAT adicionadas de óleo de soja (OS) e/ou tween 80 (TW). .....	141
<b>TABELA 7.2.</b> Espessura, densidade e umidade dos filmes sob diferentes condições de umidade relativa de equilíbrio (UR). .....	143

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	Society for Testing and Materials
ATP	Amido termoplástico
BHL	Balanço hidrofílico–lipofílico
CMC	Concentração micelar crítica
D <sup>w</sup>	Coeficiente de difusão
FTIR	Análise de infravermelho com transformada de Fourier
GAB	Guggenheim-Anderson-de Boer
GRAS	<i>Generally Recognized As Safe</i>
H/S	Raio hidrofóbico/hidrofílico
ISSO	<i>International Standards Organization</i>
OS	Óleo de soja refinado
PBAT	Poli(butileno adipato co-tereftalato)
PBS	Polibutileno succinato
PBSA	Polibutileno succinato adipato
PCL	Policaprolactonas
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PHB	Polihidroxibutiratos
PLA	Polilactatos
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
S/A	Razão entre o teor de surfatante e amido
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusão
t <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TW	tween 80 (monooleato de sorbitan etoxilado)
URE	Umidade relativa de equilíbrio
β	Coeficiente de solubilidade
UR	Umidade relative
URE	Umidade relative de equilíbrio

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>27</b>
<b>2.1 Polímeros degradáveis .....</b>	<b>27</b>
<b>2.1.1 Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) .....</b>	<b>30</b>
<b>2.1.2 Amido .....</b>	<b>31</b>
<b>2.3 Características de filmes à base de amido.....</b>	<b>34</b>
<b>2.4 Características de filmes obtidos por blendas de amido e PBAT .....</b>	<b>37</b>
<b>2.5 Surfatantes (Tween 80) em filmes com amido .....</b>	<b>40</b>
<b>2.5.2 Óleo de Soja em filmes com amido.....</b>	<b>43</b>
<b>2.3.2 Processo de Extrusão do Amido.....</b>	<b>44</b>
<b>2. 4 Referências Bibliográficas.....</b>	<b>48</b>
<b>CAPÍTULO III - FILMES DE AMIDO E POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT) OBTIDOS POR EXTRUSÃO DE SOPRO: EFEITO DO TEOR DE AMIDO, GLICEROL E DA UMIDADE SOBRE AS PROPRIEDADES DOS FILMES. ....</b>	<b>55</b>
<b>3.1 RESUMO .....</b>	<b>55</b>
<b>3. 2 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>3. 3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>58</b>
<b>3.3.1 Material .....</b>	<b>58</b>
<b>3.3.2 Produção das blendas de amido e PBAT por extrusão de sopro .....</b>	<b>58</b>
<b>3.3.3 Determinação da espessura .....</b>	<b>59</b>
<b>3.3.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) .....</b>	<b>59</b>
<b>3.3.8 Propriedades Mecânicas.....</b>	<b>60</b>

<b>3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>61</b>
<b>3.4.1 Espessura e Permeabilidade ao vapor de água (PVA) .....</b>	<b>61</b>
<b>3.4.4 Propriedades Mecânicas.....</b>	<b>63</b>
<b>3.5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>67</b>
<b>3.6 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>68</b>

**CAPÍTULO IV - CARACTERÍSTICAS DE FILMES DE AMIDO/PBAT COM ALTO TEOR DE AMIDO OBTIDOS POR DIFERENTES MÉTODOS .....**

<b>4.1 RESUMO .....</b>	<b>71</b>
<b>4. 2 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>72</b>
<b>4.3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>73</b>
<b>4.3.1 Material .....</b>	<b>73</b>
<b>4.3.2 Produção das blendas de amido e PBAT por extrusão de sopro .....</b>	<b>73</b>
<b>4.3.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) .....</b>	<b>75</b>
<b>4.3.4 Isotermas de sorção.....</b>	<b>75</b>
<b>4.3.6 Propriedades Mecânicas.....</b>	<b>77</b>
<b>4.3.7 Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....</b>	<b>77</b>
<b>4.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>77</b>
<b>4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>78</b>
<b>4.4.1 Determinação das Isotermas de Sorção.....</b>	<b>78</b>
<b>4.4.3 Determinação da Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) .....</b>	<b>81</b>
<b>4.4.4 Determinação do espectro de infravermelho .....</b>	<b>83</b>
<b>4.4.5 Propriedades mecânicas .....</b>	<b>86</b>
<b>4.4.7 Micrografias dos filmes obtidas por microscopia eletrônica de varredura .....</b>	<b>88</b>
<b>4.5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>90</b>
<b>4. 6 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>90</b>

<b>CAPÍTULO V - EFEITO DO SURFATANTE TWEEN 80 SOBRE A HIDROFILICIDADE, PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE BLENDS DE AMIDO E POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT).....</b>	<b>94</b>
<b>5.1 RESUMO .....</b>	<b>95</b>
<b>5.2 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>96</b>
<b>5.3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>98</b>
<b>5.3.1 Material .....</b>	<b>98</b>
<b>5.3.2 Produção das blendas de amido e PBAT por extrusão de sopro .....</b>	<b>98</b>
<b>5.3.3 Determinação da espessura e da densidade .....</b>	<b>99</b>
<b>5.3.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) .....</b>	<b>100</b>
<b>5.3.5 Isotermas de sorção.....</b>	<b>101</b>
<b>5.3.6 Determinação dos coeficientes de solubilidade (<math>\beta</math>) e de difusão (<math>D^w</math>)....</b>	<b>101</b>
<b>5.3.8 Propriedades Mecânicas.....</b>	<b>102</b>
<b>5.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>102</b>
<b>5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>103</b>
<b>5.4.1 Isoterma de sorção.....</b>	<b>103</b>
<b>5.4.2 Espessura e densidade.....</b>	<b>105</b>
<b>5.4.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA), coeficiente de solubilidade (<math>\beta</math>) e coeficiente de difusão (<math>D^w</math>) .....</b>	<b>107</b>
<b>5.4.4 Propriedades Mecânicas.....</b>	<b>110</b>
<b>5.4.5 Microscopia eletrônica de varredura .....</b>	<b>112</b>
<b>5.5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>113</b>
<b>5.6 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>114</b>
<b>CAPÍTULO VI - FILMES DE AMIDO E POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT) ADICIONADOS DE TWEEN 80 E ÓLEO DE SOJA: PROPRIEDADES DE BARREIRA AO VAPOR DE ÁGUA.....</b>	<b>118</b>

<b>6.1 RESUMO .....</b>	<b>118</b>
<b>6.2 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>119</b>
<b>6.3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>121</b>
<b>6.3.1 Material .....</b>	<b>121</b>
<b>6.3.2 Preparo das blendas e dos filmes.....</b>	<b>121</b>
<b>6.3.3 Determinação das Isotermas de Sorção.....</b>	<b>123</b>
<b>6.3.4 Determinação da PVA .....</b>	<b>123</b>
<b>6.3.5 Determinação da densidade e espessura .....</b>	<b>124</b>
<b>6.3.6 Determinação dos coeficientes de solubilidade (<math>\beta</math>) e de difusão (<math>D^w</math>)....</b>	<b>124</b>
<b>6.3.7 Microscopias eletrônicas de Varredura.....</b>	<b>125</b>
<b>6. 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>125</b>
<b>6.4.1 Isotermas de sorção.....</b>	<b>126</b>
<b>6.4.2 Permeabilidade ao vapor de água, coeficientes de solubilidade e de difusão dos filmes. ....</b>	<b>128</b>
<b>6.4.3 Microscopia eletrônica de varredura .....</b>	<b>130</b>
<b>6.5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>133</b>
<b>6.6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>133</b>

<b>CAPÍTULO VII - FILMES DE AMIDO E POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT) ADICIONADOS DE TWEEN 80 E ÓLEO DE SOJA: PROPRIEDADES MECÂNICAS .....</b>	<b>137</b>
<b>7.2 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>138</b>
<b>7.3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>140</b>
<b>7.3.1 Material .....</b>	<b>140</b>
<b>7.3.2 Produção das blendas de amido e PBAT por extrusão de sopro .....</b>	<b>140</b>
<b>7.3.3 Determinação da densidade e espessura .....</b>	<b>141</b>
<b>7.3.4 Propriedades Mecânicas.....</b>	<b>141</b>

<b>7.3.5</b>	<b>Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b>	<b>142</b>
<b>7.3.6</b>	<b>Determinação da água de sorção</b>	<b>142</b>
<b>7.4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>142</b>
<b>7.4.1</b>	<b>Espessura, densidade e umidade</b>	<b>142</b>
<b>7.4.2</b>	<b>Propriedades Mecânicas</b>	<b>144</b>
<b>7.4.3</b>	<b>Espectro de infravermelho</b>	<b>147</b>
<b>7.5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>150</b>
<b>7.6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>151</b>
<b>CAPÍTULO VIII - 8 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>		<b>155</b>

**CAPÍTULO I**

---

**INTRODUÇÃO**

## 1 INTRODUÇÃO

A necessidade de armazenar alimentos e bebidas acompanha as civilizações desde seus primórdios, acredita-se que utensílios de vidro elaborados por egípcios e gregos a cerca de 10.000 anos tenham sido as primeiras embalagens utilizadas pela humanidade. Com a evolução da sociedade e o aumento do consumo de produtos industrializados, as embalagens passaram de simples reservatórios a instrumentos importantes da cadeia produtiva, do marketing e da distribuição de produtos. O consumo per capita anual de embalagens é um indicador de desenvolvimento dos países, geralmente, quanto mais industrializado, maior o consumo de embalagens, nos EUA esse índice chega a US\$ 400, na Europa US\$ 385, no Japão US\$ 450 e no Brasil é próximo a US\$ 65 (ANTUNES, 2005).

A partir dos anos 60, as embalagens plásticas, mais baratas, leves e convenientes começaram a substituir o vidro e o papel em muitas das suas aplicações, revolucionando o hábito dos consumidores que se habituaram a carregar suas compras em cômodas sacolas plásticas. Hoje as embalagens plásticas representam uma grande fatia do setor e, de acordo com a *World Packaging Organization*, o papel e o papelão lideram o mercado mundial de embalagens (33%), em seguida vem o plástico (26%), as embalagens metálicas (25%), o vidro (6%) e outros (10%) (MADI, 2000 *apud* ANTUNES, 2005).

As resinas plásticas são vantajosas pelo baixo preço, pela facilidade de produção, pela leveza e praticidade, no entanto, apresentam desvantagens quanto às barreiras aos gases, a luz e a foto-radiação, não são biodegradáveis e o acúmulo de embalagens plásticas em lixões e aterros sanitários é um sério problema ambiental (MARSH e BUGUSU, 2007). As embalagens plásticas demoram anos para se degradarem em contato com o ambiente e representam cerca de 15% do resíduo sólido dos Estados Unidos, contribuindo para a proliferação de insetos e doenças por onde são abandonadas (MARSH e BUGUSU, 2007).

A reciclagem é uma das medidas para minimizar o problema do acúmulo de resíduos sólidos, e neste processo tanto o vidro como o papel, o metal e o plástico podem ser aproveitados, no entanto, em várias cidades brasileiras a coleta seletiva e a instalação de usina de reciclagem são inexistentes. Segundo dados do IBGE (2007) dos 5.537 municípios brasileiros apenas 374 possuem coleta seletiva e

promovem reciclagem do lixo. Durante o processo de reciclagem mecânica de filmes plásticos, não se empregam temperaturas capazes de realizar a pirólise dos compostos orgânicos contaminantes (MARSH e BUGUSU, 2007).

Em 2008 a ANVISA permitiu a utilização de polietilenotereftalato reciclado (PET-PCR) na confecção de embalagens para alimentos. Este material é reciclado por via química e para utilizar a tecnologia a empresa deve buscar a certificação por órgãos como a FDA (Food and Drug Administration) (BRASIL, 2008). Santos, Agnelli e Manrich (2004) destacam a ausência de comprometimento entre a demanda e o fornecimento das matérias-primas e a alta contaminação dos resíduos como fatores reponsáveis pela baixa competitividade do plástico reciclado frente ao baixo custo das resinas virgens.

As embalagens plásticas biodegradáveis são uma alternativa para as embalagens convencionais, conciliando a comodidade, conveniência, funcionalidade e competitividade quanto ao descarte ecológico das mesmas. Segundo Rao (2010) a capacidade de produção de bioplásticos vem crescendo ao longo dos anos e apresenta cerca de 1,3 milhões de toneladas, porém seriam necessárias cerca de 250 milhões de toneladas para substituir a demanda por plásticos convencionais, sendo inviável a substituição total dos polímeros convencionais por bioplásticos. No entanto produtos específicos do setor de higiene, cosméticos, alimentos e na área médica podem ser desenvolvidos, sendo a biodegradabilidade uma característica funcional destas embalagens.

Segundo dados da Datamark (2010), 65% das resinas plásticas disponíveis no mercado brasileiro são consumidas pela indústria de alimentos. Assim a procura por resinas biodegradáveis compatíveis com as aplicações na área de alimento, auxiliando na conservação das características do produto por mais tempo e aumentando a vida útil, vem motivando vários grupos de pesquisa na tentativa de formular e caracterizar embalagens ativas ecologicamente corretas.

O amido é um biopolímero compatível com os processos de extrusão utilizados na elaboração de filmes plásticos convencionais, entretanto produz filmes rígidos e permeáveis ao vapor de água, sendo limitada sua aplicação como embalagem (MÜLLER, YAMASHITA e LAURINDO, 2008; RODRÍGUEZ et al., 2006; KROCHTA e MULDEN-JOHNSTON, 1997). Misturas deste biopolímero com resinas sintéticas biodegradáveis sinalizam a possibilidade de obter embalagens flexíveis

com aplicações na indústria de alimentos, minimizando o uso de embalagens não biodegradáveis (REN et al., 2009; COSTA, 2008; SAKANAKA, 2007; AVELLA et al., 2005).

O amido de mandioca, pelo teor de amilopectina mais elevado que o amido de milho pode resultar em filmes mais flexíveis e estáveis ao longo do armazenamento. O cultivo da mandioca se distribui por todo o país e a produção de amido foi igual a 565,11 ton em 2008, sendo o estado do Paraná responsável por 62% desta produção (ABAM, 2010). Os preços médios praticados no mercado para a fécula de mandioca no primeiro bimestre de 2010 foram próximos de R\$ 0,96/kg, sendo um material de baixo custo para a elaboração de filmes (CEPEA, 2010).

O poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é uma resina biodegradável desenvolvida pela BASF® e certificada quanto à inocuidade dos resíduos liberados na natureza por decorrência da sua degradação (BASF, 2009). Esta resina apresenta propriedades mecânicas semelhantes ao polietileno e sua combinação com biopolímeros, como o amido, podem resultar em filmes flexíveis com custo mais baixo e propriedades mecânicas e de barreira adequadas para utilização como embalagem de alimentos.

As blendas são formadas pela mistura de polímeros. As blendas verdadeiras são caracterizadas pela ausência de fases distintas e pela presença de um único valor e temperatura de transição vítrea (AVÉROUS, 2004). Kalambur e Rizvi (2006) argumentam que não há compatibilidade entre misturas de amido com poliéster devido às diferenças de polaridade dos polímeros, sendo que acima de 30% de amido ocorrem perdas consideráveis nas propriedades mecânicas devido à separação das fases poliméricas (AVÉROUS e FRIGANT, 2001). No entanto a adição de amido ao poliéster minimizaria custos tornando-as competitivas, bem como minimizaria o uso de recursos não renováveis já que o PBAT é obtido por síntese química a partir de derivados do petróleo, assim alternativas de processo e/ou formulações devem ser pesquisadas no sentido de compatibilizar maiores concentrações de amido ao poliéster.

A formulação de filmes emulsionados vem sendo estudada como formas de diminuir a higroscopicidade dos filmes de amido, nestes filmes substâncias hidrofóbicas são adicionadas a uma matriz hidrofílica. Surfataentes e óleos são

associados com a função de impedir a separação de fases e melhorar as propriedades dos filmes (THE et al., 2009).

A adição de óleo em filmes de amido geralmente fragiliza ainda mais a estrutura do filmes pois ocorre, dependendo da concentração do lipídio, a diminuição das zonas cristalinas, o que pode facilitar a permeação do vapor de água, resultando em efeito contrário ao desejado (GARCIA et al., 2000). Algumas substâncias com função surfatante têm sido adicionadas, entre elas o *tween* e o *span* são as mais estudadas, pois devido seu caráter anfifílico, estas substâncias seriam compatíveis com a matriz de amido e ao mesmo tempo poderiam conferir caráter hidrofóbico ao filme (THE et al., 2009; RODRÍGUES et al., 2006; VILLALOBOS, HERNÁNDEZ-MUÑOZ e CHIRALF, 2006 e VILLALOBOS et al., 2005).

O objetivo do trabalho foi produzir e caracterizar filmes biodegradáveis de amido+PBAT com alto teor de amido, elaborados por extrusão de sopro em matriz tubular. Estudar o efeito da adição do glicerol, de *tween* e óleo de soja na PVA e nas propriedades mecânicas dos filmes produzidos, com a finalidade de obter filmes menos hidrofílicos e com melhor performance à tração em comparação aos filmes com 100% de amido termoplástico.

No Capítulo III, filmes de amido+PBAT produzidos por extrusão de sopro com 50, 65 e 80% de amido, adicionados de 30 ou 40% de glicerol foram caracterizados. Trabalhos preliminares foram realizados com concentrações menores de plastificante, porém não houve boa maquinabilidade, não apresentaram expansão para formação do balão e não foram bobináveis, sendo as placas obtidas rígidas e frágeis. Estudou-se também o método de obtenção de blendas, pois durante a produção dos filmes os pellets apresentaram-se mais homogêneos quando o amido granular era extrusado em concomitância com os de PBAT, os resultados estão apresentados no Capítulo IV.

A adição de *tween 80*, um surfatante não iônico, em filmes com 80, 65 e 50% de amido, obtidos por blendas de amido+PBAT foi estudada como alternativa para reduzir a PVA. A escolha do surfatante foi respaldada pela literatura uma vez que estudos realizados com *span* e *tween* em filmes de hidrocolóide apontavam melhoras na PVA. Acreditava-se que a presença de uma substância anfifílica poderia além de melhorar a PVA, devida às zonas hidrofóbicas formadas na matriz do filme, também poderá melhorar a adesão interfacial entre as frações poliméricas já que a

porção hidrofílica poderia interagir com o amido e a hidrofóbica com o PBAT, melhorando as propriedades mecânicas. Os resultados estão apresentados no Capítulo V.

Com o intuito de melhorar as características dos filmes, substâncias mais hidrofóbicas que o surfatante *tween 80* poderiam promover redução na PVA. O óleo de soja (OS) foi uma substância escolhida, pela alta disponibilidade, por ser obtida de fontes renováveis, biodegradável e de baixo custo. No capítulo VI e VII estão apresentados, respectivamente, os resultados do OS sobre a PVA e propriedades mecânicas de filmes de amido+PBAT.

## 1.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAM. Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca. Disponível: [http://www.abam.com.br/prod\\_amido\\_est\\_2008.php](http://www.abam.com.br/prod_amido_est_2008.php). Acesso em: 04/01/2010.

ANTUNES, A. O futuro da indústria de transformados plásticos: embalagens plásticas para alimentos. Brasília:MDIC/STI:IEL/NC, p. 23 -85, 2005.

AVELLA, M.; VLIEGER, J. J.; ERRICO, M. E.; FISCHER, S; VACCA, P.; VOLPE, M. G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, v. 93, p. 467-474, 2005.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch- Part C: polymer reviews. *Journal of Macromolecular Science*. v. C44, n.3, p. 231-274, 2004.

AVÉROUS, L.; FRIGANT, C. Association Between Plasticized Starch and Polyesters: Processing and Performances of Injected Biodegradable Systems. *Polymer Engineering and Science*, v. 41, n.5, p.727-734, 2001.

BASF The Chemical Company. BASF Plastics – Key to your success. Disponível em:[www.basf.de/ecoflex](http://www.basf.de/ecoflex). Acesso em 20/02/2009.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 20 de 26 de março de 2008. Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre embalagens de polietilenotereftalato (PET) pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinados a entrar em contato com alimentos. Diário Oficial da União. N. 08/03 de 27 de 2008, p. 41.

CEPEA. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. Disponível: <http://www.cepea.esalq.usp.br/mandioca/>. Acesso em 04/01/2010.

COSTA, D.L. M. *Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)*. 2008. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

DATAMARK – Market intelligence Brazil. 2010. Disponível em: [www.Datamark.com.br/newdatamark/ASP/FS/fs\\_pk\\_p.asp](http://www.Datamark.com.br/newdatamark/ASP/FS/fs_pk_p.asp). Acesso em: 04/01/2010.

GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Food Chemistry and Toxicology*. v. 665, n. 6, p. 941-947. 2000.

IBGE, 2007. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: [www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/lixo\\_coletado104.shtm](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/lixo_coletado104.shtm). Acesso em 03/05/2007.

KALAMBUR, S.; RIZVI, S. An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, v. 22, p.39-58, 2006.

KROCHTA, J. M.; De MULDER-JOHNSTON, C. Edible and Biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology*. v. 51. n. 2. p. 61-73, 1997.

MALI, S; SAKANAKA, L. S.; Yamashita, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, n. 60, p. 283-289, 2005.

MARSH, K.; BUGUSU, B. Food Packaging – roles, materials, and environmental issues. *Journal of Food Science*, v. 72, n. 3, R39-R55, 2007.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glicerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*. n. 72, p. 82-87, 2008.

RAO, K. The Current State of Biopolymers and Their Potential Future. Acesso em 20/04/2010. Disponível:[http://www.omnexus.com/resources/editorials.aspx?id=25041&lr=mom10135\\_4ed&li=61069172](http://www.omnexus.com/resources/editorials.aspx?id=25041&lr=mom10135_4ed&li=61069172).

REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*. n. 77. p 576-582, 2009.

RODRÍGUES, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATÉ, J. I. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*. v. 39. p. 840-846, 2006.

SANTOS, A.S.F.; AGNELLI, J.A.M.; MANRICH, S. Tendências e Desafios da Reciclagem de Embalagens Plásticas. *Polímero: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 5, p 307-312, 2004.

SAKANAKA, L. Filmes biodegradáveis de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA), Londrina, 2007. Tese (Tese em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina.

THE, D. P.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A.; LUU, D. Influence of hydrocolloid nature on the structure and functional properties of emulsified edible films. *Food Hydrocolloids*. n. 23, p.691-699, 2009.

VILLALOBOS, R.; CHANOMA, J. HERNÁNDEZ, P.; GUTIÉRREZ, G; CHIRALF, A. Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films containing surfactants as affected by their microstructure. *Food Hydrocolloids*. v. 19, p. 53-61, 2005.

VILLALOBOS, R.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; CHIRALF, A. Effect of surfactants on water sorption and barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. *Food Hydrocolloids*. v. 20, p. 502-509, 2006.

## **CAPÍTULO II**

---

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Polímeros degradáveis

Segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e a *International Standards Organization* (ISO) são considerados polímeros degradáveis aqueles que sofrem alterações nas propriedades químicas e mecânicas pela ação de agentes presentes no ambiente (NARAYAN e PETTRIGREW, 1999).

Os polímeros são degradados por diferentes reações químicas que podem ser inter ou intramoleculares; por despolimerização, oxidação/fotooxidação, reticulação ou por cisão de ligações químicas (PAOLI, 2008). Segundo a forma de degradação os polímeros podem receber diferentes classificações. Os biopolímeros como amido, proteínas e celulose são considerados biodegradáveis, pois em contato com microrganismos do solo são completamente hidrolisados em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, já o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é considerado um polímero compostável resultando em biomassa, compostos inorgânicos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O após o processo de compostagem (AVÉROUS, 2004).

Diversos materiais podem ser elaborados com polímeros degradáveis como sacos plásticos para alojar o lixo orgânico destinado a compostagem, materiais para atender os serviços de alimentação (copos, pratos, talheres), embalagens industriais (laminados, espumas), embalagens para a agricultura (suportes para produção de mudas) e para produtos de higiene e cosméticos (BASTIOLI, 2001).

Kolybaba et al. (2003) apontam algumas vantagens dos plásticos biodegradáveis sobre os convencionais. A redução da emissão de CO<sub>2</sub> pela substituição de resinas derivadas do petróleo por plásticos elaborados com biopolímeros, a redução de custos na indústria automobilística pela substituição de fibras de vidro usadas como reforçadores por biopolímeros, redução de gastos com a remoção de resíduos de áreas urbanas e da ocupação territorial para destinar estes resíduos. Kolybaba et al. (2003) e Rosa et al (2002) citam como desvantagens a produção em pequena escala e o alto custo dos polímeros biodegradáveis (5-8 US\$/kg contra 0,9-1 US\$/kg de polietileno). A possibilidade de desenvolver filmes com a incorporação de biopolímeros, materiais de baixo custo e renováveis vem

encorajando pesquisas na área com o objetivo de gerar filmes biodegradáveis competitivos.

Polímeros degradáveis podem ser classificados de acordo com os processos de origem. Biopolímeros são aqueles obtidos na natureza, compreende os carboidratos, proteínas, celulosas entre outros. Polímeros obtidos por biotecnologia como os polihidroxibutiratos (PHB) e os polilactatos (PLA) e os obtidos por síntese a partir de derivados do petróleo que podem ser separados em duas categorias, os polímeros alifáticos, por exemplo, policaprolactonas (PCL), polibutileno succinato (PBS), polibutileno succinato adipato (PBSA) e os polímeros aromáticos, entre eles, os PET modificados como o poli(butileno adipato co-tereftalato) e o polimetileno adipato co-tereftalato e copoliésteres aromáticos (VILPOUX e AVEROUS, 2003). Na Tabela 2.1 estão relacionadas algumas características físicas dos principais polímeros degradáveis desenvolvidos e a comparação com as propriedades de polietileno de baixa densidade (PEBD). O PHB e o PLA são polímeros que resultam em materiais fortes e rígidos, já o PBAT e a PCL resulta em filmes flexíveis e fortes muito similares aos de PEBD.

A elaboração de filmes utilizando biopolímeros, como amido, proteínas, ácidos graxos, associados os polímeros sintéticos podem resultar em películas com funções específicas que visem aumentar a vida útil de alimentos. Petersen et al. (1999) e Kester e Fennema (1986) destacam a importância de desenvolver filmes e outras formas de embalagens capazes de reduzir a permeabilidade aos gases ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ , etileno), diminuir as trocas de água entre o alimento e o meio, retardar a migração de óleos, solutos e compostos voláteis, prevenir o crescimento de microrganismos e inibir reações fotolíticas, ou seja, materiais que minimizariam as alterações químicas e microbiológicas dos alimentos ao longo do armazenamento, prolongando a vida de prateleira.

Nos E.U.A o uso destes polímeros na elaboração de embalagens para alimentos é regulamentado pelo FDA (*Food and Drug Administration*), correspondente a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) no Brasil, e segundo suas normativas o polímero e os constituintes da embalagem devem ser considerados GRAS (*Generally Recognized As Safe*), ou seja, sem restrição de uso nas condições preconizadas. Também deve ser informado o potencial de migração,

bem como a identificação dos migrantes, ao longo da armazenagem do alimento (KROCHTA e MULDER-JOHNSTON, 1997).

**TABELA 2.1 Propriedades físicas de polímeros biodegradáveis.**

<b>Polímeros Degradáveis</b>	<b>Ponto de fusão (°C)</b>	<b>Tensão na ruptura (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	<b>Módulo de Deformação (MPa)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
PEBD	-	8-10	15-600	629-783	-
Mater Bi Y101U	-	26	27	1700	1,35
Easter BIO	108	22	700	100	1,22
Ecoflex	110-115	36	820	90	1,25
PEA Bak 1095	125	25	400	180	1,00
PAS Bionele 1000	96	40	600	300	1,30
PLA Ecopia	177-180	45	3	2800	1,21
PCL Tone 787	60	4	800-1000	386	1,14
PHB-V Biopol	135	135	5	1000	1,25
PHB Biopol	177	40	6	400	1,25

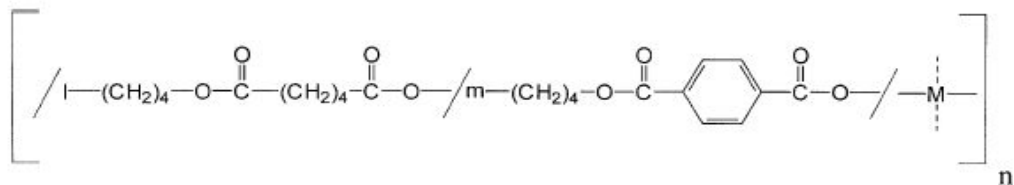
**Fonte:** Gross e Kalra (2002).

O amido pode ser associado com vários polímeros sintéticos para gerar embalagens biodegradáveis a custos compatíveis com as embalagens plásticas convencionais (GROSS e KALRA, 2002). Filmes de amido apresentam baixa permeabilidade aos gases como O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, apresentando aplicações como embalagens ativas na área de alimentos. Vários grupos de pesquisadores vêm

avaliando as características de filmes elaborados com amido termoplástico (ATP) e resinas biodegradáveis, as misturas mais estudadas são os filmes de amido associado com PLA (polilactato), PCL (policaprolactona), PHB (polihidroxiburato) e poliésteramina. Algumas misturas são comercializadas na Europa, sob a marca Mater-Bi® (Novamont-Itália) e Bioplast® (Biotec-Alemanha) (AVÉROUS et al., 2004).

### 2.1.1 Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)

O PBAT comercializado pela BASF pelo nome comercial de Ecoflex® é um copoliéster alifático-aromático derivado do 1,4 butanediol, ácido adípico e dimetiltereftalato (DMT), em alguns casos é utilizado um diisocianato no comprimento da cadeia (KHEMANI et al., 2003; BASF, 2009), sua estrutura química está representada pela Figura 2.1. É considerado um copoliéster biodegradável pelas agências *European Standard DIN EM 13432*, *American Certification System of Biodegradable Products Institute* e pela certificadora japonesa *GeenPla Standard* (BASF, 2009).



**FIGURA 2.1.** Estrutura química do copoliéster Ecoflex (M - componente modular).

Segundo Khemani et al. (2003) o Ecoflex® apresenta na parte alifática da molécula maior tendência para a ação microbiológica que a porção aromática do polímero (ácido tereftalato). Nos polímeros compostos de PET modificados as ligações entre o anel aromático e os co-monômeros são consideradas fracas e susceptíveis a hidrólise, principalmente nas ligações ésteres, já a ação enzimática é maior nas ligações éter e amidas, resultando na desintegração do material (NOLAN-ITU, 2002). Os resíduos provenientes da compostagem do Ecoflex® foram testados como substratos para plantas verificando que o mesmo não interferiu no crescimento do cultivar. O teste Daphnia (DIN 38412 – German Standard Methods), que mede a

toxicidade dos resíduos solúveis em água, foi aplicado ao produto, sendo considerado atóxico para humanos e animais (BASF, 2009).

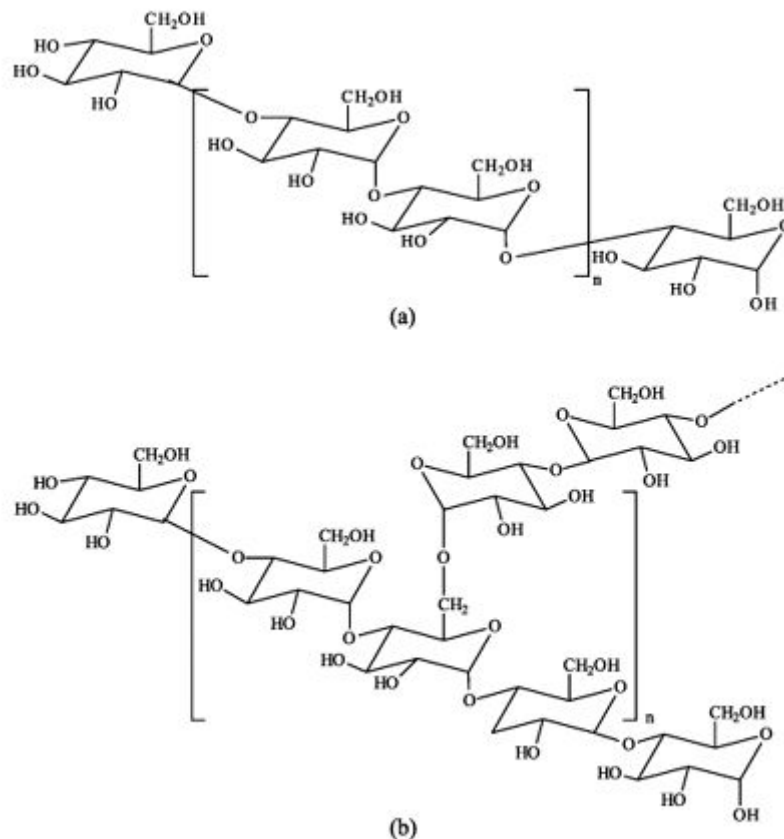
O Ecoflex<sup>®</sup> é considerado um polímero flexível e comercialmente encontra-se em duas versões o Ecoflex-F<sup>®</sup> indicado para elaboração de embalagens e o Ecoflex-S<sup>®</sup> indicado para elaboração de misturas. O Ecoflex-F<sup>®</sup> apresenta características físicas similares ao PEBD. Os valores de ponto de fusão variam de 110-120°C, a temperatura de transição vítrea (tg) é igual a -30°C, a resistência à tensão de 35/44 N/mm<sup>2</sup> para o Ecoflex e de 26/20 N/mm<sup>2</sup> para o PEBD. As taxas de permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio para filmes de 50 µm são, respectivamente, iguais a 170 g/m<sup>2</sup>.24h e 1400 mL/m<sup>2</sup>.24h.bar para o Ecoflex-F<sup>®</sup> e cerca de 1,7 g/m<sup>2</sup>.24h e 2900 mL/m<sup>2</sup>.24h.bar para o PEBD. A transparência dos filmes de Ecoflex<sup>®</sup> é pouco menor que a do PEBD, cerca de 82% no Ecoflex<sup>®</sup> e de 89% no PEBD (BASF, 2009).

### 2.1.2 Amido

O amido é um homopolímero de glicose, composto por dois polímeros distintos, a amilose e a amilopectina. A amilose é um polímero linear formado por moléculas de glicose unidas por ligações  $\alpha(1-4)$  e peso molecular de 10 a 100 kg/mol. A amilopectina é um polímero ramificado a partir da amilose por ligações  $\alpha(1-6)$ , a cada 20 - 25 resíduos da cadeia de amilose pode aparecer uma ramificação, a amilopectina é composta por unidades de glicose unidas entre si por ligações  $\alpha(1-4)$  (Figura 2.2), o peso molecular pode variar de  $10^4$ - $10^5$  kg/mol e apresenta várias distribuições na cadeia polimérica, resultando em diferentes comprimentos e estruturas cristalinas (A, B e C). A amilopectina pode encontrar-se na fase cristalina e amorfa, enquanto a amilose é associada com as regiões amorfas dos grânulos. Esta característica é responsável pela estrutura semicristalina dos grânulos de amido (JENKIND e DONALD, 1995; KEARSLEY e DZIEDZIE, 1995).

Comercialmente o amido pode ser obtido de sementes, tubérculos e raízes. O amido de trigo, milho, batata e mandioca são as principais fontes comerciais. Outras fontes, no entanto vem sendo estudadas devido à composição química e propriedades diferenciadas, como exemplo, o amido de inhame que apresenta 27,1% de amilose, similar ao amido do trigo (FREITAS et al. 2004). A quantidade de amilopectina e amilose pode variar de acordo com a fonte de amido e a forma de

processamento (Tabela 2.2), o amido regular apresenta aproximadamente 25% de amilose e 75% de amilopectina (KESTER e FENNEMA, 1986), o amido de mandioca 17% de amilose (83% de amilopectina) e o de trigo 28% de amilose (72% de amilopectina) (JENKIND e DONALD, 1995).



**FIGURA 2.2** Estrutura da amilose (a) e da amilopectina (b).

Fonte: Kearsley e Dziedzie, 1995.

O amido nativo apresenta em sua composição química além de carboidratos, água, lipídios, proteínas e minerais. A Tabela 2.3 apresenta a composição química de algumas fontes de amido.

O amido na presença de água e em determinadas condições de temperatura e cisalhamento realiza um processo conhecido como gelatinização, durante este processo ocorre a ruptura dos grânulos e liberação da amilose, após o processo de gelatinização as cadeias de amilose podem alinhar-se em forma de rede formando um material homogêneo e amorfo com características similares a dos termoplásticos.

Quando o processo de ruptura dos grânulos do amido ocorre na ausência de água em condições de cisalhado sob alta pressão e aquecimento este é chamado de fusão do amido.

**TABELA 2.2** Quantidade de amilose e amilopectina em diferentes fontes de amido.

<b>Amido</b>	<b>Amilose (%)</b>	<b>Amilopectina (%)</b>
Milho	26	74
Batata	21	79
Trigo	25	75
Mandioca	17	83

Fonte: Zobel e Stephen 1995.

O amido gelatinizado ou após fusão dá origem a um material conhecido como amido termoplástico (ATP), geralmente, obtido na presença de plastificante. Embora o ATP não apresente características de termoplásticos verdadeiros, a sua flexibilidade e adaptação ao molde permite a utilização na fabricação de filmes plásticos.

**TABELA 2.3** Composição química de diferentes fontes de amido (% b.s.)

<b>Amido</b>	<b>Umidade</b>	<b>Lipídio</b>	<b>Proteínas</b>	<b>Cinzas</b>
Milho	13	0,7	0,15	0,12
Batata	19	0,08	0,06	0,10
Trigo	14	0,8	0,3	0,15
Mandioca (aipim)	13	0,2	0,2	0,20

Fonte :Kearsley e Dziedzie,1995.

### 2.3 Características de filmes à base de amido

Filmes de amido podem ser produzidos por *casting*, extrusão e em injetoras, resultam em materiais de baixa flexibilidade, permeáveis à água e de baixa permeabilidade ao oxigênio e ao dióxido de carbono, sendo as propriedades mecânicas geralmente inferiores às dos polímeros sintéticos (RODRÍGUEZ et al., 2006; PETERSEN, et al., 1999; KROCHTA e De MULDEN-JOHNSTON, 1997).

Os filmes de amido são rígidos e frágeis apresentam em condições ambientes no máximo 6% de alongamento e 40-50 MPa de resistência à tração (LOURDIN et al., 1997). Filmes de amido de mandioca armazenados a 60% de UR apresentaram resistência a tração da ordem de 20 a 30 MPa e resistência a deformação de 2000 a 2500 MPa (MALI et al., 2005), comparando-se estes resultados com os encontrados para PEBD (8-10 MPa para resistência à tração e 229-783 MPa para o deformação) verifica-se a característica rígida dos filmes de amido, mesmo aqueles produzidos com amido de maior teor de amilopectina (GROSS e KALRA, 2002).

A relação amilose - amilopectina, a quantidade de plastificante e as condições de armazenamento podem influenciar as características dos filmes elaborados com amido termoplástico (ATP). As moléculas de amilose, devido a sua linearidade, formam filmes fortes e com melhores propriedades de barreira aos gases, porém, com maior tendência à recristalização, enquanto a amilopectina é responsável por filmes mais fracos e de menor capacidade de recristalização devido sua estrutura ramificada (HAN et al. 2006, MALI et al. 2006; ZHANG e HAN, 2006). Filmes com alto teor de amilopectina, geralmente, são mais flexíveis.

A aplicação do amido de mandioca (17% de amilose e 83% de amilopectina) na elaboração de filmes biodegradáveis é uma forma de valorização desta cultura e incentivo à industrialização da mandioca e pode resultar em filmes mais estáveis e flexíveis ao longo do armazenamento quando comparado ao amido de milho ou trigo, devido seu maior teor em amilopectina.

