



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARCELO MEDRE NOBREGA

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO PRODUZIDOS
POR EXTRUSÃO:
ESTUDO DAS PROPRIEDADES POR MEIO DE REDES
NEURAS ARTIFICIAIS E DESENVOLVIMENTO DE
FORMULAÇÕES CONTENDO ÁCIDOS GRAXOS
SATURADOS**

Londrina
2011

MARCELO MEDRE NOBREGA

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO PRODUZIDOS POR
EXTRUSÃO:
ESTUDO DAS PROPRIEDADES POR MEIO DE REDES
NEURAS ARTIFICIAIS E DESENVOLVIMENTO DE
FORMULAÇÕES CONTENDO ÁCIDOS GRAXOS
SATURADOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência de Alimentos, do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Yamashita
Co-orientador: Prof. Dr. Evandro Bona

Londrina
2011

MARCELO MEDRE NOBREGA

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO PRODUZIDOS POR
EXTRUSÃO:
ESTUDO DAS PROPRIEDADES POR MEIO DE REDES NEURAIS
ARTIFICIAIS E DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES
CONTENDO ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência de Alimentos, do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fábio Yamashita
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Dionísio Borsato
UEL – Londrina – PR

Prof. Luis Antonio Minim
Universidade Federal de Viçosa

Londrina, 18 de fevereiro de 2011.

DEDICATÓRIA

A Deus, onde renovo minhas forças.

A Maria, em quem creio, confio e me entrego
todos os dias.

Aos meus pais, Marcelo e Miriam, pelo apoio
e amor incondicional que é
a base da nossa relação.

A minha irmã, Isabella, que sempre me apoiou.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador o Prof. Fabio Yamashita que me orientou de forma admirável, pela amizade, confiança, a liberdade na condução do trabalho e a sua maravilhosa e gratificante companhia por estes dois anos.

Ao meu co-orientador o Prof. Evandro Bona pela confiança, responsabilidade e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Profa. Maria Victoria E. Grossmann pela disponibilidade em compartilhar conhecimentos.

Ao Prof. Dionisio Borsato que sempre acompanhou o trabalho, pela sua companhia, amizade e todos os ensinamentos que ultrapassam a academia.

Ao Prof. Rui Sergio dos Santos Ferreira da Silva por todo seu incentivo para fazer o curso e também por acompanhar o desenvolvimento, mesmo não estando na academia.

À Juliana por compartilhar o desenvolvimento e a realização deste trabalho, pela amizade, pela presença constante e divertida, cuja companhia tornou minhas manhãs bem humoradas.

À Carmen pelas imensas contribuições não só em nível de desenvolvimento teórico, mas também de formação pessoal, minha imensa gratidão e amizade.

À Sandra Rezende pela seriedade e competência que contribuem para o sucesso do programa de mestrado e doutorado em Ciência de Alimentos da UEL.

Ao Sr. Nelson Heitor Fuzinato pela disponibilidade em compartilhar experiências, cuja participação foi fundamental na condução deste trabalho.

A meus amigos: Felipe, Eduardo e Marcos por proporcionar momentos que fizeram sair da realidade de estudo e durante os quais pude encher a alma de vontade e determinação para fazer o máximo.

A meus amigos: Cláudio, Elisa, Juliana, Juliana e Juscélio pela amizade, cumplicidade, por tornarem os dias mais divertidos deixando este processo mais descontraído e fizeram com que, principalmente, ao final da caminhada eu não me sentisse nenhum pouco cansado.

Aos meus avós por apoiarem todas as decisões e por suas presenças, que são a fonte de inspiração dos meus dias.

A minha Mãe, meu Pai e minha irmã por todo apoio, confiança, ajuda e disposição. Que este seja apenas mais um passo da nossa história.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Quem tem confiança , tem tudo!”

“Maria, eu te saúdo!

Saúda-me, também tu!”

Pe. J. Kentenich

NOBREGA, Marcelo Medre. **Filmes biodegradáveis de amido produzidos por extrusão: estudo das propriedades por meio de redes neurais artificiais e desenvolvimento de formulações contendo ácidos graxos saturados**. 2011. 161 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2011.

RESUMO

O volume de plástico utilizado e descartado é crescente, e constitui um grave problema ambiental. A utilização de polímeros biodegradáveis e preferencialmente de fonte renovável, como o amido pode minimizar esta situação. Um dos objetivos deste trabalho foi utilizar redes neurais artificiais, tipo mapas auto-organizáveis, para correlacionar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes biodegradáveis com a formulação e a construção de um modelo utilizando a rede neural tipo perceptron de múltiplas camadas com capacidade de predição das propriedades dos filmes com base na formulação. Outro objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de filmes de amido termoplástico e poli(butileno adipato co-tereftalato) incorporados com ácidos graxos saturados com diferentes tamanhos de cadeias carbônicas, os ácidos graxos podem atuar na redução da permeabilidade ao vapor de água e como reforçador das propriedades mecânicas. Os filmes foram caracterizados quanto a morfologia, propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água, análise térmica, cristalinidade, viscoelasticidade, infravermelho e Raman. Além dos filmes, foram produzidos perfis cilíndricos extrusados que tiveram suas propriedades mecânicas e viscoelásticas analisadas para entender se essas características estão relacionadas com a formação de balão no processo de extrusão.

Palavras-chave: Amido. Biofilme. Ácidos graxos saturados. Poli(butileno adipato co-tereftalato). PBAT. Redes neurais artificiais.

NOBREGA, Marcelo Medre. **Filmes biodegradáveis de amido produzidos por extrusão: estudo das propriedades por meio de redes neurais artificiais e desenvolvimento de formulações contendo ácidos graxos saturados**. 2011. 161 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2011.

ABSTRACT

The volume of plastic used and discarded is increasing, and is a serious environmental problem. The use of biodegradable polymers and preferably from renewable sources, such as starch can minimize it. One purpose of this study was to use artificial neural networks, self-organizing maps, to correlate the mechanical and barrier properties of biodegradable films to formulation and construct a model using the neural network multilayer perceptron capable of predicting the properties of films based on the formulation. Another objective was the development of films consisting of thermoplastic starch and poly (butylene adipate co-terephthalate) incorporated with saturated fatty acids with carbon chains of different sizes, fatty acids can act to reduce the permeability to water vapor and as a reinforcer of mechanical properties. The films were characterized by morphology, mechanical properties, water vapor permeability, thermal analysis, crystallinity, viscoelasticity, infrared and Raman. Besides the films, cylindrical extruded profiles were produced and had their mechanical and viscoelastic properties analysed to understand if these characteristics are related to the formation of balloon in the extrusion process.

Keywords: Starch. Biofilm. Saturated fatty acids. Poly (butylene adipate co-terephthalate). PBAT. Artificial neural networks.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura química do poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)	25
Figura 2.2 – Estrutura da amilose (A) e amilopectina (B).....	27
Figura 2.3 – Curva de tensão <i>versus</i> deformação.	32
Figura 2.4 – Esquema de produção de filme tubular por extrusão. Adaptado de Film Blowing (2001)	34
Figura 2.5 – Representação de um neurônio biológico	36
Figura 2.6 – Representação gráfica de um <i>perceptron</i> de múltiplas camadas com uma camada oculta. Adaptado de www.dtreg.com	40
Figura 3.1 – Comparação entre mapa de peso da variável PBAT (1) e variável PVA (6)	56
Figura 3.2 – Distribuição das formulações com diferentes concentração de amido termoplástico (ATp) e PBAT: (a) 100%PBAT, (b) 50%PBAT / 50%ATp, (c) 40%PBAT / 60%ATp, (d) 30%PBAT / 70%ATp, (e) 20%PBAT / 80%ATp e (f) 100%ATp	56
Figura 3.3 – Mapa de pesos das variáveis: (a) PVA, (b) teor de amido e (c) media de URE	58
Figura 3.4 – Comparação entre as formulações com diferentes concentrações de glicerol e PBAT: (a) 17% glicerol / 20% PBAT, (b) 30% glicerol / 20% PBAT, (C) 40% glicerol / 20% PBAT, (d) 17% glicerol / 50% PBAT, (e) 30% glicerol / 50% PBAT, (f) 40% glicerol / 50% PBAT	58
Figura 3.5 – Comparação dos mapas de peso das variáveis Tween (a) e PVA (b)	59
Figura 3.6 – Comparação dos mapas de peso das variáveis Acido Cítrico (a) e PVA (b)	60
Figura 3.7 – Comparação entre formulações: (a) 40% PBAT, 16% de glicerol e 44% de amido e (b) 40% PBAT, 16% de glicerol, 3,5% de acido cítrico e 40,5% de amido	60

Figura 3.8 – Mapas de peso das variáveis utilizadas na correlação das propriedades mecânicas dos filmes: (a) Glicerol, (b) PBAT, (c) Amido, (d) Tween, (e) Acido Cítrico e (f) Umidade Relativa de condicionamento	61
Figura 3.9 – Mapas de peso das variáveis resposta dos filmes: (a) Força Máxima na Ruptura, (b) Elongação, (c) Modulo de Young	62
Figura 3.10 – Distribuição das formulações: (a) 100% PBAT, (b) 100% ATp	62
Figura 3.11 – Localização das amostras com a variação do teor de PBAT e amido: (a) 80% PBAT e 20%ATp, (b) 70% PBAT e 30%ATp, (c) 60% PBAT e 40%ATp, (d) 43,5% PBAT e 56,5%ATp e (e) 16% PBAT e 84%ATp	63
Figura 3.12 – Distribuição das formulações com diferentes concentrações de surfatante: (a) 1,71% Tween e (b) 1,59% Tween	64
Figura 3.13 – Distribuição das formulações com diferentes concentrações de acido cítrico: (a) 2,5% Acido Cítrico, (b) 3,5% Acido Cítrico e (d) 4,5% Acido Cítrico	65
Figura 5.1 – Imagens dos filmes obtidas por microscopia ótica (aumento de 100X)	89
Figura 5.2 – Micrografias da superfície dos filmes por MEV. Magnitude de 400x	90
Figura 5.3 – Micrografias da fratura dos filmes por MEV. Magnitude de 1600x	91
Figura 5.4 – Isotermas de sorção de filmes de amido, glicerol, PBAT e ácidos graxos a 25°C ajustadas pelo modelo de GAB.....	99
Figura 6.1 – Espectros de absorção no infravermelho das amostras dos filmes contendo 20% de glicerol no ATp	111
Figura 6.2 – Espectros de absorção no infravermelho das amostras dos filmes contendo 25% de glicerol no ATp	111
Figura 6.3 – Espectros de Raman das amostras dos filmes contendo 20% de glicerol no ATp	113
Figura 6.4 – Espectros de Raman das amostras dos filmes contendo 25% de glicerol no ATp	114
Figura 6.5 – Espectros de Raman das amostras dos filmes contendo 25% de glicerol no ATp (parcial de 1000 a 1500 cm ⁻¹)	115

Figura 6.6 –	Curvas termogravimétricas dos filmes de amido, glicerol, PBAT e ácidos graxos saturados	116
Figura 7.1 –	Difratogramas de Raios-X de filmes de amido, glicerol, PBAT e ácido graxo condicionados a 58% de UR	129
Figura 7.2 –	Curvas de relaxação da amostra La20 condicionadas sob diferentes umidades relativas	132
Figura 7.3 –	Dados experimentais do teste de relaxação e curva de ajuste do modelo (Equação 3) em função do tempo total de ensaio (60 s) (a) e em função do tempo inicial de ensaio (2 s) (b)	134
Figura 8.1 –	Processo de formação do filme por extrusão sopro, ênfase na etapa do processo de obtenção do perfil extrusado cilíndrico	142
Figura 8.2 –	Curvas de relaxação dos perfis extrusados contendo 20% de glicerol, submetidos a 1% de alongamento	154
Figura 8.3 –	Curvas de relaxação dos extrusados contendo 25% de glicerol, submetidos a 1% de alongamento.....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 –	Formulações utilizadas para correlação da permeabilidade ao vapor de água.	52
Tabela 3.2 –	Formulações utilizadas para correlação das propriedades mecânicas.	53
Tabela 4.1 –	Faixa de concentração dos componentes das formulações dos filmes utilizados para construção do modelo por redes neurais artificiais para as propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água (PVA)	72
Tabela 4.2 –	Formulação dos filmes <i>Teste</i> e <i>Otimizado</i>	74
Tabela 4.3 –	Valores da correlação das amostras de treinamento, teste e erro médio das amostras de teste	75
Tabela 4.4 –	Propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água dos filmes <i>Teste</i> e <i>Otimizado</i> : calculados pelo modelo de RNA, experimentais e diferença relativa (ΔE)	76
Tabela 5.1 –	Formulações utilizadas na produção dos filmes	84
Tabela 5.2 –	Avaliação subjetiva dos filmes de amido, glicerol e PBAT com a adição de ácidos graxos	87
Tabela 5.3 –	Espessura dos filmes de amido, glicerol e PBAT com a adição de ácidos graxos	93
Tabela 5.4 –	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amido, glicerol e PBAT com a adição de ácidos graxos sob diferentes gradientes de umidade relativa de equilíbrio	95
Tabela 5.5 –	Parâmetros do modelo de GAB ajustado as isotermas de sorção dos filmes de amido com a incorporação de ácidos graxos	97
Tabela 5.6 –	Tensão máxima (T); alongação na ruptura (ϵ) e modulo de Young (Y) dos filmes com diferentes concentrações de glicerol e sentido de corte	100
Tabela 6.1 –	Formulações utilizadas na produção dos filmes	109

Tabela 6.2 –	Temperatura na taxa máxima (Tmax) de degradação de cada estagio e teor de resíduos, obtido pela análise de TGA das amostras de filmes de amido, glicerol, PBAT e ácidos graxos saturados	117
Tabela 7.1 –	Formulações utilizadas na produção dos filmes	126
Tabela 7.2 –	Índice de cristalinidade relativa (ICR) de filmes de amido, glicerol, PBAT com a adição de ácidos graxos	128
Tabela 7.3 –	Força máxima (F0) e porcentagem de relaxação de filmes de amido, glicerol e PBAT com a adição de ácidos graxos sob diferentes umidades relativas de condicionamento (URcond)	131
Tabela 7.4 –	Parâmetros do modelo de Peleg (Equação 3) calculados a partir dos testes de relaxação de filmes de amido, glicerol e PBAT com adição de ácidos graxos, sob diferentes umidades relativas de condicionamento	135
Tabela 8.1 –	Formulações dos perfis cilíndricos extrusados	144
Tabela 8.2 –	Diâmetro dos perfis cilíndricos extrusados de amido e glicerol com a adicao de ácidos graxos	147
Tabela 8.3 –	Tensão máxima (T); alongamento na ruptura (ϵ) e modulo de Young (Y) dos extrusados.....	149
Tabela 8.4 –	Tensão máxima (T) de corte dos perfis extrusados de amido e glicerol com a adição de ácidos graxos	152
Tabela 8.5 –	Força máxima (F0) e porcentagem de relaxação de perfis extrusados de amido de mandioca e ácidos graxos	155
Tabela 8.6 –	Parâmetros do modelo de Peleg para ensaios de relaxação de perfis extrusados de amido com adição de ácidos graxos, condicionados a 53% de umidade relativa.....	156

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG	algoritmo genético
ATp	Amido termoplástico
EME	Energia mecânica específica
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GAB	Guggenheim, Anderson e Boer
MAO	Mapas auto-organizáveis
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PBAT	Poli(butileno adipato co-tereftalato)
PBSA	co-poliésteres alifáticos
PCL	Policaprolactonas
PEA	Poliésteramidas
PHA	Poli-hidroxi-álcanoatos
PMC	Perceptron de múltiplas camadas
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
RNA	Redes neurais artificiais
SOM	Self-Organizing Map
TGA	Análise de termogravimetria
UR	Umidade relativa
URE	Umidade relativa de equilíbrio

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	19
1 INTRODUÇÃO	20
CAPÍTULO 2	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	24
2.2 AMIDO	26
2.3 ÁCIDOS GRAXOS	28
2.4 BLENDS POLIMÉRICAS DE AMIDO E OUTROS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	30
2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS	31
2.6 PROPRIEDADES DE BARREIRA	32
2.7 EXTRUSÃO	33
2.8 REDES NEURAIS	35
2.8.1 Mapas Auto-Organizáveis (MAO)	38
2.8.2 Perceptron de Múltiplas Camadas (PMC)	39
2.9 ALGORITMOS GENÉTICOS	41
2.10 BIBLIOGRAFIA	42
CAPÍTULO 3	49
3 ANÁLISE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA DE FILMES BIODEGRADÁVEIS E CORRELAÇÃO COM AS SUAS FORMULAÇÕES POR MEIO DE REDES NEURAIS ARTIFICIAIS	50
3.1 INTRODUÇÃO	50
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	51
3.2.1 Biofilmes	51
3.2.2 Mapa Auto-Organizável (MAO)	53
3.2.3 Implementação Computacional	55
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
3.3.1 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)	55
3.3.2 Propriedades Mecânicas	60
3.4 CONCLUSÕES	65
3.5 REFERÊNCIAS	65

CAPÍTULO 4	68
4 MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA AO VAPOR DE ÁGUA DE FILMES BIODEGRADÁVEIS POR MEIO DE REDES NEURAIS ARTIFICIAIS	69
4.1 INTRODUÇÃO	69
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	71
4.2.1 Filmes Biodegradáveis	71
4.2.2 Perceptron de Múltiplas Camadas (PMC)	72
4.2.3 Algoritmo Genético (AG)	73
4.2.4 Implementação Computacional	73
4.2.5 Produção dos Filmes Biodegradáveis	73
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.3.1 Modelos de Propriedades Mecânicas e Permeabilidade ao Vapor de Água	74
4.4 CONCLUSÕES	78
4.5 REFERÊNCIAS	78
 CAPÍTULO 5	 81
5 EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA DE FILMES BIODEGRADÁVEIS	82
5.1 INTRODUÇÃO	82
5.2 MATERIAL E MÉTODOS	83
5.2.1 Material	83
5.2.2 Produção das Blendas de Amido e PBAT por Extrusão de Sopro	84
5.2.3 Avaliação Subjetiva	85
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Ótica	85
5.2.5 Espessura	85
5.2.6 Permeabilidade ao Vapor de Água	85
5.2.7 Isotermas de Sorção de Umidade	86
5.2.8 Ensaio Mecânicos de Tração	86
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.3.1 Avaliação Subjetiva dos Filmes	87
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Ótica	88