No trabalho de Corradini et al. (2005), foi utilizado amido com 28% de amilose (amido regular) e 100% de amilopectina (amido ceroso) na elaboração de placas de 2,5 mm de espessura preparadas com amido e glicerol na proporção de 70/30 (em massa). Os autores observaram que os materiais, independente, do teor de amilose, apresentaram mesmo comportamento em relação ao ganho de água, mas diferiram

quanto à estabilidade no armazenamento, as placas com amido regular cristalizaram-se em 2 semanas enquanto as com 100% de amilopectina apresentaram alteração na cristalinidade após 6 semanas de armazenamento. A alongação foi dependente da cristalinidade, sendo os filmes menos cristalinos mais flexíveis.

Os filmes de amido podem tornar-se flexíveis pela adição de plastificantes. A função dos plastificantes é melhorar as características mecânicas, tornando os polímeros mais elásticos devido à diminuição de forças intermoleculares que se estabelecem entre as cadeias dos mesmos, aumentando a mobilidade entre estas e por fim a elasticidade e extensibilidade dos filmes originados dos mesmos (MALI, et al., 2005; RINDLAV-WESTLING, et al., 1997). Existem dois grupos principais de moléculas que podem atuar como plastificantes, os polióis, como o glicerol, sorbitol, os mais estudados, e etileno glicerol. Além destes os monossacarídeos, como a glicose e a frutose exercem função plastificante (ZHANG e HAN, 2006; MALI et al., 2005, McHUGH e KROCHTA, 1994).

Devido ao crescente interesse em elaborar embalagens biodegradáveis utilizando polissacarídeos, proteínas e lipídios, há um aumento no número de publicações científicas sobre as propriedades de filmes elaborados com estes biopolímeros e o efeito da adição de aditivos sobre as características destes materiais, principalmente, em filmes elaborados sob a forma de *casting*. Muitos destes trabalhos foram citados como base para o conhecimento da ação destas substâncias, no entanto, o efeito destas substâncias foi pouco estudado em filmes produzidos por extrusão e há pouca informação sobre a necessidade e eficiência destes aditivos quando os amidos são misturados a outros polímeros biodegradáveis.

A adição de plastificantes pode aumentar a flexibilidade dos filmes de amido, no entanto, devido à natureza hidrofílica do glicerol e sorbitol a permeabilidade ao vapor de água (PVA) também aumenta. Mali et al. (2005) encontraram valores de resistência à deformação e resistência à tração, respectivamente, em filmes de amido de mandioca elaborados por *casting* com 0 e 20% de glicerol, sob 60% de UR, da ordem de 500 MPa e de 10 MPa. Estes mesmos autores estudando a ação dos plastificantes glicerol e sorbitol sobre as isotermas de sorção de filmes,

observaram que filmes sem plastificantes apresentaram menor valor de monocamada ( $m_o$ ) e que o valor de  $m_o$  aumentou com a quantidade de plastificante.

Mali et al. (2006), em relação à PVA, verificaram que a adição de 20% de glicerol em relação à massa de amido propiciou valores de permeabilidade menores ( $4,0$  a  $5,4 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ) que nos filmes sem plastificantes ( $6,7$  a  $8,3 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ), porém com 40% de glicerol os valores de permeabilidades aumentaram, sendo similares dos filmes sem plastificantes. Segundo os autores o comportamento observado com a adição de 20% esta relacionado ao efeito antiplastificante (ligações fortes entre o glicerol e o amido) que ocorre quando as concentrações de glicerol são menores que 27%. Bertuzzi, Armanda, Gottifredi (2007), embora não tenham observado este comportamento em relação às propriedades mecânicas, verificaram aumento da PVA de  $3 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$  para  $6 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$  com o aumento da concentração de glicerol de 0% para 70%, sugerindo a ação dos plastificantes sobre as propriedades de barreira dos filmes.

A permeabilidade dos filmes de amido é governada por dois processos, pela solubilização do vapor de água na matriz do filme o que ocasiona a redução da energia de sorção devido o efeito de saturação dos sítios ligantes de água e pelos processos de difusão que estão relacionados com a microestrutura do filmes (BERTUZZI et al., 2007). A solubilidade do vapor de água é controlada pela umidade ambiente, Muller, Yamashita e Laurindo (2008) verificaram em filmes de amido de mandioca o aumento da permeabilidade com o da umidade relativa a um mesmo gradiente. A difusão é governada pela energia requerida para distanciar as cadeias poliméricas adjacentes ( $E_d$ ), os plastificantes geralmente abaixam a  $E_d$  e, assim, a permeabilidade em filmes plastificados é maior que em filmes não plastificados (KESTER e FENNEMA, 1986).

A PVA dos filmes de amido é governada pelo somatório dos efeitos de solubilização e difusão do vapor de água, sendo que a presença de deformidades na estrutura dos filmes pode aumentar o processo de difusão. A obtenção de filmes com matriz homogênea livre de poros ou fraturas é de grande importância. Segundo García, Martino e Zaritzky (2000) filmes de amido não plastificados podem apresentar poros e fissuras que facilitariam a permeabilidade de vapor de água e gases.

As propriedades mecânicas também são afetadas pela incorporação de plastificantes e pela umidade relativa de equilíbrio. Lawton (1996), estudando filmes de amido com diferentes raios entre amilose e amilopectina, observou que os filmes apresentaram maior alongamento e menor força de tensão com o aumento da umidade relativa. Os maiores valores de tensão encontrados foram entre 51 e 76% de UR a 23°C, pois encontraram-se acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), assim a estabilidade dos filmes de amido pode ser influenciada pelas condições de armazenamento, sendo o efeito da umidade relativa importante para a caracterização de filmes à base de amido.

Os resultados acima sugerem que a quantidade de água adsorvida pelos filmes afeta as propriedades mecânicas, diminuindo o módulo de Young e a resistência à tração devida o efeito plastificante da água de sorção. Godbillot et al. (2006) verificaram que, dependendo das condições de umidade e teor de plastificante, os filmes de amido apresentam separação de fases; em condições de alta umidade interações do tipo amido-amido e amido-plastificante são substituídas por interações do tipo amido-água e plastificante-água, a diminuição das interações moleculares entre as cadeias de amido afeta as propriedades mecânicas tornando os filmes menos resistentes a tração e mais flexíveis.

#### **2.4 Características de filmes obtidos por blendas de amido e PBAT**

O caráter hidrofílico dos filmes de amido é a principal causa da alteração nas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água em diferentes condições de umidade ambiente (MULLER, YAMASHITA e LAURINDO, 2008) e somado a alta permeabilidade ao vapor de água são as principais limitações para a aplicação destes filmes como embalagens. A obtenção de filmes a partir da mistura de amido com outros polímeros hidrofóbicos vem sendo estudada como alternativa para obter filmes de amido estáveis às variações ambientais e de menor hidrofilicidade.

Segundo Avérous (2004) a associação entre o amido e outros polímeros pode ser por blendas ou compósitos. A formação de uma blenda homogênea ocorre quando os componentes são miscíveis e um material homogêneo é obtido, geralmente um único valor de  $t_g$  é encontrado, já compostos imiscíveis apresentam dois valores de  $t_g$ . Muitos polímeros degradáveis são hidrofóbicos e

termodinamicamente imiscíveis com o amido, que é um polímero hidrofílico (KALAMBUR e RIZVI, 2006). Na mistura do amido com poliésteres Kalambur e Rizvi (2006), definiram um nível crítico próximo a 25-30% de amido, acima deste nível os autores sugerem que pode ocorrer perdas nas propriedades mecânicas e separação de fases.

Avella et al. (2005) avaliaram filmes elaborados por *casting* com 52,4% de amido, 12-21,6% de água, 12% de glicerol e 14% de PBAT. Os filmes apresentaram um valor de módulo de Young igual a 682 MPa sob 15% de umidade relativa (UR) e de 150 MPa sob 60% de UR. A resistência máxima à tração foi de 7,5 MPa e 3,6 MPa, respectivamente, a 15% e 60% de UR. Lewitus et al. (2006) avaliaram filmes de PBAT elaborados por extrusão e condicionados com 50% de UR. Os filmes apresentaram valores de 49 MPa para a resistência à tração e cerca 1754 MPa para o módulo de Young. Comparando os resultados dos autores é possível verificar os efeitos da adição de amido e plastificantes sobre as propriedades mecânicas dos filmes de Ecoflex®.

Averous e Frigante (2001) verificaram que blendas entre amido termoplástico (ATP) e poliéster resultam em materiais com baixa performance quanto à resistência e alongação, limitando a adição de ATP a 10%. Segundo os autores valores maiores resultam em materiais hidrofílicos. As alterações nas propriedades mecânicas do poliéster na presença de amido se devem a incompatibilidade entre os polímeros, Averous (2004) cita que blendas com amido e poliéster exigem a adição de uma substância compatibilizante.

A ação de compatibilizante em blendas de amido/PBAT foi investigada por Ren et al. (2009). Estes autores estudaram filmes obtidos por mistura binária de ATP com PBAT, com e sem adição de compatibilizante, os filmes foram obtidos por extrusão. Na concentração de 50% de ATP (preparado com 20% de glicerol) os filmes apresentaram entre 5MPa sem compatibilizante e 10MPa com compatibilizante. Na alongação os valores encontrados foram iguais a 25 MPa na presença de compatibilizante e igual a 20 MPa sem compatibilizante, não sendo observado alteração na quantidade de água adsorvida com a presença de compatibilizante ou com o aumento de 10 para 50% de PBAT na blenda, sendo a quantidade de água de sorção próxima a 20% nos filmes de PBAT.

Costa (2008) estudou filmes obtidos por blendas de amido e PBAT, elaborados por extrusão, foram obtidos valores semelhantes aos obtidos por Ren et al., (2009) para as propriedades mecânicas. A PVA dos filmes também foi determinada. Costa verificou que nos intervalos de 33-64% de umidade relativa de equilíbrio (URE) e 64-90% URE a PVA aumentou com o teor de ATP (obtido com 20% de glicerol). Filmes de PBAT apresentaram PVA igual a  $2,25 \times 10^{-6}$  g/m.Pa.dia enquanto filmes de PBAT adicionados com 70% de ATP apresentaram  $22,73 \times 10^{-6}$  g/m.Pa.dia. Segundo Ren et al. (2009) filmes obtidos por blendas de amido/PBAT apresentam perdas nas propriedades mecânicas e de barreira com o aumento do teor de amido e ação de compatibilizantes propicia uma melhora na resistência à tensão mais não altera a hidroflicidade do PBAT.

Filmes de PBAT apresentam maior PVA que filmes de PEBD. Segundo dados da BASF, filmes de PBAT com 50  $\mu\text{m}$  de espessura apresentam 170 g/m<sup>2</sup>.dia enquanto filmes de PEBD apresentam cerca de 1,7 g/m<sup>2</sup>.dia, sendo os filmes de PBAT 100 vezes mais permeável. Petersen, Nielsen e Olsen (2001), determinaram a PVA de filmes de PLA (13,3 g/m<sup>2</sup>.d) e de algumas blendas comerciais de amido e PLA (Bioflex -8,5 g/m<sup>2</sup>.d e Mater-Bi - 14 g/m<sup>2</sup>.d), sendo os valores de PVA bem menores que a PVA do PBAT.

A maior permeabilidade do PBAT se deve a estrutura mais amorfa, pois o mesmo apresenta porções alifáticas e aromáticas, o que dificulta o alinhamento das cadeias (REN et al., 2009), enquanto o PEBD e PLA apresentam uma estrutura mais cristalina devido ao alinhamento das suas cadeias lineares. Filmes obtidos por blendas de PBAT e amido apresentam permeabilidade ainda maior que a do poliéster sozinho. O efeito se deve ao caráter hidrofílico do amido, que aumenta a quantidade de água adsorvida na matriz do filmes e também pela incompatibilidade ente os polímeros, que podem resultar em filmes com microestrutura mais propensa a difusão do vapor de água.

A adição de lipídios e ácidos graxos, bem como de surfatantes vem sendo investigada como estratégia para diminuir a PVA de filmes hidrofílicos, o vapor de água pode permear através das regiões hidrofílicas dos filmes, assim a adição de lipídios e ácidos graxos poderia aumentar as regiões hidrofóbicas, diminuindo o valor de PVA (HAN et al., 2006; RODRÍGUEZ et al., 2006; GARCÍA, MARTINO e ZARITZKY,2000; KESTER e FENNEMA, 1986,GARCÍA, MARTINO e ZARITZKY,

2000). Este efeito é de especial interesse em filmes de amido ou com amido na sua formulação, visto que estes apresentam pobres barreiras ao vapor de água quando comparados aos filmes convencionais, como por exemplo os de polietileno.

## **2.5 Surfatantes (Tween 80) em filmes com amido**

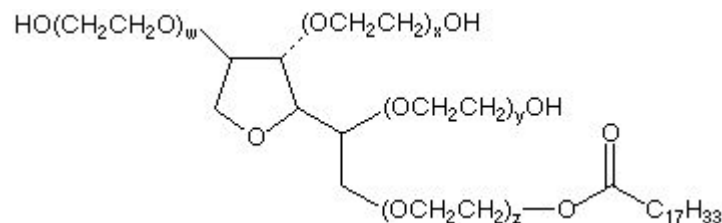
Os surfatantes ou agentes ativos de superfície são substâncias anfifílicas, que podem acumular-se na interface entre uma fase hidrofílica e outra hidrofóbica e modificar a tensão superficial, bem como formar agregados de tamanho coloidal (10-100 angström), conhecidos como micelas. A formação da micela depende da concentração micelar crítica (CMC), ou seja, concentração mínima para a formação de micelas, e da temperatura de Kraff (temperatura necessária para observar aumento da transparência em soluções de surfatantes). A CMC dos surfatantes pode ser determinada em solução pela mudança da condutividade molar ou pela medida da tensão superficial que permanece constante acima da CMC (ATKINS, 1997).

A concentração ótima de lipídio ou surfatantes em filmes de hidrocoloides é aquela que propicia um balanço entre o raio hidrofóbico/hidrofílico e o raio entre as regiões cristalinas e amorfas. No trabalho de García, Martino e Zaritzky (2000) concentrações maiores que 2% de óleo aumentaram a hidrofobicidade e diminuíram o raio entre as regiões cristalinas e amorfas, ocasionando um aumento da PVA, sendo a concentração de 2% considerada ótima. Neste mesmo trabalho os autores discutem a importância das regiões cristalinas no controle da PVA uma vez que estas regiões conferem maior barreira ao vapor de água, sendo importante a investigação das mesmas.

Surfatantes do tipo tween (éster de sorbitan etoxilados) e Span (ésteres de sorbitan) podem ser adicionados a filmes de amido com a função de aumentar a hidrofobicidade e, conseqüentemente, diminuir a permeabilidade dos filmes ao vapor de água (VILLALOBOS, 2005). A fórmula química do tween 80 é apresentada na Figura 2.3 (Tween80 - monooleato de sorbitan polieoxietileno) e o mesmo é classificado como um surfatante aniônico. A relação entre a porção hidrofílica-lipofílica é dada por uma relação conhecida como BHL (balanço hidrofílico-lipofílico). Os valores de BHL podem variar de 1 a 50, geralmente os surfatantes lipofílicos

apresentam valores de BHL de 1 a 10 e formam soluções água/óleo, e os hidrofílicos apresentam valores de BHL maiores que 10, formando soluções do tipo óleo/água.

Os surfatantes são mais efetivos quando são utilizados em soluções aquosas em concentrações menores que a concentração micelar crítica (CMC). Acima deste limite a atividade termodinâmica do surfatante não aumenta com a adição e a tensão superficial permanece constante (RODRÍGUEZ et al., 2006; KESTER e FENNEMA 1986). Rodríguez et al. (2006) determinaram, com base na ação sobre a tensão superficial, a CMC de Tween 20, Span 80 e lecitina de soja em uma solução de 2% amido sem plastificante indicando que a adição de 5% dos surfatantes sobre a massa de amido caracterizou a região de mínima tensão superficial.



**FIGURA 2.3** Estrutura química do tween80 – BHL 15,0 (B).

O efeito da incorporação de surfatantes em filmes também está relacionado com a razão entre a quantidade de hidrocolóides e surfatantes (H/S) no filme (VILLALOBOS et al., 2005; GARCÍA, MARTINO e ZARITZKY, 2000). Aumentando a porção hidrofílica os filmes aumentam a capacidade de absorção de água, ao mesmo tempo aumentando o teor de substâncias hidrofóbicas estas podem aumentar o volume livre entre cadeias de amilose adjacentes e atuar como plastificante, estes dois processos combinados diminuem a tensão na ruptura dos filmes tornando-os mais fracos e susceptíveis a rachaduras e deformações.

Villalobos et al. (2005) sugerem que a relação entre BHL e H/S pode influenciar as características estruturais dos filmes, estando correlacionada também com as propriedades óticas dos filmes, como brilho e transparência (VILLALOBOS, HERNÁNDEZ-MUÑOZ, CHIRALT, 2006; VILLALOBOS et al., 2005; GARCÍA, MARTINO e ZARITZKY, 2000).

O efeito de diferentes surfatantes na transparência e no brilho de filmes de metilcelulose foi estudado por Villalobos et al. (2005), que verificaram que quanto menor o valor de BHL e maior o valor de H/S mais transparentes são os filmes. Quando o valor de HS aumenta e os surfatantes possuem maior BHL, os filmes apresentam mais brilho, indicando que os filmes apresentam superfícies mais lisas quanto maior o teor de hidrocolóide. No entanto filme com surfatantes de maior HLB (8) associado a baixos valores de H/S (0,5) resultou em materiais mais heterogêneos em relação às características óticas devido a presença dos agregados hidrofóbicos, sendo estes agregados evidenciados na microscopia eletrônica de varredura.

Filmes a base de hidrocolóides e surfatantes apresentaram melhores propriedades de barreira quanto mais equilibrada a relação entre H/S e BHL, assim o aumento da concentração de hidrocolóides pode resultar em filmes mais hidrofílicos e, portanto com maior permeabilidade ao vapor de água. Porém a presença de irregularidades na estrutura de um filme devido à formação de agregados hidrofóbicos pode aumentar a permeabilidade aos gases e/ou alterar as propriedades mecânicas, sendo importante investigar qual relação permitirá as melhores propriedades em relação ao que se deseja do filme elaborado. Villalobos et al. (2005) observaram, por microscopia eletrônica de varredura e de força atômica, filmes produzidos com surfatantes do tipo Span e ésteres de sacarose com diferentes H/S e BHL e verificaram que filmes com menor H/S apresentaram formação de agregados hidrofóbicos na sua superfície.

Villalobos, Hernández-Muñoz, Chiralt (2006), estudaram a permeabilidade ao vapor de água de filmes elaborados com metilcelulose e 3% de surfatantes do tipo Span e ésteres de sacarose com diferentes valores de H/S e BHL. A permeabilidade aumentou com a concentração de hidrocolóide (maior relação H/S) e o BHL teve pouca influência sobre esta propriedade. Os filmes com H/S=0,5 e BHL=4,7 apresentaram a menor permeabilidade (0,13 g H<sub>2</sub>O/dia.m<sup>2</sup>.Pa), já os filmes com H/S=1,5 e BHL=4,7 apresentaram a maior permeabilidade (0,47 g H<sub>2</sub>O/dia.m<sup>2</sup>.Pa), sendo que a presença de surfatantes diminuiu a permeabilidade, que foi inferior à dos filmes de celofane (1,23 g H<sub>2</sub>O/dia.m<sup>2</sup>.Pa).

Nos estudos de Rodríguez et al. (2006), os surfatantes incorporados na proporção de 5% apresentaram efeito sinérgico com o glicerol tornando os filmes mais flexíveis, em filmes não plastificados os surfatantes não apresentaram efeito

sobre a flexibilidade dos filmes. Os filmes adicionados de 5% de tween foram mais flexíveis, evidenciando o fato de que os surfatantes em presença de glicerol permitem mais mobilidade molecular. Os autores verificaram que a PVA foi maior em filmes plastificados e a presença dos surfatantes nas concentrações de 5% aumentaram a PVA dos filmes, possivelmente, pela diminuição das forças intermoleculares, aumentando a mobilidade molecular e facilitando a migração da água.

### **2.5.2 Óleo de Soja em filmes com amido**

O óleo de soja é uma substância biodegradável, renovável, abundante e de baixo custo (TOTTEN, 1999), é composto por uma mistura de ácidos graxos ligados através de ligações ésteres ao glicerol e são classificados no grupo dos lipídios como triglicerídeos monoinsaturados. O óleo de soja apresenta apenas 0,03% de ácidos graxos livres, sendo o ácido graxo oléico e linoléico os principais componentes (84,02% dos ácidos graxos) da composição química (RIBEIRO et al., 2009). Entre os óleos vegetais aqueles com alta concentração de ácido oléico, como o óleo de soja, são considerados os mais estáveis à oxidação pela maior composição em monoinsaturados que polinsaturados.

Os lipídios apresentam efeito de barreira aos vapores de água e boa permeabilidade às substâncias apolares (HAN et al., 2006; LIU, KERRY e KERRY, 2006; GARCÍA, MARTINO e ZARITZKY, 2000). A permeabilidade ao vapor de água (PVA) é dependente da estrutura química do lipídio, geralmente, a barreira ao vapor de água aumenta com o aumento do comprimento da cadeia carbônica e diminui quanto mais insaturações ou ramificações. A presença de insaturações e ramificações impedem o alinhamento das cadeias, o que aumenta a mobilidade molecular e os espaços para a difusão do vapor de água (MORILLON, 2002). Ácidos graxos são mais permeáveis ao vapor de água quando comparados à parafina e ceras, assim a presença de grupos polares como a hidroxila do grupo carboxila dos ácidos graxos pode favorecer a migração do vapor de água (KESTER e FENNEMA, 1991).

García, Martino e Zaritzky (2000) avaliaram a barreira ao vapor de água e ao O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, assim como a cristalinidade e as propriedades termodinâmicas de filmes

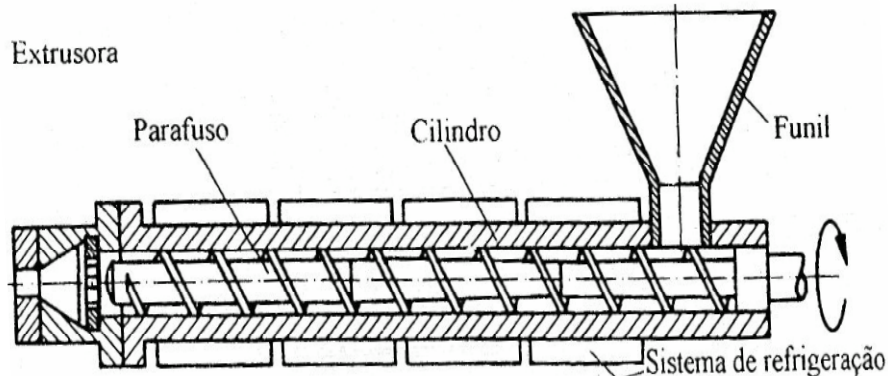
elaborados com amido de milho nativo e amido com alto teor de amilose (20g/L), adicionados de glicerol e sorbitol (20g/L) e com incorporação de óleo de girassol nas concentrações de 1% a 8%. Verificaram que todos os filmes aditivados com plastificantes apresentaram permeabilidade ao CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> muito menores que filmes sem aditivos, a adição de lipídio não alterou esta propriedade. A permeabilidade ao vapor de água foi menor apenas quando a concentração de óleo foi de 2,2%, concentrações menores não alteraram a PVA, sendo os valores similares à dos filmes com 0% de lipídio. Em concentrações maiores que 2,0% os filmes apresentaram menor tendência à cristalização e maior PVA. Os resultados de García, Martino e Zaritzky (2000) evidenciam que existe uma proporção óleo/amido na qual o lipídio pode atuar como barreira, concentrações maiores aumentam a mobilidade molecular e favorecem a difusão e baixas concentrações diminuem a ação da substância sobre o transporte de massa.

Han et al. (2006) em filmes de amido adicionados de cera de abelha verificaram que houve uma redução discreta na PVA com o aumento do teor do lipídio, porém nas quantidades necessárias para reduzir a PVA houve uma diminuição importante na resistência mecânica e alongação com o aumento do teor de lipídio. The et al. (2009) também caracterizaram filmes de amido de mandioca adicionados de óleo vegetal hidrogenado e ésteres de sacarose. Verificaram que nas proporções estudadas não houve alteração na PVA dos filmes de amido ou nos parâmetros das isotermas de sorção e os filmes com lipídios foram mais frágeis e flexíveis. Segundo Liu, Kerry e Kerry (2006) as alterações nas propriedades dos filmes estão relacionadas com a microestrutura, com a natureza química dos constituintes do filme e com a técnica utilizada na elaboração do mesmo.

### **2.3.2 Processo de Extrusão do Amido**

O processo de extrusão consiste na aplicação simultânea de cisalhamento e aquecimento até o ponto onde a viscosidade do polímero é suficiente para ser transportado pela rosca, para materiais cristalinos chama-se o processo de fusão (PAOLI, 2008). A Figura 2.4 representa os principais elementos de uma extrusora, entre eles a rosca é o mais importante pelo fato de transportar, fundir, homogeneizar e plastificar o polímero (MANRICH, 2005). O tipo de rosca mais empregado é um

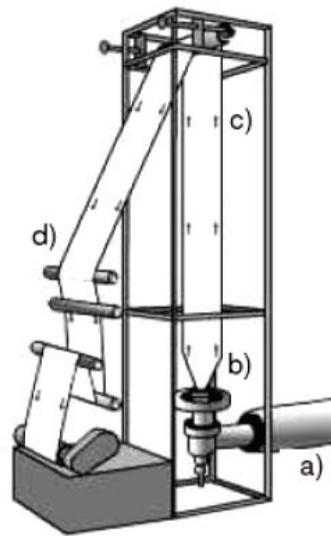
sistema de três zonas, a zona de entrada (função de transporte), a de compressão (compactação e fusão do material) e a zona de calibragem (material é homogeneizado e elevado à temperatura de processamento desejada). Uma característica importante é a relação L/D (L= comprimento e D= diâmetro), pois esta relação permite estimar a potência da rosca (MERCIER, 1984).



**FIGURA 2.4.** Esquema de uma extrusora mono-rosca.

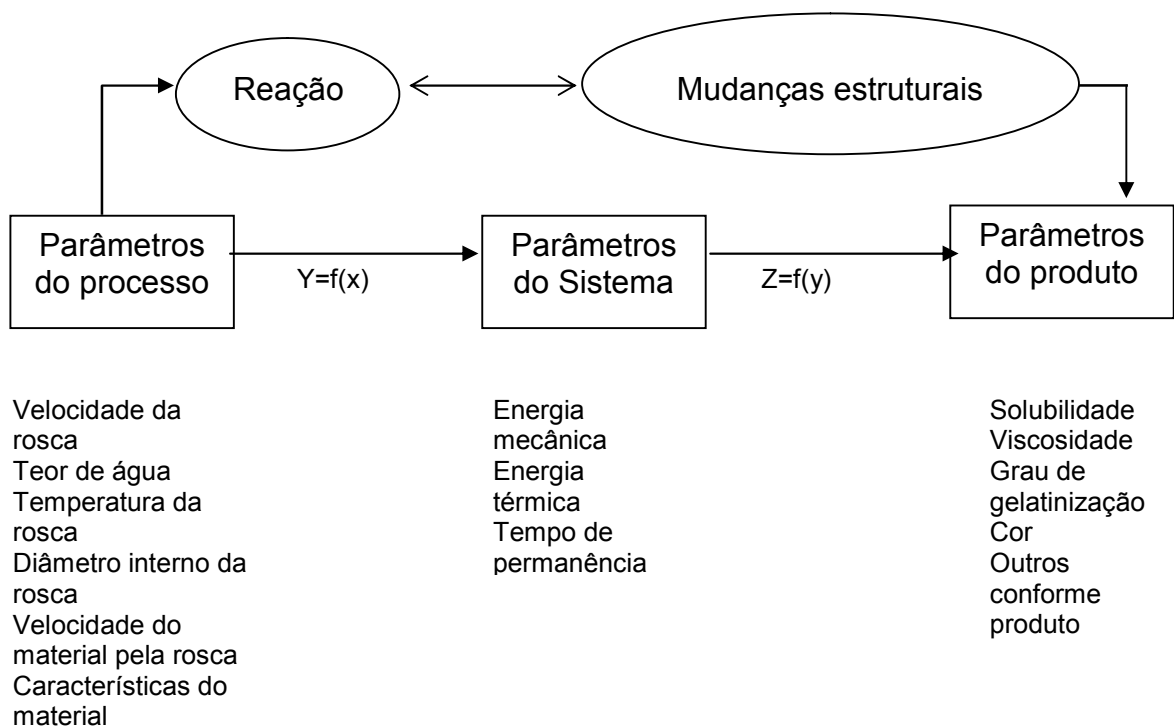
Na produção de filmes finos um mecanismo de sopro é acoplado a extrusora, neste processo ar quente é inflado no interior do material extrusado permitindo a expansão e formação do balão que é mecanicamente na direção do fluxo de extrusão. A Figura 2.5 ilustra o processo de formação de filmes por extrusão de sopro (PAOLI, 2008). A formação do balão pode ser prejudicada pela rigidez do material, geralmente, é requerida a adição de altas concentrações de plastificante. Para amido regular, teores iguais ou maiores que 30% de glicerol foram necessários para completa formação e expansão do balão (THUNWALL, 2007).

O efeito do processo de extrusão em um material pode ser verificado por um sistema de variáveis (Figura 2.6), sendo a principal a energia empregada no mesmo, esta pode ser mecânica ou térmica, sendo que a primeira é transformada na segunda dentro da extrusora e contribui para o aquecimento da amostra. Ambas as energias, somadas aos efeitos do tempo de permanência do material e da sua quantidade na extrusora (vazão), juntamente com a pressão submetida podem explicar a degradação e as modificações do material extrusado (BRÜMMER et al., 2002).



**FIGURA 2.5** Esquema da extrusão de sopro para formação do balão: a) extrusora; b) sopro; c) estiramento; d) bobinamento.

As transformações que o amido pode sofrer num processo de extrusão estão relacionadas com a sua estrutura molecular, sendo a principal a gelatinização dos grânulos de amido em baixa umidade, segundo Collonna e Bulléon (1994). O material vai perdendo sua cristalinidade continuamente até transformar-se em um material amorfo, a perda da estrutura cristalina dos grânulos é dependente da temperatura e da energia mecânica específica empregada sob o amido. Ao decorrer da perda de cristalinidade pode ocorrer o processo de dextrinização/despolimerização do amido, resultando em modificação do peso molecular devido à quebra da molécula ou da formação de dextrinas, aumento da capacidade de absorção de água e a solubilidade em água fria. A formação do complexo entre o amido e os lipídios também pode ocorrer ao longo do processo de extrusão, resultando em menor energia mecânica e menores modificações na estrutura do amido, sendo o efeito dependente da concentração de lipídio (COLLONNA e BULLÉON, 1994). A despolimerização das moléculas de amilose e amilopectina está relacionada com a força de cisalhamento, que pode ser avaliada pela energia mecânica necessária para desestruturar as ligações covalentes na molécula de amido (ALEXANDER et al., 1994; COLLONNA E BULLÉON, 1994).



Fonte: Brümmer et. al. (2002).

**FIGURA 2.6** Sistema de análise para o processo de extrusão do amido

A transição da fase cristalina para a fase amorfa é dependente da temperatura do processo. Abaixo da temperatura de transição vítrea ( $t_g$ ) o material é rígido e estável devido à baixa mobilidade das moléculas, entre o valor de  $t_g$  e a temperatura de fusão ( $T_f$ ) o material encontra-se na forma de um sólido vítreo metaestável, e acima do valor da  $T_f$  o material encontra-se líquido. O objetivo da extrusão é passar o material para um estado amorfo e líquido, para isto a  $T_f$  deve ser fornecida, sendo a mesma dependente da formulação, da quantidade de água, do cisalhamento e do tempo de permanência do material extrusado (COLLONA e BULLÉON, 1994).

O amido com 0% de água apresenta temperatura de fusão da ordem de 160°C, já com 20% de água ao redor de 120°C - 140°C. A cristalinidade do amido também pode influenciar a temperatura, amido com cristalinidade tipo "A" apresenta temperatura de fusão de 110°C, já com cristalinidade tipo "B" 85°C, ambos com 60%

de umidade. Quando moléculas pequenas ligam-se ao polímero, estas podem atuar como plastificante, alterando os valores de  $T_g$  e  $T_f$ , transformando o amido em um material termoplástico. Assim é possível concluir que a  $T_g$  do material extrusado é o resultado da massa molecular dos compostos, da composição da formulação, da cristalinidade do amido e das condições termomecânicas do processo (COLLONNA e BULLÉON, 1994). Os amidos termoplásticos (ATP) apresentam menor valor da  $T_g$ , expansão e solubilidade que o amido regular, bem como propriedades mecânicas muito diferentes (MORABU et al., 2002; RYU et al. 2001).

O amido termoplástico (ATP) pode ser utilizado na elaboração de embalagens rígidas e flexíveis, sendo um material de baixo custo, boa disponibilidade e altamente biodegradável (KROCHTA e De MULDER-JOHNSON, 1997). Durante o resfriamento e armazenamento o amido termoplástico pode sofrer recristalização da amilopectina e cristalização da amilose, alterando suas propriedades (CORRADINI et al., 2005).

A estabilidade do amido termoplástico (ATP) elaborado com amido de batata foi avaliada por van Soest et al. (1996). Os autores verificaram que a incorporação de água durante o armazenamento é a principal responsável pelas alterações das propriedades mecânicas e termodinâmicas do ATP, apresentando-se cristalinos em baixas umidades e viscoso como um gel quando a umidade é igual a 20% e, provavelmente, em filmes elaborados com estes materiais a mesma afinidade pela água e alterações devem ocorrer.

## 2.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, R. J.; ZOBEL; HENRY, F. Developments in carbohydrate chemistry. Minnesota: *The American Association of Cereal Chemists*. p. 37-61, 1994.

ATKINS, P. W. Physical Chemistry. Fifth ed. New York: Oxford University Press, p.961-1004, 1997.

AVELLA, M.; VLIEGER, J. J.; ERRICO, M. E.; FISCHER, S; VACCA, P.; VOLPE, M. G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*; v. 93, p. 467-474, 2005.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch- Part C: polymer reviews. *Journal of Macromolecular Science*. v. C44, n.3, p. 231-274, 2004.

AVÉROUS, L.; FRIGANT, C. Association Between Plasticized Starch and Polyesters: Processing and Performances of Injected Biodegradable Systems. *Polymer Engineering and Science*, v. 41, n.5, p.727-734, 2001.

AVÉROUS, L.; MORO, L.; DOLE, P. FRINGANT, C. Properties of thermoplastic blends: starch – polycaprolactone. *Polymer*. N. 41, p. 4157-4167, 2000.

BASF The Chemical Company. BASF Plastics – Key to your success. Disponível em:www. Basf.de/ecoflex. Acesso em 20/02/2009.

BASTIOLI, C. Global Status of the Production of Biobased Packaging Materials. *Starch/Stärke*, n. 58, p. 351-355, 2001.

BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Physicochemical characterization of starch based films. *Journal of Food Engineering*. v. 82, p. 17-25, 2007.

BERTUZZI, M. A.; VIDAURRE, E. F. C.; ARMADA, M.;GOTTIFREDI, J. C. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*. v. 80, p. 977-978, 2007.

BRÜMMER, T.;MEUSER, F.; van LENGERICH, B.; NIEMANN, C. Effect of extrusion cooking on molecular parameters of corn starch. *Starch/Stärke*. v. 54. p. 1-8, 2002.

COLONNA, P.; BULLÉON. Transformations structurales de L' Amidon. p.20-37. In: COLONNA, P.; VALLE, G. D. La cuisson-extrusion. Paris:Technique & Documentation, 1994.

CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.

COSTA, D.L. M. *Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)*. 2008. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

FREITAS, R. A.; PAULA, R. C.; FEITOSA, J. P. A.; ROCHA, S.; SIERAKOWSKI, M. R. Amylose contents, rheological properties and gelatinization kinetics of yam (*Dioscorea alata*) and cassava (*Manihot utilíssima*) starches. *Carbohydrate Polymers*. v. 55. p. 3-8, 2004.

GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Food Chemistry and Toxicology*. v. 665, n. 6, p. 941-947. 2000.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSELL, P.M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. *Carbohydrate Polymers*. v. 43, p. 33-37, 2000.

GODBILLOT, L. DOLE, P.; JOLY, C.; ROGÉ, B.; MATHLOUTHI, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry*, n. 96, p. 380-386, 2006.

GODBOLE S.; GOTE, S.; LATKAR, M., CHAKRABARTI, T. Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films. *Bioresource Technology*. v. 86. p. 33-37, 2003.

GROSS, R. A.; KALRA, B. Biodegradable polymers for the environment. *Science*. v. 297. p. 803-807, 2002.

HAN, J. H.; SEO, G. H.; PARK, I. M.; KIM, G.N.; LEE, D. S. Physical and mechanical properties of pea starch edible films containing beeswax emulsions. *Food Engineering and Physical Properties*. v. 71, n. 6. p. E290-E295, 2006.

JENKINS, P. J.; DONALD, A. M. The influence of amylose on starch granule structure. *International Journal Biological Macromolecular*. v. 17, n. 6, p. 315-319, 1995.

KALAMBUR, S.; RIZVI, S. An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, v. 22, p.39-58, 2006.

KEARSLEY, M. W.; DZIEDZIE, S. Z. Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives. New York: Chapman & Hall (Blackie Academic & Professional), p. 7-25, 1995.

KESTER, J.J; FENNEMA, O.R. Edible films and coatings: a review. *Food Technology*. p. 47-59, 1986.

KHEMANI, K.; ANDERSEN, P. J.; HODSON, S. K.; SCHMIDT, H. Biodegradable polymer films and sheets suitable for use as laminate coatings as well as wraps and other packaging materials. 3 jun. 2003. Patent n. US6573340B1.

KOLYBABA, M.; TBIL, L. G.; PANIGRAHI, S.; CRERAR, W. J.; POWELL, T.; WANG, B. Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future. *Annual Intersectional Meeting- ASAE*. n. RRV03-007. p. 2-15, 2003.

KROCHTA, J. M.; De MULDER-JOHNSTON, C. Edible and Biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology*. v. 51. n. 2. p. 61-73, 1997.

LAWTON, J. W. Effect of starch type on the properties of starch containing films. *Carbohydrate Polymers*, v. 29, p. 203-208, 1996.

LEWITUS, D.; MCCARTHY, S.; OPHIR, A.; KENIG, S. The effect of nanoclay on the properties of PLLA-modified polymers part1: mechanical and thermal properties. *J. Polymer Environment*. N. 14, p. 171-177, 2006.

LIU, L.;KERRY, J. F.; KERRY,J. Effect of food ingredients and selected lipids on the physical properties of extruded edible films/casings. *International Journal of Food Science and Technology*, n. 41, p. 295-302, 2006.

LOURDIN, D.; BIZOT, C.; COLONNA P.; Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*. v. 38, n. 21. p. 5401-5406, 1997.

MALI, S; SAKANAKA, L. S.; Yamashita, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, n. 60, p. 283-289, 2005.

MALI, S; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTION, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*. v. 75, p. 453-460, 2006.

MANRICH, S. Processamento de termoplásticos- Rosca Única, Extrusão & Matrizes, Injeção e Moldes. São Paulo:Artliber, p.107-110, 2005.

MARSH, K.; BUGUSU, B. Food Packging – roles, materials, and environmental issues. *Journal of Food Science*, v. 72, n. 3, R39-R55, 2007.

McHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol vs glycerol plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. v. 42, n. 4, 1994.

MERCIER, C. Comment Aborder La Cuisson-Extrusion. p. 3-11 In: In: COLONNA, P.; VALLE, G. D. La cuisson-extrusion. *Paris:Technique & Documentation*, 1994.

MORABU, C. I.; LEE, T. C.; KARWE, M. V.; KOKINI, J. L. Plasticizing and antiplasticizing effects of water and polyols on a meat-starch extruded matrix. *Food Engineering and Physical Properties*.v. 67, n. 9, p.3396-34001, 2002.

MORILLON, V.; DEBEAUFORT, F.; BLOND, G.; CAPELLE, M; VOILLEY, A. Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 42, n. 1, p. 67-89, 2002.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glicerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*. n. 72, p. 82-87, 2008.

NARAYAN, R.; PETTRIGREW, C. A. ASTM Standard- help define and grow all new biodegradable plastics industry. *ASTM Standardization News*. P. 37-42, 1999.

NOLAN-ITU- Environment Australia Biodegradable Plastics – Developments and Environmental Impacts. 2002. Disponível: [www.Environment.gov.au/settlements/publications/waste/degradables/biodegradable/pubs/biodegradable.pdf](http://www.Environment.gov.au/settlements/publications/waste/degradables/biodegradable/pubs/biodegradable.pdf). Acesso em: 22/05/2007.

PAOLI, M. de. Degradação e Estabilização de Polímeros. 2ª. Ed. (on-line), p. 5-22, 2008.

PETERSEN, K.; NIELSEN, P. V.; BERTESELEN, G.; LAWATHER, M.; OLSEN, M. B.; NILSSON, N. H.; MORTENSEN, G. Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Science & Techonology*, n. 10, p. 52-68, 1999.

- PETERSEN, K.; NIELSEN, P. V.; OLSEN, M. B. Physical and Mechanical Properties of Biobased Materials – Starch, Polylactate and Polyhydroxybutyrate. *Starch/Stärke*, n. 58, p. 351-355, 2001.
- REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*. n. 77. p 576-582, 2009.
- RIBEIRO, A. P. B.; MASUCHI, M. H.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G. Interesterificação química de óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado: influência do tempo de reação. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 939-945, 2009
- RINDLAV-WESTLING, A.; STADING, M.; HERMANSSON, A. M.; GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, n. 36, p. 217 – 224, 1997.
- RODRÍGUES, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATÉ, J. I. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*. v. 39. p. 840-846, 2006.
- RYU, G. H.; Ng, P. K. W. Effects of selected process parameters on expansion and mechanical properties of wheat flour and whole cornmeal extrudates. *Starch/Stärke*. v. 53, p. 147-154, 2001.
- SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 10. n. 1. p. 24-30, 2000.
- THE, D. P.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A.; LUU, D. Influence of hydrocolloid nature on the structure and functional properties of emulsified edible films. *Food Hydrocolloids*. N. 23, p.691-699, 2009.
- THUNWALL, M.; KUTHANOVÁ, V.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymer* (2007), doi: 10.1016/j.carbpol.2007.07.001.
- TOTTEN, G. E.; TENSI, H. M.; LAINER, K. Performance of oil vegetable oil as a cooling medium in comparison to a standard mineral oil. *Journal of Materials Engineering and Performance*. v.8, n. 4, p. 409-416, 1999.
- VAN SOEST, J. J. G.; BENES, K.; WIT, D.; VLIEGENTHART, J. F. G. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. *Polymer*. v. 37. n. 16, 1996.
- VILLALOBOS, R.; CHANOMA, J. HERNÁNDEZ, P.; GUTIÉRREZ, G.; CHIRALT, A. Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films containing surfactants as affected by their microstructure. *Food Hydrocolloids*. v. 19, p. 53-61, 2005.
- VILLALOBOS, R.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; CHIRALT, A. Effect of surfactants on water sorption and barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. *Food Hydrocolloids*. v. 20, p. 502-509, 2006.

VILPOUX, O.F. AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. (Ed.) *Cultura de Tuberosas Amiláceas Latina Americanas*. V. 3. Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargil, 2003. Cap. 18, p. 499-529.

ZHANG, Y.; HAN, J. H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. *Food Engineering and Physical Properties*. v. 71, n. 6, E253-E261, 2006.

ZOBEL, H. F., STEPHEN, A. M. Food Polysaccharides an their applications, In: *Starch: Structure, Analysis and Application*, Ed. Alistair M. Stephen, p. 22, 1995.

### **CAPÍTULO III**

---

**FILMES DE AMIDO E POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT)  
OBTIDOS POR EXTRUSÃO DE SOPRO: EFEITO DO TEOR DE AMIDO,  
GLICEROL E DA UMIDADE SOBRE AS PROPRIEDADES DOS FILMES**

## **FILMES DE AMIDO E POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT) OBTIDOS POR EXTRUSÃO DE SOPRO: EFEITO DO TEOR DE AMIDO, GLICEROL E DA UMIDADE SOBRE AS PROPRIEDADES DOS FILMES**

Brandelero, Renata P. Herrera; Yamashita, Fábio

### **3.1 RESUMO**

Filmes biodegradáveis de amido apresentam propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água inferiores às dos filmes convencionais e são difíceis de produzir em escala piloto ou industrial devido à baixa maquinabilidade dos mesmos. O presente trabalho teve por objetivo produzir filmes biodegradáveis por extrusão de sopro em balão com blendas de amido + poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e verificar o efeito da composição e da umidade relativa (UR) sobre as propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes. Foram produzidos filmes com concentrações de 50, 65 e 80 g de amido/100g amido+PBAT, com 30 ou 40 g de glicerol/100g de amido, que atuou como plastificante. Filmes com 80% de amido foram os mais higroscópicos e com o aumento da UR apresentaram propriedades mecânicas similares aos filmes com 100% de amido. Os filmes com 50 ou 65% de amido apresentaram propriedades mecânicas e de barreira superiores aos filmes com 100% de amido em todas as condições de umidade. A PVA dos filmes de amido+PBAT foram similares à dos produzidos com 100% de PBAT e todos os filmes apresentaram maior PVA com o aumento da UR e do teor de glicerol. Filmes produzidos com blendas de amido+PBAT apresentam propriedades mecânicas adequadas para produção por extrusão de sopro em balão, sendo uma alternativa economicamente viável para produção em escala industrial de filmes biodegradáveis.

Palavras-chave: biofilme, amido de mandioca, hidrofiliçidade, propriedades mecânicas.

### 3.2 INTRODUÇÃO

As embalagens de alimentos, juntamente com produtos que visam atender a rede de serviços de alimentação, como copos, pratos, talheres, garrafas e sacolas plásticas, são as que mais contribuem para elevar o volume dos resíduos sólidos. Nos EUA cerca de 30% dos 246 milhões de toneladas de resíduo sólido coletado em 2005 foram embalagens, sendo que aproximadamente 50% destas eram destinadas a embalar algum alimento ou utilizada para alimentação (MARSH e BUGUSU, 2007).

A elaboração de filmes a partir de blendas de amido com outros polímeros vem sendo estudada por vários grupos de pesquisa para obtenção de embalagens biodegradáveis. Fishman et al. (2000) estudou blendas de amido com pectina; Sakanaka (2007) com PBSA; Godbole et al. (2003) com PHB; Alves (2007) e Costa (2008) com PBAT, sinalizando a possibilidade de obter filmes com características adequadas para aplicação industrial através da associação do amido com outros polímeros biodegradáveis.

O amido, na presença de plastificante e sob determinadas condições de cisalhamento e temperatura, dá origem a um material fluído, chamado de amido termoplástico (ATP), que apresenta capacidade de gerar filmes biodegradáveis através de processos de extrusão e injeção, como os utilizados na produção de embalagens convencionais (VILPOUX e AVEROUS, 2008; ROSA, FRANCO e CALIL, 2001). O PBAT é um poliéster biodegradável e compostável, comercializado pela BASF sob a marca Ecoflex<sup>®</sup>, compatível com processos de extrusão, apresentando ponto de fusão entre 115-120°C (BASF, 2009) e resulta em filmes com maior resistência à tração e alongamento que os PEBD. A elaboração de blendas entre PBAT e ATP pode gerar filmes biodegradáveis com custo competitivo e com boas propriedades mecânicas e de barreira em diferentes umidades.

Os polióis e os monossacarídeos podem ser utilizados como plastificantes do amido, dentre estes o glicerol é o plastificante mais utilizado, pois resiste às temperaturas de fusão necessárias para fundir o amido e o PBAT e tem ação plastificante mais efetiva que, por exemplo, o sorbitol (CHANG, KARIN, SEOW, 2006).

Segundo Lourdin et al. (1997), teores entre 20 e 40% de glicerol sobre a massa de amido geram filmes flexíveis. Na produção de filmes de amido por extrusão de sopro, a expansão do extrusado na matriz de formação do balão é

indispensável para obter o filme, o que exige flexibilidade e resistência suficiente para manter o balão formado. Segundo Thunwall et al. (2007), foram necessários teores de 30% de glicerol para permitir a formação do balão de filmes elaborados pela extrusão de amido de batata modificado. Costa (2008) obteve filmes de ATP/PBAT por extrusão a partir de misturas com 20% de glicerol. Resultados preliminares indicaram que não ocorre a expansão do balão com valores de 15% de glicerol.

Os filmes de amido apresentam propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água inferiores aos filmes produzidos com polímeros convencionais, como o polietileno e o polipropileno. Além disso, estas propriedades são influenciadas pela umidade relativa (UR), o que é um limitador para suas aplicações, pois a URE não pode ser controlada uma vez que varia com o tipo de produto embalado e do ambiente de armazenagem (CHANG, KARIN, SEOW, 2006; MALI et al., 2005).

A característica hidrofílica do amido se deve a presença de uma grande quantidade de grupos hidroxila capazes de estabelecer ligação com a água (MALI et al., 2005; BERTUZZI et al., 2006). Com o aumento da UR há um aumento da água de sorção que atua como plastificante, aumentando a mobilidade das cadeias de amido e tornando os filmes menos resistentes à tração (CHANG, KARIN, SEOW, 2006; MALI et al., 2005). Em condição de alta umidade relativa (>70%) também pode ocorrer à saturação dos sítios ativos de ligação para água, condição onde a permeabilidade do vapor de água (PVA) é favorecida (MÜLLER, YAMASHITA, LAURINDO, 2008; BERTUZZI et al., 2006).

A necessidade de incorporar altos teores de glicerol para a produção de filmes de amido pode resultar em filmes com alta aderência, dificultando a manipulação, devido à redução na temperatura de transição vítrea. Com o aumento do teor de glicerol, a quantidade de hidroxilas (sítios de ligação para água) aumenta, elevando a higroscopicidade e ocasionando alterações nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes (CHANG, KARIN, SEOW, 2006, MALI et al., 2006, TALJA et al., 2007).

O objetivo foi verificar o efeito da umidade e do teor de glicerol e amido sobre as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água de biofilmes obtidos a partir de blendas de amido de mandioca+PBAT elaborados por extrusão de sopro em balão.

## MATERIAL E MÉTODOS

### 3.3.1 Material

O amido de mandioca (*Manihot esculenta*) foi fornecido pela Indemil (Diadema SP), sob marca AmidoMani, e apresentou  $14,44 \pm 0,55\%$  de umidade,  $0,23 \pm 0,07\%$  de cinzas,  $0,26 \pm 0,07\%$  lipídios e  $0,24 \pm 0,006\%$  de proteínas, o teor de amilose foi igual a  $22,5 \pm 3,9\%$ , estimado pelo método de Landers, Gbur e Sharp (1991). O polímero biodegradável poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) foi fornecido pela empresa BASF sob nome comercial de Ecoflex<sup>®</sup> F. O glicerol comercial (Dinâmica, Brasil) foi utilizado como plastificante.

### 3.3.2 Produção das blendas de amido e PBAT por extrusão de sopro

Os filmes foram processados em extrusora piloto do tipo mono-rosca marca BGM (modelo EL-25, Brasil) por sistema de sopro em balão, equipada com rosca de 250 mm de diâmetro, matriz circular com 2 orifícios de diâmetro igual a 5 mm para a produção de pellets e matriz circular com anel de resfriamento para formação de filmes com 150 a 300 mm de diâmetro, além de bobinador e granulador, ambos com controle de velocidade. A velocidade da rosca foi mantida em 30 rpm, o programa de temperatura utilizado foi de 120°C para as 3 zonas do canhão, 120°C para a matriz formadora dos pellets, 125°C na zona 1 e 130°C na zona 2 da matriz circular do balão. A velocidade de bobinagem foi regulada para permitir manter o fluxo do balão.

Foram elaborados filmes com concentrações de 50, 65 e 80 g amido/100 g amido+PBAT, conforme Tabela 3.1.

O glicerol e o amido foram misturados e extrusados para produção de pellets de amido termoplástico (ATP). Os pellets de ATP, misturados aos de PBAT foram extrusados produzindo pellets de ATP+PBAT que foram novamente extrusados para melhorar a homogeneidade do material. Os filmes foram produzidos pelo sistema de sopro em balão, bobinados e armazenados em embalagens de papel laminado até o momento das análises. Os filmes com 100% de amido foram produzidos a partir da extrusão do amido e do glicerol, ao total foram realizadas três peletizações para padronizar o cisalhamento sofrido pelo amido.

**TABELA 3.1 Composição dos filmes elaborados por extrusão de sopro de blendas de amido + PBAT.**

<b>Filme</b>	<b>Amido</b> (g amido/100g amido+PBAT)	<b>PBAT</b> (g PBAT/ 100g de amido+PBAT)	<b>Glicerol</b> (g glicerol/100g amido)
FATP30G	100	0	30
F80A30G	80	20	30
F65A30G	65	35	30
F50A30G	50	50	30
FATP40G	100	0	40
F80A40G	80	20	40
F65A40G	65	35	40
F50A40G	50	50	40
FPBAT	0	100	0

### 3.3.3 Determinação da espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro manual (resolução 0,001 mm, Mitutoyo). A espessura final foi a média aritmética de 30 medidas realizadas em 6 corpos de prova, condicionados por 48 horas a 64% UR, com 5 medidas aleatórias em cada corpo de prova.

### 3.3.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Para determinação da permeabilidade dos filmes foi utilizado o método gravimétrico adaptado da normativa E 96-95 da ASTM (ASTM, 1995). A PVA foi determinada mantendo o gradiente de umidade relativa (UR) próxima a 30% porém, optou-se por variar os valores absolutos das UR, pois de acordo com a literatura filmes contendo amido são hidrofílicos e o valor absoluto das UR tem influência sobre a permeabilidade, ao contrário de filmes convencionais como o polietileno e o polipropileno, que são hidrofóbicos. Os gradientes de UR utilizados foram iguais a (2% - 32,8%), (32,8% - 64,5%) e (64,5 - 90%). Os corpos de prova foram condicionados a 64,5% UR a 25°C por 48 horas e colocados em cápsulas parcialmente preenchidas com CaCl<sub>2</sub> (2% UR), soluções saturadas de MgCl<sub>2</sub> (32,8%

UR) e  $\text{NaNO}_2$  (64,5% UR). Os corpos de prova foram fixados na abertura circular da cápsula e seladas com graxa de silicone. As cápsulas foram acondicionadas em dessecador nas condições de UR de 32,8%, 64,5% e 90% a 25°C. A pesagem das cápsulas foi realizada em intervalos de 12 horas por 5 dias consecutivos. A permeabilidade ao vapor de água foi calculada em  $\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$  utilizando a equação 3.1, a determinação da permeabilidade foi realizada em duplicata.

$$PVA = \frac{TPVA \cdot \delta}{A \cdot P_s \cdot \left( \frac{UR_1 - UR_2}{100} \right)} \quad (3.1)$$

onde: TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor de água (g água/dia),  $\delta$  é a espessura média dos filmes (m), A é a área de permeação da cápsula ( $28,26 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ),  $P_s$  é a pressão de saturação do vapor de água a 25°C (163.678,8 Pa) e a UR<sub>1</sub> é a umidade relativa no interior do dessecador (sub-índice 1) e no interior da cápsula (sub-índice 2).

### 3.3.8 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas avaliadas seguiram a normativa D 882 – 88 da ASTM (ASTM, 1995). Foi analisada a resistência máxima à tração, percentagem de alongação e o módulo de elasticidade (Young). As propriedades de tensão foram determinadas usando um texturômetro Stable Micro System, modelo TA.TX2i (Inglaterra). Os corpos de prova foram cortados nas dimensões de 100 mm de comprimento e 10 mm de largura, condicionados em dessecadores contendo soluções salinas saturada nas UR de 32,8%, 52,9 e 90%, até atingirem o equilíbrio, conforme determinado nas isotermas. Os corpos de prova foram colocados entre grampos pneumáticos, a tensão foi medida em MPa e a deformação (% de alongação). A distância entre as garras foi de 50 mm e a velocidade de tração de 8,3 mm/min. Os testes foram realizados em sala climatizada a 25°C. Obtiveram-se 5 determinações para cada amostra.

### 3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.4.1 Espessura e Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Filmes com 100% de amido apresentaram maior espessura que os obtidos por blendas (Tabela 3.2), isto se deve à característica deste polímero que confere aos filmes maior rigidez e resistência à bobinagem produzindo filmes mais espessos. O aumento do plastificante nos filmes com 100% de amido causou uma diminuição na espessura. Não houve relação entre os valores de espessura e o aumento do teor de glicerol ou do amido nos filmes elaborados por blendas.

A padronização da espessura em filmes elaborados por extrusão de sopro requer uma resistência similar dos filmes à bobinagem. No entanto, os filmes apresentaram diferentes resistências à bobinagem, sendo mantida, para cada filme, a velocidade máxima de bobinagem que evitasse a ruptura do balão, o que caracteriza a espessura como dependente da formulação.

Filmes obtidos por blendas foram menos permeáveis ao vapor de água que filmes com 100% de amido (Tabela 3.2), provavelmente, devido a redução na solubilidade do vapor de água pela presença de PBAT. Os resultados da PVA não foram dependentes do teor de amido, filmes com 50 e 65% de amido apresentaram PVA similares aos filmes de PBAT (F0), comportamento similar ocorreu nos filmes com 80% de amido + 30% de glicerol nas condições de UR estudadas. A PVA dos filmes com amido é comandada pelo coeficiente de difusão e pelo coeficiente de solubilidade da água nos filmes. Assim os resultados sugerem que os filmes apresentaram menor difusão do vapor de água com o aumento do teor de amido, sendo o efeito da difusão mais importante que o do aumento da solubilização do vapor de água com o teor de amido.

Costa (2008) obteve comportamento semelhante para a PVA de filmes de amido+ PBAT com concentrações entre 50-90% de amido, indicando que o aumento do teor de amido pode conferir maior homogeneidade a matriz do filme e menor permeação do vapor de água por processos difusivos.

Filmes com 80% de amido + 40% de glicerol (F80A40G) foram os mais permeáveis ao vapor de água entre todos os filmes obtidos por blendas, porém quando adicionados de 30% de glicerol apresentaram PVA semelhante aos filmes com menor teor de amido (50 e 65%), indicando que a PVA dos filmes com alto teor de amido (80%) aumentou somente com o teor de glicerol de 40%.

**TABELA 3.2 Espessura e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amido+PBAT, condicionadas sob 3 gradientes de umidade relativa ( $\Delta UR$ ).**

Filme	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta UR$ (%)	PVA* ( $\times 10^7$ ) ( $\text{g.dia}^{-1} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^{-1}$ )
F80A30G	222 $\pm$ 50 <sup>b</sup>	2 - 32,8	1,1 $\pm$ 0,1 <sup>b, B</sup>
		32,8 - 64,5	1,0 $\pm$ 0,3 <sup>cd, B</sup>
		64,5 - 90,0	3,9 $\pm$ 0,1 <sup>c, A</sup>
F65A30G	205 $\pm$ 34 <sup>b</sup>	2 - 32,8	0,6 $\pm$ 0,2 <sup>b, B</sup>
		32,8 - 64,5	2,4 $\pm$ 0,4 <sup>d, A</sup>
		64,5 - 90,0	3,1 $\pm$ 0,2 <sup>c, A</sup>
F50A30G	128 $\pm$ 50 <sup>b</sup>	2 - 32,8	0,6 $\pm$ 0,1 <sup>b, B</sup>
		32,8 - 64,5	2,5 $\pm$ 0,2 <sup>d, A</sup>
		64,5 - 90,0	2,4 $\pm$ 0,2 <sup>c, A</sup>
FATP30G	326 $\pm$ 50 <sup>a</sup>	2 - 32,8	2,8 $\pm$ 0,3 <sup>a, B</sup>
		32,8 - 64,5	7,5 $\pm$ 1,2 <sup>a, B</sup>
		64,5 - 90,0	20,5 $\pm$ 3,8 <sup>a, A</sup>
F80A40G	340 $\pm$ 70 <sup>b</sup>	2 - 32,8	1,2 $\pm$ 0,6 <sup>b, B</sup>
		32,8 - 64,5	4,6 $\pm$ 0,1 <sup>bc, B</sup>
		64,5 - 90,0	14,3 $\pm$ 2,4 <sup>b, A</sup>
F65A40G	215 $\pm$ 35 <sup>ab</sup>	2 - 32,8	0,9 $\pm$ 0,2 <sup>b, C</sup>
		32,8 - 64,5	2,2 $\pm$ 0,1 <sup>d, B</sup>
		64,5 - 90,0	2,8 $\pm$ 0,5 <sup>c, A</sup>
F50A40G	108 $\pm$ 20 <sup>b</sup>	2 - 32,8	1,0 $\pm$ 0,3 <sup>b, B</sup>
		32,8 - 64,5	2,2 $\pm$ 0,1 <sup>d, A</sup>
		64,5 - 90,0	2,2 $\pm$ 0,4 <sup>c, A</sup>
FATP40G	188 $\pm$ 20 <sup>b</sup>	2 - 32,8	1,0 $\pm$ 0,1 <sup>b, C</sup>
		32,8 - 64,5	6,1 $\pm$ 0,1 <sup>ab, B</sup>
		64,5 - 90,0	13,0 $\pm$ 1,0 <sup>b, A</sup>
FPBAT	152 $\pm$ 2 <sup>ab</sup>	2 - 32,8	0,8 $\pm$ 0,1 <sup>b, B</sup>
		32,8 - 64,5	0,8 $\pm$ 0,1 <sup>d, B</sup>
		64,5 - 90,0	1,1 $\pm$ 0,1 <sup>c, A</sup>

<sup>ab</sup> Médias com letras iguais foram significativamente similares a  $p < 0,05$  pelo Teste de Tukey.

\* letras maiúsculas comparam a PVA de um mesmo filme nas diferentes condições de  $\Delta UR$ ; letras minúsculas comparam a PVA dos diferentes filmes na mesma condição de  $\Delta UR$ .

Filmes com 50 ou 65% de amido apresentaram PVA entre  $3,1 \times 10^{-7}$  e  $2,2 \times 10^{-7}$   $\text{g.dia}^{-1} \text{Pa}^{-1} \text{m}^{-1}$  sob alta umidade (64,5 - 90,0 %UR), não diferindo significativamente do filme de PBAT (FPBAT). Costa et al. (2008), sob as mesmas condições de processamento e determinação encontrou maiores valores de PVA ( $12,44 \times 10^{-6}$   $\text{g.dia}^{-1} \text{Pa}^{-1} \text{m}^{-1}$  e  $22,73 \times 10^{-6}$   $\text{g.dia}^{-1} \text{Pa}^{-1} \text{m}^{-1}$ ) para filmes obtidos por blendas de PBAT+Amido com 50 ou 70% de ATP de mandioca adicionado de 20% de glicerol. Comparando os

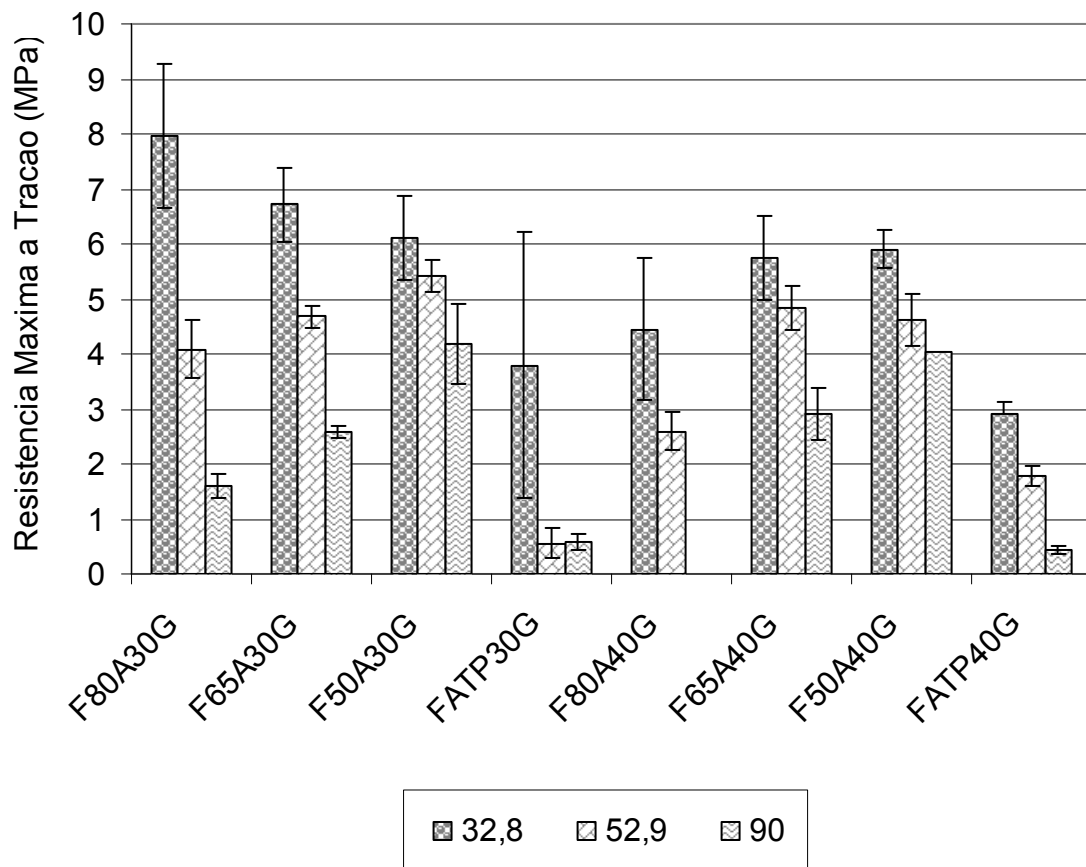
resultados encontrados neste trabalho com os de Costa (2008) foi possível verificar que o aumento de 20 para 30% de glicerol permitiu obter filmes menos permeáveis ao vapor de água, possivelmente pela obtenção de uma estrutura mais homogênea, livre de microporos e fissuras, permitindo uma menor difusão do vapor de água.

Thunwall et al. (2007) obtiveram expansão do balão de filmes de amido de batata modificado com valores de 30% de glicerol. Neste trabalho todas as formulações obtidas por blendas de amido/PBAT formaram balões, foram bobináveis e não apresentaram aderência das paredes do balão. No caso dos filmes com 100% de amido tanto os adicionados de 30 ou 40% de glicerol apresentaram expansão do balão, no entanto, filmes com 30% não foram bobináveis devido à baixa resistência à tração, já àqueles com 40% ficaram “pegajosos”, não passíveis de bobinagem e de difícil manipulação. O comportamento encontrado indica que a adição de 20% de PBAT foi suficiente para originar filmes de amido com boa processabilidade no processo de extrusão.

Os filmes avaliados apresentam aumento significativo da PVA a partir do intervalo de 64-90% UR, sendo mais evidente o aumento da PVA naqueles com 100% de amido, comportamento similar foi verificado por Müller, Yamashita e Laurindo (2008) e Costa (2008) em filmes de amido de mandioca. Segundo estes autores o aumento da PVA com a elevação da umidade relativa se deve a maior solubilidade do vapor de água nos filmes, favorecendo o transporte de massa sob alta condição de umidade.

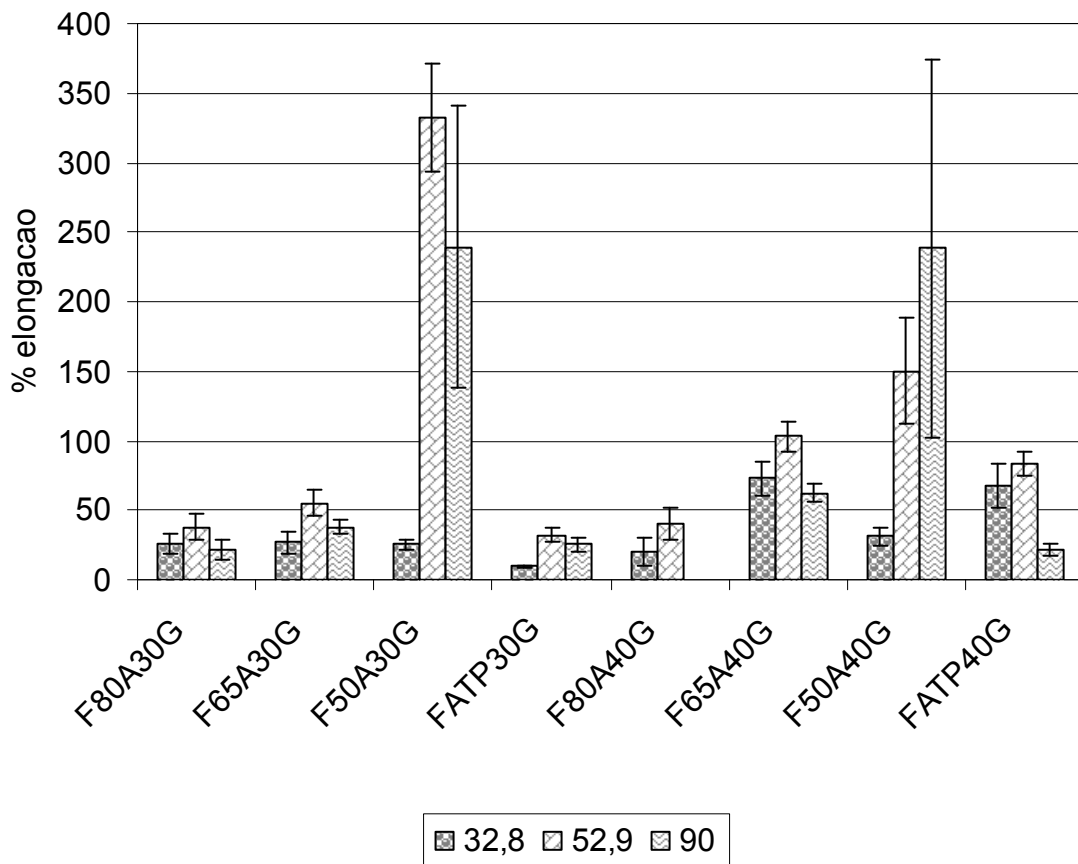
#### **3.4.4 Propriedades Mecânicas**

De acordo com as Figuras 3.1 e 3.2, os filmes com 80% de amido apresentaram menor resistência com o aumento do teor de glicerol, mas não apresentaram aumento da elongação. Já os filmes com 65% de amido não apresentaram mudança na resistência à tração, mas aumentaram a flexibilidade com o aumento do teor de glicerol. Os filmes com 50% de amido não apresentaram alterações na resistência e na elongação com o teor de glicerol.



**FIGURA 3.1** Resistência máxima na ruptura dos filmes elaborados a partir de blendas de amido+PBAT, condicionadas a 32,8, 52,9 e 90% UR.

Os resultados evidenciam que filmes com maior teor de amido foram mais susceptíveis ao efeito do plastificante, provavelmente, pela possibilidade de maior interação entre amido e o glicerol. Vários autores (MALI et al., 2005; MALI et al., 2006 e CHANG, KARIN, SEOW, 2006; TALJA et al., 2007) verificaram que o aumento do teor de glicerol resulta em diminuição da resistência à tração e maior alongação. Segundo estes autores, o comportamento se deve ao aumento da mobilidade das cadeias de amido pela presença de glicerol entre as mesmas, o que resulta em maior alongação, enquanto a presença em maior quantidade de interações amido-glicerol que amido-amido pode explicar a diminuição da resistência mecânica dos filmes.



**FIGURA 3.2** Elongação na ruptura dos filmes elaborados a partir de blendas de amido+PBAT, condicionados a 32,8, 52,9 e 90% UR.

Comparando os resultados de resistência e alongação encontrados neste trabalho com os obtidos por Costa (2008) verifica-se que o aumento do teor de glicerol de 20 para 30% produziu filmes de 100% de amido termoplástico cerca de 2 vezes menos resistentes à tração. No entanto filmes obtidos por blendas de amido+PBAT apresentaram valores de resistência à tração similares. Estes resultados indicam que filmes obtidos por blendas não apresentaram alterações nas propriedades mecânicas com o aumento do glicerol.

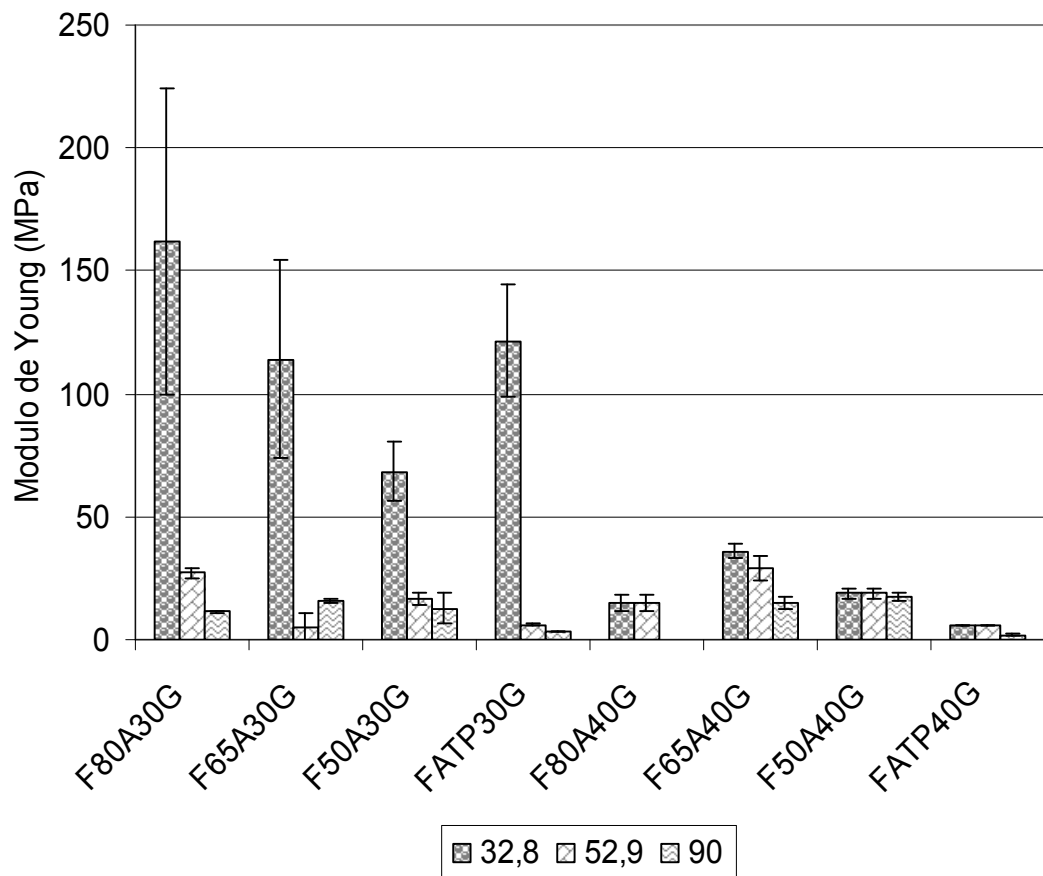
Alves (2007), trabalhando com filmes produzidos por blendas de PBAT com amido de milho obteve 10,5 MPa para a resistência e 660% para a alongação com filmes contendo 70% de PBAT. Estes valores foram superiores aos obtidos neste trabalho (Figuras 3.1 e 3.2), evidenciando que concentrações altas de amido comprometem as propriedades mecânicas dos filmes possivelmente pela incompatibilidade entre os polímeros que apresentam baixa adesão interfacial. Segundo alguns autores (COSTA, 2008 e REN et al. 2009) quanto maior o teor de

amido na blenda maior a quantidade de amido não compatibilizado ao PBAT, o que resulta na presença de aglomerados de amido na microestrutura do filme, ocasionando diminuição da resistência e alongação. Assim os resultados sugerem que mesmo com 80% de amido foi possível obter filmes com propriedades mecânicas melhores que as do filme com 100% de amido, no entanto, melhores valores podem ser alcançados com a presença de compatibilizantes.

Filmes elaborados por blendas com alto teor de amido (80%) apresentaram alta resistência à tração (8 MPa) e baixa alongação em condições de baixa umidade relativa (32,8% UR). Com o aumento da umidade relativa estes filmes tornaram-se mais frágeis, assemelhando-se em resistência à tração e alongação aos filmes com 100% de amido (FATP30G). Filmes com 50 ou 65% de amido apresentaram, em todas as condições de umidade, maior resistência à tração e alongação que os filmes com 100% de amido, indicando que a adição de até 65% de amido ou a presença de no mínimo 35% de PBAT resultou em filmes com melhores propriedades mecânicas que os com 100% de amido (Figura 3.1). Costa (2008) analisando filmes elaborados por extrusão de blendas de amido+PBAT com adição de 20% de glicerol verificou, da mesma forma que neste trabalho, que a resistência à tração e a alongação foram maiores com adição de até 65% de amido em relação aos filmes com 100% de amido nos filmes obtidos por blendas de amido/PBAT.

Os filmes F50A30G e F65A30G apresentaram menor alteração na resistência máxima a tração com o aumento da UR quando comparados aos filmes F80A30G. Estes resultados sugerem que o PBAT aumentou a estabilidade desta propriedade nas diferentes umidades estudadas, possivelmente pela redução da disponibilidade de sítios de ligação para água.

Com o aumento da UR de 32,8 para 52,9% todos os filmes apresentaram maior alongação com decréscimo nesta propriedade a 90% UR (Figura 3.2). Os valores do módulo de Young confirmam que os filmes tornaram-se mais flexíveis a partir de 32,8% de UR (Figura 3.3). Talja et al. (2007), também verificaram que a alongação de filmes de amido com diferentes plastificantes foi maior a 54% de UR que a 76%. Segundo estes autores em altas umidades as interações amido-amido e amido-poliol dariam lugar a interações amido-água ou polioliol-água, reduzindo a flexibilidade dos filmes.



**FIGURA 3.3** Módulo de Young dos filmes obtidos por blendas de amido+PBAT, condicionados a 32,8, 52,9 e 90% UR.

O módulo de Young dos filmes foi influenciado pelo aumento do glicerol e da umidade, confirmando o efeito plastificante destas substâncias para os filmes (Figura 3.3). Acima de 32,8% de URE houve uma redução significativa do módulo indicando que os filmes se tornam menos rígidos ou mais flexíveis acima desta condição de URE, independentemente da concentração do amido, confirmando o efeito plastificante da água em filmes de amido.

### 3.5 CONCLUSÃO

Filmes produzidos com blendas de amido/PBAT com alto teor de amido apresentam propriedades mecânicas adequadas para produção por extrusão de sopro em balão, sendo uma alternativa economicamente viável para produção em larga escala de filmes biodegradáveis.

A adição de 30% glicerol permite uma boa processabilidade e não influencia a PVA, que é semelhante a dos filmes de PBAT puro, já o teor de amido influencia as propriedades mecânicas e os filmes com maior teor de amido não são adequados nas condições que exigem alta resistência mecânica.

Todos os filmes produzidos a partir de blendas de amido+PBAT apresentaram melhores propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água que filmes de amido termoplástico puro.

### 3.6 REFERÊNCIAS

ALVES, V. *Produção e Caracterização de biomateriais a partir de fibras naturais ou amidos com poli(butileno adipato co-tereftalato) – PBAT*. 2007. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Water Vapour Transmission of Material – E 96-95.. In: *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia:ASTM,1995.

ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. D882-88. In: *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia:ASTM, 1995.

BASF. Production Information Ecoflex F BX 7011. Disponível em: [www.basf.de/ecoflex](http://www.basf.de/ecoflex). Acesso em: 18 fev 2009.

BERTUZZI, M.A.; VIDAURRE, E.F.C.; ARMADA, M.;GOTTIFREDI, J.C. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*. V. 80, p. 977-978, 2007.

CHANG, Y.P.; KARIN, A.A.; SEOW, C.C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. *Food Hydrocolloids*, n. 20. p. 1-8, 2006.