5.3.3	Espessura	92
5.3.4	Permeabilidade ao Vapor de Água	94
5.3.5	Isotermas de Sorção de Umidade	97
5.3.6	Ensaio Mecânico de Tração	99
5.4	CONCLUSÕES	102
5.5	REFERÊNCIAS	103
 CAPÍTULO 6		105
6 FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO CONTENDO ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS: CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESPECTROSCÓPICA NO INFRAVERMELHO E RAMAN		106
6.1	INTRODUÇÃO	106
6.2	MATERIAL E MÉTODOS	108
6.2.1	Material	108
6.2.2	Produção das Blendas de Amido Termoplástico e PBAT por Extrusão Sopro em Balão	108
6.2.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) ..	109
6.2.4	Espectroscopia Raman	109
6.2.5	Análise Térmica (TGA)	110
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	110
6.3.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) ..	110
6.3.2	Espectroscopia Raman	113
6.3.3	Análise Térmica (TGA)	116
6.4	CONCLUSÕES	119
6.5	REFERÊNCIAS	119
 CAPÍTULO 7		122
7 ADIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS EM FILMES BIODEGRADÁVEIS: EFEITO SOBRE A CRISTALINIDADE E CARACTERÍSTICAS VISCOELÁSTICAS		123
7.1	INTRODUÇÃO	123
7.2	MATERIAL E MÉTODOS	125
7.2.1	Materiais	125
7.2.2	Produção das Blendas de Amido e PBAT por Extrusão de Sopro	125

7.2.3	Difratometria de Raios-X	126
7.2.4	Ensaio de Relaxação	126
7.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	127
7.3.1	Cristalinidade	127
7.3.2	Ensaio de Relaxação	130
7.4	CONCLUSÕES	136
7.5	REFERÊNCIAS	137
CAPÍTULO 8	140
8	PERFIS CILÍNDRICOS EXTRUSADOS: PROPRIEDADES MECÂNICAS E CORRELAÇÃO COM A FORMAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS POR EXTRUSÃO SOPRO EM BALÃO	141
8.1	INTRODUÇÃO	141
8.2	MATERIAL E MÉTODOS	143
8.2.1	Material	143
8.2.2	Produção dos Perfis Cilíndricos Extrusados de Amido, Glicerol e Ácido Graxo	143
8.2.3	Diâmetro	144
8.2.4	Ensaio Mecânico de Tração	144
8.2.5	Ensaio Mecânico de Corte	145
8.2.6	Ensaio Mecânico de Relaxação	145
8.2.7	Análises dos Dados	146
8.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	146
8.3.1	Diâmetro	147
8.3.2	Ensaio Mecânico de Tração	148
8.3.3	Ensaio Mecânico de Corte	151
8.3.4	Força Máxima e Porcentagem de Relaxação.	153
8.4	CONCLUSÕES	157
8.5	REFERÊNCIAS	158
9	CONCLUSÕES GERAIS	161

CAPITULO 1

1 INTRODUÇÃO

No sentido de atender as demandas ambientais que surgiram a partir do impacto de embalagens produzidas a partir de polímeros convencionais não-biodegradáveis, tem-se estimulado a pesquisa para viabilizar a substituição destes materiais por produtos que, além de serem biodegradáveis, provenham de fontes renováveis.

O amido é um polímero com bom potencial para a produção de materiais termoplásticos biodegradáveis devido ao seu baixo custo, disponibilidade e produção a partir de fontes renováveis.

Para a produção de filmes biodegradáveis a base de amido é necessária a incorporação de um agente plastificante que os torne menos quebradiços. Em geral, estes filmes apresentam boas propriedades de barreira a gases, entretanto, a grande limitação destes materiais está nas propriedades mecânicas, inferiores às dos filmes convencionais, e alta permeabilidade ao vapor de água, que pode ser reduzida com incorporação de ácidos graxos. Para solucionar as limitações mecânicas dos termoplásticos de amido e o alto custo dos polímeros sintéticos biodegradáveis disponíveis atualmente, diversas pesquisas têm sido realizadas com combinações de biopolímeros de amido e polímeros sintéticos.

A produção dos filmes por extrusão é uma alternativa de processamento devido à rapidez, por requerer menos espaço e um menor número de etapas de produção quando comparado com o método de casting e por ser o método como é produzida grande parte dos filmes comerciais.

O desenvolvimento de filmes através do processo de extrusão pelo nosso grupo de pesquisa teve início em 2007 e, desde então, uma grande quantidade de dados e formulações utilizando diferentes concentrações e componentes foram gerados. Uma maneira de se encontrar uma relação entre os componentes, suas concentrações e as propriedades dos filmes, pode ser utilizando as redes neurais artificiais (RNA), que são versáteis para realizar o mapeamento de relações complexas e não-lineares entre múltiplas variáveis de entrada e saída e têm sido empregadas com sucesso dentro da área de ciência, tecnologia e engenharia de alimentos.

Este trabalho será apresentado em capítulos, cujos conteúdos estão descritos a seguir:

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica

Apresenta uma revisão da literatura sobre filmes biodegradáveis, blendas poliméricas, ácidos graxos, redes neurais artificiais e algoritmo genético, utilizado na otimização do modelo teórico.

Capítulo 3 – Análise de Propriedades Mecânicas e de Barreira de Filmes Biodegradáveis e Correlação com as suas Formulações por Meio de Redes Neurais Artificiais.

No capítulo 3 foi realizado um estudo por meio de um mapa auto-organizável em um banco de dados contendo propriedades mecânicas e de barreira de filmes com diferentes formulações de modo a obter correlações entre as formulações dos filmes e as propriedades apresentadas.

Capítulo 4 – Modelagem das propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água de filmes biodegradáveis por meio de redes neurais artificiais.

No capítulo 4 foi desenvolvido um modelo teórico utilizando redes neurais artificiais, tipo perceptron de múltiplas camadas, para as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água de filmes biodegradáveis constituídos de amido, poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), glicerol, ácido cítrico e tween 80.

Capítulo 5 – Efeito da incorporação de ácidos graxos saturados sobre as propriedades mecânicas e de barreira de filmes biodegradáveis.

Neste capítulo foi estudada a incorporação de ácidos graxos em blendas poliméricas de amido termoplástico e polímero, poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), de modo a obter filmes com propriedades mecânicas iguais ou

melhores que o controle, porém visando a diminuição da permeabilidade ao vapor de água.

Capítulo 6 – Filmes biodegradáveis de amido contendo ácidos graxos saturados: Caracterização térmica e espectroscópica no infravermelho e Raman.

A caracterização espectroscópica dos filmes de amido contendo ácidos graxos foi realizada através das técnicas de infravermelho e Raman, além disso, foi estudada a decomposição térmica das amostras através da análise termogravimétrica.

Capítulo 7 – Adição de ácidos graxos saturados em filmes biodegradáveis: efeito sobre a cristalinidade e características viscoelásticas

O efeito da incorporação de ácidos graxos em filmes biodegradáveis de amido foi estudado em termos de mudanças no perfil de cristalinidade dos filmes com a presença de diferentes ácidos graxos saturados e das características viscoelásticas, força máxima e porcentagem de relaxação. Foi realizado o ajuste dos dados de modo a obter o grau de solidez, taxa inicial de relaxação dos diferentes materiais.

Capítulo 8 – Perfis cilíndricos extrusados: Propriedades mecânicas e correlação com a formação de filmes biodegradáveis por extrusão sopro em balão

Neste capítulo foram determinadas as propriedades mecânicas e viscoelásticas de perfis cilíndricos extrusados de blendas poliméricas biodegradáveis com o objetivo de verificar a correlação destas propriedades com a capacidade de formação de filmes no processo de extrusão sopro em balão.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

A maioria dos materiais plásticos é produzida a partir de derivados de petróleo e é não biodegradável, causando sérios problemas ambientais, principalmente pelo acúmulo de lixo urbano. Os plásticos obtidos de polímeros biodegradáveis podem ser utilizados na produção de filmes, materiais para construção civil, embalagens rígidas e semi-rígidas e também sacos utilizados na agricultura para transporte e transplante de plantas (IMAM et al., 2005; BILCK; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Dentre os polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis destacam-se dois grupos, os polissacarídeos e as proteínas. Já os lipídeos, principalmente na forma de ácidos graxos ou emulsificantes, têm sido mais utilizados como aditivo para conferir aos filmes biodegradáveis caráter hidrofílico (FAKHOURY et al. 2009, JENSEN, 2007; RODRIGUEZ et al., 2006; PETERSON, STADING, 2005).

Dentre os polissacarídeos, os amidos, principalmente os de milho, mandioca, batata, trigo e aveia, e os derivados de celulose, são os mais estudados para produção de materiais plásticos biodegradáveis. Os materiais derivados da celulose têm sido utilizados como agentes reforçadores. Neste âmbito, Müller et al. (2008) mostraram que filmes de amido de mandioca reforçados com fibra de celulose eram mais estáveis a umidade, apresentando melhores propriedades mecânicas e menor permeabilidade ao vapor de água.

Os polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis, de modo geral, são amplamente distribuídos na natureza e podem provir, inclusive, de resíduos industriais como, por exemplo, a celulose existente em fibras vegetais. Os processos industriais de extração destes polímeros estão bem estabelecidos e com custo relativamente menor do que os processos empregados para obtenção de poliésteres biodegradáveis. Em contrapartida, estes poliésteres são mais estáveis à umidade do que os polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis,

além de apresentarem características mecânicas mais próximas às dos polímeros sintéticos convencionais.

Os poliésteres biodegradáveis podem ser produzidos diretamente por fermentação, p.ex. os polihidroxicanoatos (PHA); por fermentação e posterior polimerização, p.ex. os polilactídeos; e aqueles provenientes da indústria petroquímica, que são as policaprolactonas (PCL), as poliesteramidas (PEA), copoliésteres alifáticos (PBSA) e copoliésteres alifáticos-aromáticos (PBAT).

Os copoliésteres alifáticos-aromáticos aliam a biodegradabilidade dos polímeros alifáticos às boas propriedades de processamento dos poliésteres aromáticos, pois foi demonstrado que copoliésteres sintéticos contendo constituintes aromáticos também são degradados por microrganismos (WITT et al., 2001).

A partir de 1998 a BASF (Alemanha) começou a comercializar um copoliéster alifático-aromático com o nome comercial de Ecoflex[®] (WITT et al., 2001), o poli(butileno adipato co-tereftalato – PBAT) (Figura 2.1). O PBAT é um copoliéster que é obtido pela combinação de butano-1,4-diol, ácido adípico e ácido tereftálico e é certificado quanto a sua biodegradabilidade e compostabilidade (BASF, 2004).

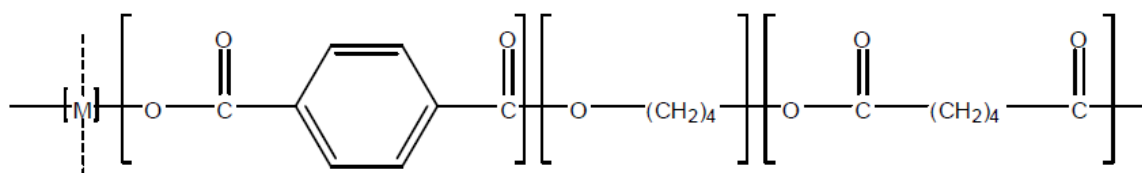


Figura 2.1 – Estrutura química do poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).

A produção de blendas de polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis, como o amido, e de poliésteres biodegradáveis, como PBAT, tem sido extensivamente estudada visando obter filmes flexíveis com custo mais baixo e características mecânicas e de processabilidade adequadas (BILCK, GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; SANTOS, 2010; SCAPIM, 2009; COSTA, 2008).

2.2 AMIDO

O amido é um polissacarídeo abundante na natureza, sintetizado em estruturas vegetais denominados plastídeos: cromoplastos nas folhas e amiloplastos nos órgãos de reserva, a partir da polimerização da glicose. Nas plantas, apresenta-se na forma de grânulos formados por dois polímeros, a amilose e a amilopectina, que apresentam funcionalidades e estruturas distintas. A estrutura da amilose (Figura 2.2A) é formada por unidades de D-glicose, ligadas entre si por ligações α 1-4, e possui massa molecular de aproximadamente 10^5 a 10^6 g/mol, é predominantemente linear, mas pode apresentar um pequeno número de ramificações. A sequência de ligações tipo α faz com que este polímero assumo formato de uma hélice oca, onde o interior apresenta forte caráter hidrofóbico e a parte externa expõe numerosos grupos hidroxilas.

A amilopectina (Figura 2.2B) é um polímero onde as unidades de D-glicose também são ligadas por ligações α 1-4, mas apresenta ramificações laterais ligadas à cadeia principal por ligações α 1-6, possui massa molecular em torno de 10^6 a 10^9 Da. A parte linear desta molécula também forma uma estrutura helicoidal, estabilizadas por pontes de hidrogênio entre grupamentos hidroxila, as ramificações ficam expostas na parte externa, formando uma estrutura arborescente.

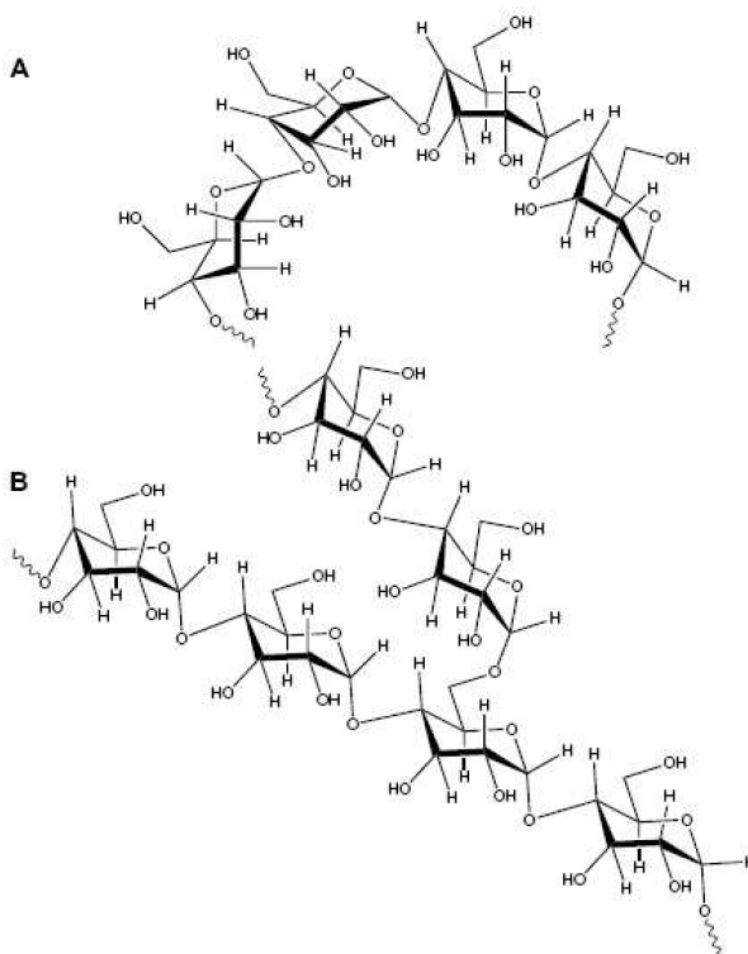


Figura 2.2 – Estrutura da amilose (A) e amilopectina (B).
Fonte: Dean et al., 2007.

O amido não é um termoplástico verdadeiro, mas na presença de um plastificante, temperaturas na faixa de 90-180°C e cisalhamento, ele funde e flui. O tipo de amido envolvido, suas características intrínsecas (massa molecular, conformação da cadeia, ligações entre os átomos e cristalinidade), umidade, pressão, temperatura, tipo e quantidade de plastificantes, são fatores que influenciam significativamente o processo de conversão de amido em termoplástico (VILPOUX; AVEROUS, 2003; THIRE; SIMAO; ANDRADE, 2003; VICENTINI et al., 2005). Para obtenção de amido termoplástico, a estrutura granular do amido precisa ser destruída para dar origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa, obtida pela gelatinização do amido. A gelatinização é definida como a transição de fase dos grânulos de amido de um estado ordenado para o

desordenado. Essa transição envolve a perda de cristalinidade, perda de ordem anisotrópica (birrefringência) e hidratação do amido.

O processo de extrusão de amidos causa uma ampla variedade de mudanças na estrutura morfológica e molecular dos grânulos devido à dissipação de energias térmica e mecânica, provocando a gelatinização. A extrusão é um processo termomecânico amplamente utilizado para converter materiais crus em uma variedade de produtos finais como salgadinhos, cereais matinais e produtos assados. Na extrusão convencional, materiais contendo amido são aquecidos sob pressão com umidade de até 20% em temperaturas menores que 200°C.

A umidade inicial do amido aliada as altas taxas de cisalhamento, temperaturas e pressões aplicadas durante a extrusão possibilitam modificar termomecanicamente o amido para vários fins, como a produção de amido termoplástico (ATp) e blendas de ATp e polímeros sintéticos (AVÉROUS; FRIGANT, 2001; AVÉROUS; BOQUILLON, 2004; BILCK; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; NING et al., 2010).

Muitos estudos têm sido feitos para analisar as propriedades mecânicas e de barreira e estrutura dos filmes a base de amido (BILCK; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; AVEROUS; BOQUILLON, 2004; BERTUZZI; ARMADA; GOTTIFREDI, 2007a; BERTUZZI, et al., 2007b; FAMA et al., 2006; MALI et al., 2004; MATZINOS et al., 2002; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2008; SANTAYANON; WOOTHIKANOKKHAN, 2003; TAPIA-BLÁCIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2005; SURUVOVA; TJUKOVA; TRUFANOVA, 1999). O uso do amido como biopolímero constitui solução interessante por ele ser oriundo de fonte renovável, além de ser abundante e de baixo custo, quando comparado com polímeros biodegradáveis comerciais.

2.3 ÁCIDOS GRAXOS

Ácidos graxos são todos os ácidos monocarboxílicos alifáticos. Praticamente, todos os encontrados na natureza possuem alta massa molecular e

cadeia linear, podendo ser saturados ou insaturados. Os pontos de fusão e ebulição dos ácidos graxos são influenciados pelo comprimento da cadeia, presença de ramificações, aumentando conforme aumenta a cadeia e diminuindo conforme aumentam as ramificações, de maneira mais ou menos uniforme.

Os ácidos graxos são utilizados no intuito de melhorar as propriedades de barreira ao vapor de água dos filmes à base de polissacarídeos e proteínas, que tem caráter predominantemente hidrofílico. A barreira ao vapor de água dos filmes contendo lipídios varia em função da polaridade do lipídio que por sua vez depende do grupo químico, do comprimento da cadeia alifática e da presença de insaturação. Para componentes que apresentam a mesma natureza química, a barreira ao vapor de água aumenta com o incremento no número de carbonos (de 14 a 18) da cadeia alifática, contudo, quando o número de carbonos é maior do que 18, os filmes apresentam alta permeabilidade, pois as cadeias longas demais formam uma rede polimérica com estrutura heterogênea. Teoricamente, filmes contendo ácido graxo esteárico, cadeia saturada (18C), apresentam melhor barreira ao vapor de água que aqueles contendo ácido oléico, cadeia insaturada (18C), pois o último é mais polar que o primeiro.

Segundo Fakhouri et al. (2009), a adição de ácidos graxos causou aumento na espessura de filmes de amido produzidos por casting. Partindo da mesma formulação, filme com adição de 5% de ácido caprílico apresentou espessura de 0,035mm, enquanto que para adições maiores que 5% até 50% a espessura do filme variou entre 0,055-0,056 mm. Para outros ácidos graxos o aumento foi maior quando comparado com a mesma formulação sem a adição do ácido graxo, sendo 284% para o ácido cáprico, 165% para ácido láurico, 133% para o ácido palmítico, 109% para o ácido mirístico, e 59% para ácido capróico, comportamento este similar ao observado por outros autores (RHIM et al., 1999).

Ainda de acordo com Fakhouri et al. (2009), a adição de ácidos graxos contendo de 6 a 16 átomos de carbono em filmes a base de carboidratos reduziu a resistência à tração. Já a alongação apresentou aumento com a incorporação de ácidos graxos contendo de 6 a 14 átomos de carbono.

2.4 BLENDA POLIMÉRICAS DE AMIDO E OUTROS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

O desenvolvimento de polímeros a base de amido é de grande interesse, pois este carboidrato é biodegradável, proveniente de fonte renovável, com baixo custo em relação aos demais polímeros biodegradáveis presentes no mercado, e ainda pode ser misturado a outros polímeros sintéticos na produção de vários tipos de materiais (MATZINOS et al., 2002).

O amido termoplástico (ATp) apresenta algumas desvantagens, porém duas são consideradas principais quando ele é comparado com a maioria dos plásticos usados atualmente: a sua higroscopicidade e as suas propriedades mecânicas que não são compatíveis para produção em escala comercial. Tanto a resistência à água quanto as propriedades mecânicas podem ser melhoradas com a adição de alguns polímeros sintéticos (BASTIOLI, 1995).

Na maioria dos casos, quando se faz uma blenda de polímeros, o produto formado apresenta duas fases, a contínua formada pelo componente presente em maior quantidade, e a dispersa formada pelo componente presente em menor quantidade (MATZINOS et al., 2002).

Blendas de amido termoplástico com poliésteres biodegradáveis podem melhorar as propriedades mecânicas e diminuir a higroscopicidade dos ATp. Por outro lado, os poliésteres biodegradáveis comerciais não são competitivos com plásticos convencionais, devido ao seu alto custo (3.5 a 5.0 €/kg) (BOGOEVA-GACEVA et al., 2007). Blendas de ATp com polímeros biodegradáveis de alto custo é uma alternativa para redução do preço de materiais biodegradáveis (DUBOIS; NARAYAN, 2003).

Em blendas poliméricas é essencial o estudo das características morfológicas do produto final, uma vez que a maioria das suas propriedades, especialmente as mecânicas, depende dessas características (MATZINOS et al., 2002) e esse estudo pode ser feito através da microscopia eletrônica de varredura.

As propriedades mecânicas, óticas e de barreira de um filme proveniente de uma blenda de polímeros irão depender das interações e compatibilidade entre eles. Uma técnica utilizada para a caracterização dessas blendas é a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (SAKANAKA, 2007). Esta técnica permite a identificação de moléculas fornecendo

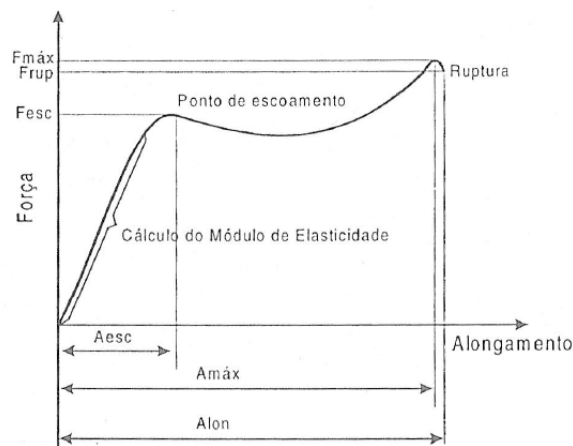
informações sobre ligações químicas que possam ocorrer em estruturas multicomponentes (SMITH, 1996).

Filmes com diferentes características podem ser produzidos pela variação de sua composição e de seu processo de produção. O tipo de aplicação do produto originado irá depender, principalmente, de suas propriedades óticas, mecânicas, de barreira e térmicas.

2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas de filmes flexíveis estão associadas com o desempenho mecânico desses materiais durante o processamento, manuseio e estocagem. A análise dessas propriedades é fundamental para prever o comportamento do material quanto à flexibilidade, resistência à ruptura, abrasão e demais reações que poderão ocorrer na embalagem que afetarão a sua eficiência (MATZINOS et al., 2002).

Valores de propriedades mecânicas como resistência à tração, módulo de elasticidade, alongação, entre outros, podem servir para comparação do desempenho mecânico de diferentes polímeros, assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (CANTO; PESSAN, 2007). Uma forma de avaliar estas propriedades é através de ensaios de tração onde se obtém o perfil da tensão ou força pela deformação (Figura 2.3) (CANTO; PESSAN, 2007; SARANTÓPOULOS et al., 2002; CANEVAROLO JR., 2006).



$F_{máx}$ = força máxima
 F_{rup} = força na ruptura
 F_{esc} = força no ponto de escoamento
 $Alon$ = alongamento no ponto de ruptura
 $Amáx$ = alongamento na máxima força
 $Aesc$ = alongamento no ponto de escoamento

Figura 2.3 – Curva de tensão *versus* deformação.

Fonte: Sarantopóulos et al., 2002.

Os principais parâmetros mecânicos medidos no ensaio de tração são: resistência máxima à tração, porcentagem de alongação e o Módulo de elasticidade ou de Young. A resistência máxima à tração é a relação entre a força máxima de tração e a área da seção transversal inicial do corpo de prova; a porcentagem de alongação é a relação percentual entre a alongação do corpo-de-prova e seu comprimento inicial; o Módulo de Young está diretamente relacionado com a rigidez dos filmes, sendo calculado na região elástica da curva de tração *versus* deformação.

2.6 PROPRIEDADES DE BARREIRA

A embalagem tem como função principal proteger o produto nela contido, ou seja, garantir a estabilidade do produto sob diferentes aspectos e, principalmente, limitando a transferência e trocas de gases e vapor de água entre o alimento e o meio ambiente. A capacidade de um material de embalagem em resistir à absorção ou evaporação de gases e vapores, permeação de lipídios e passagem de luz, é definida como barreira. Já a permeabilidade é definida como uma

propriedade do par filme/permeado (vapor de água, oxigênio e gás carbônico), em condições definidas de temperatura, umidade relativa, espessura e diferença de pressão parcial de vapor.

Quando o amido é um dos polímeros que constitui a embalagem, devido ao seu forte caráter hidrofílico, a avaliação da permeabilidade ao vapor de água é uma análise essencial já que para muitos produtos o aumento no teor de umidade pode limitar o seu tempo de vida útil.

O transporte de gases e vapores através da embalagem envolve as seguintes etapas: sorção na superfície da embalagem, solubilização do permeante, difusão ou movimentação das moléculas através do material ocasionado pela ação de um gradiente, dessorção e evaporação na outra face da embalagem.

A determinação da permeabilidade ao vapor de água é uma análise gravimétrica importante e refere-se ao produto da taxa de permeabilidade pela espessura do filme, dividido pelo gradiente de pressão de vapor entre as superfícies do material. Mas este dado não fornece informações sobre os mecanismos de transporte de vapor através do filme. Além disso, filmes constituídos por amido, que tem caráter hidrofílico, a permeabilidade pode-se alterar em função dos valores das umidades absolutas, para um mesmo gradiente de umidade relativa. Em filmes de polímeros convencionais, como são hidrofóbicos, isso não acontece.

Logo, a permeabilidade pode ser definida pelo produto da difusividade pela solubilidade depois que a transferência de gases ou vapores atinge o estado estacionário. Assim, as características de barreira de um polímero são comumente associadas com os valores de permeabilidade.

2.7 EXTRUSÃO

A extrusão é um processo onde o material é movimentado sob altas pressões por uma rosca sem-fim através de um canhão, circundado por sistema de aquecimento/resfriamento para manter a temperatura desejada, onde o material sofre um cisalhamento intenso e é expelido através de um orifício.

Para a confecção de filmes por extrusão, são utilizadas matrizes anelares. Nessas matrizes a massa é separada por uma peça central, o mandril, que

faz com que a massa seja espalhada na forma anelar. Pelo centro do mandril ocorre injeção de ar, responsável pela expansão do tubo de polímero, o balão é então formado, cujas paredes são estiradas na circunferência (pelo ar injetado) e na vertical, por rolos tracionadores, ao mesmo tempo em que são resfriadas, conferindo então ao filme soprado uma orientação biaxial (GUERRINE; PAULIN; BRETAS, 2004).

Ao contrário do que acontece em filmes obtidos por casting, filmes obtidos por extrusão podem apresentar um comportamento anisotrópico. Dessa forma, as propriedades de tensão no sentido do processamento (longitudinal) do balão podem diferir das do sentido de expansão (transversal) do balão (SAKANAKA, 2007; THUWALL et al., 2008). A Figura 2.4 esquematiza o processo.

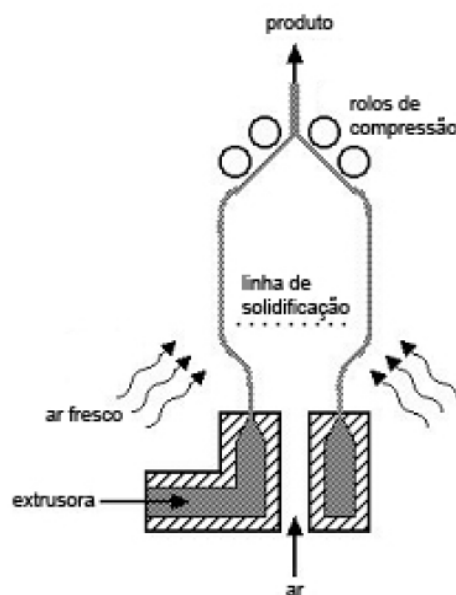


Figura 2.4 – Esquema de produção de filme tubular por extrusão. Adaptado de Film Blowing (2001).

A extrusão por balão é controlada por parâmetros como amperagem (torque), rotações (velocidade) e geometria de rosca; energia mecânica específica (EME); temperaturas das zonas do canhão; geometria e abertura dos lábios da matriz; incorporação de ar no mandril que ergue o balão; e a pressão e velocidade

dos rolos de arraste (bobinadeira) do filme, que gera estiramento assim como o mandril.

No processamento, o aumento na velocidade da extrusão melhora a força de cisalhamento e fusão assim como a estabilidade do fluxo. O acompanhamento do aumento na transparência indica uma fusão mais completa e uma homogeneização maior do material devido a um cisalhamento mais intenso. A folga da rosca igualmente tem efeito na homogeneização do material e, além disso, problemas com obstrução podem ser reduzidos em consequência da pressão mais elevada e as taxas mais elevadas de cisalhamento. A taxa de compressão do parafuso mais elevada (4:1) também tem apontado um fluxo mais estável do que os de menor taxa (2:1) (THUWALL; BOLDIZAR ;RIGDAHL, 2006).

Alves (2007) produziu pellets e depois filmes de poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e amido termoplástico (ATp) em extrusora dupla rosca a 135-160°C, 65 rpm (L/D 40), tendo obtido filmes de 150 µm com boas características mecânicas e de processabilidade. Costa (2008) e Scapim (2009) também trabalhando com PBAT e ATp produziram em extrusora monorosca a 115-130°C e 30 rpm (L/D 25), pellets e depois filmes, que apresentaram superfície irregular, além de dificuldade para levantar o balão, o que conduziu estes pesquisadores a peletizarem duas vezes o material antes de produzir o filme por extrusão em balão, obtendo desta forma filmes mais homogêneos. Sakanaka (2007) trabalhando com PBSA e ATp em extrusora monorosca a 120-130°C e 40 rpm (L/D 40) produziu filmes homogêneos, sem microbolhas e aglomerados.

2.8 REDES NEURAIS

A origem da teoria de Redes Neurais remonta aos modelos matemáticos e aos modelos da engenharia de neurônios biológicos (KOVÁCS, 1996).

Segundo Haykin (2001) “uma rede neural é um processador maciça e paralelamente distribuído, constituído de unidades de processamento simples, que têm a propensão natural para armazenar conhecimento experimental e torná-lo disponível para o uso. Ela se assemelha ao cérebro em dois aspectos:

1. O conhecimento é adquirido pela rede a partir de seu ambiente através de um processo de aprendizagem.
2. Forças de conexão entre neurônios, conhecidas como pesos sinápticos, são utilizadas para armazenar o conhecimento adquirido”.

O neurônio é a unidade celular fundamental do cérebro, que é o centro do sistema nervoso humano (MUKESH, 1996; HAYKIN, 2001). Cada neurônio (Figura 2.5) é formado por um corpo celular, centro dos processos metabólicos, de onde se projetam extensões filamentosas: os dendritos, zonas receptoras e os axônios, linhas de transmissão.

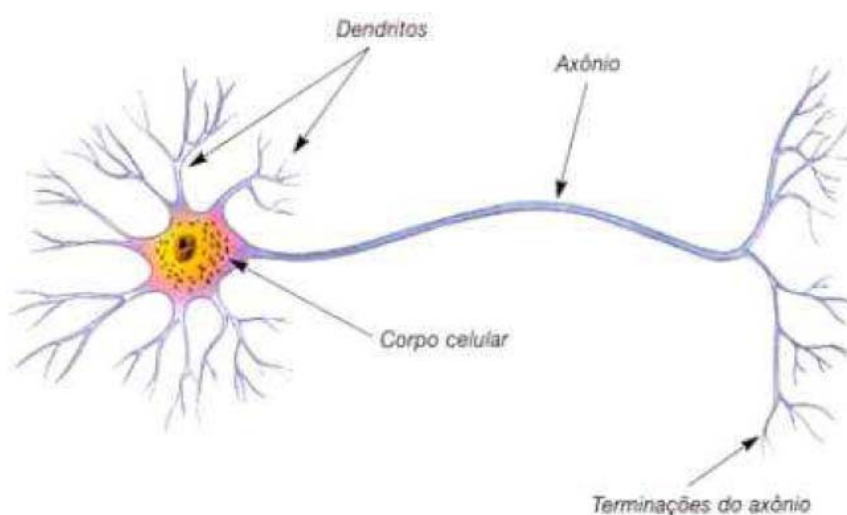


Figura 2.5 – Representação de um neurônio biológico.

A conexão entre o axônio de um neurônio e os dendritos de outros neurônios é chamada de sinapse (cerca de 60 trilhões no córtex humano). As sinapses são unidades estruturais e funcionais elementares que medeiam as interações entre os neurônios, ou mais resumidamente, uma conexão simples que pode impor ao neurônio receptivo excitação ou inibição, mas não ambas (HAYKIN, 2001). Os sinais que chegam por estes axônios são pulsos elétricos conhecidos como impulsos nervosos (ou potenciais de ação), e constituem a informação que o neurônio processará de alguma forma para produzir como saída um impulso nervoso no seu axônio (KOVÁCS, 1996). Os eventos em um circuito de silício acontecem na

ordem de nanossegundos (10^{-9} s), enquanto que os eventos neurais acontecem na ordem de milissegundos (10^{-3} s).

Entretanto o cérebro compensa a taxa de operação relativamente lenta de um neurônio pelo número realmente espantoso de neurônios, com conexões maciças entre si, resultando numa estrutura extremamente eficiente (HAYKIN, 2001).

As redes neurais são sistemas capazes de fazer generalizações, ou seja, geram suas próprias regras, para associar as variáveis de entrada às de saída, a partir do aprendizado com dados de treinamento (LINDER; PÖPPL, 2003). Isto é possível através de uma regra, que é um algoritmo de aprendizagem, que muda os pesos das conexões entre os neurônios em função das respostas obtidas a partir das variáveis de entrada (MUKESH, 1996; HAYKIN, 2001).

Cada neurônio artificial pode receber vários estímulos de entrada e gerar vários estímulos de saída e este fluxo de estímulos é propagado através da rede, como no modelo biológico. O sucesso do método está relacionado com a topologia da rede e os parâmetros adotados no algoritmo de treinamento. Dependendo da escolha, a aprendizagem pode ficar presa em um mínimo local ou convergir lentamente (LINDER; PÖPPL, 2003).

A aprendizagem, no contexto de redes neurais, é definida como: “Um processo onde os parâmetros livres de uma rede neural são adaptados através de um processo de estimulação pelo ambiente no qual a rede está inserida. O tipo de aprendizagem é determinado pela maneira como a modificação dos parâmetros ocorre” (HAYKIN, 2001).

O fato das redes neurais poderem solucionar problemas gerais, tais como aproximação, categorização e predição (BRAGA; CARVALHO; LUDERMIR, 2000), faz com que este conjunto de técnicas seja aplicável numa vasta gama de áreas.

2.8.1 Mapas Auto-Organizáveis (MAO)

O principal objetivo do mapa auto-organizável é transformar um padrão de entrada incidente, de dimensão arbitrária, em um mapa discreto uni-ou bi-dimensional e realizar esta transformação adaptativamente de uma maneira topologicamente ordenada.