COSTA, D.L. M. *Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)*. 2008. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

FISHMAN, M.L.; COFFIN, D.R.; KONSTANCE, R.P.; ONWULATA, C.I. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. *Carbohydrate Polymers*, n. 41, p. 317-325, 2000.

GODBOLE S.; GOTE, S.; LATAKAR, M., CHAKRABARTI, T. Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films. *Bioresource Technology*. v. 86. p. 33-37, 2003.

- LANDERS, P.S.; GBUR, E.E.; SHARP, R.N. Comparison of two models to predict amylose concentration in rice flours as determined by spectrophotometric assay. *Cereal Chemical*. V. 68, n.5, p. 545-548, 1991
- LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA P.; Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*. V. 38, n. 21. p. 5401-5406, 1997.
- MALI, S; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A.; MARTION, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*. V. 75, p. 453-460, 2006.
- MALI, S; SAKANAKA, L.S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M.V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, n. 60, p. 283-289, 2005.
- MARSH, K.; BUGUSU, B. Food Packaging – Roles, Materials, and Environmental Issues. *Journal of Food Science*. V. 72, n. 3. R-41-R55, 2007.
- MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, n. 72, p. 82-87, 2008.
- REN, J.; FU, H.; REN, T. YUAN, W. Preparatin, characterization and properties of binary and ternary blends with termoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*. n.77. p. 576-582, 2009
- ROSA, D.S; FRANCO, B.L.M.; CALIL, M.R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. V.11, n. 2, p. 82-88, 2001
- SAKANAKA, L.S. *Filmes biodegradáveis de blendas de amido termoplástico e polibutileno adipato co-succinato (PBSA)*. 2007. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- TALJA, R.A; HELÉN H.; ROOS, Y.H.; JOUPPILA, K. Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch based edible films. *Carbohydrate Polymers* (2007), doi: 10.1016/j.carbpol.2007.05.037.
- THUNWALL, M.; KUTHANOVÁ, V.; BOLDIZAR, A. RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers* (2007), doi: 10.1010/j.carbpol.2007.07.001.
- VILPOUX, O.F. AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. (Ed.) *Cultura de Tuberosas Amiláceas Latina Americanas*. V. 3. Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargil, 2003. Cap. 18, p. 499-529.

## **CAPÍTULO IV**

---

### **INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PRODUÇÃO DAS BLENDA NA EXTRUSÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DOS FILMES DE AMIDO/PBAT**

## INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PRODUÇÃO DAS BLENDEAS NA EXTRUSÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DOS FILMES DE AMIDO/PBAT

Brandelero, Renata P. Herrera; Yamashita, Fábio

### 4.1 RESUMO

A formação de filmes a partir de blendas de amido+PBAT por extrusão requer a obtenção do amido termoplástico (ATP). Os pellets de ATP são misturados durante o processo de extrusão com pellets de PBAT, sucessivos processos de extrusão são necessários para obter pellets homogêneos. A produção de blendas de PBAT, amido granular e glicerol eliminando a etapa de obtenção do ATP pode melhorar as características dos filmes, uma vez que a superfície de contato entre os polímeros é maior. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do método de obtenção de blendas de amido/PBAT utilizando amido granular ou ATP sobre a higroscopicidade, propriedades de barreira e mecânicas de filmes com alta concentração de amido, elaborados por extrusão de sopro. Os filmes foram produzidos por extrusão de sopro em matriz tubular a partir de blendas de ATP+PBAT ou do amido granular+glicerol+PBAT. As isotermas de sorção, coeficientes de difusão e solubilidade, permeabilidade aos vapores de água (PVA) e as propriedades mecânicas foram determinados. Filmes com 80% de amido, obtidos a partir do amido granular (F80M2), foram menos higroscópicos, apresentaram menor coeficiente de solubilidade e maior resistência mecânica que os com 80% de amido, elaborados com ATP e assemelharam-se a filmes com 50 ou 65% de amido. O aumento da amperagem na extrusora indica que filmes F80M2 exigiram maior energia mecânica para serem produzidos. Os resultados dos espectros do infravermelho indicaram associação química entre o amido e o PBAT. Filmes de amido+PBAT com teores superiores a 50% de amido apresentaram melhores propriedades quando as blendas foram elaboradas a partir do amido granular.

**Palavras chaves:** extrusão de sopro, coeficiente de solubilidade, coeficiente de difusão, higroscopicidade.

## 4.2 INTRODUÇÃO

O método de extrusão de sopro pode ser utilizado para produzir filmes de amido. Neste processo ocorre a fusão do amido na presença de pequena quantidade de água. O fenômeno que inicia o rompimento dos grânulos é conhecido como fusão; substâncias plastificantes, como o glicerol, são adicionadas para diminuir a temperatura de fusão e aumentar a flexibilidade do filme. O processo segue até a perda da estrutura granular do amido e obtenção de um material fluído e homogêneo conhecido como amido termoplástico (ATP), este material pode ser expandido por sopro em uma matriz tubular ou calandrado resultando em filmes (ZULLO E INNACE, 2009; CORRADINI et al., 2005; AVÉROUS, 2004).

A extrusão permite obter misturas entre o amido e outros polímeros termoplásticos (PBAT, PLA, PCL, entre outros), os materiais obtidos são conhecidos como blendas e geralmente resultam em filmes com melhores características que os elaborados apenas com amido (REN et al. 2009; SARAZIN et al., 2008; AVÉROUS e BOQUILLON, 2004; AVERÓUS e FRINGANT, 2001). O PBAT (poli(butileno adipato co-tereftalato)) resultando em filmes flexíveis com características similares aos filmes de polietileno de baixa densidade, sendo considerado um polímero degradável e compostável (BASF, 2009).

Mudanças nos parâmetros do processo de extrusão, por exemplo, na formulação do material que será extrusado, podem alterar os parâmetros do sistema, como a energia mecânica específica e o tempo de residência, resultando em diferenças nas características do produto final (BRÜMMER et al., 2002).

Na produção de filmes por extrusão de blendas de amido com outro polímero, muitos autores realizam primeiramente, a obtenção de pellets de ATP que são misturados em uma etapa adicional aos pellets de outros polímeros originando as blendas (COSTA 2008; SARAZIN et al., 2008; ALVES 2007; GODBOLE et al. 2003; MATZINOS et al., 2002; AVEROUS e FRINGANT, 2001). Há trabalhos na literatura que utilizaram extrusão concomitante do amido granular com outros polímeros na formação das blendas, eliminando a etapa de obtenção do ATP isolado e diminuindo as etapas de extrusão para elaboração do filme (ROSA, FRANCO e CALIL, 2001; IMAN et al., 1998; MANI e BHATTACHARYA, 1998; ARVANITTOYANNIS et al. 1998).

Poucos trabalhos avaliaram o efeito da elaboração de blendas a partir do amido granular ou do ATP sob as características dos filmes de amido misturados a outros polímeros. Noomhorm e Tokiwa (2006) investigaram o efeito do amido

previamente gelatinizado e do amido granular nas propriedades de blendas de amido de mandioca/caprolactona, sendo preparadas por extrusão. Estes autores verificaram que houve melhora na resistência à tração na ruptura quando os filmes foram elaborados com amido gelatinizado o que se deve a melhor integridade estrutural dos filmes pela diminuição do tamanho dos agregados de amido.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do método de obtenção de blendas de amido/PBAT utilizando amido granular ou ATP sobre a higroscopicidade, propriedades de barreira e mecânicas de filmes com alta concentração de amido, elaborados por extrusão de sopro.

### **4.3 MATERIAL E MÉTODOS**

#### **4.3.1 Material**

O amido de mandioca (*Manihot esculenta*) foi fornecido pela Indemil (Diadema-SP), sob marca AmidoMani, apresentou  $14,44 \pm 0,55\%$  de umidade,  $0,23 \pm 0,07\%$  de cinzas,  $0,26 \pm 0,07\%$  lipídios e  $0,24 \pm 0,006\%$  de proteínas, o teor de amilose foi igual a  $22,5 \pm 3,9\%$ , estimada pelo método de Landers, Gbur e Sharp (1991). O polímero biodegradável poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) foi fornecido pela empresa BASF sob nome comercial de Ecoflex<sup>®</sup>-F. O glicerol comercial (Dinâmica) foi utilizado como plastificante.

#### **4.3.2 Produção das blendas de amido e PBAT por extrusão de sopro**

Os filmes foram processados em extrusora piloto do tipo mono-rosca marca BGM (modelo EL-25, Brasil) por sistema de sopro em balão, equipada com rosca de 250 mm de diâmetro, matriz circular com 2 orifícios de diâmetro igual a 0,5 cm para a produção de pellets e matriz circular com anel de resfriamento para formação de filmes com 150 a 300 mm de diâmetro, além de bobinador e granulador ambos com controle de velocidade. A velocidade da rosca foi mantida em 30 rpm, o programa de temperatura utilizado foi de 120°C para as 3 zonas do canhão, 120°C para a matriz formadora dos pellets, 125°C na zona 1 e 130°C na zona 2 da matriz circular do balão. A velocidade de bobinagem foi regulada para permitir manter o fluxo do balão.

Foram elaborados filmes com concentrações de 50, 65 ou 80 g amido/100g amido+PBAT e 30g de glicerol/100g amido, conforme Tabela 4.1. Estes filmes foram codificados, respectivamente, como F50A30G, F65A30G e F80A30G. Filmes com 100% de amido plastificados com 30% de glicerol (FATP30G) e filmes de PBAT (FPBAT) sem adição de amido serviram de controle.

**TABELA 4.1 Composição dos filmes elaborados por extrusão de sopro de blendas de amido + PBAT.**

<b>Filme</b>	<b>Amido</b> (g amido/100g amido+PBAT)	<b>PBAT</b> (g PBAT/ 100g de amido+PBAT)	<b>Glicerol</b> (g glicerol/100g amido)
FATP30G	100	0	30
F80A30G	80	20	30
F65A30G	65	35	30
F50A30G	50	50	30
FPBAT	0	100	0

As blendas foram obtidas por dois métodos diferentes, no método M1 a blenda foi obtida misturando o amido granular com glicerol nas quantidades descritas na Tabela 4.1. Esta mistura foi extrusada nas condições descritas acima para obter o ATP de mandioca. O material fluido passou por uma matriz circular de 0,5 cm de diâmetro e foi conduzido após resfriamento para uma granulador, obtendo-se pellets de ATP. Para obter as blendas, os pellets de ATP foram misturados aos de PBAT e extrusados mantendo-se a mesma condição de extrusão anteriormente utilizada, o material líquido foi peletizado e re-peletizado para melhorar a homogeneidade. Os pellets de ATP+PBAT foram encaminhados para a extrusora para obter os filmes pelo sistema de sopro em balão. A velocidade de bobinagem e a vazão de ar introduzida na matriz formadora do balão foram reguladas para permitir a formação do balão sem rasgamento ou fissuras e com espessura adequada.

No método M2 a blenda foi obtida a partir do amido granular que foi misturado ao glicerol e aos pellets de PBAT. Esta mistura foi conduzida para o equipamento de extrusão nas mesmas condições de processo descritas acima. A massa fluida foi encaminhada para a matriz circular de 0,5 cm de diâmetros e após resfriada foi granulada obtendo-se pellets de amido+PBAT. Este material foi extrusado por mais 2

vezes sob as mesmas condições de processo para padronizar o cisalhamento sofrido pelo amido. Estes foram encaminhados para o processo de extrusão para obter os filmes, seguindo o mesmo procedimento do M1.

#### 4.3.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Para determinação da PVA dos filmes foi utilizado o método gravimétrico adaptado da normativa E 96-95 da ASTM (ASTM, 1995), de acordo com o descrito no item 3.3.4. Manteve-se o gradiente de umidade relativa (UR) próxima a 30% porém, optou-se por variar os valores absolutos das UR, pois o valor das UR tem influência sobre a PVA, ao contrário de filmes convencionais como o polietileno e o polipropileno, que são hidrofóbicos. Os gradientes de UR utilizados foram iguais a (2% - 32,8%), (32,8% - 64,5%) e (64,5 - 90%). A PVA foi calculada através da equação 4.1.

$$PVA = \frac{TPVA \cdot \delta}{A \cdot P_s \cdot \left( \frac{UR_1 - UR_2}{100} \right)} \quad (4.1)$$

onde: TVPA é a taxa de permeabilidade ao vapor de água (g “água/dia),  $\delta$  é a espessura média dos filmes (m), A é a área de permeação da cápsula ( $28,26 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ),  $P_s$  é a pressão de saturação do vapor de água a 25°C (163.678,8) e a UR é a umidade relativa no interior do dessecador (sub-índice 1) e no interior da cápsula (sub-índice 2).

#### 4.3.4 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção dos filmes foram determinadas em diferentes umidades relativas (11,8%, 32,8%, 43,2%, 52,9%, 64,5 e 90%) a 25°C. Corpos de provas (25 mm x 25 mm) foram condicionados por 30 dias em cloreto de cálcio. Posteriormente foram colocados em recipientes fechados contendo soluções salinas saturadas para obter a URE desejada. Os filmes foram pesados em intervalos regulares até obter três pesagens consecutivas iguais (condição de equilíbrio). A umidade absoluta (em base seca) foi determinada pelo método em estufa (105°C, 4 horas). Todos os testes foram conduzidos em triplicata. As isotermas foram

modeladas a partir dos valores de umidades obtidos em 11,8% de UR utilizando o modelo de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) conforme equação 4.1. O programa Statistica 6.0 foi utilizado para realizar a modelagem. Os parâmetros convergiram pelo método de Quasi-Newton.

$$X_w = \frac{C.k.m_o.a_w}{[(1 - k.a_w)(1 - k.a_w + C.k.a_w)]} \quad (4.2)$$

onde: **C** (calor de sorção da monocamada), **k** (calor de sorção da multicamada) e **m<sub>o</sub>** (monocamada dada em g água/g sólidos) são os parâmetros do modelo, **X<sub>w</sub>** é a umidade em base seca (g água/g sólidos) e **a<sub>w</sub>** é a UR/100.

#### 4.3.5 Determinação dos coeficientes de solubilidade ( $\beta$ ) e de difusão ( $D^w$ )

A metodologia utilizada para o cálculo do coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) foi proposta por Larotonda et al. (2005), a partir da derivada de primeira ordem do modelo de GAB, que correlaciona a umidade em função da atividade de água dividida pela pressão de vapor de água ( $p_s$ ) na temperatura de 25°C, conforme a equação 4.2.

$$\beta = \frac{Ck m_o}{p_s} \left[ \frac{1}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)} - \frac{a_w}{[(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)]^2} [-k(1 - k a_w + C k a_w) + (1 - k a_w)(-k + C k)] \right] \quad (4.3)$$

onde:  $\beta$  é o coeficiente de solubilidade e **C**, **k** e **m<sub>o</sub>** são os parâmetros do modelo de GAB, **p<sub>s</sub>** é a pressão de vapor de água a 25°C. O valor de **a<sub>w</sub>** utilizado foi a média do gradiente de UR/100 descrito no item 2.4.

O coeficiente de difusão do vapor de água ( $D^w$ ) foi determinado a partir dos valores de  $\beta$  e dos valores de PVA determinadas para os filmes nas condições de umidade do item 2.4, através da equação 4.3, sendo  $\rho$  a densidade dos filmes.

$$PVA = \rho.D^w.\beta \quad (4.4)$$

#### 4.3.6 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas avaliadas seguiram a normativa D 882 – 88 da ASTM (ASTM, 1996). Foi analisada a resistência máxima à tração e a percentagem de alongação. As propriedades de tensão foram determinadas usando um texturômetro Stable Micro System, modelo TA.TX2i (Inglaterra). Os corpos de prova foram cortados na direção do fluxo de extrusão (longitudinal) e na direção contrária ao fluxo (transversal). As dimensões dos corpos de prova foram de 100 mm de comprimento e 10 mm de largura e foram condicionados até o equilíbrio na UR de 52,9%. Os corpos de prova foram colocados entre grampos pneumáticos, a distância entre as garras foi de 50 mm e a velocidade de tração de 8,3 mm/min. Os testes foram realizados em sala climatizada a 25°C. Foram feitas 5 determinações para cada amostra.

#### 4.3.7 Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A análise de infravermelho foi realizada em espectrofotômetro FT-IR Bomem FT-100 (Canadá) acoplado com dispositivo para leitura da refletância total atenuada equipado com cristal de diamante/ZnSe com tripla reflexão do Laboratório de Química da Universidade Estadual de Maringá. A região espectral investigada foi de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As amostra foram condicionada por 15 dias em dessecador contendo  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Os espectros foram obtidos em triplicatas.

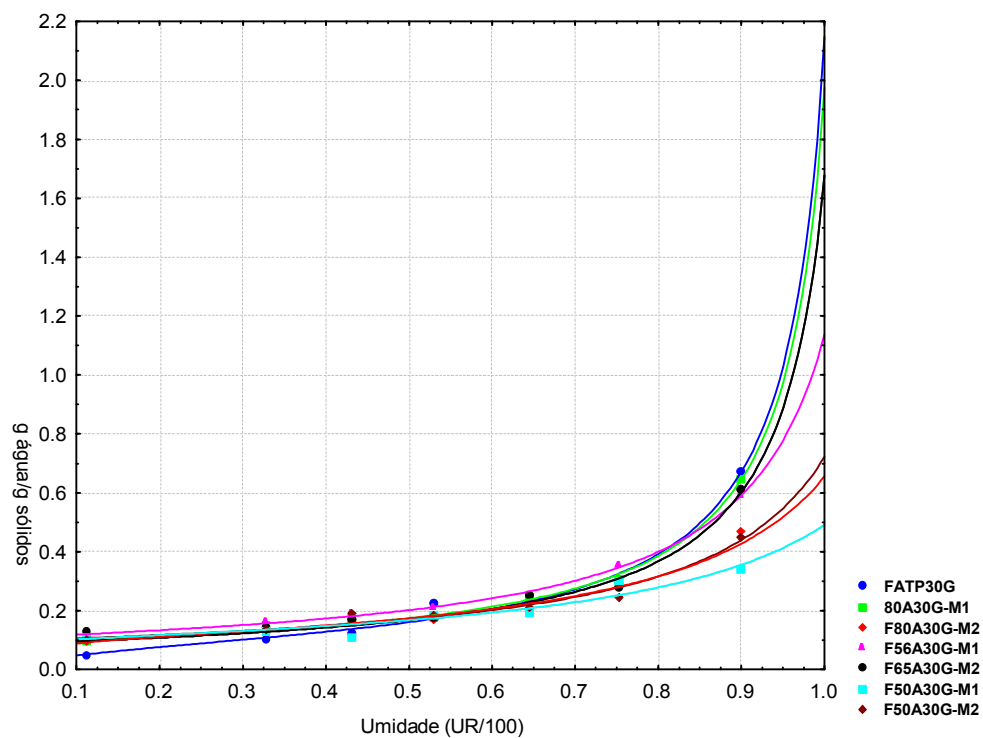
#### 4.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura JEOL-LSMP 100 (Japão) do Laboratório de Microscopia da Universidade Estadual de Londrina. Os filmes foram congelados em nitrogênio líquido, fragmentados e mantidos em dessecadores com  $\text{P}_2\text{O}_5$  por 15 dias. Posteriormente foram fixados sob *stubs* e revestidos com uma camada de ouro (SPUTTER COATER BALZERS\_SCD 050, Baltec, Áustria) (40 – 50 nm) a 25°C sob pressão de  $2,6 \times 10^{-7}$  Pa por 180 s. As amostras recobertas foram analisadas a 15KV. A magnitude da observação foi de 600x

## 4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.4.1 Determinação das Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção (Figura 4.1) foram modeladas pelo modelo de GAB, os parâmetros ajustados aos dados experimentais estão apresentados na Tabela 4.2 com os respectivos coeficientes de determinação. O parâmetro **C** não foi significativo para os filmes elaborados por blendas, enquanto os valores de **k** e **m<sub>0</sub>** foram altamente significativos. Modelagens similares foram consideradas satisfatórias por outros autores que trabalham com biofilmes (COSTA, 2008; MÜLLER, YAMASHITA e LAURINDO, 2008).



**FIGURA 4.1** Isotermas de sorção obtidas para os filmes obtidos por blendas de amido/PBAT.

Filmes com 100% de amido (FATP30G) e filmes com 80% de amido elaborados pelo método M1 (F80A30G-M1) foram os mais hidrofílicos, apresentando respectivos valores de 67 g água/g sólidos e 65 g água/g sólidos sob 90% de UR (Figura 4.1), já filmes com 50% de amido elaborados pelo método M1 (F50A30G-M1) foram os menos hidrofílicos sob 90% de URE com umidade absoluta de 0,30 g água/g sólidos, seguido dos filmes F50A30G-M2 e F80A30G-M2 que apresentaram

cerca de 0,45 g água/ g sólidos. Observando as isotermas, verifica-se que o método de elaboração de blendas alterou o caráter higroscópico dos filmes. Os filmes F80A30G-M2 apresentaram redução de aproximadamente 40% da umidade sob condição de 90% de URE quando comparado ao filmes F80A30G-M1. Já filmes com menor teor de amido (F50A30G-M1) apresentaam menor umidade quando o ATP foi utilizado na formação da blenda (M1).

**TABELA 4.2 Parâmetros de modelo de GAB ajustados às isotermas dos filmes de Amido+PBAT.**

Filme	Parâmetros do Modelo de GAB			R <sup>2</sup>
	C	k*	m <sub>o</sub> *	
F50A30G-M1	138	0,79	0,103	0,83
F50A30G-M2	100	0,78	0,105	0,80
F65A30G-M1	212	0,90	0,112	0,98
F65A30G-M2	400	0,95	0,090	0,97
F80A30G-M1	386	0,95	0,092	0,99
F80A30G-M2	38	0,84	0,104	0,82
FATP30G	7	0,97	0,090	0,99

\* Parâmetros significativos a  $p < 0,05$ .

O parâmetro **k** indica o calor de sorção do vapor de água nas multicamadas, quando **k=1** significa que não há interações laterais entre moléculas sorvidas e/ou o sorvente apresenta uma superfície homogênea onde todas as moléculas sorvidas possuem a mesma energia de ligação, sob estas condições o modelo de GAB é igual ao de BET (RIZVI, 1986). Assim o aumento do valor de **k** pode significar menor interação multicamada das moléculas sorvidas ou maior homogeneidade na matriz absorvente.

Com o aumento do teor de amido os valores de **k** aumentaram. Costa (2008) determinou o mesmo comportamento para filmes de amido/PBAT relacionando o efeito com a maior transferência de massa, pois com o aumento da hidroflicidade pela maior quantidade de amido há o favorecimento de ligações entre as moléculas

de água e a matriz adsorvente, resultando em saturação dos sítios de ligação e diminuindo as interações multicamadas.

Filmes com 80% de amido elaborados pelo método de extrusão M2 apresentaram redução de 0,95 para 0,84 nos valores de  $k$ , estes resultados podem estar relacionado com a distribuição e dispersão das unidades poliméricas nas blendas, assim filmes com superfícies mais homogêneas apresentariam maior valor de  $k$ . As micrografias dos filmes confirmam esta tendência, uma vez que filmes com 80% de amido elaborados pelo este método M2 apresentaram microfissuras o que compromete a integridade estrutural dos filmes (Figura 4.6) e pode ocasionar diferenças na energia de ligação do vapor de água na matriz dos mesmos, favorecendo a diminuição de  $k$ .

Os valores de  $m_0$  não se relacionaram com o aumento do teor de amido. Costa (2008) determinou comportamento semelhante para filmes de amido/PBAT obtidos por ATP, indicando que não houve aumento do valor da monocamada com o aumento do teor de amido. Filmes FATP30, F80A30G-M2 e F65A30G-M2 apresentaram os menores valores de  $m_0$ , porém apenas os filmes F80A30G-M2 apresentaram menor quantidade de água de sorção em alta umidade (> 75%), sendo o menos higroscópico entre estes.

Com a mudança dos métodos, filmes com 80% de amido elaborados pelo método M2 apresentaram valor de  $m_0$  similar ao dos filmes com 50% de amido. Observando as isotermas (Figura 4.1) verifica-se que os filmes F50A30G-M2 e F80A30G-M2 apresentaram isotermas semelhantes. O coeficiente de solubilidade determinado para os filmes F80A30G-M2 foi menor que para os F80A30G-M1, no maior intervalo de umidade (64 – 90% URE) (Tabela 4.3), confirmando que houve redução da higroscopicidade dos filmes com 80% de amido quando elaborados pelo método M2. A redução da umidade absoluta e do coeficiente de solubilidade dos filmes com 80% de amido sugerem que quando o método M2 foi utilizado ocorreu maior associação entre o amido e o PBAT ocasionando redução dos sítios de ligação para água.

#### 4.4.3 Determinação da Permeabilidade aos Vapores de Água (PVA)

Os filmes elaborados por blendas de amido+PBAT apresentaram PVA menores que os filmes de 100% de amido termoplástico (FATP30G) e semelhantes aos filmes de PBAT (FPBAT), em todo o intervalo de UR, sendo exceção os filmes F65A30G-M2 e F80A30G-M2 que apresentaram PVA maior que os filmes FPBAT no intervalo de 32,8-64% de UR (Tabela 4.3).

**TABELA 4.3 Permeabilidade ao vapor de água dos filmes obtidos por blendas de amido+PBAT.**

Filme	$\Delta$ UR (%)	PVA* ( $\times 10^7$ ) (g.dia <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> )	$\beta$ ( $\times 10^6$ ) (g/g.Pa)	D <sup>w</sup> ( $\times 10^7$ ) (m <sup>2</sup> /dia)
FPBAT	2,00 – 32,8	0,82 $\pm$ 0,01 <sup>b, A</sup>	-	-
	32,8 – 64,5	0,80 $\pm$ 0,01 <sup>d, A</sup>	-	-
	64,5 – 90,0	1,06 $\pm$ 0,07 <sup>b B</sup>	-	-
F50A30G-M1	2,00 – 32,8	0,57 $\pm$ 0,02 <sup>b, B</sup>	0,84	0,57
	32,8 – 64,5	2,51 $\pm$ 0,23 <sup>cd B</sup>	1,33	1,60
	64,5 – 90,0	2,42 $\pm$ 0,24 <sup>b, A</sup>	3,30	0,62
F65A30G-M1	2,00 – 32,8	0,60 $\pm$ 0,17 <sup>b, B</sup>	0,80	0,60
	32,8 – 64,5	2,41 $\pm$ 0,40 <sup>cd, B</sup>	1,96	0,92
	64,5 – 90,0	3,11 $\pm$ 0,17 <sup>b, A</sup>	7,22	0,32
F80A-30G-M1	2,00 – 32,8	1,09 $\pm$ 0,09 <sup>b, B</sup>	0,82	0,93
	32,8 – 64,5	0,95 $\pm$ 0,30 <sup>d, B</sup>	1,86	0,36
	64,5 – 90,0	3,94 $\pm$ 0,03 <sup>b, A</sup>	7,74	0,36
F50A30G-M2	2,00 – 32,8	0,93 $\pm$ 0,14 <sup>a, C</sup>	0,93	1,33
	32,8 – 64,5	1,83 $\pm$ 0,86 <sup>d, B</sup>	1,33	1,23
	64,5 – 90,0	5,78 $\pm$ 0,31 <sup>b, A</sup>	2,38	1,29
F65A30G-M2	2,00 – 32,8	0,70 $\pm$ 0,01 <sup>b, B</sup>	0,74	1,01
	32,8 – 64,5	4,60 $\pm$ 0,01 <sup>bc, B</sup>	1,76	2,79
	64,5 – 90,0	4,92 $\pm$ 1,00 <sup>b, A</sup>	6,90	0,75
F80A30G-M2	2,00 – 32,8	2,98 $\pm$ 1,96 <sup>b, A</sup>	1,21	1,79
	32,8 – 64,5	6,75 $\pm$ 0,80 <sup>ab, A</sup>	1,60	3,07
	64,5 – 90,0	7,35 $\pm$ 2,51 <sup>b, A</sup>	4,40	1,23
FATP30G	2,00 – 32,8	2,84 $\pm$ 0,31 <sup>b, A</sup>	1,49	0,85
	32,8 – 64,5	7,52 $\pm$ 1,16 <sup>a, A</sup>	2,10	1,61
	64,5 – 90,0	20,5 $\pm$ 3,75 <sup>a, B</sup>	8,30	1,10

\* letras minúsculas comparam diferentes filmes nos mesmos intervalos de umidade a  $p < 0,05$  letras maiúsculas comparam filmes de mesma formulação em diferentes intervalos de umidade a  $p < 0,05$  ambos pelo Teste de Tukey.

Os filmes elaborados pelo método M1 apresentaram redução no valor de  $D^w$  com aumento do teor de amido na blenda, já filmes elaborados pelo método M2 apresentaram valores de  $D^w$  similares entre si e maiores que os filmes elaborados pelo método M1, indicando que o método M1 permitiu a formação de filmes estruturalmente mais compactos.

A formação do ATP em uma etapa isolada pode conferir maior taxa de cisalhamento ao amido, enquanto a passagem concomitante do amido e PBAT podem propiciar dissipação da energia mecânica específica obtendo um amido com menor taxa de cisalhamento o que poderia diminuir a flexibilidade do ATP devido diferentes graus de gelatinização. Segundo Mali et al. (2006), quanto maior a rigidez do amido maior a PVA dos filmes devido às fissuras e porosidades na estrutura dos filmes, o que poderia explicar os valores maiores do coeficiente de difusão para filmes elaborados pelo método M2.

Observa-se também que com o aumento da concentração de amido nas blendas houve aumento dos valores de  $\beta$ , sendo exceção os filmes F80A30G-M2 que apresentaram valores de  $\beta$  menores. Embora variações em  $\beta$  e  $D^w$  tenham sido determinadas, a PVA dos filmes obtidos por blendas, praticamente, não variaram com o tipo de método de extrusão.

Os filmes F80A30G apresentaram valores de  $\beta$  nas diferentes condições de  $\Delta UR$  (2,00-32,8; 32,8-64,5; 64,5-90,0) iguais a 0,82; 1,86 e 7,74, respectivamente, quando elaborados pelo método M1 e valores de 1,21; 1,60 e 4,40 quando elaborados pelo método M2, indicando uma redução de 43% na solubilidade do vapor de água quando o filme foi elaborado pelo método M2 e condicionado a altas umidades relativas (64,5 – 90% UR). Estes resultados juntamente com as isotermas confirmam a redução da higroscopicidade com a mudança de metodologia de extrusão, para este tratamento.

Os valores de PVA e dos  $\beta$  aumentaram conforme o aumento da UR (Tabela 4.3). Müller, Yamashita e Laurindo (2008) e Bertuzzi (2007), verificaram o mesmo comportamento para filmes de amido, indicando que o aumento da umidade relativa aumenta a solubilidade da água na matriz do filme ocasionando saturação dos sítios de ligação para a água e diminuição da energia de sorção, sob estas condições a permeação do vapor de água é facilitada aumentando os valores da PVA.

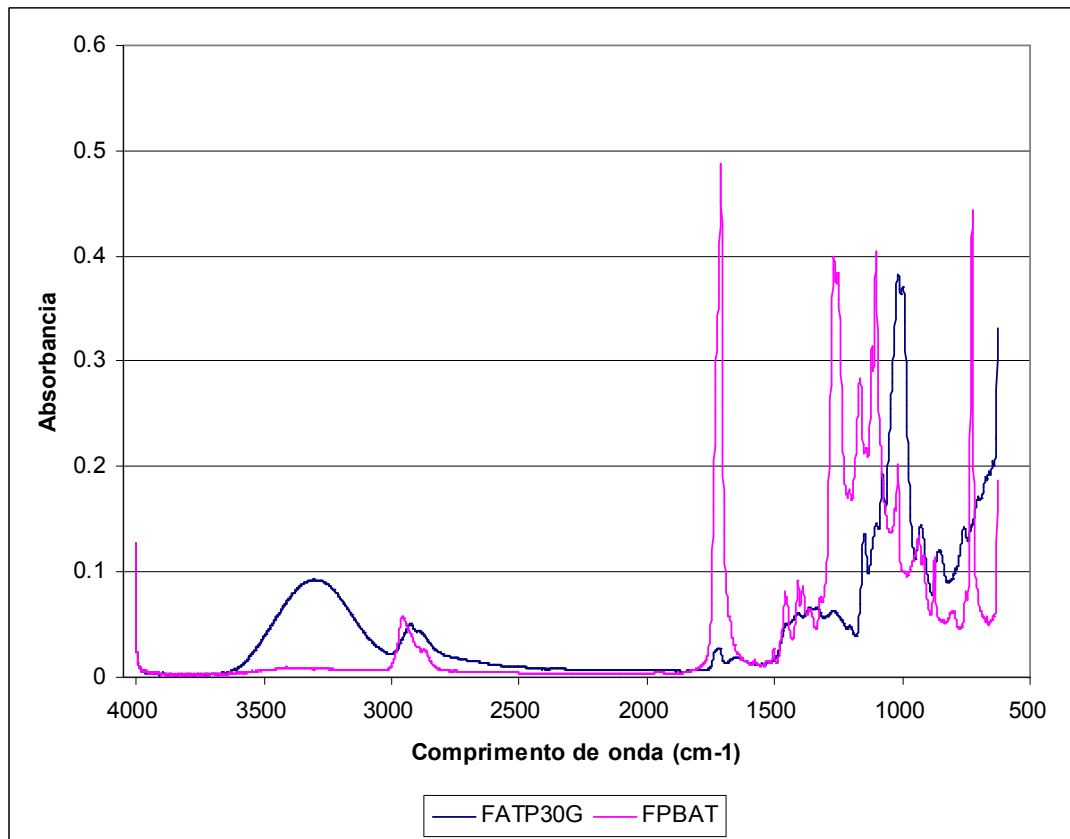
Müller, Yamashita e Laurindo (2008) determinaram a PVA de filmes de mandioca adicionados de 30% de glicerol, os valores encontrados foram de 5,6; 8,2

e  $25 \times 10^{-6} \text{ g.dia}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{m}^{-1}$  nos intervalos de 2-33% UR, 33-64% UR e 64-90% UR, e valores de  $\beta$  iguais a 1,99; 3,09 e  $10,5 \times 10^{-6} \text{ g/g}.$  Pa nos respectivos intervalos de umidade. Comparando os resultados dos autores com os encontrados neste trabalho (Tabela 4.3) verifica-se que a adição de PBAT propiciou menor PVA e coeficientes de solubilidade ( $\beta$ ) menores, principalmente, sob altas umidades relativas devido à redução da hidrofiliabilidade dos filmes.

#### 4.4.4 Determinação do espectro de infravermelho

O espectro obtido para os filmes de amido (FATPG30) é caracterizado pela presença de uma banda larga na região de  $3.300 \text{ cm}^{-1}$  devido aos estiramentos vibracionais de hidroxilas ligadas inter e intra cadeia, apresenta também, na região de  $2.968 \text{ cm}^{-1}$  uma banda devido aos estiramentos relativos aos grupos C-H ligados ao anel e pico na região de  $1.151-931 \text{ cm}^{-1}$  devido estiramentos vibracionais de grupos C-O, sendo os picos em  $1.080$  e  $1.020 \text{ cm}^{-1}$  característicos de estiramentos de grupo C-O ligados ao anel de glicose e um pico em  $1.695 \text{ cm}^{-1}$  relativo à  $\text{H}_2\text{O}$  ligada ao amido (Figura 4.2). O espectro obtido para o filme FATP30G foi similar ao encontrado por Fang et al. (2002) e Zullu e Innance (2009), respectivamente, para amido de batata e amido de milho.

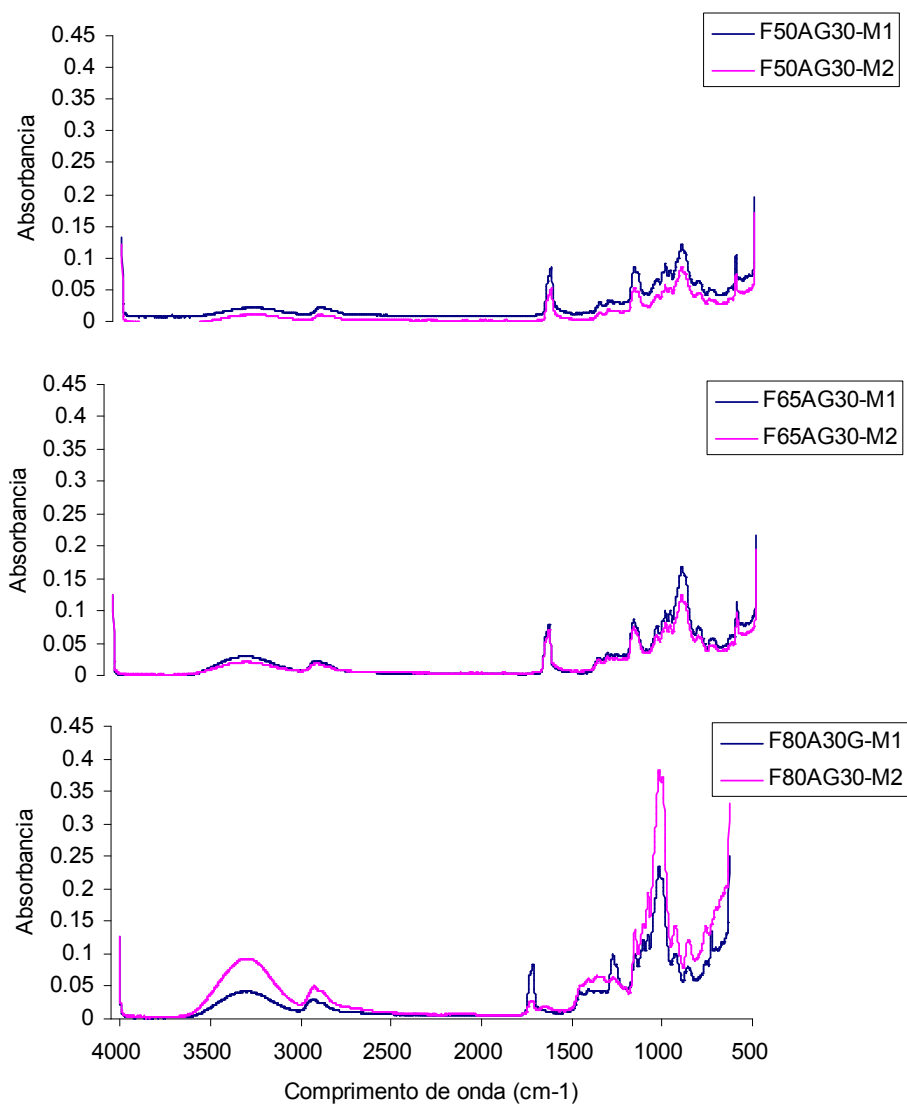
O espectro determinado para o filme de PBAT (FPBAT), foi similar ao espectro de PBAT determinado por Kijchavengkul, Auras e Rubino (2008), caracterizou-se pela presença em  $2.970 \text{ cm}^{-1}$  de estiramento dos grupos C-H ligados nas regiões aromática e alifática do polímero, na região de  $1.708 \text{ cm}^{-1}$  devido estiramento das carbonilas (C=O) e na região de  $1.269 \text{ cm}^{-1}$  devido estiramentos dos grupos C-O, ambos das ligações ésteres, na região de  $727 \text{ cm}^{-1}$  uma banda larga devido estiramentos de grupos  $\text{CH}_2$  e entre  $1020-880 \text{ cm}^{-1}$  estiramentos devido a presença do anel benzeno substituído (Figura 4.2).



**FIGURA 4.2** Espectros de infravermelho obtidos para filmes com 100% de amido (FATP30G) e com 100% de PBAT (FPBAT).

Comparando os espectros obtidos para as blendas em relação ao método de extrusão (Figura 4.3 A-C), verifica-se similaridade entre os espectros dos filmes com 50 ou 65% de amido, sendo a principal diferença a maior intensidade dos picos quando o método M1 foi o utilizado. No entanto para filmes com 80% de amido é possível verificar variações espectrais com o método de extrusão (Figura 4.3 C). Filmes F80A30G-M2 apresentaram maior absorvância no comprimento de onda de  $3.300\text{ cm}^{-1}$  e em  $1.080\text{ cm}^{-1}$  que filmes F80A30G-M1, indicando, respectivamente, aumento de grupos hidroxilas ligados a cadeia polimérica, bem como de grupos C-O ligados ao anel de glicose. Também se observa que a absorvância foi menor em  $1.710\text{ cm}^{-1}$  e houve a supressão de pico em  $1.269\text{ cm}^{-1}$  quando filmes com 80% de amido foram processados pelo método M2 (F80A30G-M2), sendo estas últimas, regiões caracterizadas por estiramento devido grupos carbonilas das ligações ésteres presentes no PBAT, indicando que houve diminuição destas ligações nos filmes F80A30G-M2.