No modelo, cada neurônio da grade está totalmente conectado com todos os nós da camada de entrada. Esta grade representa uma estrutura alimentada adiante com uma única camada computacional, consistindo de neurônios arranjados em linhas e colunas. Os neurônios apresentam a mesma quantidade de pesos, que por sua vez é igual ao número de variáveis analisadas.

O algoritmo responsável pela formação do mapa auto-organizável começa, primeiramente, inicializando os pesos sinápticos da grade. Isto pode ser feito atribuindo-lhes valores baixos, tomados de um gerador de números aleatórios, desta forma, nenhuma organização prévia é imposta ao mapa de características.

Uma vez que a grade tenha sido apropriadamente inicializada, há três processos essenciais envolvidos na formação do mapa auto-organizável.

No processo competitivo, para cada padrão de entrada, os neurônios da grade calculam seus respectivos valores, através de uma função discriminante. O neurônio com o maior valor da função discriminante é declarado vencedor da competição e determina a localização espacial central de uma função que representa a vizinhança topológica de neurônios cooperativos, fornecendo assim a base para cooperação entre neurônios vizinhos.

A função escolhida para representar a vizinhança topológica deve satisfazer as seguintes propriedades:

- Ser simétrica em relação ao ponto máximo, e o seu ponto máximo é alcançado no neurônio vencedor;
- A amplitude da vizinhança topológica decresce monotonamente com o aumento da distância lateral em relação ao neurônio vencedor.

Uma outra característica do algoritmo MAO é que o tamanho da vizinhança topológica diminui com o número de treinamentos. No início, a função deve ser suficientemente grande para cobrir todo o mapa, porém a media que o

treinamento prossegue a largura deve ser diminuída para que haja a formação de regiões especializadas.

No último processo, o processo adaptativo sináptico, é necessário que o vetor de peso sináptico do neurônio da grade se modifique em relação ao vetor de entrada. O processo de correção se dá através de uma modificação no postulado de aprendizagem de Hebb. O processo de adaptação pode ser dividido em duas etapas: ordenação e convergência. No processo de ordenação é onde ocorre a ordenação topológica dos vetores de peso, nesta fase a taxa de aprendizagem deve ser maior, de modo a garantir que o mapa topológico, inicialmente desordenado, sofra maiores ajustes de pesos. Na fase de convergência é realizada uma sintonia fina do mapa usando uma taxa de aprendizagem menor.

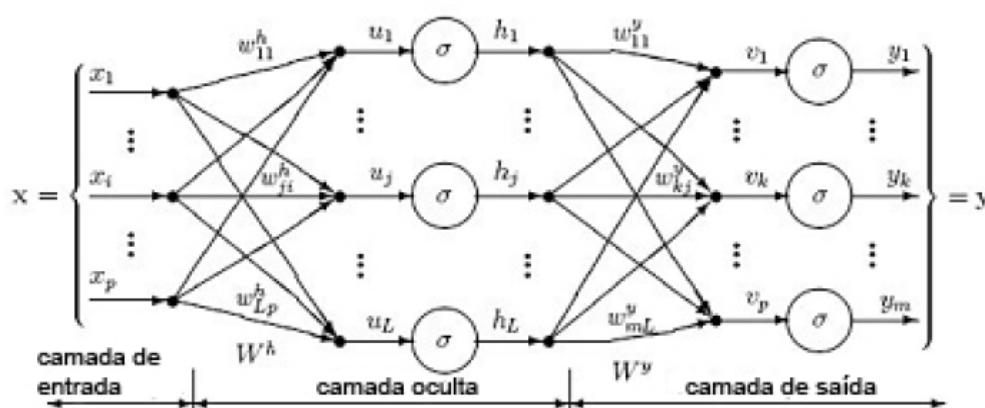
Após o treinamento o resultado pode ser observado através de um mapa topológico e mapas de peso. A função do mapa topológico é facilitar a visualização de agrupamentos e também a relação de vizinhança entre os grupos formados. Grupos próximos partilham alguma similaridade, assim como, quanto maior a distância maior será a diferença de comportamento.

Na indústria de alimentos os modelos computacionais “inteligentes” tornaram-se muito importantes e têm sido utilizados em todas as etapas desde a produção até a segmentação de mercado (GOYACHE, et al., 2001; CORNEY, 2002). Neste contexto foram encontradas várias aplicações para os MAO: estudo da maturação do queijo Argentino Port Salut (VERDINI, et al., 2007); caracterização de variedades de morango (BOISHEBERT; GIRAUDEL; MONTURY, 2006); diferenciação de vinho tinto de acordo com a origem (DÍAZ et al., 2003); classificação de variedades de arroz (MARINI; ZUPAN; MAGRÌ, 2005).

2.8.2 Perceptron de Múltiplas Camadas (PMC)

A rede *perceptron* de múltiplas camadas consiste de: um conjunto de unidades sensoriais (nós de fonte), que constituem a camada de entrada; uma ou mais camadas ocultas de nós computacionais e uma camada de saída de nós computacionais (HAYKIN, 2001). Os neurônios que recebem diretamente as entradas da rede constituem o que se chama camada de entrada. A segunda

camada é formada pelos neurônios que recebem como entrada a saída dos neurônios da camada de entrada, e assim sucessivamente, até a camada final, que é a camada de saída. As camadas internas são geralmente referidas como camadas ocultas (KOVÁCS, 1996). A topologia deste tipo de rede está representada na Figura 2.6.



Para cada conexão entre os neurônios existe um peso w_{ij}^l associado, sendo i o índice do neurônio do sinal de entrada, j o neurônio de saída do sinal e l a camada, onde está localizado o neurônio de entrada.

Figura 2.6 – Representação gráfica de um perceptron de múltiplas camadas com uma camada oculta. Adaptado de www.dtrek.com.

Em cada neurônio da rede é realizado um somatório ponderado pelos pesos sinápticos dos sinais provenientes dos neurônios da camada anterior. Esta soma, chamada campo local induzido, é aplicada a uma função de ativação não-linear que irá produzir a saída do neurônio (HAYKIN, 2001). As funções de ativação mais utilizadas são: sigmóide logística e tangente hiperbólica (BASHEER; HAJMEER, 2000).

O algoritmo de aprendizagem é conhecido como algoritmo de retropropagação de erro e consiste de dois passos, através das diferentes camadas da rede: um passo para frente, a propagação; e um passo para trás, a retropropagação. No passo para frente, um padrão de atividade (vetor de entrada) é aplicado aos nós sensoriais da rede e seu efeito se propaga através da rede, camada por camada. Finalmente, um conjunto de saídas é produzido como resposta da rede. Durante o passo de propagação, os pesos sinápticos da rede são todos fixos. Durante o passo para trás, por outro lado, os pesos sinápticos são todos

ajustados de acordo com uma regra de correção de erro. Especificamente, a resposta real da rede é subtraída de uma resposta desejada para produzir um sinal de erro. Este sinal de erro é, então, propagado para trás através da rede, contra a direção das conexões sinápticas (HAYKIN, 2001).

Uma apresentação completa do conjunto de treinamento é denominada época, onde o processo de aprendizagem é mantido até os pesos sinápticos e os níveis de bias se estabilizarem, e o erro quadrático médio convergir para um valor mínimo (AZEVEDO; BRASIL; OLIVEIRA, 2000).

As redes neurais artificiais do tipo perceptron de múltiplas camadas foram utilizadas com sucesso na predição da condutividade térmica de alimentos em função do conteúdo de água (SABLANI; RAHMAN, 2003), no reconhecimento de marcas de cerveja baseado na análise multivariada de compostos voláteis (CAJKA, et al., 2010), na predição da vida útil de lanches embalados sensíveis à umidade (SIRIPATRAWAN; PANTIPA, 2008), entre outros.

2.9 ALGORITMOS GENÉTICOS

Algoritmos genéticos (AG) são algoritmos de busca projetados para imitar os princípios da evolução biológica no sistema genético natural. AG podem ser usados para solucionar problemas difíceis em termos de funções objetivo que possuem propriedades não interessantes, multi-modais, descontínuas, não diferenciáveis etc. Estes algoritmos mantêm e manipulam uma população de soluções e implementam a sua procura para soluções melhores baseados na estratégia da “sobrevivência do mais forte” (CHANGYU; LIXIA; QIAN, 2007).

AG são empregados para encontrar e otimizar o máximo de uma função sobre um domínio. Pontos no domínio onde a busca é feita são codificados como cadeia de bits, chamados cromossomos. Cada posição na cadeia de bit é chamada gene e cada solução inicial é chamada população. Toda população é avaliada quanto a sua aptidão em solucionar a função. A partir da população inicial de cromossomos uma nova população é gerada usando três operações genéticas: reprodução (geração de uma nova população), cruzamento (modificação de bits em um par de cromossomos) e mutação (inversão de bits) (SUBBA RAO et al., 2008).

2.10 REFERÊNCIAS

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

AVEROUS, L.; FRIGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, p. 727 – 734, 2001.

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

AZEVEDO, F. M.; BRASIL, L. M.; OLIVEIRA, R. C. L. **Redes Neurais com Aplicações em Controle e em Sistemas Especialistas**. Florianópolis: Brookstore, 2000, 401p.

BALDWIN, E. A. et al. Use of lipids in coatings for food products. **Food Technology**, v.51, p. 56-62, 1997.

BASF. **Product information Ecoflex F BX 7011**, 2004. Disponível em: <http://www.basf.com.br/default.asp?id=1216>. Acesso em: 16 nov. 2010.

BASHEER, I. A.; HAJMEER, M. Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application. **Journal of Microbiological Methods**, v.43, p.3-31, 2000.

BASTIOLI, C. **Starch Polymer Composites**. In SCOTT, G.; GILEAD, D. **Degradable Polymers**. Cambridge: Chapman and Hall, 1995. p. 112-137.

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

BERTUZZI, M. A. et al. Water vapor permeability of edible starch based films. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 977 - 978, 2007b.

BILCK, A. P.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Biodegradable mulch films for strawberry production. **Polymer Testing**, v. 29, p. 471 – 476, 2010.

BOGOEVA-GACEVA, G. et al. Natural Fiber Eco- Composites. **Polymer composites**, p.98-107, 2007.

BOISHEBERT, V.; GIRAUDEL, J. L.; MONTURY, M. Characterization of strawberry varieties by SPME-CG-MS and Kohonen self-organizing map. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 80, p. 13 – 23, 2006.

BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly(butylenes adipate-coterephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 1102 – 1109, 2010.

BRAGA, A. P.; CARVALHO, A. C. P. L. F.; LUDERMIR, T. B. **Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações**. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 262p.

CAJKA, T. et al. Recognition of beer brand based on multivariate analysis of volatile fingerprint. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 4195-4203, 2010

CANEVAROLO JR., S.V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2003.

CANTO, L.B.; PESSAN, L.A. Resistência a tração, flexão e compressão. In: CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007.

CHANGYU, S.; LIXIA, W.; QIAN, L. Optimization of injection molding process parameters using combination of artificial neural network and genetic algorithm method. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 183, p.412-418, 2007.

CORNEY, D. Food bytes: intelligent systems in food industry. **British Food Journal**, v. 104, n. 10, p. 787 – 805, 2002.

COSTA, D. L. M. G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. Tese (Mestrado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2008.

DIAZ, C. et al. Application of multivariate analysis and artificial neural networks for the differentiation of red wines from the Canary Islands according to the Island of origin. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 51, p. 4303 – 4307, 2003.

DUBOIS. P.; NARAYAN. R.. Biodegradable Compositions by Reactive Processing of Aliphatic Polyester/Polysaccharide Blends. **Macromolecular Symposia**. v.198. p. 233-243, 2003.

FAKHOURI, F. M. et al. Effect of Fatty Acid Addition on the Properties of Biopolymer Films Based on Lipophilic Maize Starch and Gelatin. **Starch/Starke**, v. 61, p. 528 - 536, 2009.

FAMA, L. et al. Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v.66, p,8- 15, 2006.

Film Blowing, 2001. Disponível em:
<http://www.polymerprocessing.com/operations/fblow/index.html> Acesso em 16 nov. 2010.

GOYACHE, F. et al. The usefulness of artificial intelligence techniques to assess subjective quality of products in the food industry. **Trends in Food Science & Technology**, v.12, p. 370 – 381, 2001.

GUERRINI, L. M.; PAULIN, P. I.; BRETAS, R. E. S. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 38-45, 2004.

HAYKIN, S. **Redes neurais: princípios e práticas**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2001. 900p.

IMAM, S. H. et al. Characterization of biodegradable composite films prepared from blends of Poly(Vinyl Alcohol), cornstarch and lignocellulosic fiber. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 1, p. 47 – 65, 2005.

JENSEN, S. **Emulsificantes com diferentes EHL (equilíbrio hidrofílicolipofílico) em filmes de amido de mandioca**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

KOVACS, Z. L. **Redes neurais artificiais: fundamentos e aplicações**. São Paulo: Editora Acadêmica, 1996, 163p.

LINDER, R.; POPPL, S. J. A new neural network approach classifies olfactory signals with high accuracy. **Food Quality and Preference**, v.14, p.435-440, 2003.

MALI, S. et al. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 52, 7720 - 7725, 2004.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina- Ciências Agrárias**, v. 31, p. 137 – 155, 2010.

MARINI, F. et al. Use of different artificial neural networks to resolve binary blends of monocultivar Italian olive oils. **Analytica Chimica Acta**, v.599, p. 232-240, 2007.

MARINI, F.; ZUPAN, J.; MAGRI, A. L. Class-modeling using Kohonen artificial neural networks. **Analytica Chimica Acta**, v. 544, p. 306 – 314, 2005.

MATZINOS, P. et al. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. **Polymer Degradation and Stability**, v.77, p. 17 - 24, 2002.

MUKESH, D. Applications of Neural Computing for Process Chemists: I. Introduction to Neural Network. **Journal of Chemical Education**, v.73, n.5, p.431-433, 1996.

MULLER, 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**, v.72, p.82 - 87, 2008.

MULTILAYER Perceptron Neural Networks. Disponível em: www.dtreg.com/mlfn.htm. Acesso em: 16 nov. 2010.

NING, W. et al. Effects of water on the properties of thermoplastic starch poly(lactic acid) blend containing citric acid. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v.23, p. 19–34, 2010.

PETERSSON, M.; STADING, M. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 123 – 132, 2005.

RHIM, J. W. et al. Physical characteristics of emulsified soy protein-fatty acid composite films. **Sciences des Aliments**, v. 19, p. 57-71, 1999.

RODRIGUEZ, M. et al. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. **Food Research International**, v. 39, p. 840 – 846, 2006.

SABLANI, S. S. Status of observational models used in design and control of products and processes. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 7, p. 130-136, 2008.

SABLANI, S.S.; RAHMAN, M. S. Using neural networks to predict thermal conductivity of food as a function of moisture content, temperature and apparent porosity. **Food Research International**, v. 36, p. 617 – 623, 2003.

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

SANTAYANON, R. WOOTHIKANOKKHAN, J. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 17 – 24, 2003.

SANTOS, R. A. L. **Aplicação de Nanocompositos no Desenvolvimento de Filmes Biodegradáveis**. Tese (Mestrado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

SARANTOPOULOS, C. G. L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

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

SIRIPATRAWAN, U.; JANTAWAT, P. A novel method for shelf life prediction of a packaged moisture sensitive snack using multilayer perceptron neural network. **Expert Systems with Applications**, v. 34, p. 1562-1567, 2008

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

SUBBA RAO, C. et al. Modelling and optimization of fermentation factors for enhancement of alkaline protease production by isolated *Bacillus circulans* using feed-forward neural network and genetic algorithm. **Journal of Applied Microbiology**, v. 104, p. 889-898, 2008.

SUVOROVA, A.I.; TJUKOVA, I.S.; TRUFANOVA, E.I. Thermodynamic and diffusion properties of biodegradable systems based on starch and cellulose derivatives. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v.7, p.35-40, 1999.

TAPIA-BLACIDO, D.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v.67, p. 215 – 223, 2005.

THIRE, R. M. S. M.; SIMAO, R. A.; ANDRADE, C. T. High resolution imaging of the microstructure of maize starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 2, p. 149–158, 2003.

THUWALL, M.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Extrusion Processing of high amylose potato starch materials. **Carbohydrate Polymers**, 2006.

THUWALL, M. Film blowing of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 583-590, 2008.

VERDINI, R. A. et al. Multivariate statistical methods for Port Salut Argentino cheese analysis based on ripening time conditions, and sampling sites. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 86, p. 60 – 67, 2007.

VICENTINI, N. M. et al. Prediction of cassava starch edible film properties by chemometric analysis of infrared spectra. **Spectroscopy Letters**, v. 38, n. 6, p. 749–767, 2005.

VILPOUX, O.; AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. (Coord.). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amilaceas Latino Americanas**. Sao Paulo: Fundação Cargill, 2003. p. 500-528. (Serie Tuberosas amilaceas Latino Americanas, 3)

WITT, U. et al. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 44, p. 289-299, 2001.

CAPÍTULO 3

3 ANÁLISE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA DE FILMES BIODEGRADÁVEIS E CORRELAÇÃO COM AS SUAS FORMULAÇÕES POR MEIO DE REDES NEURAS ARTIFICIAIS

Resumo

A partir de diferentes formulações desenvolvidas para produção de filmes biodegradáveis de amido e do uso de redes neurais artificiais, tipo mapas auto-organizáveis, tentou-se verificar e estabelecer uma correlação entre as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes com a sua composição. Esta correlação das propriedades desejáveis com a concentração dos componentes presentes nas formulações foi percebida e, além disso, a análise através das redes neurais possibilitou estabelecer comparações entre as diferentes formulações que forneceu uma visão ampla sobre os diferentes componentes incorporados e suas contribuições para os resultados.

3.1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação ambiental quanto à poluição e à necessidade de diminuir a dependência da indústria de plástico em relação aos recursos vindos de fontes não renováveis vem incentivando várias pesquisas na busca por alternativas aos materiais utilizados como embalagens. Uma das alternativas para minimizar o problema relacionado ao descarte de resíduos plásticos é a produção de filmes biodegradáveis a base de amido.

Nos últimos anos, muitos estudos têm sido conduzidos visando analisar as propriedades dos filmes de amido, entretanto, a baixa resistência e alta permeabilidade ao vapor de água e a fragilidade destes filmes tem limitado as suas aplicações. Diversas tentativas têm sido feitas para contornar estes problemas tais como: utilização de diferentes plastificantes e compatibilizantes (YANG, 2010; REDDY; YANG, 2010), blendas de amido com diversos tipos de polímeros biodegradáveis, como o poli(butileno) adipato co-tereftalato (PBAT) (YUN; YOON, 2009; REN et al., 2009; AVÉROUS; FRINGANT, 2001), extrusão reativa (REN et al., 2009; AVÉROUS; FRINGANT, 2001), entre outras.

As redes neurais artificiais (RNA) podem ser definidas como sendo um conjunto de técnicas de mapeamento não-linear, robustas e tolerantes a discrepâncias pontuais (HUANG et al., 2007). Dentre os vários tipos de RNA os mapas auto-organizáveis (MAO) são amplamente recomendados para a mineração de dados (LU et al., 1996; YAN, 2007; KAMRUNNAHAR; URQUIDI-MACDONALD, 2010). Um MAO é caracterizado pela formação de um mapa topográfico dos padrões de entrada onde as localizações espaciais dos neurônios na grade são indicativas das características estatísticas intrínsecas contidas nos padrões de entrada (HAYKIN, 2001).

As aplicações para os MAO são as mais diversas: reconhecimento de padrões aromáticos de café solúvel (BONA, 2008); verificação da origem geológica de água mineral engarrafada (GROSELJ et al., 2010); uso da emissão acústica na identificação de danos em poliéster reforçado com fibra de vidro (HUGUET et al., 2002).

O objetivo deste trabalho foi coletar dados das propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água de diferentes formulações de filmes biodegradáveis de amido termoplástico e poli(butileno) adipato co-tereftalato, produzidos por extrusão balão e correlacionar estes dados com as formulações dos filmes por meio de rede neural artificial do tipo mapa auto-organizável.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Biofilmes

Foi utilizado um banco de dados do grupo de pesquisa de filmes biodegradáveis (BILCK et al., 2010; MALI et al., 2010; BRANDELEIRO et al., 2010) da Universidade Estadual de Londrina. Os filmes foram produzidos por extrusão, com uma extrusora piloto marca BGM modelo EL-25 composta por rosca com diâmetro de 250 mm, 4 zonas de aquecimento para produção de pellets e 5 para produção de filmes. As misturas foram peletizadas e extrusadas com temperaturas por volta de 120 graus em todas as zonas de aquecimento e com uma velocidade de rosca entre 30 e 40 rpm.

A propriedade de permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi estudada em 129 amostras de 29 formulações (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Formulações utilizadas para correlação da permeabilidade ao vapor de água.

Formulação	PBAT (%)	Glicerol (%)	Amido (%)	Tween (%)	Ácido Cítrico (%)
1	100	0	0	0	0
2	50	8,33	41,67	0	0
3	40	10,002	49,998	0	0
4	30	11,669	58,331	0	0
5	20	13,336	66,664	0	0
6	10	15,003	74,997	0	0
7	0	16,67	83,33	0	0
8	70	6	24	0	0
9	50	10	40	0	0
10	30	14	56	0	0
11	19,61	23,53	54,9	1,96	0
12	20	24	56	0	0
13	49,02	14,71	34,31	1,96	0
14	50	15	35	0	0
15	19,61	31,37	47,06	1,96	0
16	20	32	48	0	0
17	49,02	19,61	29,41	1,96	0
18	50	20	30	0	0
19	0	30	70	0	0
20	0	40	60	0	0
21	40	7,5	50	0	2,5
22	40	10,5	47	0	2,5
23	40	7,5	48	0	4,5
24	40	10,5	45	0	4,5
25	40	7,5	49	0	3,5
26	40	10,5	46	0	3,5
27	40	9	48,5	0	2,5
28	40	9	46,5	0	4,5
29	40	9	47,5	0	3,5

A correlação das propriedades mecânicas com a formulação dos filmes foi realizada em 507 amostras de 19 formulações (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Formulações utilizadas para correlação das propriedades mecânicas.

Formulação	PBAT (%)	Glicerol (%)	Amido (%)	Tween (%)	Ácido Cítrico (%)
1	100	0	0	0	0
2	80	5	15	0	0
3	70	7,5	22,5	0	0
4	60	10	30	0	0
5	43,48	13,04	43,48	0	0
6	16,13	19,35	64,52	0	0
7	42,735	12,82	42,735	1,71	0
8	15,87	19,05	63,49	1,59	0
9	40	7,5	50	0	2,5
10	40	10,5	47	0	2,5
11	40	7,5	48	0	4,5
12	40	10,5	45	0	4,5
13	40	7,5	49	0	3,5
14	40	10,5	46	0	3,5
15	40	9	48,5	0	2,5
16	40	9	46,5	0	4,5
17	40	9	47,5	0	3,5
18	0	23,08	76,92	0	0

3.2.2 Mapa Auto-Organizável (MAO)

Neste trabalho foi utilizado o algoritmo MAO (em inglês SOM, Self-Organizing Map) bidimensional, proposto e discutido em maiores detalhes por Haykin (2001), que serviu de suporte metodológico. O principal objetivo do mapa auto-organizável é transformar um padrão de entrada incidente, de dimensão arbitrária, em um mapa discreto uni-ou bi-dimensional e realizar esta transformação adaptativamente de uma maneira topologicamente ordenada.

No modelo, cada neurônio da grade de saída está totalmente conectado com todos os nós da camada de entrada. Os neurônios apresentam a mesma quantidade de pesos, que por sua vez é igual ao número de variáveis analisadas.

O algoritmo responsável pela formação do mapa auto-organizável começa com inicialização aleatória dos pesos sinápticos da grade. O processo foi dividido em duas etapas: durante a primeira etapa foi estabelecida uma

representação organizada de padrões de ativação retirados do espaço de entrada, esta etapa requer alta taxa de aprendizagem e um grande número de neurônios vizinhos cooperando com o neurônio vencedor. Já na segunda etapa foi realizada uma sintonia fina do mapa e é uma fase geralmente mais longa, pois a taxa de aprendizagem é menor. Uma característica importante do algoritmo é a adaptação, ou seja, a taxa de aprendizagem e o tamanho da vizinhança em torno do neurônio decaem ao longo das épocas. O objetivo do processo adaptativo é obter regiões especializadas no mapa.

Após o treinamento, o resultado pode ser observado através de um mapa topológico e mapas de peso. A função do mapa topológico é facilitar a visualização de agrupamentos e também a relação de vizinhança entre os grupos formados. Grupos próximos partilham alguma similaridade, assim como, quanto maior a distância maior será a diferença de comportamento.

Para a análise da permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes estudados as entradas foram: o teor de cada componente, o valor da PVA da formulação, a média da umidade relativa de equilíbrio (URE) na qual foi determinado o valor da PVA e o gradiente da URE. Estas informações são relevantes no caso dos filmes biodegradáveis estudados, pois a umidade relativa tem um efeito sobre a permeabilidade e pode ser dividido em duas etapas: a primeira, onde o aumento da PVA com o Δ URE é lento (2-33% e 33-64%), e uma segunda etapa, onde há elevação drástica da permeabilidade no gradiente com umidades relativas mais altas (64-97%). Esse comportamento está relacionado com o aumento do coeficiente de solubilidade de água, o que indica que a PVA é controlada por este coeficiente, como relataram Müller et al. (2008).

A capacidade de sorção de água dos filmes não é muito afetada em umidades relativas de equilíbrio inferiores a 75% e, a partir deste valor, devido à maior disponibilidade de água, a transferência de massa é facilitada e quanto maior for a característica hidrofílica do filme, maior a quantidade de água sorvida e, conseqüentemente, permeada.

A entrada da análise de propriedades mecânicas, além da formulação, consistiu em tensão máxima na ruptura, alongação, módulo de Young, sentido de corte do filme no preparo dos corpos de prova, longitudinal ou transversal, e umidade relativa de condicionamento dos filmes. Dois importantes parâmetros na produção de filmes pelo método de balão são: a velocidade da

bobinadeira, que faz com que o filme seja orientado no sentido longitudinal a partir da sua saída da matriz, e a pressão do ar de sopro, que faz com que haja uma expansão do filme com orientação transversal. Os ensaios de tração são conduzidos nos dois sentidos a fim de verificar o comportamento anisotrópico dos filmes quanto às propriedades mecânicas.

A umidade relativa de equilíbrio de condicionamento dos filmes também influencia as propriedades mecânicas. Com aumento da URE de condicionamento, observa-se diminuição da força máxima de ruptura, aumento da elongação e diminuição do módulo de Young. Esta influência sofrida pelos filmes está associada ao efeito plastificante que a água sorvida exerce sobre os filmes, mais especificamente sobre o amido termoplástico presente (MALI et al, 2005).

Para as duas análises o algoritmo utilizado apresentava um mapa de 8x8 neurônios, o treinamento foi realizado durante 5000 épocas, a taxa de aprendizagem inicial foi de 0,1 e decaiu exponencialmente com o tempo, a função de distância do neurônio vencedor foi euclidiana e a normalização dos dados foi feita considerando a média zero e variância unitária, conforme sugerido por Haykin, 2001

3.2.3 Implementação Computacional

Para a execução do algoritmo MAO foi construído um programa em linguagem MATLAB R2007b. Os gráficos obtidos foram gerados pelo próprio programa. Todos os cálculos foram realizados em um computador com processador Intel Core 2 Duo de 2,4 GHz e 2,0 Gb de memória RAM.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

Observa-se na Figura 3.1 o mapa de pesos da variável 1, que corresponde ao teor de PBAT na formulação e a distribuição de pesos da variável 6, que corresponde ao valor da permeabilidade ao vapor de água. Para melhor representação dos grupos o valor da PVA foi utilizado como $\log_{10}(\text{valor})$.

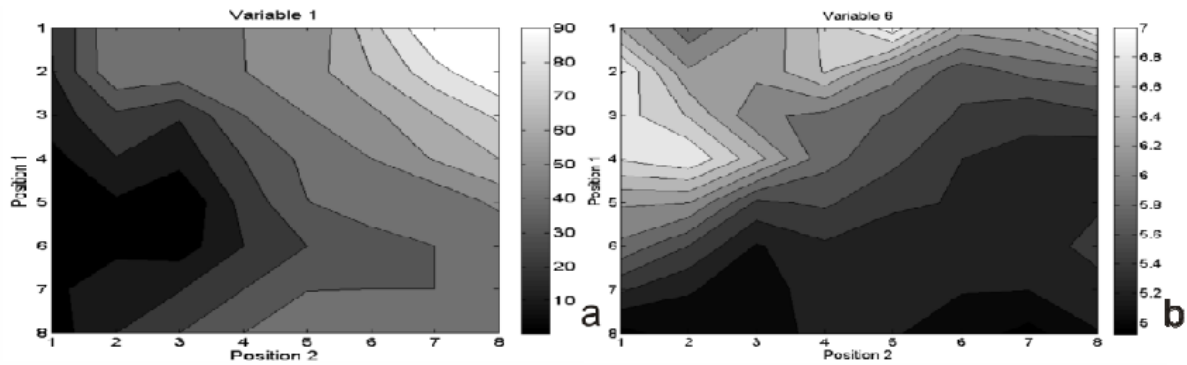


Figura 3.1 – Comparação entre mapa de peso da variável PBAT (a) e variável PVA (b).

Pode-se observar que o perfil mais alto de ativação da variável 1, PBAT, corresponde à região de menor ativação da variável 6, valor de PVA, ou seja, as amostras que apresentam maior teor de polímero na sua formulação têm uma tendência em apresentar um valor de permeabilidade ao vapor de água mais baixo e vice-versa.

Foram analisadas formulações contendo amido termoplástico (ATp) com 16,67% de glicerol e PBAT, desde 100% de polímero até 100% de ATp. A Figura 3.2 mostra a distribuição das amostras das diferentes formulações no mapa.

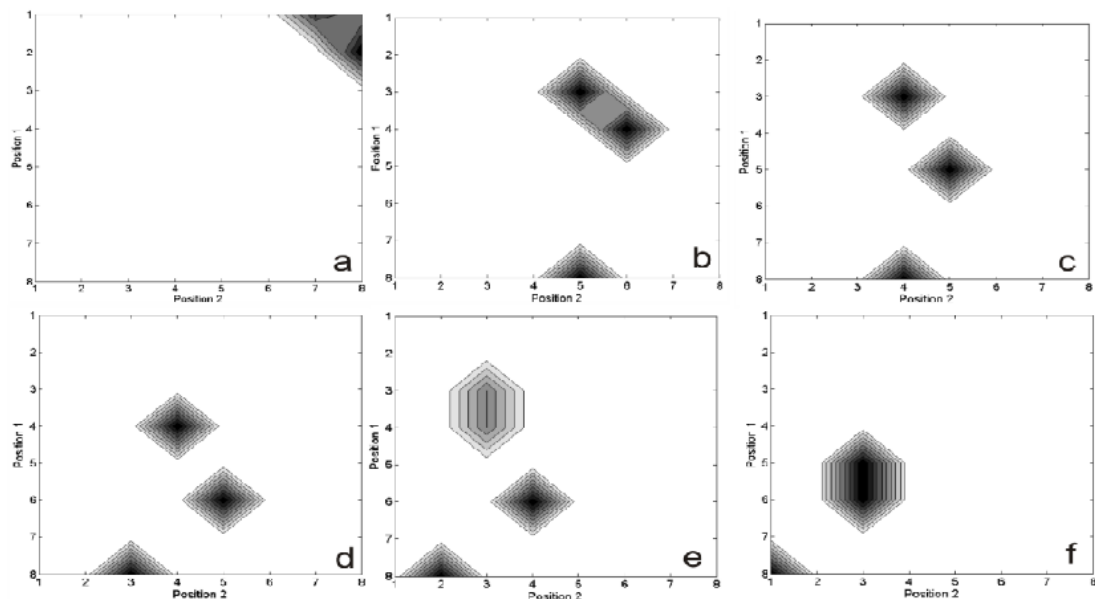


Figura 3.2 – Distribuição das formulações com diferentes concentração de amido termoplástico (ATp) e PBAT: (a) 100%PBAT, (b) 50%PBAT / 50%ATp, (c) 40%PBAT / 60%ATp, (d) 30%PBAT / 70%ATp, (e) 20%PBAT / 80%ATp e (f) 100%ATp.

Como pode ser visto as formulações com maior teor de PBAT encontram-se na região superior direita do gráfico, que é oposta àquela que representa as formulações com maior teor de amido. Com a diminuição da concentração de PBAT e um aumento na de ATp, observa-se um movimento em diagonal para a esquerda da classificação das formulações, e uma separação das mesmas.

A separação das amostras é devido a URE média na qual foram feitas as determinações de PVA. O valor da PVA dos filmes de amido é dependente da umidade relativa de equilíbrio (MÜLLER et al., 2008).

Para este tipo de filme, as determinações de PVA são feitas utilizando três gradientes de URE, são eles, 0-33, 33-64 e 64-97% de URE. Devido às características hidrofílicas dos filmes de amido, o comportamento do material é diferente nas diferentes condições às quais é submetido. A PVA dos filmes contendo amido termoplástico aumenta com o aumento da URE dos gradientes utilizados, como foi relatado por Müller et al. (2008) e Sakanaka (2007).

Por meio da análise com rede neural foi possível comprovar essa diferença de comportamento em relação à URE média, uma vez que a mesma formulação foi representada por regiões diferentes no mapa topológico, isto pode ser observado comparando a distribuição das amostras da Figura 3.2 com a Figura 3.3 (c), mapa de peso que representa a URE média.

Analisando a Figura 3.3 (b), há uma região que representa as formulações com maior teor de amido. Isso faz com que as formulações com essa característica fiquem localizadas nesta região, ou próximas a ela, e devido a isso, o aumento do teor de amido acompanhado na Figura 3.2 gerou um deslocamento das formulações para esta região. Além do deslocamento sofrido, se for estabelecida uma comparação entre as Figuras 3.3 (a) e (b), a que representa as formulações com alto teor de amido corresponde à região com maiores valores de PVA. Este resultado está de acordo com os aqueles obtidos experimentalmente.

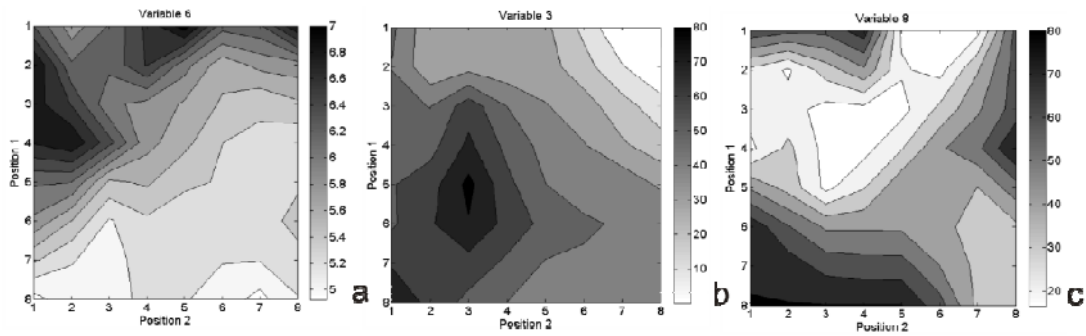


Figura 3.3 – Mapa de pesos das variáveis: (a) PVA, (b) teor de amido e (c) média de URE.

Analisando a influência da concentração de glicerol na formulação do ATP é possível observar dois comportamentos com a passagem de 20 para 50% de PBAT na formulação (Figura 3.4). As formulações com 20% de PBAT sofrem maior influência da variável estudada. Com a passagem de 17% para 40% de glicerol há um agrupamento das formulações do lado esquerdo do mapa, região que é bem representada pela variável em discussão. Outra observação é que as formulações com 50% de PBAT, além de sofrerem menor influência, acima de 20% de glicerol no ATP da formulação, começam a se comportar muito semelhantes às formulações ricas em polímero, encontrando-se próximas ao canto superior esquerdo do mapa, como pode ser visto na Figura 3.4.