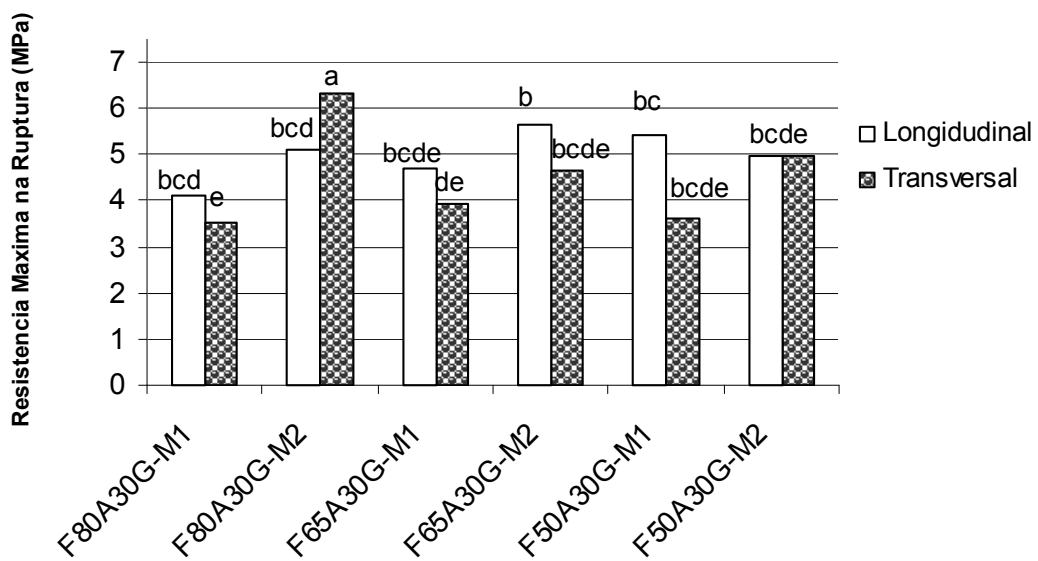
As diferenças observadas nos espectros dos filmes com 80% de amido em relação ao método de extrusão (Figura 4.3 C) indicam que, provavelmente, moléculas de PBAT associaram-se ao amido com quebra das ligações ésteres do PBAT, os grupos C-O provenientes da ruptura destas ligações associaram-se ao amido, sugerindo que houve reação de acetilação entre o amido e o PBAT. As isotermas encontradas para os filmes F80A30G-M2 indicam que estes foram menos hidrofílicos que os filmes F80A30G-M1 (Figura 4.1), confirmando que o método M2 permitiu reduzir os sítios de ligação para água.



**FIGURA 4.3** Espectro de infravermelho obtido para os filmes elaborados a partir de blendas de amido/PBAT obtidos por diferentes métodos de extrusão (A – filmes com 50% de amido, B – filmes com 65% de amido e C filmes com 80% de amido).

#### 4.4.5 Propriedades mecânicas

Os valores de resistência máxima na ruptura na direção longitudinal (direção do fluxo de extrusão) não apresentaram diferença significativa entre os diferentes filmes (Figura 4.4). Filmes obtidos pelo método M1 apresentaram maior resistência na direção longitudinal que na transversal, e segundo Santana e Manrich (2005), Thunwall et al., (2008) e Costa, (2008) o aumento da resistência e do alongamento na direção do fluxo (longitudinal) ocorre devido ao alinhamento molecular promovido pelas forças de tensão das bobinadeiras. Comportamento contrário foi verificado para filmes elaborados pelo método M2 que apresentaram valores de resistência semelhantes nos dois sentidos com exceção dos filmes F80A30G-M2 que apresentaram maior resistência na ruptura no sentido transversal (Figura 4.4), diferindo dos demais tratamentos ( $p < 0,05$ ).

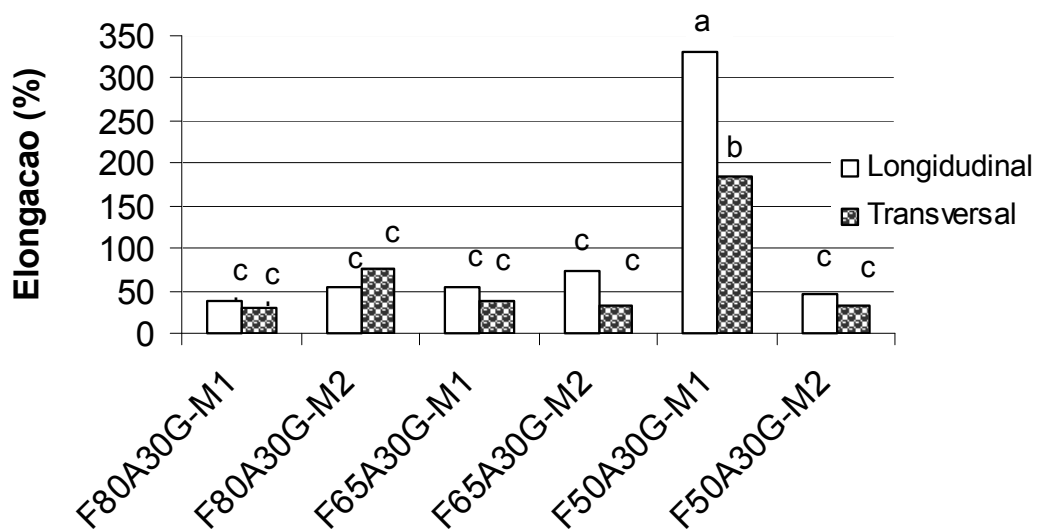


**FIGURA 4.4** Resistência máxima a ruptura (MPa) dos filmes de amido+PBAT obtidos com 80 (F80A30G), 65 (F65A30G) e 50% (F50A30G) de amido, sendo as blendas elaboradas a partir do amido termoplástico (M1) e do amido granular (M2).

Os resultados encontrados nos espectros de infravermelho do filme F80A30G-M2 sugerem uma associação entre o amido e o PBAT, com o aumento de ligações de hidrogênio e entre o amido e o PBAT. O aparecimento destas ligações poderiam explicar a maior resistência no sentido transversal, pois a presença de

ligações entre os polímeros pode aumentar a coesão das cadeias moleculares, orientando as mesmas.

Os valores de alongação foram similares entre os filmes, com exceção dos filmes com 50% de amido elaborado pelo método M1 que apresentou maior alongação em ambos sentidos de extrusão (Figura 4.5). As diferenças de alongação encontradas para os filmes com 50% de amido sugerem que a elaboração de blendas pelo método M1 (ATP) pode resultar em filmes com maior flexibilidade, possivelmente porque o método propiciou maior taxa de cisalhamento quando o ATP foi elaborado. Filmes com 80% de amido quando elaborados pelo método M2, apresentaram aumento de alongação, principalmente, no sentido transversal passando de 30 para 76%, no entanto, a diferença não foi significativa (Figura 4.5).



**FIGURA 4.5** Alongação dos filmes de amido+PBAT obtidos com 80 (F80A30G), 65 (F65A30G) e 50% (F50A30G) de amido, sendo as blendas elaboradas a partir do amido termoplástico (M1) e do amido granular (M2).

A produção dos pellets de ATP antes da obtenção das blendas resultou em filmes com melhores propriedades mecânicas quando a concentração de PBAT foi igual a 50% de PBAT. Com o aumento da concentração de amido (>50%) as blendas podem ser elaboradas a partir do método M2 (amido granular) em uma única etapa de extrusão sem perdas nas propriedades mecânicas, o que pode resultar em menor custo de produção.

Os valores de amperagem da extrusora foram registrados no decorrer do processo de extrusão dos tratamentos, os valores médios foram iguais a 8,1 A para o filme com 80% de amido quando as blendas foram elaboradas pelo método M2, enquanto filmes com mesma concentração de amido e elaborados pelo método M1 apresentaram valores de 7,65 A, sendo constante a velocidade da rosca. Estes resultados indicam, indiretamente, que a energia empregada para realizar a extrusão foi maior no tratamento F80A30G-M2 que nos demais tratamentos. No momento de obter blendas com altas concentrações de amido regular o processo exigiu maior energia mecânica comparado ao com altas concentrações de pellets de ATP, provavelmente porque o amido na forma de ATP está pré-gelatinizado o que exige menor cisalhamento numa segunda passagem. Segundo Liu et al. (2009) o primeiro processo de extrusão é sempre mais drástico que o segundo e requer maior energia mecânica específica.

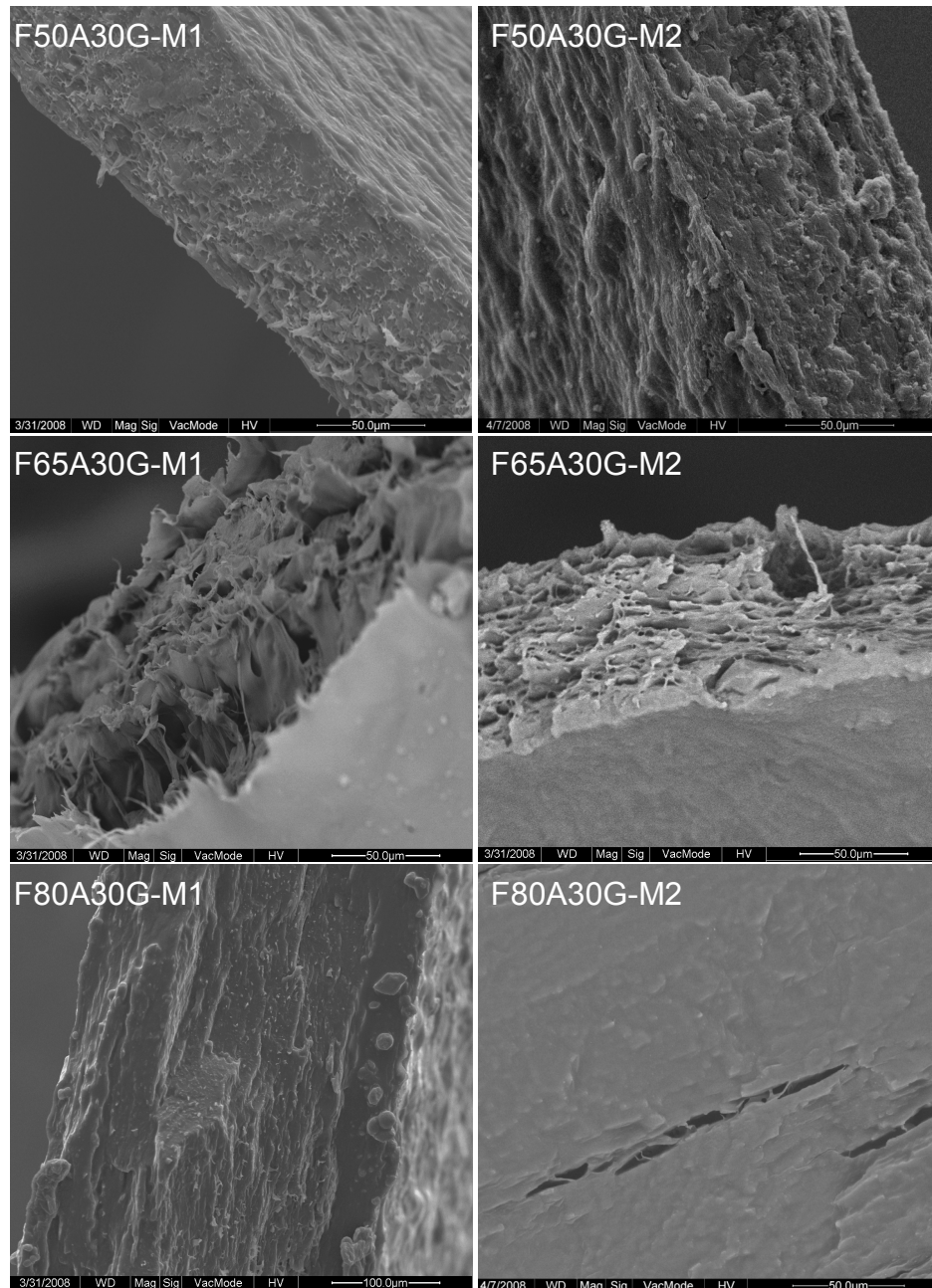
As frações amido e PBAT apresentam incompatibilidade devido as diferentes polaridades (REN et al., 2009). O método M2 pode ainda propiciar maior área de contato entre os polímeros devido a geometria do grânulo de amido comparado ao do pellet. Quanto maior a energia mecânica durante o processo de extrusão, maior a probabilidade de interações entre o amido e o PBAT, o que pode estar relacionado com o aumento da resistência e diminuição da higroscopicidade encontrados para estes filmes, pois aumentando a compatibilidade entre o amido e o PBAT ocorre redução de interações amido-água. Os menores valores de  $\beta$  e a isoterma dos filmes com 80% de amido elaborados pelo método M2 confirmam este comportamento.

#### **4.4.7 Micrografias dos filmes obtidas por microscopia eletrônica de varredura**

Segundo Marinch (2005) quando dois polímeros são misturados por extrusão deve ocorrer a dispersão e a distribuição das partículas, formando apenas uma fase polimérica. A má dispersão poderia resultar em aglomerados provenientes do emaranhamento das cadeias poliméricas o que diminui a transmissão da tensão. Nas micrografias obtidas (Figura 4.6) não se verifica a presença de aglomerados ou fases separadas, indicando que ambos os métodos garantiram uma boa dispersão das fases polimérica.

Filmes com 50% de amido apresentaram poucas alterações estruturais com a mudança do método de elaboração das blendas, enquanto filmes com 80% de amido

apresentaram microfissuras quando elaborados pelo método M2 o que explica os maiores valores de  $D^w$ , no entanto o menor valor de  $\beta$  explica a menor hidrofilicidade quando filmes com 80% de amido foram elaborados pelo método 2 (Figura 4.6).



**FIGURA 4.6** Micrografias obtidas dos filmes elaborados com diferentes quantidades de amido a partir de blendas de ATP ou amido granular/PBAT. Aumento de 600x.

Os filmes com 50 ou 80% de amido, obtidos por ambos os métodos, foram compactos e livres de agregados, diferindo dos resultados encontrados por

Noomhorm e Tokima (2006) que verificaram em termoformados obtidos por blendas de amido/PCL formação de aglomerados, que foram menores e mais bem distribuídos quando o amido pré-gelatinizado foi utilizado. No presente trabalho a elaboração do ATP anteriormente à mistura do PBAT deve ter possibilitado maior taxa de cisalhamento ao amido, resultando em maior compactação e menor rigidez da fase amilácea, diminuindo a presença de fraturas ou poros. Os menores valores de  $D^w$  determinados para filmes elaborados pelo método M1 (Tabela 4.3) confirmam este comportamento. Filmes com 65% de amido apresentaram estrutura menos compacta (Figura 4.6), sendo mais compactos quando as blendas foram elaboradas pelo método M2, porém não apresentaram alterações significativas nas propriedades mecânicas e de barreira com o método de obtenção das blendas.

#### 4.5 CONCLUSÕES

O método de formação de blendas influenciou as características dos filmes, dependendo da concentração do amido. Filmes com maior quantidade de amido apresentaram características semelhantes aos filmes de menor concentração quando as blendas foram elaboradas pelo método M2. Provavelmente a necessidade de maior energia para fusão do amido regular que do ATP no processo de formação de blenda por extrusão e maior área de contato do amido regular comparado aos pellets de ATP propiciaram maior interação entre os polímeros. Os coeficientes de difusão foram menores quando as blendas foram obtidas a partir do ATP, porém, não houve alteração da PVA com o processo de obtenção de blendas.

#### 4.6 REFERÊNCIAS

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A., GROSSMANN, M. V. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, v. 78, p. 941-946, 2007.

ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. *Carbohydrate Polymers*, n. 36, p. 89-104, 1998.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Water Vapour Transmission of Material – E 96-95.. In: *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia:ASTM,1995.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.). Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting - D882-88. In: *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia:ASTM, 1996.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science* . V.. 44, N. 3, p. 231-274, 2004

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on starch plasticized: thermal and mechanical behaviors. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, p. 111-122, 2004.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems. *Polymer Engineering and Science*, v. 41, n.5, p.727-733, 2001.

BASF. Production Information Ecoflex F BX 7011. Disponível em: [www.basf.de/ecoflex](http://www.basf.de/ecoflex). Acesso em: 18 fev 2009.

BERTUZZI, M. A.; VIDAURRE, E. F. C.; ARMADA, M.;GOTTIFREDI, J. C. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*. V. 80, p. 977-978, 2007.

BRÜMMER, T.;MEUSER, F.; LENGERICH, B.; NIEMANN, C. Effect of extrusion cooking on molecular parameters of corn starch. *Starch/Stärke*. V. 54. p. 1-8, 2002.

CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol 15, n. 4, p. 268-273, 2005.

COSTA, D. L. M. *Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)*. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

FANG, J. M.; FOWLER, P. A.; TOMKINSON, J.; HILL, C. A. S. The preparation and characterization of a series of chemically modified potato starches. *Carbohydrate Polymers*. N. 47. p. 245-252, 2002.

GODBOLE S.; GOTE, S.; LATKAR, M., CHAKRABARTI, T. Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films. *Bioresource Technology*. V. 86. p. 33-37, 2003.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M.P.; SARMENTO, S. B.S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, n. 28, v.1, p.231-240, 2008

IMAM, S.H. et al. Biodegradation of injection molded starch-poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blends in a natural compost environment. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. v.6, n. 2, p. 91-98, 1998.

- KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC. *Polymer Testing*. N. 27, p. 55-60, 2008.
- LANDERS, P.S.; GBUR, E.E.; SHARP, R.N. Comparison of two models to predict amylose concentration in rice flours as determined by spectrophotometric assay. *Cereal Chemical*. V. 68, n.5, p. 545-548, 1991.
- LAROTONDA, F.D.S.; MATSUI, K.N.; SOBRAL, P.J.A.; LAURINDO, J.B. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. *Journal of Food Engineering*. n. 71, p. 394-402. 2005.
- LIU, H.; XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. Thermal processing of starch – based polymers. *Progress in Polymer Science*. n. 34, p. 1348-1368, 2009.
- MALI, S; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTION, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*. V. 75, p. 453-460, 2006.
- MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends – III. Effect of amylopectin to amylose ratio in starch. *European Polymer Journal*. v. 34, n.10, p. 1467-1475, 1998.
- MANRICH, S. *Processamento de Termoplásticos – Rosca única, extrusão e matrizes, injeções e moldes*. São Paulo: Artliber Editora, p. 98-100, 2005.
- MATZINOS, P. et al. Processing and characterization of LDPE/starch/PCL blends. *European Polymer Journal*. n. 38, p. 1713-1720, 2002.
- MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, n. 72, p. 82-87, 2008.
- NOOMHORM, C.; TOKIWA, Y. Effect of poly(dioxolane) as compatibilizer in poly( $\epsilon$ -caprolactone)/tapioca starch blends. *J Polym Environ*, n. 14, p. 149-156, 2006.
- REN, J.; FU, H.; REN, T. YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*. n.77. p. 576-582, 2009
- RIZVI, S. S. H. *Thermodynamic properties of foods in dehydration*. Engineering properties of Foods (M. A. Rao e S. S. Rizvi, eds.), New York:Academic Press. 1986, p. 155-165.
- ROSA, D.S; FRANCO, B.L.M.; CALIL, M.R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. V.11, n. 2, p. 82-88, 2001

SANTANNA, R. M. C.; MANRICH, S. Filmes tubulares de compósitos de termoplásticos pós-consumo: análise térmica e mecânica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, n.3, p. 163-170, 2005.

SARAZIN, P.; LI, G.; ORTS, W. J.; FAVIS, B. D. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer*, n. 49, 599-609, 2008.

THUNWALL, M.; KUTHANOVÁ, V.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic. *Carbohydrate Polymers*, v.71, p. 583-590, 2008.

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

## **CAPÍTULO V**

---

**EFEITO DO SURFATANTE TWEEN 80 SOBRE A HIDROFILICIDADE,  
PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE  
FILMES BIODEGRADÁVEIS DE BLENDS DE AMIDO E POLI(BUTILENO  
ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT).**

**EFEITO DO SURFATANTE TWEEN 80 SOBRE A HIDROFILICIDADE,  
PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE  
FILMES BIODEGRADÁVEIS DE BLENDS DE AMIDO E POLI(BUTILENO  
ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT).**

Brandelero, Renata P. Herrera; Yamashita, Fábio

### **5.1 RESUMO**

A adição de surfatantes é uma estratégia para diminuir a afinidade pela água de filmes compostos de amido. Neste trabalho, avaliou-se a afinidade pela água de filmes obtidos por blends de amido termoplástico de mandioca (ATP) e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) adicionadas de surfatante tween 80. Os filmes de ATP+PBAT foram elaborados por extrusão de sopro em balão com concentrações de amido iguais a 50%, 65%, 80%, os filmes foram adicionados de 2% de tween 80, filmes sem adição de surfatante e com 100% de amido serviram de controle. A higroscopicidade foi avaliada através da determinação das isotermas de sorção. A permeabilidade ao vapor de água (PVA), coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ), coeficiente de difusão ( $D^w$ ) e as propriedades mecânicas foram estimados em diferentes umidades relativas (UR). Filmes com 100% de amido (F100) foram mais higroscópicos que filmes obtidos por blends, apresentando os maiores valores de PVA e  $\beta$ . Os valores de PVA e  $\beta$  aumentaram com a UR. O efeito do surfatante sobre a PVA foi dependente da razão entre a concentração de surfatante e amido (S/A), aumentando a razão S/A houve um aumento da PVA e de  $D^w$ . Filmes com surfatante apresentaram menor integridade estrutural e menor resistência mecânica que os controles. Os resultados indicaram que o surfatante atuou aumentando o volume livre entre as cadeias de amido o que favoreceu a difusão do vapor de água. Os efeitos combinados de  $\beta$  e  $D^w$  controlaram a PVA dos filmes com ou sem surfatante, sendo parâmetros importantes para compreender as alterações da PVA com a formulação ou UR.

**Palavras Chave:** filmes emulsionados, biofilme, poliéster, higroscopicidade

## 5.2 INTRODUÇÃO

A utilização de embalagens biodegradáveis é uma tendência devido à necessidade crescente em minimizar a deposição de resíduos sólidos não biodegradáveis no ambiente. O alto custo dos polímeros biodegradáveis quando comparado aos convencionais, como o polietileno e o polipropileno, é um entrave à comercialização destes materiais.

A compatibilização do amido com outros polímeros biodegradáveis, como polihidroxibutiratos (PHB), polilactatos (PLA), policaprolactona (PCL), poli(butileno succinato) (PBSA) e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), pode reduzir os custos de produção de embalagens tornando-as mais competitivas (GODBOLE et al., 2003; AVEROUS e BOQUILLON, 2004; SAKANAKA, 2006; ALVES, 2007). Vários pesquisadores vêm estudando filmes biodegradáveis obtidos por misturas entre amido e polímeros biodegradáveis (ARVANITOYANNIS et al., 1998; FISHMAN et al., 2000; FANG et al., 2005; SAKANAKA, 2006; JIANG; QIAO; SUN, 2006).

O amido gelatinizado na presença de plastificante dá origem a um material fluído, denominado de amido termoplástico (ATP), que após resfriado exibe características plásticas, diferindo dos termoplásticos convencionais por apresentarem alteração em suas características ao longo de processos de reciclagem. Por extrusão, similar a utilizada na produção de filmes de polietileno e outras resinas plásticas, é possível obter ATP e produzir filmes biodegradáveis a partir deste material. O glicerol é o plastificante mais utilizado para a produção de ATP e concentrações iguais ou maiores que 20% são necessários para gerar filmes de amido por extrusão (ALVES, 2007; THUNWALL et al., 2007; COSTA, 2008; SCAPIM, 2009).

Kester e Fennema (1986) e Petersen et al. (1999), destacam a importância de desenvolver filmes e embalagens capazes de reduzir trocas gasosas e de água entre o alimento e o meio, retardar a migração de óleos, solutos e compostos voláteis, prevenir o crescimento de microrganismos e inibir reações fotolíticas, ou seja, materiais que minimizariam as alterações químicas e microbiológicas dos alimentos ao longo do armazenamento, prolongando a vida de prateleira.

Os filmes contendo amido apresentam propriedades de barreira ao vapor de água e mecânicas inferiores aos filmes obtidos com outras resinas sintéticas, como os de polietileno de baixa densidade (PEBD), e apresentam alterações nas suas características conforme as condições de umidade relativa (KESTER e FENNEMA,

1986; KROCHTA e MULDEN-JOHNSTON, 1997; PETERSEN et al., 1999; MALI et al., 2005, 2006; BERTUZZI et al., 2006). Blendas de amido de mandioca com PBAT podem gerar filmes que, comparados aos elaborados somente com amido, apresentam maior estabilidade em diferentes umidades quanto às propriedades mecânicas e de barreira (KROCHTA e DE MULDER-JOHNSTON, 1997; AVEROUS, 2000; MALI et al., 2005; SAKANAKA, 2006).

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) em filmes que contém amido é mais complexa que em filmes elaborados somente com resinas plásticas, pois além dos processos difusivos ocorre a interação do amido com a água e mecanismos de sorção influenciam a permeabilidade (MALI et al., 2005; BERTUZZI et al., 2006). Quanto maior o teor de amido e plastificante nas blendas maior é a PVA, pois a interação da água com estes componentes aumentam o coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) dos filmes e promovem a saturação dos sítios de ligação com a água ocasionando redução da energia de sorção e permeação (BERTUZZI et al., 2006; MÜLLER, YAMASHITA e LAURINDO, 2008).

A alta permeabilidade ao vapor de água de filmes compostos de amido limita as aplicações destes materiais na área de alimentos (GARCIA, MARTINO, ZARITZKY, 2000; BERTUZZI et al., 2006). Existem vários estudos sobre o efeito da adição de lipídios e surfatantes em filmes de amido para reduzir a PVA, uma vez que estas moléculas podem atuar como barreira à passagem da água por conferirem maior hidrofobicidade ao filme (KESTER e FENNEMA, 1986; GARCIA, MARTINO, ZARITZKY, 2000; KIM e USTUNOL, 2001; VILLALOBOS; HERNÁNDEZ-MUÑOZ; CHIRALT, 2006; HAN et al., 2006; RODRÍGUES et al., 2006; LIU; KERRY; KERRY, 2006).

Os surfatantes são substâncias anfifílicas, o balanço entre a parte hidrofílica e hidrofóbica (BHL) é responsável pela aplicação do surfatante. O tween80 é um surfatante que apresenta alto BHL (>10), sendo indicado para aplicações do tipo “óleo em água” (RODRÍGUES et al., 2006). Villalobos; Hernández-Muñoz; Chiralt (2006) verificaram em filme de metilcelulose diminuição da capacidade de absorção de água com o aumento do BHL. Surfatantes com maior BHL permitem maior associação da parte hidrofílica do surfatante com a matriz hidrofílica do filme o que poderia reduzir os sítios de ligação para água, enquanto a fração hidrofóbica poderia atuar como barreira a passagem do vapor de água.

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do surfatante tween 80 sobre a hidrofiliabilidade, permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas de filmes de blendas de ATP/PBAT com altas concentrações de amido de mandioca sob diferentes umidades relativas de equilíbrio.

## 5. 3 MATERIAL E MÉTODOS

### 5.3.1 Material

O amido de mandioca (*Manihot esculenta*) foi fornecido pela Indemil (Diadema SP), sob marca AmidoMani. O amido apresentou  $14,44 \pm 0,55\%$  de umidade,  $0,23 \pm 0,07\%$  de cinzas,  $0,26 \pm 0,07\%$  lipídios e  $0,24 \pm 0,006\%$  de proteínas, o teor de amilose foi igual a  $22,5 \pm 3,9\%$ , estimada pelo método de Landers, Gbur e Sharp (1991). O polímero biodegradável poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) foi fornecido pela empresa BASF sob nome comercial de Ecoflex<sup>®</sup>-F. O glicerol comercial (Dinâmica, Brasil) foi utilizado como plastificante e o surfatante utilizado foi o monooleato de sorbitan etoxilado (Synth, Brasil), com balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) igual a 15,0, densidade de  $1,07 \text{ g/cm}^3$ , com nome comercial de tween 80.

### 5.3.2 Produção das blendas de amido e PBAT por extrusão de sopro

Os filmes foram processados em extrusora piloto mono-roscas marca BGM (modelo EL-25, Brasil) por sistema de sopro em balão, equipada com rosca de 250 mm de diâmetro, matriz circular com anel de resfriamento para formação de filmes com 150 a 300 mm de diâmetro, bobinador e granulador. A velocidade da rosca foi mantida em 30 rpm, o programa de temperatura utilizado foi de 120°C para as 3 zonas do canhão, 120°C para a matriz formadora dos pellets e igual a 125°C na zona 1 e 130°C na zona 2 da matriz circular do balão.

Foram processados filmes de amido+PBAT elaborados nas quantidades descritas na Tabela 1. Foram elaborados filmes com concentrações de 50, 65 e 80 g amido/100 g amido+PBAT e 2 g tween 80/100 g amido+PBAT, codificados como F50T, F65T e F80T, respectivamente. Filmes de amido (F100), de PBAT (F0) e filmes sem surfatante serviram de controle e foram codificados como F50, F65 e F80 respectivamente, para filmes com 50, 65 e 80 g amido/100 g

amido+PBAT. Todas as formulações continham 30 g de glicerol /100 g de amido, para plastificação do amido.

O amido, glicerol e tween 80 foram homogeneizados e extrusados para produção de pellets de amido termoplástico (ATP). Os pellets de ATP, misturados aos pellets de PBAT, respeitando as concentrações de amido estabelecidas (Tabela 5.1), foram extrusados, produzindo pellets de ATP+PBAT que foram extrusados mais uma vez para obter um material mais homogêneo. Os filmes foram produzidos pelo sistema de sopro em balão, bobinados e armazenados em embalagens de papel laminado até o momento das análises. Os filmes de amido foram produzidos a partir da extrusão do amido e do glicerol, ao total foram realizadas três peletizações para padronizar o cisalhamento sofrido pelo amido.

**TABELA 5.1 Composição das formulações dos filmes elaborados a partir de blends de ATP+PBAT adicionadas de tween80 como surfatante.**

<b>Formulação</b>	<b>Amido</b> (g /100g amido+PBAT)	<b>PBAT</b> (g/100g amido+PBAT)	<b>Glicerol</b> (g/100g amido+PBAT)*	<b>Tween 80</b> (g/100g amido+PBAT)	<b>S/A*</b> (x10 <sup>2</sup> )
F0	0	100	0	0	-
F50	50	50	15	0	-
F50T	50	50	15	2	4
F65	65	35	19,5	0	-
F65T	65	35	19,5	2	3
F80	80	20	24	0	-
F80T	80	20	24	2	2,5
F100	100	0	30	0	

\* Razão tween 80/amido (m/m)

### 5.3.3 Determinação da espessura e da densidade

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro manual (resolução 0,001 mm, Mitutoyo). A espessura final foi determinada pela média aritmética de 30 medidas em 6 corpos de prova condicionados por 48 horas a 64% URE, com 5 medidas aleatórias em cada corpo de prova. A densidade foi determinada em corpos de prova cortados em quadrados de 25 x 25 mm,

condicionadas por 30 dias em dessecador com cloreto de cálcio, após este período foram pesados para o cálculo da densidade, sendo esta a média aritmética de 18 determinações.

### 5.3.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Para determinação da permeabilidade dos filmes foi utilizado o método gravimétrico adaptado da normativa E 96-95 da ASTM (ASTM, 1995). A PVA foi determinada mantendo o gradiente de umidade relativa (UR) próxima a 30% porém, optou-se por variar os valores absolutos das UR, pois de acordo com a literatura filmes contendo amido são hidrofílicos e o valor das UR tem influência sobre a permeabilidade, ao contrário de filmes convencionais como o polietileno e o polipropileno, que são hidrofóbicos. Os gradientes de UR utilizados foram iguais a (2% - 32,8%), (32,8% - 64,5%) e (64,5 - 90%). Os corpos de prova foram condicionados a 64,5% UR a 25°C por 48 horas e colocados em cápsulas parcialmente preenchidas com CaCl<sub>2</sub> (2% UR), soluções saturadas de cloreto de magnésio (32,8%) e nitrato de sódio (NaNO<sub>2</sub>) (64,5%). Os corpos de prova foram fixados na abertura circular da cápsula e seladas com graxa de silicone. As cápsulas foram acondicionadas em dessecador nas condições de UR de 32,8%, 64,5% e 90% a 25°C. A pesagem das cápsulas foi realizada em intervalos de 12 horas por 5 dias consecutivos. A permeabilidade ao vapor de água foi calculada em g.m<sup>-1</sup>.dia<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup> utilizando a equação 1. A determinação da permeabilidade foi realizada em duplicata.

$$PVA = \frac{TPVA \cdot \delta}{A \cdot P_s \cdot \left( \frac{UR_1 - UR_2}{100} \right)} \quad (5.1)$$

onde: TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor de água (g água/dia),  $\delta$  é a espessura média dos filmes (mm), A é a área de permeação da cápsula ( $28,26 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>), P<sub>s</sub> é a pressão de saturação do vapor de água a 25°C (163.678,8 Pa) e a UR é a umidade relativa no interior do dessecador (sub-índice 1) e no interior da cápsula (sub-índice 2).

### 5.3.5 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção dos filmes foram determinadas em diferentes umidades relativas (11,8%, 32,8%, 43,2%, 52,9%, 64,5 e 90%) a 25°C. Corpos de provas (25 mm x 25 mm) foram condicionados por 30 dias em cloreto de cálcio. Posteriormente foram colocados em recipientes fechados contendo soluções salinas saturadas para obter a UR desejada. Os filmes foram pesados em intervalos regulares até obter três pesagens consecutivas iguais (condição de equilíbrio). A umidade absoluta (em base seca) foi determinada pelo método em estufa (105°C, 24 horas). Todos os testes foram conduzidos em triplicata. As isotermas foram modeladas a partir dos valores de umidades obtidos em 11,8% de UR utilizando o modelo de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) conforme equação 5.2. O programa Statistica 6.0 foi utilizado para realizar a modelagem. Os parâmetros convergiram pelo método de Quasi-Newton.

$$X_w = \frac{C.k.m_o.a_w}{[(1 - k.a_w)(1 - k.a_w + C.k.a_w)]} \quad (5.2)$$

onde: C (calor de sorção da monocamada), k (calor de sorção da multicamada) e  $m_o$  (teor de umidade da monocamada dada em g água/g sólidos) são os parâmetros do modelo,  $X_w$  é a umidade em base seca (g água/g sólidos) e  $a_w$  é a UR/100.

### 5.3.6 Determinação dos coeficientes de solubilidade ( $\beta$ ) e de difusão ( $D^w$ )

A metodologia utilizada para o cálculo do coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) foi proposta por Larotonda et al. (2005), a partir da derivada de primeira ordem do modelo de GAB, que correlaciona a umidade em função da atividade de água dividida pela pressão de vapor de água ( $p_s$ ) na temperatura de 25°C, conforme a equação 5.3.

$$\beta = \frac{C k m_o}{p_s} \left[ \frac{1}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)} - \frac{a_w}{[(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)]^2} [-k(1 - k a_w + C k a_w) + (1 - k a_w)(-k + C k)] \right] \quad (5.3)$$

onde:  $\beta$  é o coeficiente de solubilidade e C, k e  $m_0$  são os parâmetros do modelo de GAB,  $p_s$  é a pressão de vapor de água a 25°C. O valor de  $a_w$  utilizado foi a média do gradiente de UR/100 descrito no item 2.4.

O coeficiente de difusão do vapor de água ( $D^w$ ) foi determinado a partir dos valores de  $\beta$  e dos valores de PVA determinadas para os filmes nas condições de umidade do item 2.4, através da equação 4, sendo  $\rho$  a densidade dos filmes.

$$PVA = \rho \cdot D^w \cdot \beta \quad (5.4)$$

### 5.3.8 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas avaliadas seguiram a normativa D 882 – 88 da ASTM (ASTM, 1995). Foi analisada a resistência máxima à tração, percentagem de alongamento e o módulo de elasticidade (Young). As propriedades de tensão foram determinadas usando um texturômetro Stable Micro System, modelo TA.TX2i (Inglaterra). Os corpos de prova foram cortados nas dimensões de 100 mm de comprimento e 10 mm de largura, condicionados em dessecadores contendo soluções salinas saturada nas UR de 32,8%, 52,9 e 90%, até atingirem o equilíbrio, conforme determinado nas isotermas. Os corpos de prova foram colocados entre grampos pneumáticos, a tensão foi medida em MPa e a deformação (% de alongamento). A distância entre as garras foi de 50 mm e a velocidade de tração de 8,3 mm/min. Os testes foram realizados a 25°C e foram realizadas 5 medidas para cada amostra.

### 5.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura JEOL-LSMP 100 (Japão) do Laboratório de Microscopia da Universidade Estadual de Londrina. Os filmes foram mantidos em dessecadores com  $P_2O_5$  por 15 dias, congelados em nitrogênio líquido, fragmentados e fixados sob os suportes de alumínio. Os *stubs* foram revestidos com uma camada de ouro (Sputter Coater Balzers SCD 050, Baltec, Áustria) (40 – 50 nm) a 25°C sob pressão de  $2,6 \times 10^{-7}$  Pa

por 180 s. As amostras recobertas foram analisadas a 15KV. A magnitude da observação foi de 600x.

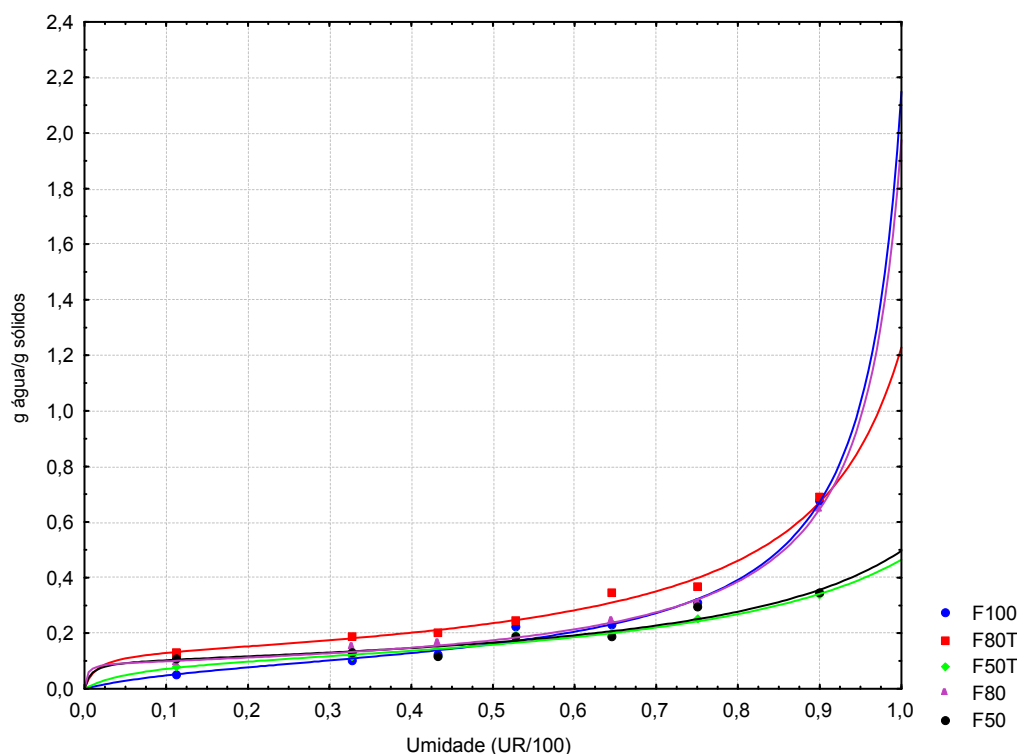
## 5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através do processo de extrusão foi possível obter filmes a partir de blendas de amido/PBAT com 50 ou 80% de amido com (F50T e F80T) e sem adição de surfatantes (F50 e F80) (Tabela 5.1). Não foi possível produzir pellets de amido termoplástico com 65% de amido adicionado de surfatante (F65T), pois o material ficou retido no canhão retrocedendo na direção do alimentador o que inviabilizou a obtenção dos pellets. Por este motivo os resultados referentes à caracterização dos filmes com 65% de amido com e sem surfatantes (F65T e F65) não estão apresentados.