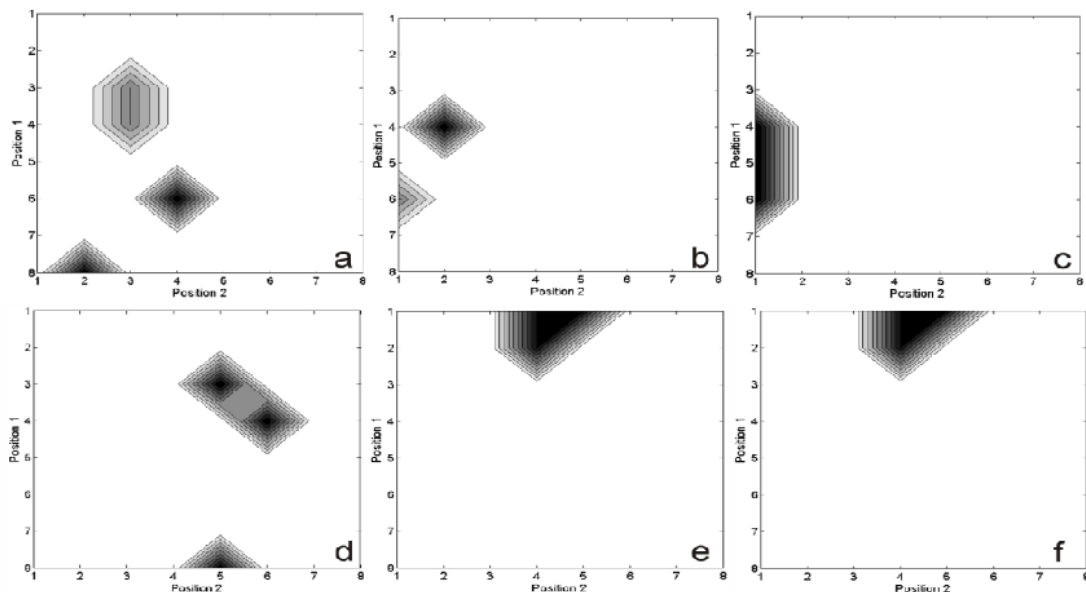


Figura 3.4 – Comparação entre as formulações com diferentes concentrações de glicerol e PBAT: (a) 17% glicerol / 20% PBAT, (b) 30% glicerol / 20% PBAT, (c) 40% glicerol / 20% PBAT, (d) 17% glicerol / 50% PBAT, (e) 30% glicerol / 50% PBAT, (f) 40% glicerol / 50% PBAT.

Por meio da análise de redes neurais, as formulações com 17% de glicerol apresentaram maiores valores de PVA. O aumento na concentração de glicerol no ATP acarretou na diminuição dos valores de PVA, para as duas condições de PBAT, contrariando os resultados obtidos por Müller et al. (2008) onde concentrações mais altas de plastificante resultaram em maiores valores de PVA. A observação das Figuras 3.4 (e) e (f) mostra que as formulações com 30% e 40% de glicerol no ATP, respectivamente, apresentam valores próximos de PVA, indicada pela distribuição das amostras no mapa topográfico.

A incorporação do surfatante tween 80 nas formulações levou ao agrupamento das amostras em uma mesma região do mapa de respostas. Além disso, apesar das diferenças nos valores das permeabilidades ao vapor de água terem sido sutis, na determinação experimental, foram suficientes para serem classificadas pelo algoritmo como formulações com valores de PVA médio-baixos (Figura 3.5).

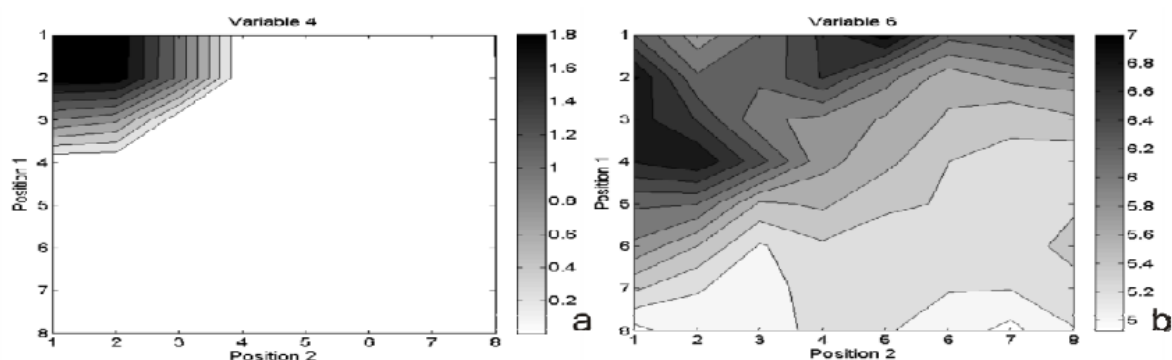


Figura 3.5 – Comparação dos mapas de peso das variáveis Tween (a) e PVA (b).

A variável Ácido Cítrico também ficou bem representada em uma região característica no mapa de pesos. A adição de ácido cítrico foi feita visando maior compatibilização entre os componentes e melhora das propriedades de barreira. Com relação às propriedades de barreira, as formulações que continham ácido cítrico, ficaram bem representadas pela região característica no mapa de pesos, porém estabelecendo uma comparação entre as variáveis Ácido Cítrico e PVA, observa-se que a primeira ficou representada por uma região com valores de PVA médio-alto (Figura 3.6).

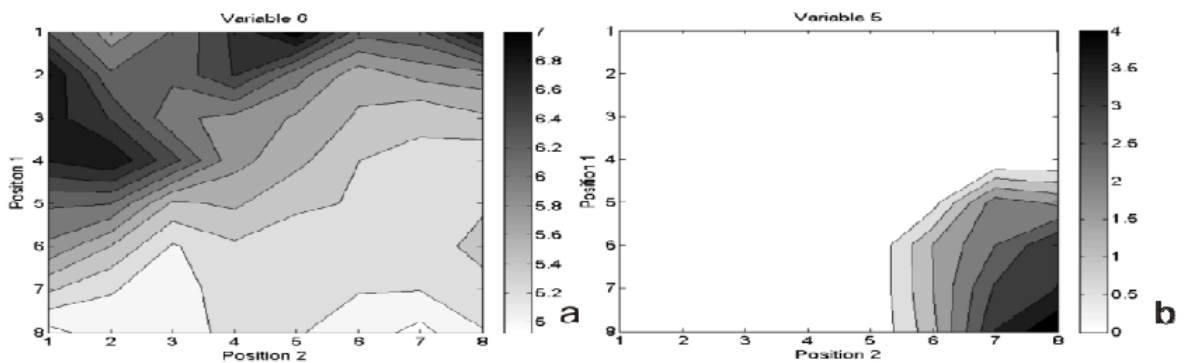


Figura 3.6 – Comparação dos mapas de peso das variáveis PVA (a) e Ácido Cítrico (b).

A Figura 3.7 estabelece uma comparação entre duas formulações, uma padrão, sem ácido cítrico (a) e outra com (b). A incorporação de ácido cítrico, segundo a análise por redes neurais mostra que as formulações ficaram em uma região com valores de PVA próximos, que não apresentaram diferenças significativas entre si, em nível de 5% (dados não apresentados). O mesmo comportamento foi observado por Reddy e Yang (2010), os valores de PVA para o controle e filmes de amido com a adição de ácido cítrico foram semelhantes.

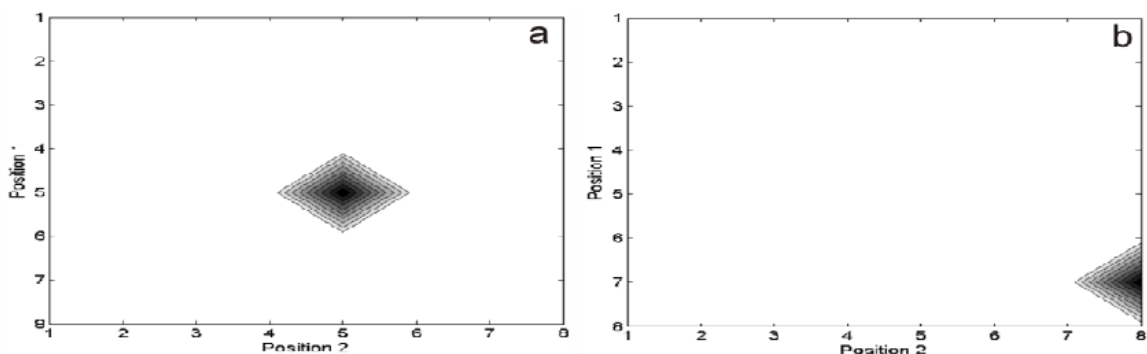


Figura 3.7 – Comparação entre formulações: (a) 40% PBAT, 16% de glicerol e 44% de amido e (b) 40% PBAT, 16% de glicerol, 3,5% de ácido cítrico e 40,5% de amido.

3.3.2 Propriedades Mecânicas

De modo geral as variáveis apresentaram uma separação e ficaram localizadas em regiões específicas do mapa de pesos, com exceção da umidade

relativa que apresentou uma maior distribuição na extremidade inferior esquerda e na porção superior.

Dois parâmetros importantes na produção de filmes pelo método de extrusão sopro em balão são a velocidade das bobinadeiras, que orienta o filme no sentido longitudinal a partir de sua saída na matriz, e a pressão do ar de sopro, que expande o filme com orientação transversal. O sentido de processamento dos filmes, longitudinal ou transversal, não apresentou influência sobre os resultados obtidos. Costa (2008) trabalhando com filmes de ATp e PBAT também não observou diferença nas propriedades mecânicas dos filmes em função do sentido de processamento.

Na Figura 3.8 são apresentados os mapas de pesos das variáveis que representam a composição dos filmes. Só não consta na figura o mapa da variável Sentido de Corte. Através dos mapas de peso é possível observar as regiões dos mapas que ficaram responsáveis pela representação de cada variável.

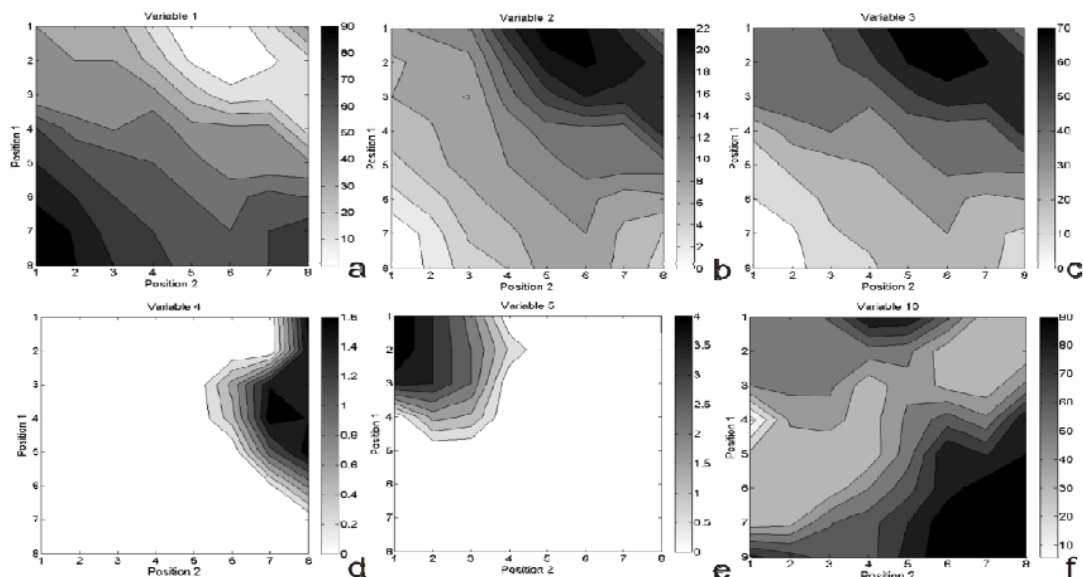


Figura 3.8 – Mapas de peso das variáveis utilizadas na correlação das propriedades mecânicas dos filmes: (a) PBAT, (b) Glicerol, (c) Amido, (d) Tween, (e) Ácido Cítrico e (f) Umidade Relativa de condicionamento.

Os mapas de peso das variáveis que representam as propriedades mecânicas dos filmes são apresentados na Figura 3.9.

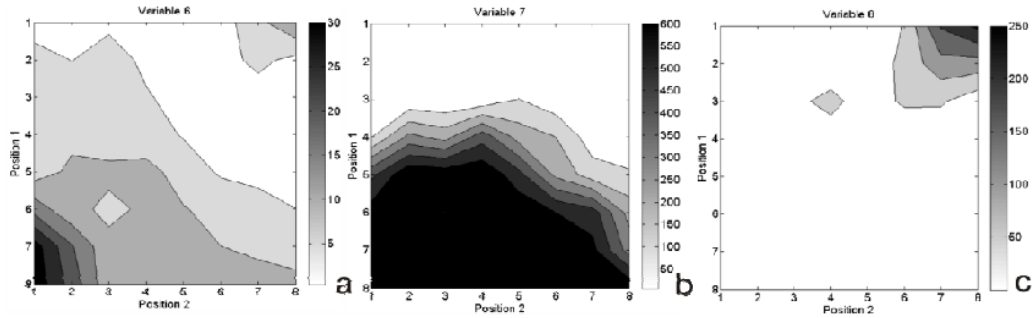


Figura 3.9 – Mapas de peso das variáveis resposta dos filmes: (a) Tensão Máxima na Ruptura, (b) Elongação, (c) Módulo de Young.

Assim como para a PVA, o filme com 100% de PBAT ficou representado por uma região separada nos demais mapas (Figura 3.10). Essa região é caracterizada por maiores valores de tensão máxima na ruptura e de alongação, ficando na extremidade oposta à maior resposta para a variável Módulo de Young, propriedade que mede a rigidez do material, indicando que o filme de PBAT apresenta baixa rigidez. O filme com 100% de ATp fica representado pela região oposta à do PBAT, e conseqüentemente, apresenta propriedades mecânica opostas: menor valor de força máxima na ruptura e de alongação, são filmes mais rígidos, portanto apresentam maior valor para o Módulo de Young. As características discutidas a partir dos mapas de peso das variáveis e da região representada pelo filme de PBAT e 100% ATp conduzem a resultados que estão em concordância com os obtidos por Costa (2008).

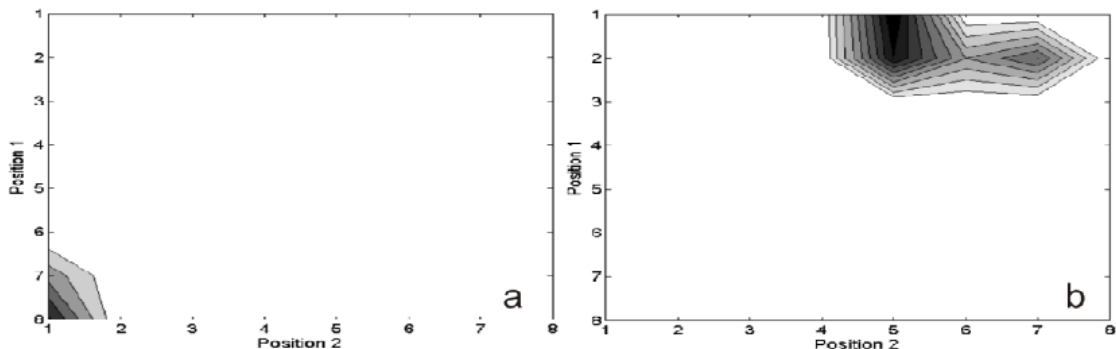


Figura 3.10 – Distribuição das formulações: (a) 100% PBAT, (b) 100% ATp.

A diminuição no teor de PBAT e consequente aumento no teor de amido, com a mesma proporção de glicerol em relação ao amido, das formulações conduz a classificação destes em regiões diferentes do mapa, como pode ser observado na Figura 3.11.

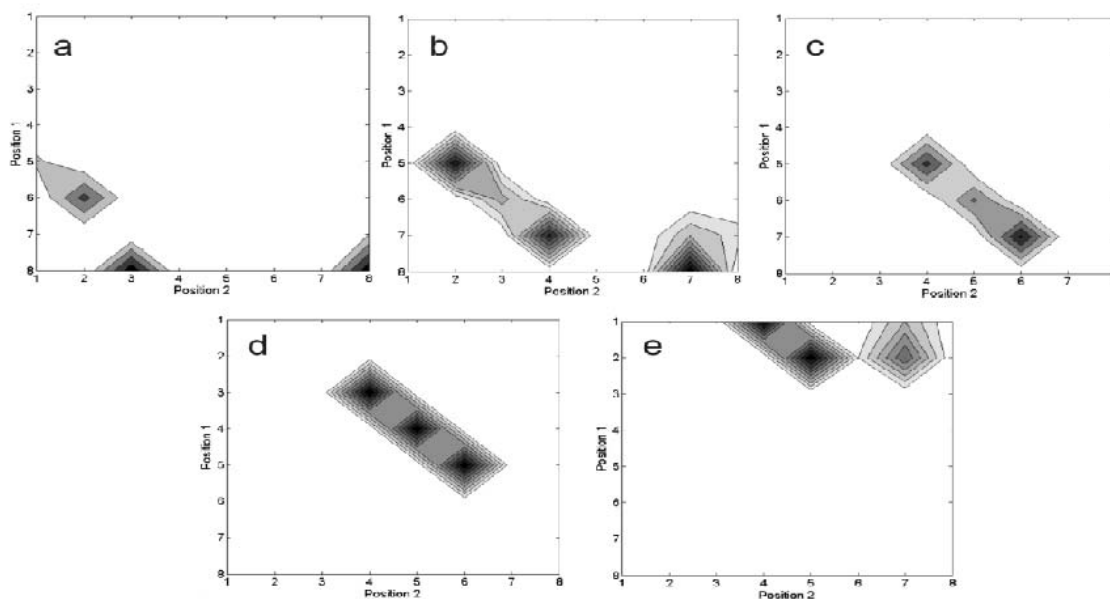


Figura 3.11 – Localização das amostras com a variação do teor de PBAT e amido: (a) 80% PBAT e 20%ATp, (b) 70% PBAT e 30%ATp, (c) 60% PBAT e 40%ATp, (d) 43,5% PBAT e 56,5%ATp e (e) 16% PBAT e 84%ATp.