### 5.4.1 Isoterma de sorção

As isotermas de sorção dos filmes estão apresentadas na Figura 5.1. O modelo de GAB ajustou-se de forma adequada aos dados experimentais; modelagens similares foram consideradas satisfatórias por outros autores que trabalharam com biofilmes (COSTA, 2008; MARTELLI et al., 2006; LAROTONDA et al., 2005; MALI, 2005). Na Tabela 5.2, encontra-se os valores dos parâmetros do modelo e os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ).

Observa-se que filmes com 80% de amido sem surfatante apresentaram isotermas similares aos filmes com 50% de amido em umidades menores que 75% UR. Os filmes F50, nas condições de alta UR (90%), foram os menos hidrofílicos, com valores de umidade duas vezes menores que os filmes F100. Este comportamento ocorre devido o amido apresentar muitos grupos hidroxilas com capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio com a água, sendo estas efetivamente estabelecidas em altas umidades relativas (>75%). A incorporação de PBAT permitiu obter filmes com menores umidades sob altas UR, pela redução da quantidade de sítios de ligação para a água, devido à característica hidrofóbica do PBAT.



**FIGURA 5.1** Isothermas de sorção dos filmes dos filmes elaborados com misturas de amido de mandioca e PBAT, adicionados de 2% de tween 80 (F50T e F80T), filmes sem adição de surfatantes (F50 e F80) e filmes de amido (F100) serviram de controle.

Filmes com maior teor de amido apresentaram maiores valores do parâmetro  $k$  (calor de sorção das multicamadas) e um aumento da umidade a partir de 75% de UR, indicando que há uma diminuição de interação entre as multicamadas com o aumento do teor de amido. Costa (2008) observou a mesma relação entre o valor de  $k$  e o aumento do teor de amido em filmes obtidos por blendas de PBAT e ATP de mandioca, sendo o efeito relacionado com a maior transferência de massa a partir de 75% de UR. Quando o parâmetro  $k$  é igual a 1 admite-se que não há interações entre as moléculas de água sorvidas nas multicamadas e o modelo de isoterma torna-se igual ao de BET. Com o aumento da umidade de equilíbrio pode ocorrer saturação dos sítios ativos para ligação com a água e, conseqüentemente, diminuição da energia de sorção. Filmes com surfatante apresentaram valores de  $k$  menores que os controles, indicando que a presença do surfatante aumentou a interação entre as multicamadas.

**TABELA 5.2** Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas dos filmes elaborados com misturas de ATP/PBAT, adicionados de 2% de tween 80 (F50T e F80T), filmes sem surfatante (F50 e F80) e filmes de amido (F100) serviram de controle.

Filme	Parâmetros do modelo de GAB			R <sup>2</sup>
	C	k <sup>*</sup>	m <sub>o</sub> <sup>*</sup>	
F50	138±(706)	0,791±(0,04)	0,103±(0,013)	0,83
F50T	17±(28)	0,765±(0,074)	0,109±(0,028)	0,85
F80	386±(209)	0,954±(0,002)	0,092±(0,002)	0,99
F80T	67±(1145)	0,895±(0,003)	0,133±(0,005)	0,96
F100	7±(2)	0,967±(0,001)	0,090±(0,001)	0,99

\* parâmetros significativos (p<0,05), m<sub>o</sub> é o valor da monocamada dado g água/g sólidos.

A adição de surfatante alterou as isotermas dos filmes com 80% de amido (F80T), aumentando a afinidade pela água em comparação com os filmes controle (F80), pois apresentaram maior valor de m<sub>o</sub> e maior quantidade de água de sorção em altas umidade relativa (>70% UR). Filmes com 50% de amido e surfatante (F50T) apresentaram valores de m<sub>o</sub> e isotermas similares ao controle (F50). Os valores de m<sub>o</sub> não variaram com o aumento do teor de amido nos filmes sem surfatante. Comportamento semelhante foi verificado por Villalobos, Hernández-Muñoz e Chiralt (2006) que determinaram aumento do valor de m<sub>o</sub> quando a razão entre o hidrocolóide e o surfatante (H/S) aumenta, sugerindo que filmes com surfatante tornam-se mais hidrofílicos com o aumento do teor de hidrocolóide. Resultado similar foi determinado por Rodrigues et al. (2006), que verificaram em filmes de amido de batata aumento da umidade com a adição de tween 80, relacionando o efeito à interação da água com a porção hidrofílica do surfatante.

#### 5.4.2 Espessura e densidade

Os valores de espessura e densidade dos filmes obtidos estão apresentados na Tabela 5.3. Verifica-se que filmes de PBAT (F0) apresentaram menor valor de densidade e menor espessura que os filmes de amido uma vez que o poliéster resulta em filmes mais flexíveis e o amido confere maior rigidez ao filme. Nos filmes obtidos por blendas os valores de espessura foram maiores quanto maior o teor de amido.

A padronização da espessura e da densidade é importante para permitir uma comparação dos filmes e das suas características. Na extrusão por sopro, o controle da espessura se dá, principalmente, pela velocidade de bobinagem. Como os filmes compostos de amido e PBAT apresentaram diferentes resistências à velocidade de bobinagem, optou-se por utilizar a velocidade máxima que permitisse uma bobinagem do filme sem romper o balão, sendo esta a condição utilizada para a confecção de todos os materiais estudados. As variações de espessura foram inerentes à formulação e a processabilidade do material produzido, sendo inviável o ajuste da mesma espessura para todos os filmes.

**TABELA 5.3 Densidade e espessura dos filmes elaborados com misturas de amido de mandioca e PBAT, adicionados de 2% de tween (F50T e F80T), filmes sem adição de surfatantes (F50 e F80) e filmes de amido (F100) serviram de controle.**

<b>Filme</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Espessura (<math>\mu</math>m)</b>
PBAT	1,51 $\pm$ 0,15 <sup>b</sup>	152 $\pm$ 2 <sup>a,b</sup>
F50	1,18 $\pm$ 0,63 <sup>bc</sup>	147 $\pm$ 58 <sup>a</sup>
F50T	0,50 $\pm$ 0,08 <sup>c</sup>	1206 $\pm$ 200 <sup>d</sup>
F80	1,44 $\pm$ 0,42 <sup>b</sup>	218 $\pm$ 42 <sup>a,b</sup>
F80T	0,99 $\pm$ 0,25 <sup>c</sup>	228 $\pm$ 50 <sup>b</sup>
F100	2,24 $\pm$ 0,58 <sup>a</sup>	344 $\pm$ 142 <sup>c</sup>

<sup>a,b,c</sup> médias na mesma coluna seguidas de letras iguais não diferem ao nível de pelo teste de Tukey.

A presença de surfatante alterou os valores de densidade e espessura dos filmes controle, sendo os filmes F50T mais espessos que os filmes F80T. Este comportamento reforça a possibilidade de interação do surfatante com os polímeros dos filmes, resultando em menor flexibilidade das cadeias do polímero durante a formação dos filmes, o que, possivelmente, ocasionou um aumento de espessura nos filmes com menor teor de amido.

### 5.4.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA), coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) e coeficiente de difusão ( $D^w$ )

Os valores de PVA, coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) e coeficiente de difusão ( $D^w$ ) dos filmes estão apresentados na Tabela 5.4, sendo que  $\beta$  expressa a afinidade da matriz do filme pela água e o valor de  $D^w$  mede a capacidade de movimento das moléculas de água através da matriz do filme (LAROTONDA et al., 2005).

Os filmes obtidos por blendas de amido+PBAT apresentaram menor PVA que os filmes de amido (F100) nos intervalos de umidade estudados, sendo exceção os filmes F50T que apresentaram valores de PVA semelhantes. Os filmes F50, F80, F80T e os de PBAT (F0) apresentaram valores de PVA similares entre si. Observa-se que os filmes com maior teor de amido apresentaram maiores valores de  $\beta$  sob alta UR (64,5% - 90%). A similaridade dos valores de PVA entre os filmes F50 e F80 pode ser explicada pelos efeitos combinados de  $\beta$  e  $D^w$ , que indicaram aumento da afinidade pela água (maiores valores de  $\beta$ ) e da compatibilidade entre o amido e PBAT (menores valores de  $D^w$ ) com o aumento do teor de amido e UR. Os filmes F50, F80 e F80T apresentaram valores de PVA menores que os encontrados por Costa (2008) que, sob as mesmas condições, determinaram PVA para filmes de ATP+PBAT, conforme o intervalo de UR, entre 2,96 e 12,4 x 10<sup>-6</sup> g.dia<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup> para os filmes com 50% de amido e entre 1,45 e 17,5 x 10<sup>-6</sup> g.dia<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup> nos com 80% de amido.

Filmes adicionados de surfatante apresentaram valores de PVA maiores quanto menor o teor de amido, diferindo dos comportamentos apresentados pelos controles. A relação da PVA,  $\beta$  e  $D^w$  com os valores da razão entre surfatante e amido (S/A) (Figura 5.2) indicaram que o efeito se deve ao aumento dos processos difusivos. Os filmes com S/A = 4,0 x 10<sup>-2</sup> (F50T) apresentaram maior PVA, maior  $D^w$  e menores valores de  $\beta$  em todos os intervalos de UR, quando comparado ao filme com S/A = 2,5x10<sup>-2</sup> (F80T) que apresentaram PVA similar e  $D^w$  maiores que seus controles e foram os filmes de maior higroscopicidade. Estes resultados sugerem que nos filmes com surfatante as diferenças de PVA não podem ser explicadas pelo efeito de sorção da água e que os valores de  $D^w$  aumentaram com a razão S/A, ou seja, com o aumento do teor de surfatante.

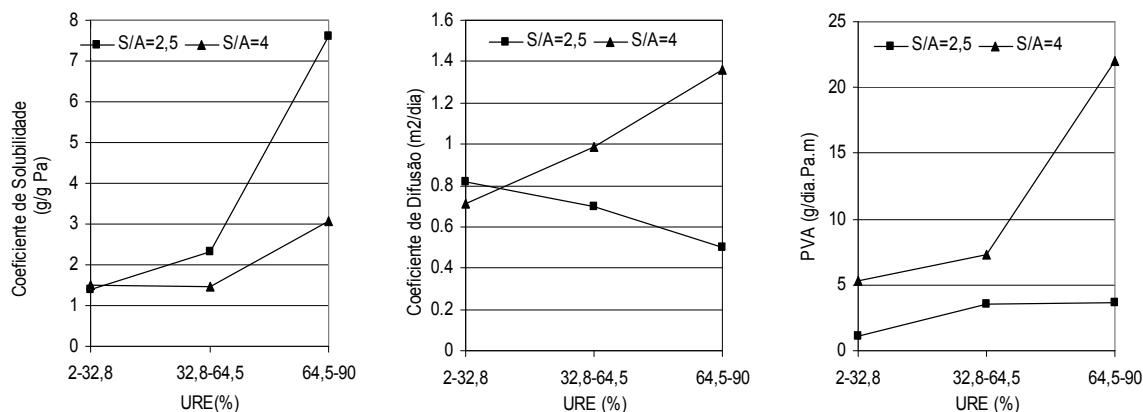
**TABELA 5.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA), coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) e coeficiente de difusão ( $D^w$ ) dos filmes elaborados com misturas de amido de mandioca e PBAT, adicionados de 2% de tween (F80T e F50T), filmes sem adição de surfatantes (F80 e F50) e filmes de PBAT (F0) e de amido (F100) serviram de controle.**

Filme	$\Delta$ URE (%)	PVA* ( $\times 10^7$ ) (g.dia <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> )	$\beta$ ( $\times 10^6$ ) (g/g.Pa)	$D^w$ ( $\times 10^7$ ) (m <sup>2</sup> /dia)
F0	2,00 – 32,8	0,82 $\pm$ 0,006 <sup>a, A</sup>	-	-
	32,8 – 64,5	0,80 $\pm$ 0,003 <sup>a, A</sup>	-	-
	64,5 – 90,0	1,06 $\pm$ 0,07 <sup>a, B</sup>	-	-
F50	2,00 – 32,8	0,57 $\pm$ 0,024 <sup>a, A</sup>	0,84	0,57
	32,8 – 64,5	2,51 $\pm$ 0,23 <sup>a, B</sup>	1,33	1,60
	64,5 – 90,0	2,42 $\pm$ 0,24 <sup>a, B</sup>	3,30	0,62
F50T	2,00 – 32,8	5,35 $\pm$ 0,31 <sup>c, B</sup>	1,51	0,71
	32,8 – 64,5	7,27 $\pm$ 1,63 <sup>b, B</sup>	1,47	0,99
	64,5 – 90,0	22,0 $\pm$ 5,9 <sup>b, B</sup>	3,22	1,36
F80	2,00 – 32,8	1,09 $\pm$ 0,091 <sup>a, A</sup>	0,82	0,93
	32,8 – 64,5	0,95 $\pm$ 0,299 <sup>a, A</sup>	1,86	0,36
	64,5 – 90,0	3,94 $\pm$ 0,025 <sup>a, B</sup>	7,74	0,36
F80T	2,00 – 32,8	1,14 $\pm$ 0,06 <sup>a, A</sup>	1,40	0,82
	32,8 – 64,5	1,61 $\pm$ 0,01 <sup>a, B</sup>	2,33	0,70
	64,5 – 90,0	3,68 $\pm$ 0,80 <sup>a, B</sup>	7,61	0,50
F100	2,00 – 32,8	2,84 $\pm$ 0,31 <sup>b, A</sup>	1,49	0,85
	32,8 – 64,5	7,52 $\pm$ 1,16 <sup>b, A</sup>	2,10	1,61
	64,5 – 90,0	20,5 $\pm$ 3,75 <sup>b, B</sup>	8,30	1,10

\* letras maiúsculas comparam os tratamentos em relação à PVA nas diferentes condições de umidade, letras minúsculas comparam a PVA dos tratamentos na mesma condição de umidade, médias com letras iguais não diferem ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey

O surfatante tween 80 não reduziu a PVA dos filmes porque, nas proporções em que foram adicionados, atuou como plastificante, aumentando o volume livre entre as cadeias adjacentes do amido. Este efeito foi maior nos filmes com maior proporção de surfatante/amido, devido os maiores valores de  $D^w$ , indicando que a estrutura destes filmes foi menos compacta e mais permeável à água. Segundo Villalobos, Hernández-Muñoz e Chiralt (2006) e García, Martino, Zaritzky (2000), a PVA aumenta quando a proporção de surfatante e hidrocolóide não é suficiente para sobrepor ao efeito do aumento da capacidade de absorção de água devido à presença da região polar do surfatante. No caso de excesso de surfatante os filmes podem tornar-se mais permeáveis à água por causa do aumento do volume livre entre as cadeias adjacentes do hidrocolóide, o que explicaria o

comportamento encontrado para a PVA em filmes com diferentes teores de amido adicionados de surfatante.



**FIGURA 5.2** Comportamento dos valores do coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ), coeficiente de difusão ( $D^w$ ) e PVA com a variação da razão entre o teor de surfatante e amido (S/A) sob diferentes intervalos de URE.

A concentração de surfatante foi igual para todos os filmes com o propósito de garantir uma boa dispersão de tween 80 na matriz contínua formada pelo amido e PBAT. No entanto, os resultados mostraram que o comportamento da PVA foi, principalmente, dependente da proporção entre o amido e o surfatante, e que as proporções estabelecidas aumentaram o volume livre entre as cadeias de amido favorecendo a permeação do vapor de água. Segundo Villalobos, Hernández-Muñoz e Chiralt (2006), filmes adicionados de surfatante apresentam uma concentração crítica capaz de permitir a formação de uma rede contínua do polímero com partículas dispersas de surfatante, nesta condição o surfatante atuaria como barreira a água diminuindo a PVA. Resultados similares foram encontrados por García, Martino, Zaritzky (2000) em filmes de amido contendo de 0 a 10% de óleo de soja, que verificaram diminuição da PVA apenas nos filmes contendo de 2% óleo de soja.

Os filmes F50T foram mais espessos e mais permeáveis à água que os filmes de mesma formulação sem surfatante, apresentando maiores valores de  $D^w$  e umidades similares (Figura 5.1) aos filmes controle (F50). Bertuzzi et al. (2006) e Mali et al. (2005) verificaram um aumento linear da PVA com a espessura e umidade e, segundo os autores, filmes mais espessos apresentaram maior umidade,

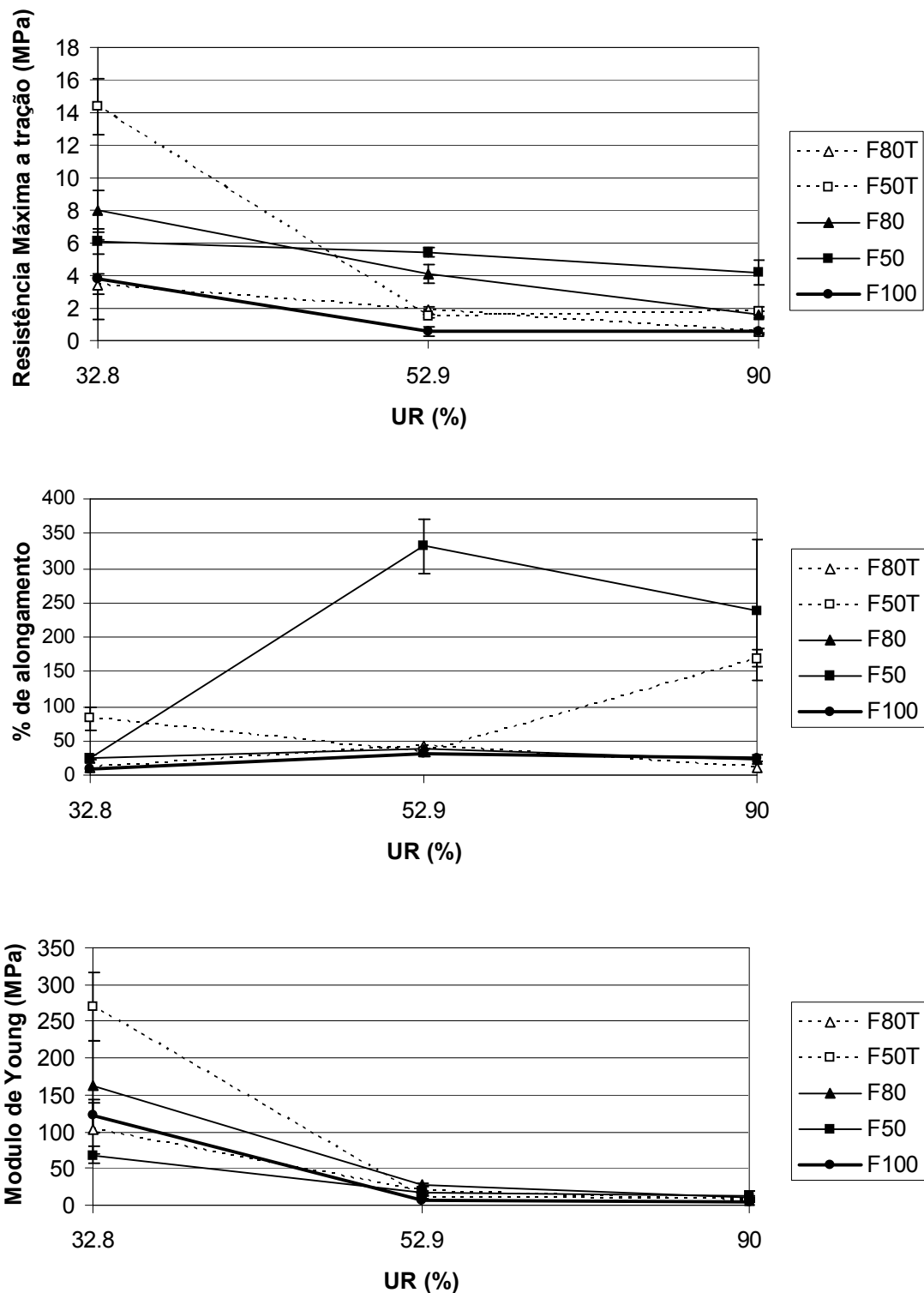
ocasionando saturação dos sítios de ligação com a água, diminuindo a energia de sorção e permeação do vapor de água. Os resultados apresentados para os filmes F50T indicam que, embora mais espessos, a umidade de equilíbrio foi similar ao do filme controle, sugerindo que a permeabilidade deste filme foi controlada principalmente, por processos difusivos.

Com o aumento da UR os valores de PVA e  $\beta$  dos filmes aumentaram, já os valores de  $D^w$  não apresentaram relação com o aumento de UR. Müller, Yamashita e Laurindo (2008) e Bertuzzi et al. (2006), observaram comportamento similar em filmes de amido, demonstrando que o efeito foi relacionado com a saturação dos sítios de ligação com a água que se dá de forma mais efetiva com o aumento da URE, favorecendo energeticamente o processo de permeação do vapor de água através da matriz dos filmes.

#### **5.4.4 Propriedades Mecânicas**

Os filmes elaborados a partir de blendas de amido e PBAT apresentaram maior resistência à ruptura e alongamento que filme de amido (F100) (Figura 5.3). Este efeito se deve as características do PBAT, que resultam em filmes com boa resistência mecânica e elasticidade. Este poliéster biodegradável reforçou estruturalmente os filmes de amido, confirmado pelo aumento da resistência e do alongamento com o aumento da concentração de PBAT na blenda (Figura 5.2). Alves (2007) e Costa (2008) determinaram comportamento semelhante para filmes obtidos por blendas de ATP + PBAT.

Filmes F50 apresentaram pouca variação na resistência à ruptura e maior alongamento com o aumento da UR. Já os demais tratamentos apresentaram decréscimo da resistência mecânica e do módulo de Young e aumento do alongamento a partir de 52,9% de UR, sendo o efeito maior nos filmes com maior concentração de amido (Figura 5.3). Segundo Mali et al. (2005) este comportamento está associado à atuação da água como plastificante.

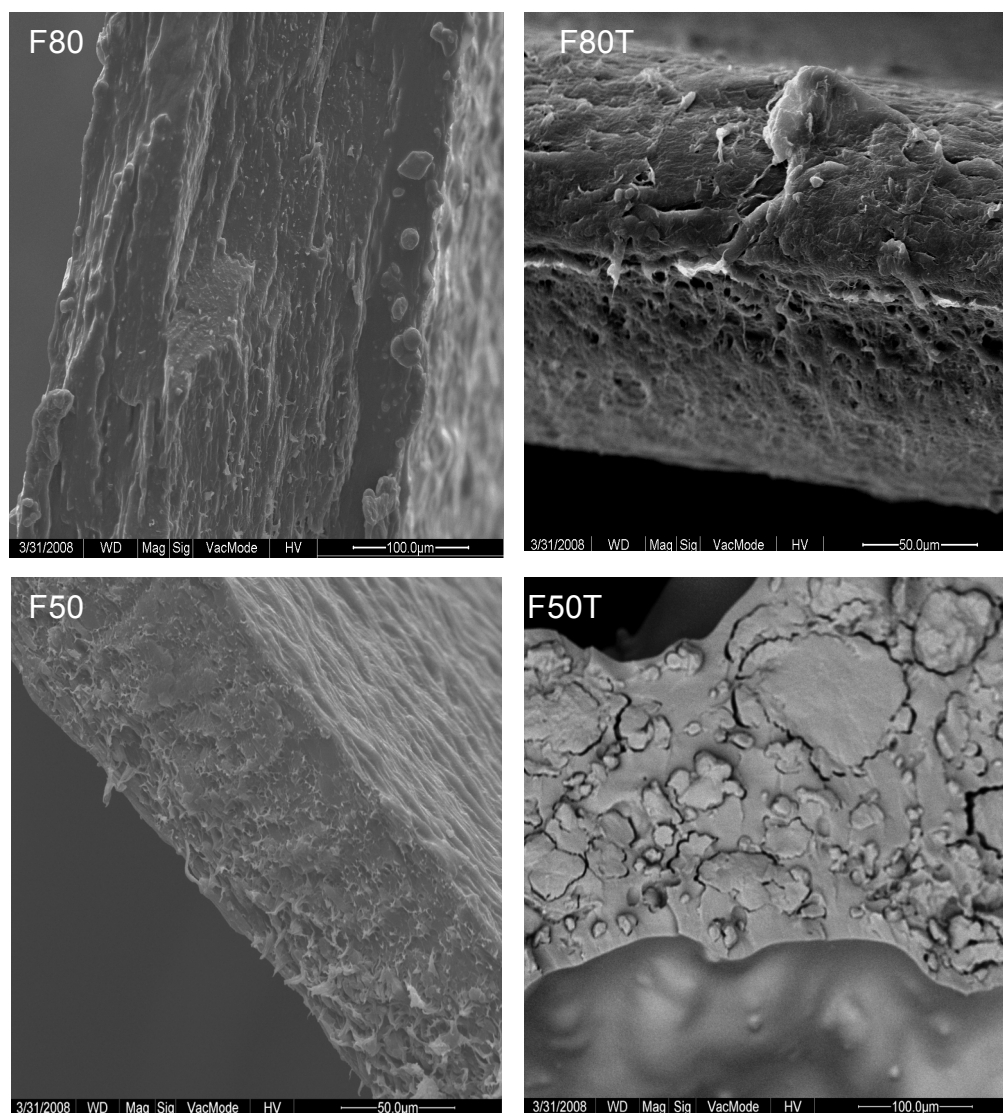


**FIGURA 5.3** Propriedades mecânicas dos filmes elaborados com misturas de amido de mandioca e PBAT, adicionados de 2% de tween (F80T e F50T), filmes sem adição de surfatantes (F80 e F50) e filmes de amido (F100) serviram de controle.

Filmes com surfatante apresentaram menores valores de resistência e alongamento que os filmes controle em altas umidades relativas (52.9 e 90% UR). Os filmes F50 e F50T apresentaram umidades similares em todas as condições de URE analisadas e maiores valores de  $D^w$ , indicando que para o filme F50T a diminuição na resistência pode ser relacionada com o efeito do surfatante sobre o volume livre. Filmes com 80% de amido e surfatante (F80T) apresentaram propriedades mecânicas similares aos filmes de amido, provavelmente devido à combinação do efeito do surfatante com os efeitos observados pelo aumento do teor de amido e da umidade sob as propriedades mecânicas. Rodrigues et al. (2006) verificaram que filmes de ATP de batata com tween 80 apresentaram redução dos valores de resistência mecânica devido o efeito plastificante do surfatante, que atuou aumentando o volume livre entre as cadeias adjacentes do amido e fragilizando a estrutura.

#### **5.4.5 Microscopia eletrônica de varredura**

A Figura 5.4 apresenta as micrografias da fratura dos filmes com 50 e 80% de amido com e sem surfatante. Os filmes sem surfatante apresentaram uma estrutura interna compacta, sem fissuras ou poros, já os filmes com surfatante apresentaram estrutura descontínua e menos compacta, sendo que nos filmes com 50% de amido houve a formação de agregados rodeados por microfissuras. A menor integridade estrutural dos filmes com surfatante pode ser relacionada com a atuação do mesmo sobre o volume livre das cadeias de amido, conforme discutido anteriormente, o que resultaria em uma estrutura menos compacta. O comportamento da PVA e da  $D^w$  dos filmes F50T e F80T pode estar relacionado com as estruturas mostradas nas micrografias.



**FIGURA 5.4** Microscopias das fraturas dos filmes com 50 e 80% de amido com (F50T e F80T) e sem (F50 e F80) surfatante, aumento de 600x.

## 5.5 CONCLUSÕES

A hidrofiliidade dos filmes obtidos foi dependente do teor de amido na blenda, filmes com e sem surfatante foram mais hidrofílicos com o aumento do teor de amido. O aumento do teor de amido resultou em filmes mais hidrofílicos e compactos, portanto menos susceptíveis a processos difusivos. Os filmes obtidos apresentaram menor resistência mecânica à ruptura com o aumento da URE devido ao efeito plastificante da água adsorvida.

A adição de surfatante não propiciou o efeito desejado de aumento da barreira ao vapor de água. A relação entre os valores de  $\beta$  e  $D^w$  foram ferramentas

importantes para compreender as alterações da PVA com a mudança da formulação dos filmes. Filmes com maior razão entre a concentração do surfatante e amido (S/A) apresentaram maior PVA e maior difusão do vapor de água, indicando que o surfatante atuou aumentando o volume livre entre as cadeias adjacentes de amido. As micrografias confirmaram que filmes com surfatante apresentaram menor integridade estrutural, da mesma forma a redução na resistência máxima à ruptura nos filmes com surfatante pode ser relacionada com o aumento do volume livre entre as cadeias adjacentes do amido. Os resultados indicaram que a variação da razão S/A de forma a minimizar a alteração do valor do  $D^w$  e reduzir os valores de  $\beta$  pode conduzir a diminuição da PVA de filmes obtidos por blendas de amido e PBAT.

## 5.6 REFERÊNCIAS

ALVES, V. *Produção de Caracterização de biomateriais a partir de fibras naturais ou amidos com poli(butileno adipato co-tereftalato – PBAT)*. 2007. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. *Carbohydrate Polymers*, n. 36, p. 89-104, 1998.

ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. D882-88. In: Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia:ASTM, 1995.

AVEROUS, L.; MORO, L.; DOLE, P. FRINGANT, C. Properties of thermoplastic blends: starch – polycaprolactone. *Polymer*. N. 41, p. 4157-4167, 2000.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on starch plasticized: thermal and mechanical behaviors. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, p. 111-122, 2004.

BERTUZZI, M. A.; VIDAURRE, E. F. C.; ARMADA, M.;GOTTIFREDI, J. C. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*. V. 80, p. 977-978, 2006.

COSTA, D. L. M. *Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)*. 2008. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

FANG, J. M.; FOWLER, P. A.; ESCRIG, C.; GONZALEZ, R.; COSTA, J. A.; CHAMUDIS, L. Development of biodegradable laminate films derived from naturally occurring carbohydrate polymers. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, p. 39-42, 2005.

FISHMAN, M. L.; COFFIN, D. R.; KONSTANCE, R. P.; ONWULATA, C. I. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. *Carbohydrate Polymers*, n. 41, p. 317-325, 2000.

GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Food Chemistry and Toxicology*. V. 665, n. 6, p. 941-947. 2000.

GODBOLE S.; GOTE, S.; LATKAR, M., CHAKRABARTI, T. Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films. *Bioresource Technology*. V. 86. p. 33-37, 2003.

HAN, J. H.; SEO, G. H.; PARK, I. M.; KIM, G.N.; LEE, D. S. Physical and mechanical properties of pea starch edible films containing beeswax emulsions. *Food Engineering and Physical Properties*. V. 71, n. 6. p. E290-E295, 2006.

JIANG, W.; QIAO, X.; SUN, K. Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch (ethylene-co-vinyl alcohol) blends. *Carbohydrate Polymers*, v. 65, p. 139-143, 2006.

KESTER, J.J; FENNEMA, O.R. Edible films and coatings: a review. *Food Technology*. p. 47-59, 1986.

KIM, S. J.; USTUNOL, Z. Solubility and Moisture Sorption Isotherms of Whey-Protein-Based Edible films as Influenced by Lipid and Plasticizer Incorporation. *J. Agric. Food Chem.* 2001, n. 49, p. 4388-4391, 2001.

KROCHTA, J. M.; De MULDER-JOHNSTON, C. Edible and Biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology*. V. 51. n. 2. p. 61-73, 1997.

LANDERS, P. S.; GBUR, E.E.; SHARP, R. N. Comparison of two models to predict amylose concentration in rice flours as determined by spectrophotometric assay. *Cereal Chemical*. V. 68, n.5, p. 545-548, 1991.

LAROTONDA, F. D. S.; MATSUI, K. N.; SOBRAL, P. J. A.; LAURINDO, J. B. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. *Journal of Food Engineering*. n. 71, p. 394-402. 2005.

LIU, L.; KERRY, J. F.; KERRY, J. P. Effect of food ingredients and selected lipids on the physical properties of extruded edible films/casing. *International Journal of Food Science and Technology*, 2006, v. 41, p. 295-302, 2006.

MALI, S; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*. V. 75, p. 453-460, 2006.

MALI, S; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, n. 60, p. 283-289, 2005.

MARTELLI, S. M.; MOORE, G.; PAES, S. S.; GANDOLFO, C. LAURINDO, J. B. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. *LWT*, v. 39, p. 292-301, 2006.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, n. 72, p. 82-87, 2008.

PETERSEN, K.; NIELSEN, P. V.; BERTESELEN, G.; LAWATHER, M.; OLSEN, M. B.; NILSSON, N. H.; MORTENSEN, G. Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, n. 10, p. 52-68, 1999.

RODRÍGUES, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATÉ, J. I. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*. V. 39. p. 840-846, 2006.

SAKANAKA, L. S. *Filmes biodegradáveis de blendas de amido termoplástico e polibutileno adipato co-succinato (PBSA)*. 2007. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

SCAPIM, M.R.S. Produção, caracterização, aplicação, biodegradabilidade de filmes de blenda de amido e poli(butileno adipato co-tereftalato) produzidos por extrusão. 2009. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

THUNWALL, M.; KUTHANOVÁ, V.; BOLDIZAR, A. RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers* (2007), doi: 10.1010/j.carbpol.2007.07.001.

VILLALOBOS, R.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; CHIRALT, A. Effect of surfactants on water sorption and barrier properties of hydroxypropyl methycellulose films. *Food Hydrocolloids*. v. 20, p. 502-509, 2006.

## **CAPÍTULO VI**

---

**FILMES DE AMIDO E POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT)  
ADICIONADOS DE TWEEN 80 E ÓLEO DE SOJA: PROPRIEDADES DE  
BARREIRA AO VAPOR DE ÁGUA**

## FILMES DE AMIDO E POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT) ADICIONADOS DE TWEEN 80 E ÓLEO DE SOJA: PROPRIEDADES DE BARREIRA AO VAPOR DE ÁGUA

Brandelero, Renata P. Herrera; Yamashita, Fabio

### 6.1 RESUMO

A elaboração de filmes a partir de blendas de amido e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) com alto teor de amido pode ser uma alternativa para obter embalagens biodegradáveis a custos competitivos e reduzir o uso de recursos não renováveis, no entanto a permeabilidade ao vapor de água (PVA) ainda é alta para muitas aplicações na área de alimentos. Filmes obtidos por amido+PBAT pode apresentar melhor barreira ao vapor de água quando adicionados de substâncias hidrofóbicas como lipídios. A associação do lipídio com surfatante vem sendo utilizada para obter filmes com melhores características. A adição de óleo de soja (OS) e tween 80 (TW) em filmes elaborados por blendas de amido+PBAT obtidos por processo de extrusão de sopro foi estudada, avaliou o efeito destas substâncias na higroscopicidade dos filmes, na PVA, nos coeficientes de difusão ( $D^w$ ) e solubilidade ( $\beta$ ) do vapor de água. A microestrutura dos filmes também foi obtida. Filmes com OS com ou sem TW apresentaram menor quantidade de água de sorção, sendo os filmes com menores quantidades de OS e sem tween menos hidrofílicos e menos permeáveis aos vapores de água. A adição de OS reduziu os valores de  $\beta$  e  $D^w$  dos filmes de amido+PBAT e melhorou sensivelmente a microestrutura do filme. O efeito foi relacionado com o aumento das porções hidrofóbicas e da compatibilidade entre o amido e PBAT na presença de OS.

**Palavras-chave:** isoterma de sorção, coeficiente de difusão, coeficiente de solubilidade, óleo, surfatante, extrusão.

## 6.2 INTRODUÇÃO

O emprego de polímeros degradáveis na fabricação de embalagens como sacolas, sacos de lixos, plásticos para uso na agricultura, embalagens para os serviços de alimentação entre outros produtos de uso rápido pode minimizar o acúmulo dos resíduos plásticos no ambiente (ZULLO e IANNACE, 2009). No entanto a confecção de filmes degradáveis é limitada pelo custo e pela capacidade de produção da maioria dos polímeros degradáveis (polilactato, polihidroxibutirato, policaprolactona entre outros). Estes limitadores podem ser atenuados pela incorporação de biopolímeros, como o amido e proteínas, aos polímeros degradáveis (REN et al., 2009; SARAZIN et al., 2007).

O amido de mandioca é especialmente abundante em países tropicais, comparado ao amido de milho apresenta menor valor tecnológico e menores preços de comercialização, sendo o uso em filmes uma alternativa de valorização desta matéria-prima. O amido apresenta compatibilidade com processos de extrusão utilizados na elaboração de filmes convencionais e na presença de plastificantes dá origem a um material com características termoplásticas, conhecido como amido termoplástico (ATP) (ZULLO e IANNACE, 2009; THUNWALL et al., 2008; SARAZIN et al. 2007). O PBAT é um polímero degradável que apresenta propriedades mecânicas similares os filmes de polietileno, porém maior permeabilidade ao vapor de água; sendo obtido por síntese a partir de derivados do petróleo (BASF, 2009).

Filmes elaborados a partir de blendas entre polímeros termoplásticos e amido apresentam perdas nas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água com o aumento do teor de amido na blenda (REN et al., 2009; SARAZIN et al., 2008; ZULLO e IANNACE, 2009) Na elaboração de embalagem para alimentos o uso do amido pode favorecer reações entre a embalagem e o alimento e diminuição da vida de prateleira. O aumento da permeabilidade ao vapor de água (PVA) e da absorção de água é um dos principais fatores que podem contribuir para a degradação de embalagens de filmes de amido, bem como do alimento embalado.

A adição de substâncias hidrofóbicas pode atuar como barreira ao vapor de água em filmes de amido. Estas substâncias podem originar regiões na matriz do filme com menor polaridade que o amido, exercendo efeito de barreira através da redução da água adsorvida na superfície do filme (VILLALOBOS; HERNÁNDEZ-MUÑOZ; CHIRALT et al., 2006). A eficiência da substância hidrofóbica como barreira

ao vapor de água pode estar relacionada com a razão entre as porções hidrofílicas e hidrofóbicas do filme e com as características da substância adicionada como polaridade, presença de instaurações ou ramificações (LIU, KERRY, KERRY, 2005).

Várias pesquisas de biofilmes aditivados com óleos, ácidos graxos e surfatantes foram realizadas (THE et al., 2009; CHE, KUO e LAI, 2009; JENSEN, GROSMANN, MALI, 2009; DAVANÇO, TANADA-PALMU, GROSSO, 2007; VILLALOBOS, HERNÁNDEZ-MUÑOZ, CHIRALT et al., 2006; RODRIGUES et al., 2004; GARCIA et al., 2000). Alguns estudos apontam melhorias na barreira ao vapor de água com o aumento da cadeia carbônica da substância hidrofóbica e quando uma razão específica entre as porções hidrofílicas e hidrofóbicas do filme é estabelecida (CHE, KUO e LAI 2009, VILLALOBOS; HERNÁNDEZ-MUÑOZ; CHIRALT et al., 2006; DAVANÇO, TANADA-PALMU, GROSSO, 2007; GARCIA, MARTINO e ZARITZKY, 2000).

O óleo de soja é uma matéria-prima disponível e barata quando comparada aos ácidos graxos e apresenta ponto de fusão compatível com processos de extrusão. O uso de surfatante, como o Tween 80 também é estudado como forma de diminuir a higroscopicidade dos filmes de amido. No entanto alguns pesquisadores verificaram aumento da PVA e redução na resistência mecânica com a incorporação de óleos, seja pelo aumento das zonas amorfas no filme ou pela ocorrência de separação de fases o que ocasiona prejuízos na microestrutura do filmes, favorecendo o processo de difusão do vapor de água. Assim a incorporação de surfatantes associados ao óleo poderia reduzir os prejuízos à estrutura dos filmes (THE et al., 2009; JENSEN, GROSMANN, MALI, 2009; RODRIGUES et al. 2004).

Os surfatantes seriam mais eficazes que óleos devido à natureza anfifílica da molécula, pois a presença de regiões hidrofílicas aumenta a compatibilidade com o amido, diminuindo a ocorrência de separação de fases e a associação da porção hidrofílica do surfatante com o amido pode reduzir os sítios de ligação para água (VILLALOBOS; HERNÁNDEZ-MUÑOZ; CHIRALT; 2006).

A PVA de filmes que contém amido é mais complexa que a de filmes elaborados somente com resinas plásticas, pois além dos processos difusivos ocorre a interação do amido com a água e mecanismos de sorção influenciam a permeabilidade (BERTUZZI et al., 2007). Larontonda et al. (2005), Martelli et al. (2006) e Müller, Yamashita e Laurindo (2008) estimaram a partir dos parâmetros dos modelos de GAB e BET, que modelam as isotermas de sorção de água, o

coeficiente de solubilidade e de difusão, sendo a higroscopicidade avaliada através da definição destes coeficientes. Verificaram que o aumento da solubilidade da água na matriz do filme é o principal fator para o aumento da PVA e que este coeficiente é influenciado tanto pela formulação do filme (concentração e tipo de plastificante) como pela umidade ambiente.

Poucos trabalhos avaliaram a adição de substâncias hidrofóbicas em filmes elaborados por blendas de amido com outro polímero, como também são escassos os trabalhos que avaliaram a adição destas substâncias em filmes de amido elaborados por extrusão. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da adição de óleo de soja e tween 80 na higroscopicidade de filmes elaborados por blendas de amido/PBAT através da estimativa dos coeficientes de solubilidade e difusão em diferentes condições de umidade.

## **6.3 MATERIAL E MÉTODOS**

### **6.3.1 Material**

O amido de mandioca (*Manihot esculenta*) foi fornecido pela Indemil (Diadema SP), sob marca AmidoMani. O amido apresentou  $14,44 \pm 0,55\%$  de umidade,  $0,23 \pm 0,07\%$  de cinzas,  $0,26 \pm 0,07\%$  lipídios e  $0,24 \pm 0,006\%$  de proteínas, o teor de amilose foi igual a  $22,5 \pm 3,9\%$ , estimada pelo método de Landers, Gbur e Sharp (1991). O polímero biodegradável poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) foi fornecido pela empresa BASF sob nome comercial de Ecoflex<sup>®</sup>-F. O glicerol comercial (Dinâmica, Brasil) foi utilizado como plastificante e o surfatante utilizado foi o monooleato de sorbitan etoxilado (Synth, Brasil), nome comercial tween 80 (TW), com balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) igual a 15,0, densidade de  $1,07 \text{ g/cm}^3$ . O óleo de soja refinado (OS) procedente da refinadora Bunge Alimentos S.A foi adquirido no mercado local.

### **6.3.2 Preparo das blendas e dos filmes**

Os filmes foram processados em extrusora piloto mono-rosca marca BGM (modelo EL-25, Brasil) por sistema de sopro em balão, equipada com rosca de 250 mm de diâmetro, matriz circular com anel de resfriamento para formação de filmes

com 150 a 300 mm de diâmetro, bobinador e granulador. A velocidade da rosca foi mantida em 30 rpm, o programa de temperatura utilizado foi de 120°C para as 3 zonas do canhão, 120°C para a matriz formadora dos pellets e igual a 125°C na zona 1 e 130°C na zona 2 da matriz circular do balão.

Foram processados filmes de amido+PBAT com concentrações de 65g amido/100 g amido+PBAT adicionados de glicerol, óleo de soja e tween 80 nas quantidades descritas na Tabela 6.1. Filmes com 100% de amido (F100) e filme com 65% de amido (F0) sem surfatante e/ou óleo de soja foram elaborados, estes foram adicionados de 30% de glicerol sob massa de amido conforme critérios de processabilidade.

**TABELA 6.1 Composição das formulações dos filmes elaborados a partir de blendas de ATP+PBAT adicionadas de óleo de soja (OS) e/ou tween 80 (TW).**

<b>Formulação</b>	<b>Amido</b> (g /100g amido+PBAT)	<b>PBAT</b> (g/100g amido+PBAT)	<b>Glicerol</b> (g/100g amido)	<b>Óleo</b> (g/100g amido)	<b>Tween</b> (g/100g amido)
F0	65	35	30	0	0
F1	65	35	24,5	0,5	0
F2	65	35	24,0	1,0	0
F3	65	35	24,0	0,5	0,5
F4	65	35	23,5	1,0	0,5
F5	65	35	23,5	0,5	1,0
F6	65	35	23	1,0	1,0
F100	100	0	30	0	0

O amido, glicerol, tween 80 e óleo de soja foram homogeneizados e extrusados para produção de pellets de amido termoplástico (ATP). Os pellets de ATP foram misturados aos pellets de PBAT e extrusados, produzindo pellets de ATP+PBAT que foram extrusados novamente para obter um material mais homogêneo. Os filmes foram produzidos pelo sistema de sopro em balão, bobinados e armazenados em embalagens de papel laminado até o momento das análises. Os filmes de amido foram produzidos a partir da extrusão do amido e do glicerol, ao total foram realizadas três peletizações para padronizar o cisalhamento sofrido pelo amido.

### 6.3.3 Determinação das Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção dos filmes foram determinadas em diferentes umidades relativas (11,8%, 32,8%, 43,2%, 52,9%, 64,5 e 90%) a 25°C. Corpos de provas (25 mm x 25 mm) foram condicionados por 30 dias em cloreto de cálcio. Posteriormente foram colocados em recipientes fechados contendo soluções salinas saturadas para obter a URE desejada. Os filmes foram pesados em intervalos regulares até obter três pesagens consecutivas iguais (condição de equilíbrio). A umidade absoluta (em base seca) foi determinada pelo método em estufa (105°C, 24 horas). Todos os testes foram conduzidos em triplicata. As isotermas foram modeladas a partir dos valores de umidades obtidos em 11,8% de UR utilizando o modelo de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) conforme equação 6.1. O programa Statistica 6.0 foi utilizado para realizar a modelagem. Os parâmetros convergiram pelo método de Quasi-Newton.

$$X_w = \frac{C.k.m_o.a_w}{[(1 - k.a_w)(1 - k.a_w + C.k.a_w)]} \quad (6.1)$$

onde: C (calor de sorção da monocamada), k (calor de sorção da multicamada) e  $m_o$  (monocamada dada em g água/g sólidos) são os parâmetros do modelo,  $X_w$  é a umidade em base seca (g água/g sólidos) e  $a_w$  é a UR/100.

### 6.3.4 Determinação da PVA

Na determinação da permeabilidade dos filmes foi utilizado o método gravimétrico adaptado da normativa E 96-95 da ASTM (ASTM, 1995). A PVA foi determinada mantendo o gradiente de umidade relativa (UR) próxima a 30% porém, optou-se por variar os valores absolutos das UR. Os intervalos de UR utilizados foram iguais a (2% - 32,8%), (32,8% - 64,5%) e (64,5 - 90%). Os corpos de prova foram condicionados a 64,5% UR a 25°C por 48 horas e colocados em cápsulas parcialmente preenchidas com  $\text{CaCl}_2$  (2% UR), soluções saturadas de cloreto de magnésio (32,8%) e nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ) (64,5%). Os corpos de prova foram fixados na abertura circular da cápsula e seladas com graxa de silicone. As cápsulas foram acondicionadas em dessecador nas condições de UR de 32,8%, 64,5% e 90% a 25°C. A pesagem das cápsulas foi realizada em intervalos de 12 horas por 5 dias

consecutivos. A permeabilidade ao vapor de água foi calculada em  $\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$  utilizando a equação 6.2. A determinação da permeabilidade foi realizada em duplicata.

$$\text{PVA} = \frac{\text{TPVA} \cdot \delta}{A \cdot P_s \cdot \left( \frac{\text{UR}_1 - \text{UR}_2}{100} \right)} \quad (6.2)$$

Onde: TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g}$  água/dia),  $\delta$  é a espessura média dos filmes (m), A é a área de permeação da cápsula ( $28,26 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ),  $P_s$  é a pressão de saturação do vapor de água a  $25^\circ\text{C}$  ( $163.678,8 \text{ Pa}$ ) e a UR é a umidade relativa no interior do dessecador (sub-índice 1) e no interior da cápsula (sub-índice 2).

### 6.3.5 Determinação da densidade e espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro manual (resolução  $0,001 \text{ mm}$ , Mitutoyo, Brasil). A espessura final foi determinada pela média aritmética de 30 medidas em 6 corpos de prova condicionados por 48 horas a  $64\%$  UR, com 5 medidas aleatórias em cada corpo de prova. A densidade foi determinada em corpos de prova cortados em quadrados de  $25 \times 25 \text{ mm}$ , condicionadas por 30 dias em dessecador com cloreto de cálcio, após este período foram pesados para o cálculo da densidade, sendo esta a média aritmética de 18 determinações.

### 6.3.6 Determinação dos coeficientes de solubilidade ( $\beta$ ) e de difusão ( $D^w$ )

A metodologia utilizada para o cálculo do coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) foi proposta por Larotonda et al. (2005), a partir da derivada de primeira ordem do modelo de GAB, que correlaciona a umidade em função da atividade de água dividida pela pressão de vapor de água ( $p_s$ ) na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , conforme a equação 6.3.

$$\beta = \frac{C k m_o}{p_s} \left[ \frac{1}{(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)} - \frac{a_w}{[(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)]^2} [-k(1 - ka_w + Cka_w) + (1 - ka_w)(-k + Ck)] \right] \quad (6.3)$$

onde:  $\beta$  é o coeficiente de solubilidade e C, k e  $m_0$  são os parâmetros do modelo de GAB,  $p_s$  é a pressão de vapor de água a 25°C. O valor de  $a_w$  utilizado foi a média do gradiente de URE/100 descrito no item 2.4.

O coeficiente de difusão do vapor de água ( $D^w$ ) foi determinado a partir dos valores de  $\beta$  e dos valores de PVA determinadas para os filmes nas condições de umidade do item 2.4, através da equação 6.4, sendo  $\rho$  a densidade dos filmes.

$$PVA = \rho \cdot D^w \cdot \beta \quad (6.4)$$

### 6.3.7 Microscopias eletrônicas de Varredura

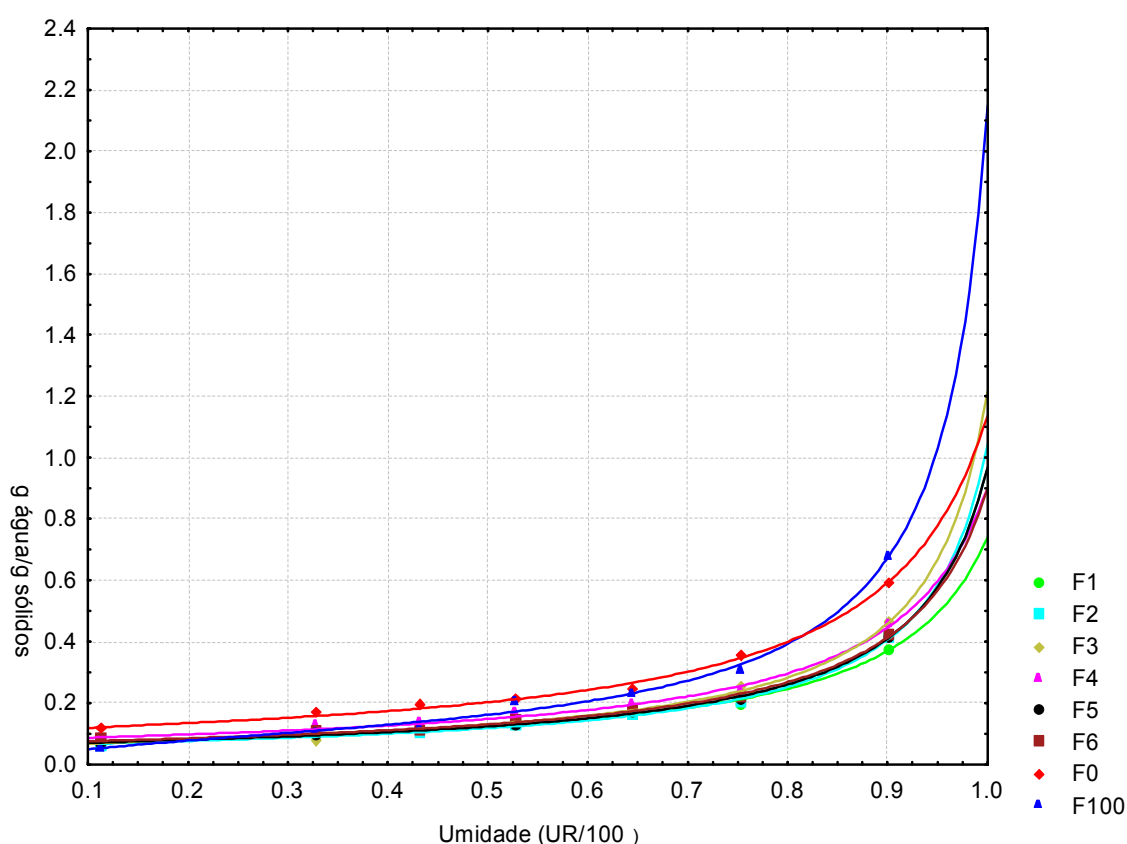
As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura JEOS-LSMP 100 (Japão) do Laboratório de Microscopia da Universidade Estadual de Londrina. Os filmes foram mantidos em dessecadores com  $P_2O_5$  por 15 dias, congelados em nitrogênio líquido, fragmentados e fixados sob os suportes de alumínio (*stubs*). Os *stubs* foram revestidos com uma camada de ouro (Sputter Coater Balzers - SCD 050, Baltec, Áustria) (40 – 50 nm) a 25°C sob pressão de  $2,6 \times 10^7$  Pa por 180 s. As amostras recobertas foram analisadas a 15KV. A magnitude da observação foi de 600x.

## 6.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes apresentaram expansão para formação do balão e foram bobináveis, apresentando boa processabilidade. As formulações com adição de óleo de soja e/ou tween 80 resultaram em pellets pegajosos quando adicionados de 30% de glicerol e esta quantidade foi reduzida para 25% (com relação à massa de amido) (Tabela 6.1), já filmes com 65% (F0) ou 100% (F100) de amido sem adição de OS e/ou TW apresentaram melhor processabilidade com 30% de glicerol. Filmes F100 e F0 foram considerados bons referenciais para as demais formulações (F1 a F6) uma vez que foram obtidos sob as mesmas condições de processo e mantidos na discussão dos resultados.

### 6.4.1 Isotermas de sorção

As isotermas dos filmes estão apresentadas na Figura 6.1. Os parâmetros obtidos através da modelagem das isotermas usando o modelo de GAB estão apresentados na Tabela 6.2. O ajuste do modelo aos dados foi considerado satisfatório e similar aos obtidos por outros pesquisadores da área de biofilmes (MÜLLER, YAMASHITA, LAURINDO, 2008; COSTA, 2008, MALI et al. 2005). O parâmetro C dos filmes obtidos por blendas entre o amido e PBAT não foi significativo, enquanto os parâmetros k e  $m_0$  foram significativos ( $p < 0,05$ ).



**FIGURA 6.1** Isotermas de sorção obtidas para filmes de amido/PBAT F1 a F6 filmes adicionados óleo de soja (OS) e tween 80 (TW) e filmes com 100% (F100) e 65% (F0) de amido sem adição de OS ou TW.

Comparando os valores de  $m_0$  e da água de sorção (Tabela 6.2) dos filmes adicionados de OS (F1 a F6) com os dos filmes de amido (F100) e com os filmes obtidos por blendas de amido+PBAT sem aditivos (F0) verifica-se que estes foram bem menores, indicando que o óleo exerceu efeito de barreira ao vapor de água e diminuiu a hidroflicidade dos filmes.

Costa (2008) obteve para filme produzido a partir de blenda de amido termoplástico:PBAT (70:30) um valor de  $m_0$  igual a 0,073 g água/g sólidos e água de sorção de 0,70 g água/g sólidos, sendo que o ATP continha 20% de glicerol. Já Müller, Yamashita e Laurindo (2008), para filme elaborado com 100% de ATP contendo 30% de glicerol, obtiveram valor de  $m_0$  igual a 0,094 g água/g sólidos (ambos a 90% UR). Estes valores foram superiores aos determinados para filmes adicionados de OS e similares aos filmes de amido ou amido+PBAT elaborados neste trabalho, indicando que nos filmes de amido+PBAT com OS a redução da higroscopicidade foi maior que nos filmes de amido+PBAT sem OS com mesma concentração de PBAT, confirmando que a redução da higroscopicidade ocorreu devido ao OS.

**TABELA 6.2 Parâmetros do modelo de GAB para as isotermas de sorção de filmes de amido/PBAT adicionados de óleo de soja e tween80.**

Formulação	Parâmetros do Modelo de GAB			
	C *	K	$M_0$	$R^2$
F0	212	0,90	0,112	0,98
F1	133	0,91	0,067	0,98
F2	215	0,94	0,062	0,99
F3	60	0,94	0,070	0,97
F4	403	0,92	0,080	0,99
F5	186	0,93	0,066	0,97
F6	214	0,92	0,062	0,99
F100	7	0,97	0,090	0,99

\* parâmetros C não foram significativos ao nível de 0,05.

Filmes sem adição de surfatante (F1 e F2) foram menos hidrofílicos que os adicionados de TW, apresentando menor valor de  $m_0$  que os filmes com surfatante. O efeito, provavelmente, se deve ao aumento da disponibilidade de sítios de ligação para água pela presença da parte hidrofílica do surfatante o que aumenta a água de sorção. Filmes adicionados de 0,5% de TW (F3 e F4) apresentaram os maiores valores de água de sorção na monocamada ( $m_0$ ) e foram os mais hidrofílicos quando

comparados aos demais filmes (Figura 6.1). Com adição de 1% de surfatante (F5 e F6) os filmes apresentaram valores de  $m_0$  menores que os com 0,5% de TW (F3 e F4) e similares aos dos filmes F1 e F2. Este comportamento ocorreu, provavelmente, pelo aumento de porções hidrofóbicas nos filmes devido ao aumento da concentração o que contrabalanceou a ação da parte hidrofílica do surfatante.

O parâmetro  $k$  indica a energia de sorção do vapor de água entre as multicamadas, quando  $k=1$  admite-se que não há interações do vapor de água nas multicamadas ou que não há variação da energia de sorção nas multicamadas o que ocorre num sólido homogêneo, explicando os maiores valores de  $k$  para filmes com 100% de amido. Filmes com óleo apresentaram valores de  $k$  superiores aos sem adição de óleo ou surfatante, provavelmente por uma melhora na microestrutura na presença de OS.

#### **6.4.2 Permeabilidade ao vapor de água, coeficientes de solubilidade ( $\beta$ ) e de difusão ( $D^w$ ) dos filmes.**

Os valores da PVA e dos coeficientes de  $\beta$  e  $D^w$  encontrados para os filmes em diferentes condições de umidade estão apresentados na Tabela 6.3, assim como os valores de densidade ( $\rho$ ) e espessura.

Em baixa umidade relativa (2-32,8%) a permeação do vapor de água foi controlada pelo coeficiente de solubilidade e os valores de PVA foram os mais baixos. Com o aumento da umidade para o intervalo de 33-64% houve aumento do coeficiente de solubilidade, filmes adicionados com 0,5% de OS e sem TW foram os mais resistentes a esta variação e apresentaram menor PVA que os demais filmes. No intervalo de 64-90% UR os filmes apresentaram maior coeficiente de solubilidade do vapor de água na matriz do filme o que elevou a PVA dos filmes analisados.

O aumento da solubilidade do vapor de água na matriz do filme favorece a permeação do vapor de água devido à saturação dos sítios de ligação com a água, diminuindo a energia necessária para sorção (BERTUZZI, 2007). Muller, Yamashita e Laurindo (2008) e Costa (2008) verificaram comportamento semelhante ao deste trabalho para a relação entre a PVA e  $\beta$ , estabelecendo que a PVA dos filmes de amido é controlada pela solubilidade do vapor de água na matriz do filmes, sendo esta influenciada pela umidade ambiente.

**TABELA 6.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA), espessura (esp), densidade ( $\rho$ ), coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ), coeficiente de difusão ( $D^w$ ) dos filmes de amido/PBAT adicionados de óleo de soja (OS) e tween 80 (TW).**

Filme	$\Delta$ URE (%)	PVA * ( $\times 10^7$ ) (g.dia <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> )	Esp ( $\mu$ m)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\beta$ ( $\times 10^6$ ) (g/g Pa)	$D^w$ ( $\times 10^8$ ) (m <sup>2</sup> /h)
F0	2,0 – 32,8	0,60 <sup>b</sup>			0,80	6,00
(0% TW, 0% OS, 65% amido)	32,8 – 64,5	2,41 <sup>b</sup>	200 <sup>b</sup>	1,34	1,96	9,20
	64,5 – 90,0	3,11 <sup>b</sup>			7,22	3,20
F1	2,0 – 32,8	0,37 <sup>b</sup>			0,63	4,45
(0% TW, 0,5% OS, 65% amido)	32,8 – 64,5	0,73 <sup>d</sup>	221 <sup>b</sup>	0,91	1,27	6,33
	64,5 – 90,0	3,09 <sup>b</sup>			4,53	2,85
F2	2,0 – 32,8	0,36 <sup>b</sup>			0,57	5,30
(0% TW, 1% OS, 65% amido)	32,8 – 64,5	1,43 <sup>bc</sup>	237 <sup>b</sup>	1,26	1,21	9,30
	64,5 – 90,0	4,70 <sup>b</sup>			4,61	8,10
F3	2,0 – 32,8	0,40 <sup>b</sup>			0,79	4,31
(0,5% TW, 0,5% OS, 65% amido)	32,8 – 64,5	1,45 <sup>bc</sup>	119 <sup>b</sup>	1,18	1,39	8,81
	64,5 – 90,0	3,52 <sup>b</sup>			5,40	5,53
F4	2,0 – 32,8	0,43 <sup>b</sup>			0,70	5,37
(0,5% TW, 1,0% OS, 65% amido)	32,8 – 64,5	1,72 <sup>bc</sup>	145 <sup>b</sup>	1,20	1,44	9,94
	64,5 – 90,0	3,56 <sup>b</sup>			5,3	5,57
F5	2,0 – 32,8	0,35 <sup>b</sup>			0,61	5,12
(1% TW, 0,5% OS, 65% amido)	32,8 – 64,5	1,04 <sup>bc</sup>	173 <sup>b</sup>	1,12	1,26	7,37
	64,5 – 90,0	3,00 <sup>b</sup>			4,80	5,61
F6	2,0 – 32,8	0,60 <sup>b</sup>			0,57	6,12
(1% TW, 1,0% OS, 65% amido)	32,8 – 64,5	1,45 <sup>bc</sup>	118 <sup>b</sup>	1,56	1,23	7,58
	64,5 – 90,0	3,14 <sup>b</sup>			4,80	4,19
F100	2,0 – 32,8	2,84 <sup>a</sup>			1,49	8,5
(0% TW, 0% OS, 100% amido)	32,8 – 64,5	7,52 <sup>a</sup>	334 <sup>a</sup>	2,24	2,08	16,0
	64,5 – 90,0	20,51 <sup>a</sup>			8,29	11,1

\* letras comparam a PVA dos filmes obtida no mesmo intervalo de umidade, médias com letras iguais não diferem ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey

A PVA dos filmes de amido+PBAT sem adição de OS e/ou TW (F0) ( $2,41 \times 10^{-7}$  g.dia<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup> a 32-64% UR) foi maior que a dos filmes de PEBD ( $0,8 \times 10^{-7}$

g.dia<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>), filmes de polilactados ( $1 \times 10^{-7}$  g.dia<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>) e polihidroxibutiratos ( $0,1 \times 10^{-7}$  g.dia<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>) determinados sob gradiente de 0-90% URE (KROCHTA; MULDER-JOHNSTON, 1997), porém foi bem menor que a PVA de filmes de amido, principalmente, pela diminuição dos valores do coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) (Tabela 3). O efeito esta relacionado à redução dos sítios de ligação para água devida à presença de PBAT.

Filmes com adição de 0,5% de OS sem adição de surfatante apresentaram PVA significativamente menor ( $p < 0,05$ ) que os demais filmes quando o intervalo de 33-64% umidade foi utilizado (Tabela 3), sendo a PVA sob esta condição menor que a PVA de filmes de PEBD ( $0,8 \times 10^{-7}$  g.dia<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>, KROCHTA e MULDER-JOHNSTON, 1997). Este efeito foi relacionado com a combinação da diminuição dos coeficientes de solubilidade e de difusão do vapor de água, indicando que a presença de OS aumentou a compatibilidade entre o amido e o PBAT. O aumento da concentração de óleo para 1% causou aumento da PVA e do coeficiente de difusão no intervalo de 33-64%. Garcia, Martino e Zaritzky (2000) verificaram que o aumento do teor de óleo em filmes de amido pode diminuir a cristalinidade e favorecer o processo de permeação do vapor de água já que a permeabilidade é menor nas zonas cristalinas.

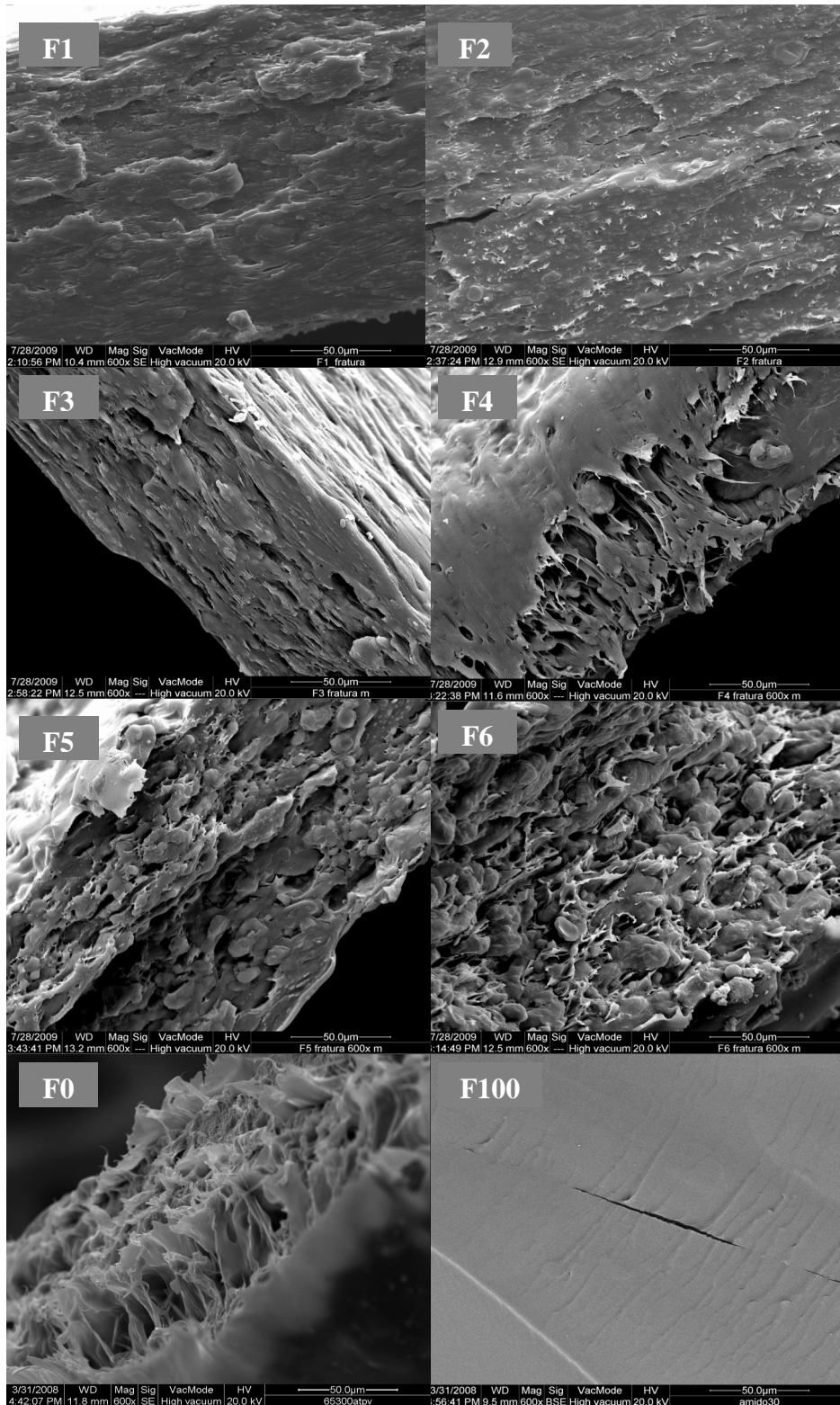
Filmes adicionados de 0,5% de TW apresentaram maiores valores de  $\beta$  em comparação com os demais filmes, mas não houve variação da PVA dos filmes em função do teor de surfatante. O filme F3 foi o mais higroscópico dos filmes adicionados de óleo, conforme sua isoterma de sorção (Figura 6.1). O efeito pode estar relacionado a afinidade da porção hidrofílica do surfatante pela água e a quantidade proporcional da parte hidrofílica do surfatante em relação às porções hidrofóbicas do filme, sendo neste filme a sorção de água foi favorecida.

#### **6.4.3 Microscopia eletrônica de varredura**

As micrografias dos filmes estão apresentadas na Figura 6.2. Observa-se que filmes com 100% de amido apresentam estrutura compacta e homogênea, com a adição de PBAT a homogeneidade da estrutura foi menor e tornou-se menos compacta (Figura 6.2 – F0), possivelmente pela menor compatibilidade entre o amido e o PBAT. Filmes adicionados somente de OS (F1 e F2) apresentaram estrutura mais compacta (Figura 6.2), lembrando a estrutura dos filmes de amido

(F100), porém sem presença de microfissuras (F1). Estes resultados confirmam a tendência de redução na higroscopicidade e na PVA dos filmes de amido+PBAT pela adição de OS, sugerindo que o efeito está relacionado não somente com o aumento das porções hidrofóbicas na matriz do filme mas também com uma maior compatibilidade entre os polímeros na presença de óleo, melhorando a integridade estrutural e confirmando a diminuição dos coeficientes de difusão.

Com a adição de TW nos filmes com 0,5% de OS observa-se perda na integridade estrutural dos filmes e a presença de aglomerados, principalmente no filme F4. Da mesma forma que neste trabalho Chen, Kuo e Lai (2009) observaram nas micrografias de filmes de amido de mandioca adicionados de ésteres de sacarose a presença de aglomerados. Com o aumento do teor de TW para 1% (F5 e F6) observa-se e que a estrutura torna-se menos compacta, porém os aglomerados menores e mais dispersos o que pode explicar a redução dos valores de  $D^w$  neste filmes.



**FIGURA 6.2** Micrografias dos filmes de amido (F100) e filmes de amido+PBAT, sem adição de OS ou TW (F0), adicionados de OS (F1 e F2) e adicionados de OS e TW (F3, F4, F5 e F6). Aumento de 600x.

## 6.5 CONCLUSÕES

Foi possível obter por extrusão de sopro em balão filmes biodegradáveis de amido+PBAT com alto teor de amido, com boa processabilidade. A adição de óleo de soja permitiu a redução do teor de plastificante, conferiu maior barreira ao vapor de água e melhorou a integridade estrutural dos filmes. A adição de óleo de soja também reduziu sensivelmente a higroscopicidade e propiciou a redução dos coeficientes de solubilidade e difusão. O aumento das porções apolares na matriz do filmes e o efeito compatibilizando do óleo soja foram responsáveis pelos resultados encontrados.

Filmes sem surfatantes com maior concentração de óleo foram mais hidrofílicos, sugerindo que há um limite de concentração na qual o óleo pode diminuir a PVA. A presença de aglomerados nas microscopias dos filmes adicionados de surfatante indica que há associação entre o surfatante e os polímeros formadores do filme. O aumento dos coeficientes de difusão encontrados para estes filmes devido a menor integridade estrutural na presença de TW foi a causa para o aumento da PVA.

## 6.6 REFERÊNCIAS

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standart Test Methods for Water Vapour Transmission of Material – E 96-95.. In: *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia:ASTM,1995.

BASF. Production Information Ecoflex F BX 7011. Disponível em: [www.basf.de/ecoflex](http://www.basf.de/ecoflex). Acesso em: 18 fev 2009.

BERTUZZI, M. A.; VIDAURRE, E. F. C.; ARMADA, M.;GOTTIFREDI, J. C. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*. V. 80, p. 977-978, 2007.

CHEN, C.; KUO, W.; LAI, L. Effect of surfactantes on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films. *Food Hydrocolloids*, n. 23, p. 714-721, 2009.

COSTA, D. L. M. *Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)*. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

DAVANÇO, T.; TANADA-PALMU, P.; GROSSO, C. Composite films made with gelatin, tracetin, stearic and caproic acids: effect of pH and surfactants addition on

the functionality of films. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 27, n. 2, p.408-416, 2007.

GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Food Chemistry and Toxicology*. V. 665, n. 6, p. 941-947. 2000.

JENSEN, S.; GROSMANN, M. V. E.; MALI, S.. Microestrutura e estabilidade de filmes de amido de mandioca adicionados de emulsificantes com diferentes equilíbrios hidrofílico/lipofílicos. *Brazilian journal of Food Technology*, v.12, n. 2, p.97-105, 2009.

KROCHTA, J.M.; De MULDER-JOHNSTON, C. Edible and Biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology*. V. 51. n. 2. p. 61-73, 1997.

LANDERS, P.S.; GBUR, E.E.; SHARP, R.N. Comparison of two models to predict amylose concentration in rice flours as determined by spectrophotometric assay. *Cereal Chemical*. V. 68, n.5, p. 545-548, 1991.

LAROTONDA, F.D.S.; MATSUI, K.N.; SOBRAL, P.J.A.; LAURINDO, J.B. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. *Journal of Food Engineering*. n. 71, p. 394-402. 2005.

LIU, L.; KERRY, J. F.; KERRY, J. P. Effect of food ingredients and selected lipids on the physical properties of extruded edible films/casing. *International Journal of food Science and Technology*, 2006, v. 41, p. 295-302, 2006.

MALI, S; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, n. 60, p. 283-289, 2005.

MARTELLI, S. M.; MOORE, G.; PAES, S. S.; GANDOLFO, C. LAURINDO, J. B. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. *LWT*, v. 39, p. 292-301, 2006.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, n. 72, p. 82-87, 2008.

REN, J.; FU, H.; REN, T. YUAN, W. Preparatin, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*. n.77. p. 576-582, 2009

RODRÍGUES, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATÉ, J. I. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*. V. 39. p. 840-846, 2006.

SARAZIN, P.; LI, G.; ORTS, W. J.; FAVIS, B. D. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer*, n. 49, 599-609, 2008.

THE, D. PHAN; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A.; LUU, D. Influence of hydrocolloid nature on the structure and functional properties of emulsified edible films. *Food Hydrocolloids*, n. 23, p. 691-699, 2009.

THUNWALL, M.; KUTHANOVÁ, V.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic. *Carbohydrate Polymers*.v.71, p. 583-590, 2008.

VILLALOBOS, R.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; CHIRALF, A. Effect of surfactants on water sorption and barrier properties of hydroxypropyl methycellulose films. *Food Hydrocolloids*. v. 20, p. 502-509, 2006.

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

## **CAPÍTULO VII**

---

**FILMES DE AMIDO E POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT)  
ADICIONADOS DE TWEEN 80 E ÓLEO DE SOJA: PROPRIEDADES MECÂNICAS**

## **FILMES DE AMIDO E POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT) ADICIONADOS DE TWEEN 80 E ÓLEO DE SOJA: PROPRIEDADES MECÂNICAS**

**Renata P. Herrera Brandelero; Fábio Yamashita**

### **7.1 RESUMO**

Filmes de amido são hidrofílicos e apresentam propriedades mecânicas inferiores as dos filmes obtidos por polímeros convencionais. A adição de substâncias como óleos, ceras, ácido graxos em filmes de amido resultam em filmes menos higroscópicos, porém ocorrem perdas nas propriedades mecânicas decorrente da separação de fases. A adição de lipídios combinada com surfatante podem evitar o surgimento de fases distintas. O amido também pode ser misturado com polímeros sintéticos o que pode melhorar as características dos filmes de amido. Assim o objetivo foi caracterizar filmes produzidos a partir de blendas de amido termoplástico (ATP) e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) contendo óleo de soja (OS) e tween 80 (TW) quanto às propriedades mecânicas e capacidade de absorção de água em diferentes umidades. Os filmes foram produzidos por extrusão de sopro em balão, elaborados com 100% de ATP e 65% de ATP + 35% de PBAT , adicionados de 0,5 ou 1% de OS e de 0,5 ou 1% de TW, filmes sem adição de OS e TW serviram de controle. A concentração de glicerol foi ajustada para obter a melhor processabilidade do filme. Filmes de ATP+PBAT apresentaram redução significativa na quantidade de água absorvida em alta umidade (90%). A elongação e a resistência foram significativamente maiores em filmes com OS e seus valores melhoraram com o aumento da umidade. Os espectros no infravermelho sugeriram que houve aumento da quantidade de ligações ésteres quando os filmes foram adicionados de OS. Acredita-se que interações fracas do tipo ATP-OS e OS-PBAT se estabeleceram melhorando a compatibilidade entre os polímeros.

**Palavras-chave:** biofilme, extrusão, surfatante, lipídios, blendas.

## 7.2 INTRODUÇÃO

A extrusão do amido na presença de plastificantes como o glicerol resulta em um material conhecido como amido termoplástico (ATP) que pode ser utilizado para gerar embalagens biodegradáveis de baixo custo e minimizar o impacto ambiental uma vez que além de biodegradável, o amido é um recurso renovável (VILPOUX e AVEROUS, 2005; ROSA, FRANCO e CALIL, 2001).

O amido é formado por dois homopolímeros de glicose, a amilose que apresenta uma estrutura linear e a amilopectina que apresenta cadeia ramificada. Maior quantidade de amilose pode resultar em filmes mais fortes e rígidos e maior teor de amilopectina em aumento da flexibilidade (MALI et al., 2006). O amido da mandioca apresenta maior quantidade de amilopectina e menor valor tecnológico que o amido de milho e sua aplicação na elaboração de filmes pode agregar maior valor a esta cultura.

A adição de plastificante pode aumentar a flexibilidade uma vez que a sua presença entre as cadeias de amido reduz as interações intermoleculares pelo afastamento das mesmas, aumentando a mobilidade (MALI et al., 2005). No entanto filmes de amido adicionados de plastificantes são mais hidrofílicos por causa das interações do plastificante com a água o que aumenta a fragilidade do filme e a instabilidade em diferentes condições de umidade (MÜLLER, YAMASHITA E LAURINDO, 2008). Segundo Talja et al. (2008) com o aumento da umidade para valores maiores que 60% URE pode ocorrer a substituição das interações amido-amido e amido-glicerol por interações amido-água e glicerol-água ou o aumento da cristalinidade do filme o que pode ocasionar diminuição da alongação.

A elaboração de filmes a partir de blendas de amido com outros polímeros biodegradáveis vem sendo estudada como alternativa para obter filme de amido com melhores propriedades mecânicas e de barreira (REN et al. 2009; SARAZIN et al., 2008; AVÉROUS e BOQUILLON, 2004; AVERÓUS e FRINGANT, 2001). O PBAT é um poliéster biodegradável que apresenta propriedades mecânicas similares a dos filmes de polietileno (BASF, 2009) e alguns autores vem estudando a formação de blendas deste polímero com o amido (REN et al., 2009; COSTA, 2008; AVEROUS e FRIGANTI, 2001). Ren et al. (2009) investigaram as propriedades de alongação e resistência à ruptura de filmes de ATP+PBAT e verificaram que com o aumento do teor do poliéster a alongação aumenta e a resistência diminui, sendo os melhores

valores obtidos para filmes adicionados de 1% de polímero anidro funcionalizado com altas concentrações de anidro maléico como compatibilizante uma vez que o amido e o PBAT são pouco compatíveis.