Analisando o padrão de comportamento destas formulações observa-se que com a diminuição da concentração de PBAT a classificação apresenta uma tendência em se aproximar da região do mapa que representa a variável Teor de Amido, e conseqüentemente, uma região com propriedades mecânicas diferentes daquelas apresentadas pelo filmes compostos de PBAT. Com o aumento no teor de amido, a região que representa as formulações apresenta valores relativamente baixos de força máxima na ruptura e alongamento, bem como, maiores valores de módulo de Young, comportamento característico de materiais mais rígidos e frágeis. A separação das amostras de mesma formulação, como na análise de permeabilidade ao vapor de água, foi devido à umidade relativa de equilíbrio na qual as amostras foram condicionadas. Já sobre as propriedades mecânicas a variável URE não apresentou a mesma influência quanto para PVA,

apesar de ser possível verificar uma separação entre as formulações. De acordo com o algoritmo empregado as amostras ficaram próximas umas das outras, pois quanto maior a proximidade dos neurônios responsáveis pela amostra, maior é o grau de semelhança entre elas.

As amostras que continham surfatante tween ficaram bem agrupadas e representadas pela região característica da variável Tween, Figura 3.12, (Módulo de Young alto, alongação baixa e força máxima na ruptura mediana-baixa). Segundo Rodríguez et al. (2006) o efeito do surfatante em filmes de amido de batata, com a incorporação variando de 0,5 a 5%, depende da sua concentração. A adição de pequena quantidade de surfatante reduziu a alongação do filme, entretanto, com maiores teores há um aumento significativo. Com relação à força de tração a adição de surfatante causou uma redução na força máxima de ruptura.

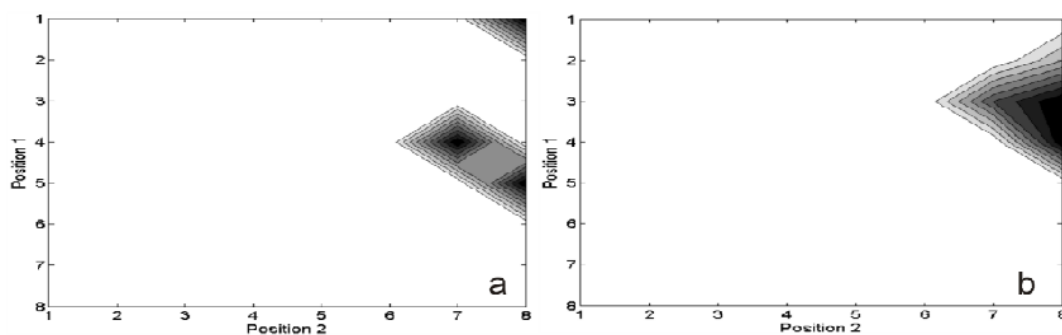


Figura 3.12 – Distribuição das formulações com diferentes concentrações de surfatante: (a) 1,71% Tween e (b) 1,59% Tween.

A localização das formulações com ácido cítrico na sua composição fica bem representada na região do mapa que corresponde à variável em estudo. A diferença na localização fica por conta da concentração de glicerol, quanto maior a concentração, mais para a esquerda será sua localização, Figura 3.13.

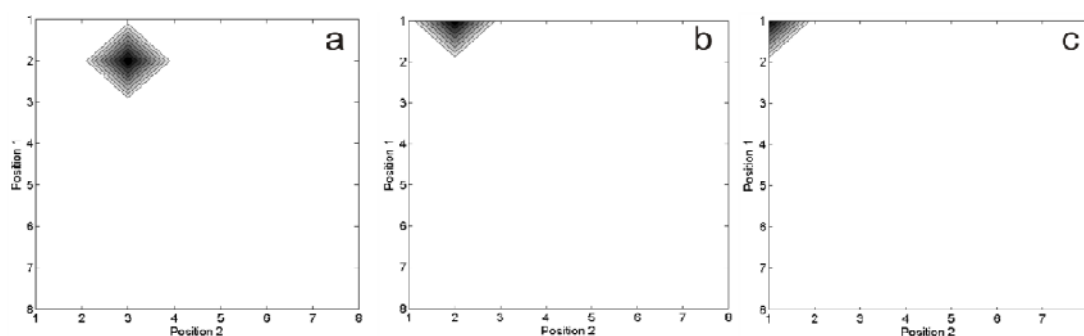


Figura 3.13 – Distribuição das formulações com diferentes concentrações de ácido cítrico: (a) 2,5% Ácido Cítrico, (b) 3,5% Ácido Cítrico e (c) 4,5% Ácido Cítrico.

Os filmes que continham ácido cítrico apresentaram valores mais baixos de força máxima na ruptura e alongação e apresentaram menor rigidez que as formulações sem ácido cítrico (menor Módulo de Young).

3.4 CONCLUSÕES

A partir das formulações dos diferentes tipos de filmes biodegradáveis desenvolvidos e dos resultados experimentais das propriedades mecânicas e de barreira obtidos, foi possível fazer a correlação das propriedades desejáveis com a concentração dos componentes presentes nas formulações, por meio de mapa auto-organizável. Além disso, a análise através das redes neurais possibilitou estabelecer comparações entre as diferentes formulações, fornecendo uma visão ampla sobre os diferentes componentes incorporados e suas contribuições para os resultados.

3.5 REFERÊNCIAS

BILCK, A. N.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Biodegradable mulch films for strawberry production. **Polymer Testing**, v. 29, p.471 – 476, 2010.

BONA, E. **Integração de redes neurais artificiais ao nariz eletrônico: avaliação aromática de café solúvel**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

BRANDELERO, R. P. H., YAMASHITA, F., GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v.82, p.1102 -1109, 2010.

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

GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering C**, v.29, p. 532 – 538, 2009.

GROSELJ, N. et al. Verification of the geological origin of bottled mineral water using artificial neural networks. **Food Chemistry**, v. 118, p. 941-947, 2010.

HAYKIN, S. **Redes neurais: princípios e práticas**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2001. 900 p.

HUANG, Y.; KANGAS, L. J.; RASCO, B. A. Applications of artificial neural networks (ANNs) in food science. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, p. 113 – 126, 2007.

HUGUET, S. et al. Use of acoustic emission to identify damage modes in glass fiber reinforced polyester. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 1433 – 1444, 2002.

LU, H.; SETIONO, R.; LIU, H. Effective data mining using neural networks. **IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering**, v. 8, n. 6, p. 957 – 961, 1996.

MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina. Ciências Agrárias**, v.31, p.137 – 156, 2010.

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**, v. 72, p. 82-87, 2008.

NING, W. et al. Effects of water on the properties of thermoplastic starch poly(lactic acid) blend containing citric acid. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 32, p.19-34, 2010.

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v.118, p. 702 – 711, 2010.

RODRIGUÉZ, M. et al. 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. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. Londrina, 2007. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

YUN, Y.; YOON, S. Effect of amylase contents of starches on physical properties and biodegradability of starch/PVA-blended films. **Polymer Bulletin**, v. 64, p. 553-568, 2010.

CAPÍTULO 4

4 MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA AO VAPOR DE ÁGUA DE FILMES BIODEGRADÁVEIS POR MEIO DE REDES NEURAS ARTIFICIAIS

Resumo

A partir de uma base de dados sobre propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água de filmes biodegradáveis produzidos por extrusão sopro em balão, foi construído um modelo teórico utilizando uma rede neural artificial do tipo perceptron de múltiplas camadas. Foi utilizado o banco de dados do grupo de pesquisa de filmes biodegradáveis da Universidade Estadual de Londrina. Foi produzido um filme para testar a capacidade de predição do modelo a partir de uma combinação aleatória das variáveis. A partir do modelo e de um algoritmo genético foi feita a otimização da formulação com relação às propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água. O filme produzido com a formulação otimizada não apresentou as características necessárias para formação do filme durante o processo de extrusão sopro em balão, enquanto a formulação escolhida aleatoriamente apresentou uma diferença de 20% entre os valores experimental e teórico, desvio que está dentro da variabilidade dos valores experimentais fornecidos pelo banco de dados utilizado. O modelo é adequado para as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água de filmes biodegradáveis, podendo auxiliar no desenvolvimento de filmes biodegradáveis utilizando um número menor de experimentos. Como o modelo não prevê possíveis incompatibilidades entre os componentes a inclusão de mais variáveis ao modelo é sugerida.

4.1 INTRODUÇÃO

A preocupação mundial com a preservação ambiental é crescente. Atualmente há um grande interesse no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis produzidas com matérias-primas provenientes de fonte renovável ou blendas com polímeros sintéticos, visando reduzir o impacto ambiental causado pelo descarte de embalagens não biodegradáveis e a possibilidade de criar novos mercados para as matérias-primas formadoras de filmes (DEBEAUFORT, et al.,2000; AVEROUS; FRINGANT,2001; REN, et al.,2009; BILCK, et al.,2010).

De forma geral filmes biodegradáveis a base de amido possuem baixa permeabilidade a gases, mas alta permeabilidade ao vapor de água. Entretanto, para várias aplicações industriais, a maior desvantagem desses filmes são as suas propriedades mecânicas inadequadas. Assim, a melhora nas

propriedades mecânicas e de barreira é um fator importante para viabilização econômica e consequente popularização do uso destes materiais (GARCÍA, et al.,2000; MÜLLER, et al.,2008; MÜLLER, et al.,2009). A incorporação de componentes visando à melhoria destas propriedades vem sendo bastante estudada nos últimos anos; Müller et al. (2009) estudaram a ação de fibras de celulose sobre as propriedades mecânicas de filmes de amido; Mali et al. (2005) estudaram o efeito de diferentes plastificantes sobre filmes de amido; Ren et al. (2009) adicionaram poli(ácido láctico) (PLA) e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) ao amido termoplástico.

Uma maneira de se encontrar uma relação entre os componentes, suas concentrações e as propriedades dos filmes, pode ser utilizando as redes neurais artificiais (RNA), que são versáteis para realizar o mapeamento de relações complexas e não-lineares entre múltiplas variáveis de entrada e saída e têm sido empregadas com sucesso dentro da área de ciência, tecnologia e engenharia de alimentos. As RNAs formam um conjunto de técnicas baseadas em princípios estatísticos e pode ser uma ferramenta útil para reconhecimento e modelagem de propriedades de materiais plásticos biodegradáveis. As RNA têm sido utilizadas em diversas aplicações, tais como controle e otimização de processos, robótica, reconhecimento de padrões, sistemas de energia, processamento de sinal, e foi utilizada em estudos de materiais poliméricos por Ebube et al. (2000).

Em uma primeira etapa utiliza-se RNAs para modelar as características dos filmes de amido com base na sua formulação e, em uma segunda etapa, utiliza-se o algoritmo genético (AG) como uma potente ferramenta de otimização. Algoritmos genéticos são algoritmos de busca projetados para imitar os princípios da evolução biológica no sistema genético natural, usando três operações genéticas: reprodução, cruzamento e mutação, e são empregados para encontrar e otimizar uma função sobre um domínio (SUBBA RAO, et al.,2008). Os AG podem ser usados para busca de funções-objetivo que outros métodos de otimização não conseguem, tais como: funções com diversos pontos de máximo e mínimo, descontinuidades, etc. (SHEN, et al.,2007).

As RNA e os AG são técnicas computacionais promissoras, sendo que nos últimos anos as RNA têm se tornado um método prático e poderoso na modelagem de sistemas não-lineares de alta complexidade (COOK, et al.,2000; EBUBE, et al.,2000; BORSATO, et al.,2009; BONA, 2008) e pode ser encontrados

em vários campos de pesquisa visando à otimização de parâmetros (COOK, et al.,2000).

O objetivo do trabalho foi construir uma rede neural artificial (RNA), tipo perceptron de múltiplas camadas, para modelagem das propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água de filmes biodegradáveis constituídos de amido, poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), glicerol, ácido cítrico e tween 80. A partir da RNA construída em conjunto com algoritmo genético foi feita uma tentativa de otimização da formulação visando aumentar à quantidade de amido sem prejudicar as propriedades mecânicas e de barreira.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Filmes Biodegradáveis

Foi utilizado um banco de dados do grupo de pesquisa de filmes biodegradáveis (GALDEANO, et al.,2009; BILCK, et al.,2010; BRANDELERO, et al.,2010; MALI, et al.,2010) da Universidade Estadual de Londrina, que utilizaram uma extrusora piloto marca BGM modelo EL-25 composta por rosca com diâmetro de 250 mm, 4 zonas de aquecimento para produção de pellets e 5 para produção de filmes. As misturas foram peletizadas e extrusadas com temperaturas de 120°C em todas as zonas de aquecimento e com uma velocidade de rosca entre 30 e 40 rpm.

Na Tabela 4.1 estão descritas as faixas de concentração dos componentes da formulação dos filmes que foram utilizados para a construção do modelo matemático. Para a construção do modelo de propriedades mecânicas foram utilizados 304 dados e para o modelo de PVA 129 dados, que continham na formulação amido, PBAT, glicerol, ácido cítrico e tween 80, sendo que nenhuma das formulações continha ácido cítrico e tween 80 juntos.

Tabela 4.1 – Faixa de concentração dos componentes das formulações dos filmes utilizados para construção do modelo por redes neurais artificiais para as propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Componente	Propriedades Mecânicas		PVA	
	Teor (%)		Teor (%)	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
PBAT	0	100	0	100
Glicerol	0	23,1	0	40
Amido	0	76,9	0	83
Tween 80	0	1,71	0	1,96
Ácido Cítrico	0	4,50	0	4,50

4.2.2 Perceptron de Múltiplas Camadas(PMC)

Foi empregada uma rede neural artificial do tipo perceptron de múltiplas camadas (PMC) para a construção do modelo teórico, composta por uma camada de entrada com 5 neurônios, sendo um para cada componente da formulação do filme; uma camada intermediária, contendo uma quantidade de neurônios a ser definida; e uma camada de saída com 1 neurônio para o modelo de permeabilidade ao vapor de água e com 2 neurônios para o modelo de propriedades mecânicas (tensão máxima e alongação).

As amostras do banco de dados foram separadas em dois grupos, cerca de 10% foi alocada no grupo de teste, para avaliar a capacidade de generalização do modelo, e o restante foi utilizado para o treinamento da rede. Dentre as amostras de treinamento, cerca de 10% foram utilizadas para fazer a validação do modelo durante o treinamento da rede.

A otimização teve como objetivo obter o menor valor possível para PVA e manter propriedades mecânicas adequadas. Para tanto, as três variáveis de saída foram combinadas em uma única resposta global que posteriormente foi otimizada pelo método de algoritmo genético utilizando funções de desejabilidade (D) (DERRINGER; SUICH, 1980), conforme descrito por Noorossana et al. (2009). Quanto mais próximo de 1 for o valor de D, melhores são as respostas do modelo.

A partir das amostras utilizadas para avaliar a capacidade de generalização do modelo foi calculado o erro entre a resposta fornecida pela rede e o valor real (Equação 4.1).

$$\% \text{ erro} = 100 \times \left[\left(\frac{V_{calc} - V_{teo}}{V_{teo}} \right) \cdot \frac{1}{N} \right] \quad (4.1)$$

onde V_{cal} é o valor calculado pela rede neural artificial; V_{teo} é o valor teórico utilizado no teste da rede e N é número de amostras utilizadas no teste da rede.

4.2.3 Algoritmo Genético (AG)

Uma população inicial dos parâmetros foi gerada aleatoriamente, cada população foi representada por um grupo de variáveis independentes que descrevem o problema. O algoritmo utilizado possui três parâmetros: fração de mutação, população inicial (X_1) e taxa de cruzamento (X_2). A mutação foi definida com uma função de mutação aleatória, os outros dois parâmetros foram definidos através de análises prévias, portanto, foi utilizada uma população inicial de 60 indivíduos e uma taxa de cruzamento de 0,75. O algoritmo genético foi utilizado através da toolbox do software MATLAB versão R2007b (The MathWorks Inc., Estados Unidos).

4.2.4 Implementação Computacional

Para a execução dos algoritmos foi construído um programa em linguagem Matlab R2007b e os gráficos foram gerados pelo software Matlab. Todos os cálculos foram realizados em um computador com processador Intel Core 2 Duo de 2,4 GHz e 2,0 Gb de memória RAM.

4.2.5 Produção dos Filmes Biodegradáveis

Foi produzido um filme (Teste) com concentração aleatória dos componentes da formulação, respeitando as faixas apresentadas na Tabela 4.1, e que serviu para testar a capacidade do modelo em prever as propriedades

mecânicas e de PVA. A formulação continha todos os componentes, inclusive ácido cítrico.

Foi produzido um segundo filme (Otimizado), cuja formulação foi gerada através da otimização dos parâmetros do algoritmo genético. As formulações de ambos estão na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Formulação dos filmes Teste e Otimizado

Componentes	<i>Teste</i>	<i>Otimizado</i>
	g/100g de blenda	
PBAT	37,7	38,7
Glicerol	13,2	14,8
Amido	44,3	42,0
Ácido cítrico	3,3	3,8
Tween 80	1,5	0,7

Os filmes biodegradáveis Teste e Otimizado 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 35 rpm, o programa de temperatura utilizado foi de 120°C para as 3 zonas do canhão e 130°C na zona 2 da matriz circular do balão.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Modelos de Propriedades Mecânicas e Permeabilidade ao Vapor de Água

Uma rede neural artificial tipo perceptron de múltiplas camadas foi utilizada para construção dos modelos de propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes.

Para a escolha do número de neurônios ocultos da rede para o modelo de PVA, foram treinados 5 comitês para cada neurônio oculto, cada um contendo 25 redes, e foi analisada a correlação das amostras utilizadas no teste da rede. O mesmo procedimento foi realizado para a escolha do modelo para propriedades mecânicas. Os modelos com melhores respostas para PVA e propriedades mecânicas continham 12 e 15 neurônios ocultos, respectivamente.

A Tabela 4.3 apresenta os valores do coeficiente de correlação (r) entre as amostras de treinamento, teste e o valor da rede, e ainda, o erro médio das amostras de teste. A correlação varia de -1 a 1.

Tabela 4.3 – Valores da correlação das amostras de treinamento, teste e erro médio das amostras de teste.

Modelo	Correlação (r)		Erro médio (%)
	Treinamento	Teste	
PVA	0,99	0,96	1,8
Tensão Máxima	0,99	0,99	7,2
Elongação	0,99	0,99	2,0

Os valores da Tabela 4.4 mostram que o modelo apresentou uma boa correlação, tanto para as amostras do treinamento, quanto para as amostras do teste. O erro médio, para as amostras utilizadas no teste da rede, pode ser considerado baixo, menor do que 10%, considerando a variabilidade e quantidade de dados utilizados.

Com estes valores de correlação e erro, é possível afirmar que o modelo construído com a utilização das redes neurais apresenta uma boa resposta para as formulações estudadas dentro dos limites de cada componente presente.