Segundo Kalambur e Rizvi (2006), filmes de amido com outros polímeros biodegradáveis menos polares apresentam imiscibilidade entre as fases poliméricas, evidenciado pelas perdas nas propriedades mecânicas. A extrusão do amido com substâncias que interagem com as hidroxilas do amido, resultando em ligações covalentes entre os polímeros da blenda, pode aumentar a adesão interfacial entre as cadeias dos polímeros aumentando a elongação e a resistência à ruptura dos filmes elaborados por blendas (REN et al., 2009; KALAMBUR e RIZVI, 2006; RAQUEZ et al., 2008).

As propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água de filmes elaborados por blendas de amido+PBAT são inferiores a dos filmes convencionais, sendo as perdas nas propriedades maiores quanto maior o teor de amido, a condição de umidade ambiente altera estes parâmetros e este comportamento limita a aplicação dos filmes na área de alimentos (REN et al., 2009; COSTA, 2008, ALVES, 2007; AVEROUS e FRIGANTI, 2001). A adição de substâncias hidrofóbicas como surfatantes, óleos e ácidos graxos pode diminuir a higroscopicidade pelo aumento de porções hidrofóbicas no filme, diminuindo a permeabilidade ao vapor de água, mas ocasionando, geralmente, perda na resistência à tração e na elongação dos filmes pela diminuição da cristalinidade (KESTER e FENNEMA, 1986; GARCIA, MARTINO E ZARITZKY, 2000).

Bourtonn e Chinnan (2009) e Han et al. (2006) estudaram a adição de lipídios em filmes de amido e verificaram que com o aumento do teor de lipídios os filmes tornaram-se menos resistentes e flexíveis, segundo os autores a presença destas substâncias ocasiona separação de fases, diminuindo a integridade estrutural dos filmes. Debeaufourt e Voilley (1995) e Perez-Gago e Krochta (2001) verificaram que a adição de lipídios associada a de surfatante podem melhorar as características dos filmes pela diminuição do tamanho dos glóbulos de gordura tornando a estrutura mais compacta e pode prevenir a separação de fases melhorando as características dos filmes. Assim o objetivo deste trabalho foi caracterizar as propriedades mecânicas de filmes de ATP+PBAT com alto teor de amido, adicionados de tween 80 e óleo de soja e condicionados em diferentes condições de umidade.

## 7.3 MATERIAL E MÉTODOS

### 7.3.1 Material

O amido de mandioca (*Manihot esculenta*) foi fornecido pela Indemil (Diadema SP), sob marca AmidoMani. O amido apresentou  $14,44 \pm 0,55\%$  de umidade,  $0,23 \pm 0,07\%$  de cinzas,  $0,26 \pm 0,07\%$  lipídios e  $0,24 \pm 0,006\%$  de proteínas, o teor de amilose foi igual a  $22,5 \pm 3,9\%$ , estimada pelo método de Landers, Gbur e Sharp (1991). O polímero biodegradável poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) foi fornecido pela empresa BASF (Brasil) sob nome comercial de Ecoflex<sup>®</sup> F. O glicerol comercial (Dinâmica, Brasil) foi utilizado como plastificante e o surfatante utilizado foi o monoOSeato de sorbitan etoxilado (Synth, Brasil), nome comercial tween 80 (TW), com balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) igual a 15,0, densidade de  $1,07 \text{ g/cm}^3$ . O óleo de soja refinado (OS) procedente da refinadora Bunge Alimentos S.A foi adquirido no mercado local.

### 7.3.2 Produção das blendas de amido e PBAT por extrusão de sopro

Os filmes foram processados em extrusora piloto mono-rosca marca BGM (modelo EL-25, Brasil) por sistema de sopro em balão, equipada com rosca de 250 mm de diâmetro, matriz circular com anel de resfriamento para formação de filmes com 150 a 300 mm de diâmetro, bobinador e granulador. A velocidade da rosca foi mantida em 30 rpm, o programa de temperatura utilizado foi de  $120^\circ\text{C}$  para as 3 zonas do canhão,  $120^\circ\text{C}$  para a matriz formadora dos pellets e igual a  $125^\circ\text{C}$  na zona 1 e  $130^\circ\text{C}$  na zona 2 da matriz circular do balão.

Foram processados filmes de amido termoplástico (ATP)+PBAT contendo óleo de soja e tween 80 nas quantidades descritas na Tabela 7.1. Filmes com 100% de ATP (F100) e filmes com 65% de ATP + 35% de PBAT sem surfatante e/ou óleo de soja (F0) foram elaborados. A quantidade de glicerol adicionada variou conforme critérios de processabilidade.

O amido, glicerol, tween 80 e óleo de soja foram homogeneizados e extrusados para produção de pellets de amido termoplástico (ATP). Os pellets de ATP foram misturados aos pellets de PBAT e extrusados, produzindo pellets de ATP+PBAT que foram extrusados novamente para obter um material mais homogêneo. Os filmes foram produzidos pelo sistema de sopro em balão, bobinados

e armazenados em embalagens de papel laminado até o momento das análises. Os filmes de amido foram produzidos a partir da extrusão do amido e do glicerol, ao total foram realizadas três peletizações para padronizar o cisalhamento sofrido pelo amido.

**TABELA 7.1 Formulações dos filmes elaborados a partir de blends de ATP+PBAT adicionadas de óleo de soja (OS) e/ou tween 80 (TW).**

<b>Formulação</b>	<b>Amido</b> (g/100g ATP+PBAT)	<b>PBAT</b> (g/100g ATP+PBAT)	<b>Glicerol</b> (g/100g amido)	<b>Óleo de Soja</b> (g/100g amido)	<b>Tween 80</b> (g/100g amido)
F0	65	35	30	0	0
F1	65	35	24,5	0,5	0
F2	65	35	24,0	1,0	0
F3	65	35	24,0	0,5	0,5
F4	65	35	23,5	1,0	0,5
F5	65	35	23,5	0,5	1,0
F6	65	35	23	1,0	1,0
F100	100	0	30	0	0

### 7.3.3 Determinação da densidade e espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro manual (resolução 0,001 mm, Mitutoyo, Brasil). A espessura final foi determinada pela média aritmética de 18 medidas aleatórias sobre a área do filme. A densidade foi determinada em corpos de prova cortados em quadrados de 2,5 x 2,5 cm, condicionadas por 30 dias em dessecador com cloreto de cálcio, após este período foram pesados para o cálculo da densidade, sendo esta a média aritmética de 18 determinações.

### 7.3.4 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas avaliadas seguiram a normativa D 882 – 88 da ASTM (ASTM, 1995). Foi analisada a resistência máxima à tração, percentagem de alongação e o módulo de elasticidade (Young). As propriedades de tensão foram determinadas usando um texturômetro Stable Micro System, modelo TA.TX2i

(Inglaterra). Os corpos de prova foram cortados nas dimensões de 100 mm de comprimento e 10 mm de largura, condicionados em dessecadores contendo soluções salinas saturadas que proporcionaram umidades relativas (UR) de 32,8%, 52,9 e 90%, até atingirem o equilíbrio (URE), conforme determinado nas isotermas. Os corpos de prova foram colocados entre grampos pneumáticos, a tensão foi medida em MPa e a deformação (% de alongação). A distância entre as garras foi de 50 mm e a velocidade de tração de 8,3 mm/min. Os testes foram realizados em sala climatizada a 25°C. Obtiveram-se 5 determinações para cada amostra.

### **7.3.5 Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A análise de infravermelho foi realizada em espectrofotômetro FTIR Bomem FT-100 acoplado com dispositivo para leitura da refletância total atenuada equipado com cristal de diamante/ZnSe com tripla reflexão do Laboratório de Química da Universidade Estadual de Maringá. A região espectral investigada foi de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram condicionadas por 15 dias em dessecador contendo  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Os espectros foram obtidos em triplicatas.

### **7.3.6 Determinação da água de sorção**

Foram produzidos corpos de prova dos filmes medindo 25 x 25 mm, estes foram armazenados em dessecador contendo cloreto de cálcio por 30 dias. Após foram pesados e condicionados em recipiente fechado contendo soluções salinas saturadas nas UR de 32,8, 52,4 e 90%. Os corpos de prova foram pesados até obter três pesagens consecutivas iguais e a umidade foi determinada por estufa a 105°C.

## **7.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **7.4.1 Espessura, densidade e umidade**

Os valores da umidade dos filmes nas condições de UR estudadas estão apresentados na Tabela 7.2. Os filmes com PBAT na mistura apresentaram menor umidade a 53 e 90% UR e diferiram ( $p < 0,05$ ) dos filmes com 100% de amido (F100).

Com o aumento da UR todos os filmes apresentaram um aumento da umidade, sendo maior nos filmes com 100% de amido.

**TABELA 7.2 Espessura, densidade e umidade dos filmes sob diferentes condições de umidade relativa de equilíbrio (UR).**

<b>Filme</b>	<b>Espessura*</b> ( $\mu\text{m}$ )	<b>Densidade*</b> ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	<b>URE</b> (%)	<b>Umidade</b> (g água/g sólidos)
F100	334 <sup>a</sup>	2,24 <sup>a</sup>	33	0,10 $\pm$ 0,001 <sup>ab</sup>
			53	0,22 $\pm$ 0,073 <sup>a</sup>
			90	0,67 $\pm$ 0,005 <sup>a</sup>
F0	200 <sup>b</sup>	1,34 <sup>bc</sup>	33	0,16 $\pm$ 0,002 <sup>a</sup>
			53	0,21 $\pm$ 0,010 <sup>ab</sup>
			90	0,59 $\pm$ 0,020 <sup>b</sup>
F1	221 <sup>b</sup>	0,91 <sup>d</sup>	33	0,09 $\pm$ 0,010 <sup>b</sup>
			53	0,14 $\pm$ 0,005 <sup>ab</sup>
			90	0,37 $\pm$ 0,010 <sup>e</sup>
F2	237 <sup>b</sup>	1,26 <sup>c</sup>	33	0,10 $\pm$ 0,010 <sup>ab</sup>
			53	0,12 $\pm$ 0,050 <sup>b</sup>
			90	0,41 $\pm$ 0,005 <sup>cde</sup>
F3	119 <sup>b</sup>	1,18 <sup>cd</sup>	33	0,08 $\pm$ 0,050 <sup>b</sup>
			53	0,13 $\pm$ 0,010 <sup>ab</sup>
			90	0,46 $\pm$ 0,010 <sup>c</sup>
F4	145 <sup>b</sup>	1,20 <sup>cd</sup>	33	0,12 $\pm$ 0,009 <sup>ab</sup>
			53	0,17 $\pm$ 0,002 <sup>ab</sup>
			90	0,45 $\pm$ 0,008 <sup>cd</sup>
F5	173 <sup>b</sup>	1,12 <sup>cd</sup>	33	0,09 $\pm$ 0,010 <sup>b</sup>
			53	0,13 $\pm$ 0,010 <sup>ab</sup>
			90	0,41 $\pm$ 0,030 <sup>cde</sup>
F6	118 <sup>b</sup>	1,56 <sup>b</sup>	33	0,10 $\pm$ 0,004 <sup>ab</sup>
			53	0,14 $\pm$ 0,008 <sup>ab</sup>
			59	0,42 $\pm$ 0,010 <sup>cde</sup>

\* Determinado sob URE de 2%

<sup>abcde</sup> Médias nas mesmas condições de URE com letras iguais não diferem ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey

Todos os filmes adicionados de óleo e/ou surfatante (F1 a F6) apresentaram menor umidade sob alta UR (90%) que filmes com 65% de amido (F0) e filmes com

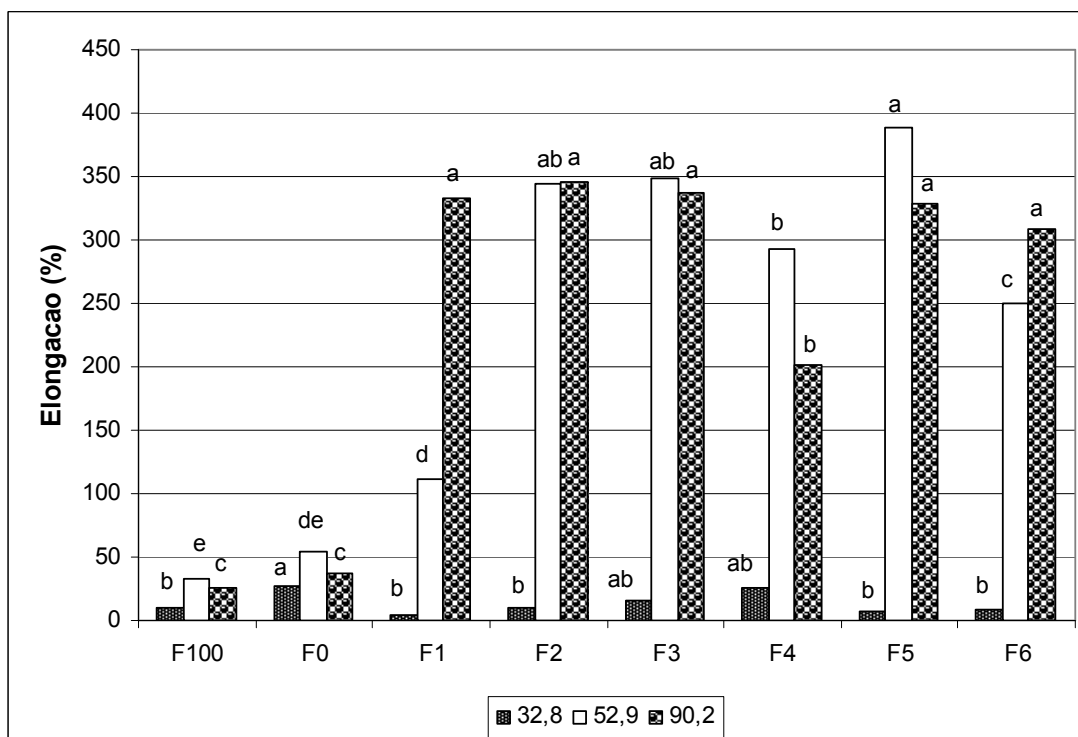
100% de amido (F100), indicando que a presença destas substâncias reduziu a higroscopicidade dos filmes. Não houve diferença na umidade dos filmes adicionados de óleo com os filmes contendo óleo+surfatante, indicando que o efeito observado se deve a presença do lipídio.

A espessura e a densidade também variaram nos filmes adicionados de óleo e/ou surfatante, estes apresentaram menores valores de espessura e densidade que filmes com 65 ou 100% de amido, sendo exceção filmes F6 que apresentaram maior densidade que os filmes F0. A adição de óleo e/ou surfatante propiciou menor densidade e espessura aos filmes, provavelmente, pelo aumento da adesão interfacial entre os polímeros da blenda, resultando em filmes mais compactos.

#### **7.4.2 Propriedades Mecânicas**

Com o aumento da URE os valores de resistência máxima na ruptura (Figura 7.1) diminuíram em todos os filmes, o que se deve a ação plastificante da água sobre as cadeias do amido; outros autores verificaram este comportamento em filmes de amido (MALI et al., 2005; TALJA et al., 2006). Filmes de ATP (F100) e filmes com 65% de ATP (F0) apresentaram aumento da elongação com o aumento da URE, os valores foram máximos a 53% UR e decresceram em condições de alta umidade relativa (>90% UR), os demais filmes apresentaram elongação máxima a 52,9% UR. Talja et al. (2006) verificaram comportamento semelhante em filmes de amido, segundo estes autores o aumento da elongação atinge um máximo e com o aumento da UR os valores diminuem devido à substituição de ligações entre amido-amido e plastificante-amido por ligações mais fracas como amido-água e plastificante-água ou pelo aumento nas zonas cristalinas do filmes, o que diminuiria a mobilidade das cadeias de amido.

Filmes com adição de OS apresentaram aumento expressivo na elongação em valores de umidade maiores que 33%, com 1% de OS (F2). Filmes contendo OS+TW (F3, F4, F5 e F6) apresentaram valores de elongação entre 200 a 350%, sendo que não houve diferença significativa entre os valores obtidos nas umidades de 52,9 e 90%, indicando que a alta UR associada a presença de OS e TW favoreceu a elongação dos filmes.



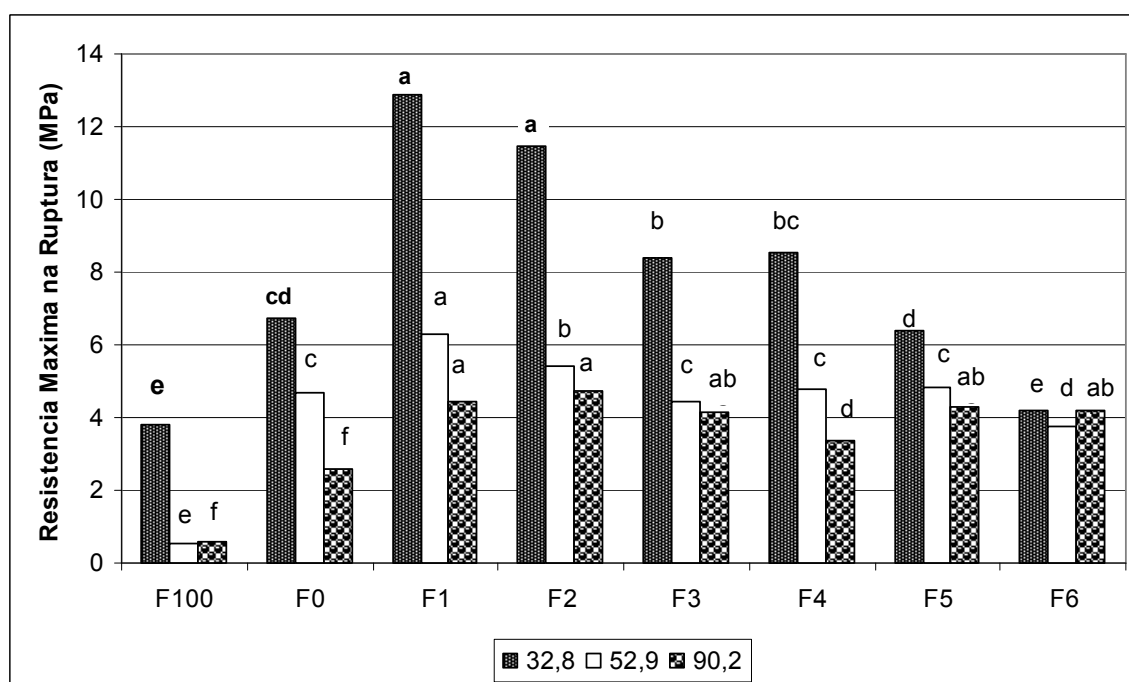
**FIGURA 7.1** Elongação (%) de filmes de amido (F100) e filmes de amido+PBAT sem (F0) e com adição de OS (F1 e F2) ou com OS+TW (F3,F4,F5 e F6)

Filmes formulados com óleo de soja apresentaram aumento de pelo menos 7 vezes na elongação quando comparados aos filmes com 100% de amido (F100) e aos filmes com 65% de amido sem adição de OS ou TW (F0), a partir de 33% de UR (Figura 7.1). Os resultados sugerem que o óleo de soja atuou como um plastificante e que houve um sinergismo entre a presença de OS e o aumento da UR. O aumento da elongação dos filmes adicionados com OS e/ou TW não pode ser relacionado com o efeito da umidade, pois não houve diferença destes valores a 33 e a 53% de URE (Tabela 7.2) e filmes com 100 ou 65% de amido sem adição de OS e/ou TW apresentaram as maiores umidades e os menores de elongação.

Não houve aumento significativo na elongação com o aumento da quantidade de óleo. Filmes adicionados de óleo de soja apresentaram melhores valores de elongação com o aumento da adição de surfatante, embora o efeito não tenha sido significativo. Rodrigues et al. (2006) verificaram comportamento semelhante em filmes com surfatante, segundo os autores o surfatante pode facilitar a presença de glicerol entre as cadeias de amido aumentando a mobilidade.

Bourtonn e Chinnan (2009) observaram efeito contrário ao observado neste trabalho, verificando uma diminuição na alongação nos filmes de amido adicionados de lipídios, segundo os autores os filmes apresentaram menor integridade estrutural devido separação de fases. Já Pelissari et al. (2009) observaram um aumento na alongação com a presença de óleo de orégano em filmes de amido, segundo os autores se deve ao efeito plastificante do óleo.

A resistência máxima na ruptura variou com a umidade e com a formulação. Comparando os filmes sob 53% de UR verifica-se que a adição de 35% de PBAT permitiu aumento significativo na resistência dos filmes aumentando de 0,55 (F100) para 4,58 MPa (F0). Filmes com 100% (F100) e 65% (F0) de ATP sem adição de OS e/ou TW apresentaram menor resistência que os que continham estas substâncias em todas as condições de UR avaliadas. Os resultados de resistência indicaram que a presença de OS reforçou a estrutura dos filmes.



**FIGURA 7.2** Resistência máxima à ruptura de filmes de amido (F100) e filmes de amido+PBAT sem (F0) e com adição de óleo de soja (F1 e F2) ou com óleo de soja + tween 80 (F3,F4,F5 e F6)

Em condições de baixa umidade os filmes adicionados de óleo de soja foram resistentes e rígidos, com o aumento da UR a partir de 33% os filmes apresentaram resistência moderada e alta flexibilidade, sendo mais resistentes que os com 65 ou

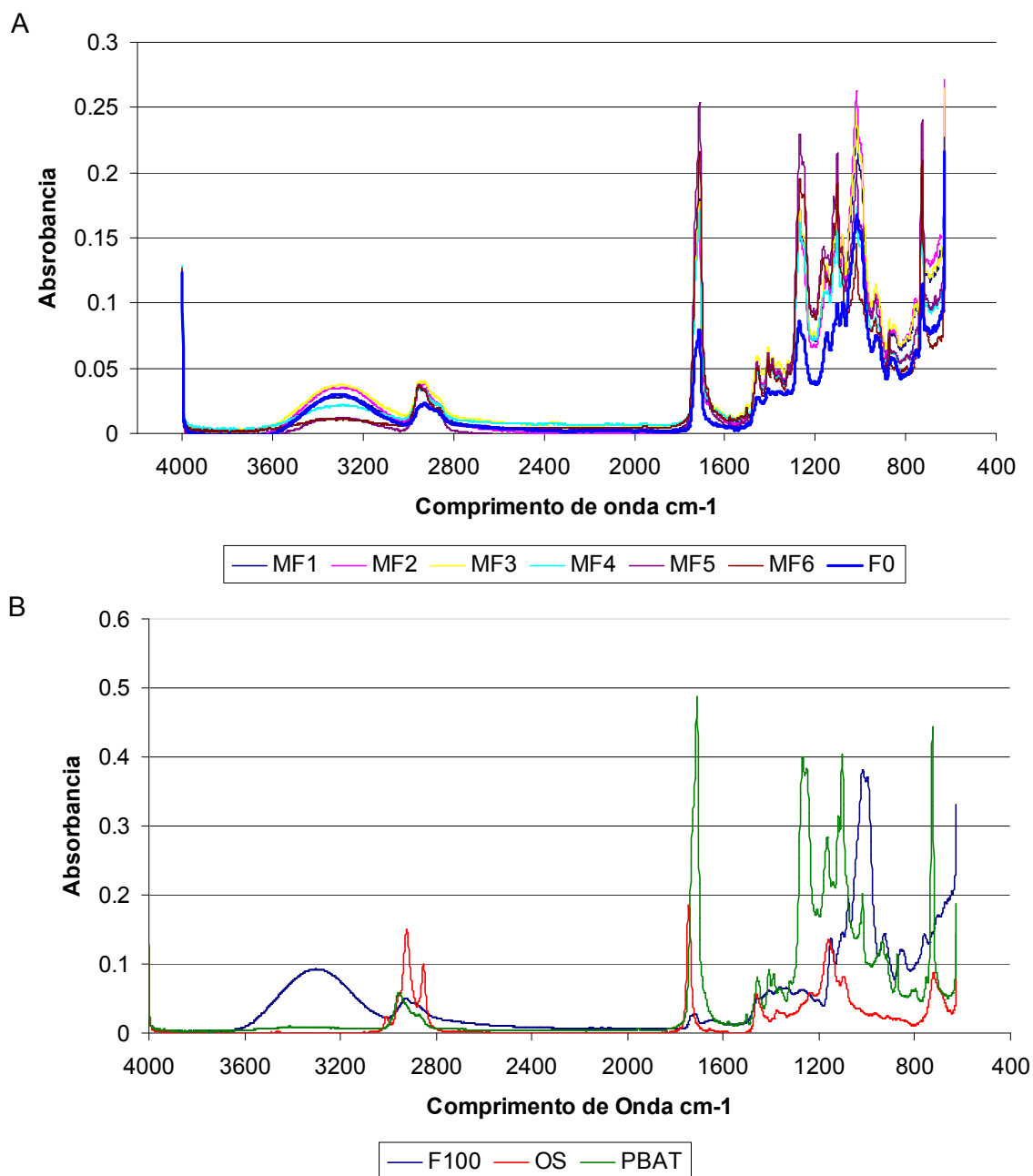
100% de amido sem adição de OS e/ou TW. Na condição de 53% de UR filmes com OS sem surfatante (F1 e F2) foram os mais resistentes, sendo os com 0,5% de óleo de soja (F1) os mais resistentes (6,41 MPa).

A redução da resistência com a adição de TW pode estar relacionada com interações entre o amido e o surfatante. Chen, Kuo e Lai (2009) verificaram a redução na resistência de filmes de amido adicionados de ésteres de sacarose como surfatantes. Segundo estes autores os surfatantes podem formar complexos ou interações com o amido diminuindo as interações entre amilose-amilose, enquanto a porção hidrofóbica (grupos de elevada massa molecular) do surfatante pode formar agregados entre as cadeias de amido, dificultando a formação estrutural do filme. Já Tang e Copeland (2006) estudaram a formação de complexo amido-lipídio e verificaram que tripalmitina não forma complexo com o amido. Segundo os autores os triglicerídeos como o OS não forma complexo com lipídio.

Muitos autores verificaram redução na resistência mecânica de filmes adicionados de lipídios (BOURTONN e CHINNAN, 2009; PELISSARI et al. 2009; HAN, 2006; SHELLHAMMER e KROCHTA, 1997). Neste trabalho a resistência aumentou na presença de OS contrariando o comportamento apresentado quando filmes com amido são adicionados de lipídios. Estes resultados sugerem que o óleo propiciou maior adesão entre as cadeias poliméricas do amido e do PBAT atuando como um compatibilizante. Ren et al. (2009) em filmes obtidos por amido+PBAT verificaram um aumento na resistência quando um compatibilizante foi adicionado às blendas devido o aumento na adesão entre o amido e o PBAT, confirmando que a presença do OS em filmes de amido+PBAT pode aumentar a adesão interfacial dos polímeros.

#### **7.4.3 Espectro de infravermelho**

Os espectros obtidos para os filmes elaborados com 100% de ATP (F100), com 100% de PBAT e do OS estão apresentados na Figura 7.3-B, já os espectros dos filmes elaborados por blendas de amido+PBAT estão apresentados na Figura 7.3-A.



**FIGURA 7.3** Espectros no infravermelho obtidos para filmes de amido+PBAT sem (F0) e com adição de OS e/ou TW (A) e dos filmes com 100% de amido ou PBAT e do OS (B).

Kijchavengkul, Auras e Rubino (2008) caracterizaram o espectro no infravermelho para filmes de PBAT e Fang et al. (2002) e Zullu e Innance (2009) obtiveram os espectros para filmes de amido de batata e amido de milho, sendo os espectros obtidos por estes autores semelhantes aos apresentados na Figura 7.3-B.

O espectro determinado para o filme de PBAT, caracterizou-se pela presença de pico na região de 1708 cm<sup>-1</sup> devido estiramento das carbonilas (C=O) e na região

de  $1269\text{ cm}^{-1}$  devido estiramentos dos grupos C-O que representam as ligações ésteres e entre  $1020\text{-}880\text{ cm}^{-1}$  estiramentos devido a presença do anel benzeno substituído. Já para os filmes de amido (F100) caracterizam pela presença de uma banda larga na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$  devido estiramentos vibracionais de hidroxilas ligadas inter e intra cadeia, apresenta também, na região de  $2968\text{ cm}^{-1}$  uma banda devido estiramentos relativos aos grupos C-H ligados ao anel e pico na região de  $1151\text{-}931\text{ cm}^{-1}$  devido estiramentos vibracionais de grupos C-O, sendo os picos em  $1080$  e  $1020\text{ cm}^{-1}$  característicos de estiramentos de grupo C-O ligados ao anel de glicose.

Nos espectros de OS (Figura 7.3-B) verifica-se um pico de baixa intensidade em  $3012\text{ cm}^{-1}$  devido estiramento de CH presente em alceno, na região de  $2925$  e  $2856\text{ cm}^{-1}$  relativos a estiramentos de grupos  $\text{CH}_2$  de alcanos, em  $1742\text{ cm}^{-1}$  pico relativos a  $\text{C}=\text{O}$  e em  $1110\text{ cm}^{-1}$  de grupo C-O ambos relativos a ligações ésteres, em  $1467\text{ cm}^{-1}$  relativo à deformação do grupo  $\text{CH}_2$  do alcano e em  $720\text{ cm}^{-1}$  relativa à deformação angular assimétrica de grupos  $\text{CH}_2$  característicos de cadeia longa de hidrocarbonetos (Figura 7.3-B). O espectro do tween 80 apresentou banda larga em  $2914\text{ cm}^{-1}$  relativos a grupos CH, em  $1795$  e  $1095\text{ cm}^{-1}$  relativo a  $\text{C}=\text{O}$  e C-O de ligação ésteres e em  $904\text{ cm}^{-1}$  relativo a grupo  $-\text{CO}$ .

Observando a Figura 7.3-A verifica-se que os espectros dos filmes com 65% de amido sem ou com adição de OS e/ou TW assemelharam-se nos picos e bandas, porém quando adicionados de OS e/ou TW apresentaram bandas e picos mais intensos nas regiões de  $1740$  a  $1710\text{ cm}^{-1}$ ,  $1270\text{ cm}^{-1}$  e  $1020\text{ cm}^{-1}$ , sendo que os filmes F1 apresentaram maior intensidade de picos e bandas nestas regiões espectrais (Fig. 7.3-A). Filmes com maior quantidade de TW (F5 e F6) comparados os demais filmes praticamente não apresentaram banda em  $3340\text{ cm}^{-1}$  e os picos na região de  $1740$  e  $1710\text{ cm}^{-1}$  foram menos intensos.

Os filmes com OS apresentaram picos mais intensos na região que indica a presença de grupos do tipo C-O e  $\text{C}=\text{O}$  de ligações ésteres no PBAT ( $1710$  e  $1270$ ) e na região que evidencia a presença de grupos C-O ligados ao anel do amido ( $1020$ ), assim a presença de OS nos filmes propiciou o aumento destas ligações. Os grupos carbonilas das ligações ésteres podem interagir com grupos hidroxilas do amido através de interações fracas conhecidas como pontes de hidrogênio, interações hidrofóbicas também podem ocorrer entre o óleo e o poliéster por semelhança de polaridade e os resultados indicam que houve aumento de grupos C-

O ligados ao anel da glicose. Assim sob estas condições uma maior adesão interfacial entre os polímeros da blenda foi obtida, provavelmente, pelo somatório do efeito de várias interações fracas.

Substâncias capazes de aumentar a adesão entre as cadeias poliméricas e que promovem melhora nas propriedades dos filmes são conhecidas como compatibilizante (REN et al., 2009; KALAMBUR E RIZVI, 2006). Estas substâncias são adicionadas para permitir a reação do amido com outros grupos químicos por um processo conhecido como extrusão reativa. Raquez et al. (2008) verificaram que filmes de ATP extrusados na presença de anidrido maléico apresentaram no espectro de infravermelho pico em  $1720\text{ cm}^{-1}$ , característico de grupo C=O, segundo os autores indicando a presença de ligação éster entre amido e o compatibilizante. Nas condições de extrusão realizadas neste trabalho é pouco provável que tenha ocorrido ligação covalente entre o OS e os polímeros da blenda, o efeito observado sobre as propriedades mecânicas provavelmente foi devido à presença de interações fracas entre o OS e o amido e entre o OS e o PBAT.

## 7.5 CONCLUSÕES

Filmes de amido+PBAT com alto teor de amido, adicionados de óleo de soja, apresentam boas propriedades mecânicas, sendo que o aumento da umidade melhora a performance dos filmes. A presença dos lipídios melhora a processabilidade por extrusão e permite reduzir a quantidade de glicerol, resultando em boa expansão do balão e em filmes bobináveis. O óleo de soja atua como um compatibilizante entre o amido e o PBAT o que se deve ao aumento de grupos característicos de ligações ésteres e de carbonilas ligados ao anel de glicose . Desta forma os lipídios associam-se quimicamente com os polímeros das blends aumentando as interações entre as frações poliméricas e melhorando a mistura polimérica pelo aumento da adesão interfacial dos polímeros. Conseqüentemente, filmes com óleo apresentam menor umidade e melhores propriedades mecânicas que filmes sem adição de lipídios.

## 7.6 REFERÊNCIAS

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.). Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting - D882-88. In: *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia:ASTM, 1996.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on starch plasticized: thermal and mechanical behaviors. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, p. 111-122, 2004.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems. *Polymer Engineering and Science*, v. 41, n.5, p.727-733, 2001.

BASF. Production Information Ecoflex F BX 7011. Disponível em: [www.basf.de/ecoflex](http://www.basf.de/ecoflex). Acesso em: 18 fev 2009.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M. S. Improvement of water barrier property of rice starch-chitosan composite film incorporate with lipids. *Food Science and Technology International*. 15, 149, (2009). DOI:10.1177/102013208105993.

CHEN, C.; KUO, W.; LAI, L. Effect of surfactantes on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hasian-tsaio leaf gum films. *Food Hydrocolloids*, n. 23, p. 714-721, 2009.

COSTA, D. L. M. *Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)*. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

DEBEAUFORT F.; VOILLEY A. Effect of surfactants and drying rate on barrier properties of emulsified edible films. *International Journal of Food Science & Technology*, 30, 2, p. 183-190, 1995.

FANG, J. M.; FOWLER, P. A.; TOMKINSON, J.; HILL, C. A. S. The preparation and characterization of a series of chemically modified potato starches. *Carbohydrate Polymers*. N. 47. p. 245-252, 2002.

GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Food Chemistry and Toxicology*. V. 665, n. 6, p. 941-947. 2000.

HAN, J. H.; SEO, G. H.; PARK, I. M.; KIM, G.N.; LEE, D. S. Physical and mechanical properties of pea starch edible films containing beesswx emulsions. *Food Engineering and Physical Properties*. V. 71, n. 6. p. E290-E295, 2006.

KALAMBUR, S.; RIZVI, S.S.H. On overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion. *Journal of Plastic film and Sheeting*. 2006; 22; 39. DOI: 10.1177/87566087906062729.

KESTER, J.J; FENNEMA, O.R. Edible films and coatings: a review. *Food Technology*. p. 47-59, 1986.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC. *Polymer Testing*. N. 27, p. 55-60, 2008.

LANDERS, P.S.; GBUR, E.E.; SHARP, R.N. Comparison of two models to predict amylose concentration in rice flours as determined by spectrophotometric assay. *Cereal Chemical*. V. 68, n.5, p. 545-548, 1991.

LIU, L.; KERRY, J. F.; KERRY, J. P. Effect of food ingredients and selected lipids on the physical properties of extruded edible films/casing. *International Journal of Food Science and Technology*, 2006, v. 41, p. 295-302, 2006.

MALI, S; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTION, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*. V. 75, p. 453-460, 2006.

MALI, S; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, n. 60, p. 283-289, 2005.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, n. 72, p. 82-87, 2008.

PELISSARI, F. M.; GROSSMANN, M.V. E.; YAMASHITA, F.; PINEDA, E. A. Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch-Chitosan Films INCORPORATED WITH OREGANO ESSENTIAL OIL. *J. Agric. Food Chem*. N. 57, p. 7499-7504, 2009.

PEREZ-GAGO; KROCHTA. Lipid particle size effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein/beewax emulsion films. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*. V. 49, n. 2, p. 996-1002, 2001.

RAQUEZ, J.; NABAR, Y.; SRINIVASAN, M.; SHIN, B.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers*. 74. p. 159-169, 2008.

REN, J.; FU, H.; REN, T. YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*. n.77. p. 576-582, 2009

RODRÍGUES, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATÉ, J. I. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*. V. 39. p. 840-846, 2006.

ROSA, D.S; FRANCO, B.L.M.; CALIL, M.R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. V.11, n. 2, p. 82-88, 2001

SARAZIN, P.; LI, G.; ORTS, W. J.; FAVIS, B. D. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer*, n. 49, 599-609, 2008.

SHELLHAMMER, T. H.; KROCHTA, J. M. Whey protein emulsion film performance as affected by lipid type and amount. *Journal of Food Science*. V. 62, n. 2, p. 390-394, 1997.

TALJA, R.A; HELÉN H.; ROOS, Y.H.; JOUPPILA, K. Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch based edible films. *Carbohydrate Polymers* (2007), doi: 10.1016/j.carbpol.2007.05.037.

TANG, M. C.; COPELAND, L. Analysis of complexes between lipids and wheat starch. *Carbohydrate Polymers*, n. 67, p. 80-85, 2007.

VILPOUX, O.F. AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. (Ed.) *Cultura de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas*. V. 3. Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargil, 2003. Cap. 18, p. 499-529.

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

## **CAPÍTULO VIII**

---

### **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

## 8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de extrusão de sopro em balão é adequado para produzir filmes de blendas de amido termoplástico (ATP) e poli(butileno adipato co-succinato) (PBAT) com alto teor de amido, no entanto, concentrações de glicerol maiores ou iguais a 30% são necessárias para melhorar a processabilidade e formação do balão. Dependendo da concentração de amido e do processo de extrusão maior trabalho mecânico é empregado na formação das blendas, sendo esta condição a que propicia filmes com melhores características.

A concentração de amido influencia as propriedades mecânicas dos filmes, à medida que há um aumento da concentração do biopolímero os filmes tornam-se mais higroscópicos. Filmes com resistência apropriada ao uso em embalagens são obtidos com até 65% de amido, embora considerados de baixo desempenho quanto à tração em condições de alta umidade relativa.

A adição do surfatante tween 80 prejudica a formação estrutural dos filmes de amido, aumenta os coeficientes de difusão e de solubilidade e, conseqüentemente, há um aumento da PVA. O principal fator para o menor desempenho destes filmes são às alterações estruturais como menor compactação e interação da parte hidrofílica do surfatante com o vapor de água, sugerindo incompatibilidade do surfatante com o amido, pelo menos nas concentrações estudadas.

A adição de óleo de soja melhora as propriedades dos filmes de ATP+PBAT aumentando a flexibilidade e resistência para valores semelhantes aos dos filmes de polietileno. A PVA destes filmes é menor que a de filmes puros de PBAT no intervalo de umidade de 33 a 64%. O óleo de soja atua como um compatibilizante entre o amido e o PBAT, estabelecendo, provavelmente, interações com ambos os polímeros o que ocasiona maior adesão interfacial entre as frações poliméricas.

Os filmes obtidos apresentam potencial para uso na área de alimentos, os filmes com maior PVA permitem trocas com o meio ambiente evitando a condensação de vapor de água no interior da embalagem, além do amido exercer efeito de barreira ao CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, podendo auxiliar na conservação de alimentos como frutas e hortaliças. Filmes com bom desempenho quando submetidos à tração e estáveis às variações de umidade, como os adicionados de óleo, também podem ser aplicados para elaborar embalagens que visem atender os serviços de alimentação, auxiliando na redução dos resíduos gerados por estes serviços.