Os valores de tensão máxima, alongação e PVA experimentais e calculados pelo modelo para os filmes Teste e Otimizado, e a diferença relativa entre eles estão na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água dos filmes Teste e Otimizado: calculados pelo modelo de RNA, experimentais e diferença relativa (ΔE)

Filme	Valor	Tensão Máxima (MPa)	Elongação (%)	PVA (log)	PVA (g/dia.m.Pa)
Teste	Modelo RNA	4,5	451	-3,7	$2,2 \cdot 10^{-4}$
	Experimental	$4,1 \pm 0,2$	561 ± 42	$-3,1 \pm 0,1$	$7,3 \cdot 10^{-4}$
	ΔE (%)	-8,9	24	-16	-
Otimizado	Modelo RNA	2,57	283	-6,2	$6,5 \cdot 10^{-7}$
	Experimental	$0,18 \pm 0,02$	130 ± 40	$-3,2 \pm 0,1$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
	ΔE (%)	-93	-54	-48	-

De acordo com a Tabela 4.4 a tensão máxima apresentou uma diferença relativa entre o valor calculado pelo modelo e experimental de -8,9%, que pode ser considerada pequena. A porcentagem de alongação obtida experimentalmente diferiu 24% do valor calculado e pode também ser considerado adequado tendo em vista a variabilidade intrínseca presente na produção deste tipo de material e no tipo de análise, realizada em texturômetro.

A permeabilidade ao vapor de água também apresentou uma diferença relativa pequena entre os valores experimental e calculado pelo modelo, -16%, se considerarmos o valor do logaritmo. Quando consideramos o valor real, as PVAs apresentam a mesma ordem de grandeza, 10^{-4} g/dia.m.Pa. Levando em consideração a variabilidade dos dados de permeabilidade, cerca de 20%, utilizados na construção do modelo, a diferença entre os valores pode ser considerada pequena e o modelo apresentou um bom desempenho ao responder por uma formulação que não fazia parte da base de dados.

Foi realizada a otimização do modelo utilizando algoritmo genético, com o objetivo de obter filmes com boas propriedades mecânicas e de barreira. Na otimização pelo algoritmo genético a concentração máxima de PBAT foi fixada em 40% pois filmes produzidos com PBAT apresentam boas propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água, mas tem um custo elevado. Nos estudos de filmes biodegradáveis de amido, o PBAT tem como função melhorar as propriedades mecânicas dos filmes (AVEROUS; FRINGANT,2001; BOGOEVA-GACEVA, et al.,2007; BILCK, et al.,2010; BRANDELERO, et al.,2010; MALI, et al.,2010), uma vez

que filmes produzidos apenas com amido termoplástico são rígidos, quebradiços e com propriedades mecânicas pobres e alta permeabilidade ao vapor de água (KROCHTA; MULDER-JOHNSTON,1997; LOURDIN, et al.,1997; DOLE, et al.,2004; MALI, et al.,2005; GALDEANO, et al.,2009; MÜLLER, et al.,2009). Se a otimização fosse feita livremente, o algoritmo de otimização conduziria o modelo a uma formulação com 100% de PBAT.

A formulação ótima gerada pelo algoritmo genético (Tabela 4.3), quando produzida por extrusão sopro em balão, não foi capaz de formar um filme com características adequadas. O material apresentou plastificação excessiva e não suportou a expansão provocada pelo sopro de ar, que traciona o filme no sentido transversal, nem a força exercida pelas bobinadeiras, que traciona o filme no sentido longitudinal. O filme apresentou uma tensão máxima baixa, 0,18 MPa e uma alongação alta, 130%, comportamento característico de blendas com excesso de plastificante, e uma PVA da ordem de 10^{-4} g/dia.m.Pa (Tabela 4.4).

De acordo com os valores experimentais da base de dados utilizada na construção do modelo, filmes contendo surfatante Tween 80 apresentaram tensão máxima em torno de 1 a 3 MPa e PVA da ordem de 10^{-7} g/dia.m.Pa, enquanto filmes com aproximadamente 3,5% de ácido cítrico apresentaram tensão máxima em torno de 5 MPa e permeabilidade da ordem de 10^{-6} g/dia.m.Pa, porém não havia na base de dados resultados de filmes contendo Tween 80 e ácido cítrico em uma mesma formulação. Desta forma o modelo não conseguiu prever uma possível incompatibilidade entre estes componentes nas concentrações sugeridas, explicando a grande diferença entre os valores previstos pelo modelo e experimentais (Tabela 4.4).

Uma possível solução para sanar essa deficiência do modelo seria a introdução de mais variáveis que caracterizassem os materiais em termos das propriedades necessárias para a formação do filme por extrusão sopro em balão, por exemplo, índice de fluidez (melt flow index), propriedades viscoelásticas das blendas, além das variáveis de processo, que poderiam melhorar a capacidade preditiva do modelo.

4.4 CONCLUSÕES

A rede neural artificial (RNA) proposta pelo trabalho modela de forma adequada as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água de filmes biodegradáveis. Desta forma as RNAs podem auxiliar no desenvolvimento de filmes biodegradáveis com características desejadas para o material, utilizando um número menor de experimentos em relação as técnicas convencionais.

O modelo proposto não prevê possíveis incompatibilidades entre os componentes que podem impedir a formação do filme durante o processo de extrusão sopro em balão. Sugere-se que sejam incluídas mais variáveis, tais como índice de fluidez, propriedades viscoelásticas e variáveis de processo.

4.5 REFERÊNCIAS

AVEROUS, L.;FRINGANT C. Association Between Plasticized Starch and Polyesters: Processing and Performances of Injected Biodegradable Systems.(Statistical Data Included). **Polymer Engineering and Science**, v. 41, p. 727, 2001

BILCK, A. P.;GROSSMANN M. V. E.;YAMASHITA F. Biodegradable mulch films for strawberry production. **Polymer Testing**, v. 29, p. 471-476, 2010

BOGOEVA-GACEVA, G. et al. Natural fiber eco-composites. **Polymer Composites**, v. 28, p. 98-107, 2007

BONA, E. **Integração de redes neurais artificiais ao nariz eletrônico: avaliação aromática de café solúvel**. Londrina, 2008. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

BORSATO, D. et al. Aplicação de redes neurais artificiais na identificação de gasolinas adulteradas comercializadas na região de Londrina -Paraná. **Química Nova**, v. 32, p. 2328-2332, 2009

BRANDELERO, R. P. H.;YAMASHITA F.;GROSSMANN M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 1102-1109, 2010

COOK, D. F.;RAGSDALE C. T.;MAJOR R. L. Combining a neural network with a genetic algorithm for process parameter optimization. **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, v. 13, p. 391-396, 2000

DEBEAUFORT, F. et al. Lipid hydrophobicity and physical state effects on the properties of bilayer edible films. **Journal of Membrane Science**, v. 180, p. 47-55, 2000

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, p. 214 -219, 1980.

DOLE, P. et al. Gas transport properties of starch based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 335-343,

EBUBE, N. K.;OWUSU-ABABIO G.;ADEYEYE C. M. Preformulation studies and characterization of the physicochemical properties of amorphous polymers using artificial neural networks. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 196, p. 27-35, 2000

GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, p. 532-538, 2009

GARCÍA, M. A.;MARTINO M. N.;ZARITZKY N. E. Microstructural Characterization of Plasticized Starch-Based Films. **Starch -Stärke**, v. 52, p. 118-124, 2000

KROCHTA, J. M.;MULDER-JOHNSTON C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, p. 61-74, 1997

LOURDIN, D. et al. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, v. 38, p. 5401-5406, 1997

MALI, S.;GROSSMANN M. V. E.;YAMASHITA F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina-Ciencias Agrarias**, v. 31, p. 137-155, 2010

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283-289, 2005.

MÜLLER, C. M. O.;LAURINDO J. B.;YAMASHITA F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1328-1333, 2009

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**, v. 72, p. 82-87, 2008

NOOROSSANA, R.;DAVANLOO TAJBAKSH S.;SAGHAEI A. An artificial neural network approach to multiple-response optimization. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 40, p. 1227-1238, 2009

REN, J. et al. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 576-582, 2009

SHEN, C.;WANG L.;LI Q. Optimization of injection molding process parameters using combination of artificial neural network and genetic algorithm method. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 183, p. 412-418, 2007

SUBBA RAO, C. et al. Modelling and optimization of fermentation factors for enhancement of alkaline protease production by isolated *Bacillus circulans* using feed-forward neural network and genetic algorithm. **Journal of Applied Microbiology**, v. 104, p. 889-898, 2008

CAPÍTULO 5

5 EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Resumo

Foi estudado o efeito da adição de ácidos graxos saturados, na concentração de 1,5% (m/m), sobre as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de amido com duas concentrações de glicerol, 20 e 25% (m/m). A permeabilidade ao vapor (PVA) de água foi determinada em três faixas de umidade relativa (UR): 0-33%, 33-64% e 64-97%. Para todos os casos houve aumento da PVA com aumento da UR, considerando o valor médio houve uma diminuição em cerca de 50% na PVA dos filmes com ácido caprótico e láurico quando comparados ao controle. Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar uma estrutura mais homogênea e compacta dos filmes com ácido caprótico e láurico. Os filmes com ácidos graxos apresentaram maior alongamento, e tensão máxima e módulo de Young próximos ao controle, desta forma a adição dos ácidos graxos não prejudicou as propriedades mecânicas.

5.1 INTRODUÇÃO

A preocupação mundial com a preservação ambiental é crescente, atualmente há um grande interesse no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis produzidas com matérias-primas provenientes de fonte renovável ou blendas com polímeros sintéticos, visando reduzir o impacto ambiental causado pelo descarte de embalagens não biodegradáveis e a possibilidade de criar novos mercados para as matérias-primas formadoras de filmes (DEBEAUFORT et al., 2000; AVÉROUS; FRINGANT, 2001; REN et al., 2009; BILCK et al., 2010).

O amido é o principal polissacarídeo de reserva de plantas superiores, é um biopolímero natural e apresenta baixo custo, consiste em dois principais polissacarídeos, amilose e amilopectina, baseado em cadeias de α -D-glicose ligados por 1-4. A amilose é essencialmente linear, a amilopectina é altamente ramificada, ramificações através de ligações glicosídicas 1-6. O grânulo de amido é parcialmente cristalino e depende da proporção dos dois polissacarídeos. Entretanto, o amido nativo precisa ser modificado para adquirir propriedades termoplásticas e ser processado, uma vez que a temperatura de fusão

do amido nativo é entre 220 e 240°C e a temperatura inicial de degradação do amido é por volta de 220°C (SARAZIN et al., 2008).

A adição de plastificantes ao amido causa uma redução drástica na temperatura de transição vítrea (T_g), os plastificantes mais comuns são: água e glicerol (MALI et al., 2005; GALDEANO et al., 2009). Quando o amido é aquecido na presença de plastificante a estrutura cristalina nativa do grânulo é rompida, ocorre um fenômeno chamado gelatinização, obtendo o amido termoplástico (ATp), com propriedades de um pseudo-plástico.

Estes biofilmes apresentam boas propriedades de barreira a gases como O_2 e CO_2 , entretanto, a grande limitação destes materiais está nas propriedades mecânicas, inferiores às dos filmes convencionais, e alta permeabilidade ao vapor de água. Para solucionar as limitações dos termoplásticos de amido e o alto custo dos polímeros sintéticos biodegradáveis disponíveis atualmente, diversas pesquisas têm sido realizadas com combinações de biopolímeros de amido e polímeros sintéticos (BOGOEVA-GACEVA et al., 2007).

Os ácidos graxos podem criar barreiras efetivas ao vapor de água e prover suporte estrutural, assim como limitar a transferências de oxigênio e dióxido de carbono (BALDWIN et al., 1997). De acordo com Gontard et al. (1994) a adição de lipídios causa um decréscimo na permeabilidade ao vapor de água do biopolímero dependendo da razão hidrofóbica/hidrofílica dos lipídios, além da polaridade, insaturação e ramificação.

O objetivo deste trabalho foi incorporar ácidos graxos saturados no desenvolvimento de filmes de amido e polímero sintético biodegradável, poli(butileno adipato co-tereftalato), de modo a obter filmes com melhores barreiras ao vapor de água, mantendo as propriedades mecânicas apresentadas pelos filmes sem os ácidos graxos.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 Material

O amido de mandioca (*Manihot esculenta*) foi fornecido pela Indemil (Diadema SP, Brasil), sob marca AmidoMani. O polímero biodegradável poli(butileno

adipato co-tereftalato) (PBAT) foi fornecido pela empresa BASF sob nome comercial de Ecoflex[®]-F. O glicerol comercial (Dinâmica, Brasil) foi utilizado como plastificante e os ácidos graxos utilizados foram ácido capróico (99%, Vetec, Brasil), ácido láurico (98%, Vetec, Brasil) e ácido esteárico (PA, Synth, Brasil).

5.2.2 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 35 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 produzidos filmes segundo as formulações que se encontram na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Formulações utilizadas na produção dos filmes

Filme	Nome	Amido (%)	Glicerol (%)	PBAT (%)	Ácido Graxo (%)
C20	Controle 20	56	14	30	-
C25	Controle 25	52,5	17,5	30	-
Ca20	Capróico 20	54,8	13,7	30	1,5
Ca25	Capróico 25	51,4	17,1	30	1,5
La20	Láurico 20	54,8	13,7	30	1,5
La25	Láurico 25	51,4	17,1	30	1,5
E20	Esteárico 20	54,8	13,7	30	1,5
E25	Esteárico 25	51,4	17,1	30	1,5

5.2.3 Avaliação Subjetiva

A avaliação subjetiva dos filmes foi realizada manualmente verificando as seguintes características: homogeneidade, manuseabilidade (possibilidade de manipulação sem riscos de ruptura) e propensão ao rasgamento.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Ótica

As imagens das amostras foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (Estados Unidos). As amostras foram imersas em nitrogênio líquido para congelamento rápido, fraturadas com auxílio de pinças e secas em cloreto de cálcio (CaCl_2) por 3 semanas. As amostras secas foram revestidas de ouro por um Sputter Coater BAL-TEC SCD 050 (Estados Unidos). Foram feitas microscopias da superfície e da fratura dos filmes.

As microscopias óticas das amostras foram realizadas utilizando um microscópio ótico Leica DMLS (Alemanha) com interface computacional que utiliza o software Motic Image Plus 2.0. As amostras dos filmes foram coradas com reagente lugol e descoradas com etanol 70%.

5.2.5 Espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro digital (Mitutoyo, Brasil) com resolução de 0,001 mm. A espessura final foi fixada como sendo a média aritmética de 20 medidas aleatórias sobre a área do filme.

5.2.6 Permeabilidade ao Vapor de Água

Foi determinada gravimetricamente, segundo método da ASTM E-96-95 (1995), com algumas modificações. O filme foi condicionado sob umidade relativa de 53% por 7 dias e em seguida foi fixado em uma cápsula de 60 mm de diâmetro. O ensaio para cada formulação foi realizado em duplicata e utilizando 3

gradientes de umidade relativa (0-33%, 33-64% e 64-97%) a 25°C. Foram realizadas 10 pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 12 horas.

5.2.7 Isotermas de Sorção de Umidade

As isotermas de sorção de umidade dos filmes foram determinadas pelo método gravimétrico estático. As amostras de filmes foram condicionadas por 1 semana em dessecador contendo CaCl₂ anidro a 25°C. Após esse período foi feita a pesagem em balança analítica em triplicata de aproximadamente 0,5g de amostra e foi colocada em pesa-filtro de alumínio, previamente tarados, e posteriormente estes foram condicionados a 25°C em dessecadores contendo diferentes soluções saturadas de sais, proporcionando umidades relativas de equilíbrio (URE) de 11%, 33%, 53%, 75%, 90% e 97%. As amostras foram pesadas de 2 em 2 horas até a décima segunda hora e, a partir de então a cada 24 horas até atingirem o equilíbrio. Após este período as amostras tiveram sua umidade absoluta determinada gravimetricamente, utilizando-se secagem em estufa a 105°C por 24h.

O modelo de Guggenheim, Anderson e de Boer (GAB), dado na equação 1, foi utilizado para representar os dados experimentais da isoterma.

$$X_w = \frac{C.k.m_0.a_w}{[(1-k.a_w).(1-k.a_w + C.k.a_w)]} \quad (1)$$

onde X_w é a umidade de equilíbrio (g água/ g de massa seca), a_w a atividade de água (URE/100), m_0 o teor de água na monocamada, C a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada e k é o calor de sorção das multicamadas.

O ajuste dos parâmetros do modelo aos dados experimentais foi feito utilizando o software STATISTICA 7.1.

5.2.8 Ensaios Mecânicos de Tração

As propriedades de tração foram determinadas utilizando-se um texturômetro marca Stable Micro Systems modelo TA TX2i, de acordo com o método

da American Society for Testing and Material (ASTM D-882-91, 1996). As amostras (50 mm x 20 mm) foram ajustadas às garras pneumáticas do equipamento, cuja distância inicial era de 30 mm e a velocidade de tração foi de 0,8 mm/s. As propriedades de tração determinadas foram: resistência máxima à tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de Young (MPa).

Foram feitos 16 ensaios por formulação, sendo 8 amostras cortadas no sentido longitudinal e 8 no sentido transversal. As 16 amostras de cada formulação foram condicionadas sob 53% de URE por 48 horas.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Avaliação Subjetiva dos Filmes

Na tabela 5.2 são mostrados os resultados da avaliação subjetiva dos filmes onde foram verificadas a homogeneidade, manuseabilidade e propensão ao rasgamento.

Tabela 5.2 – Avaliação subjetiva dos filmes de amido, glicerol e PBAT com a adição de ácidos graxos.

Filme	Homogeneidade	Manuseabilidade	Propensão ao rasgamento
C20	XX	XXX	Não
C25	XXX	XXX	Não
Ca20	XXX	XXX	Não
Ca25	XXX	XXX	Não
La20	XXX	XXX	Não
La25	XXX	XXX	Não
E20	XX	XXX	Sim
E25	XX	XXX	Não

x – deficiente, xx – boa, xxx - excelente

C20, C25 - filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação aos 70% de amido termoplástico, respectivamente.

Ca20, Ca25, La20, La25, E20, E25 – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATP e 1,5% de ácido capríco, láurico e esteárico, respectivamente.

As formulações que continham o ácido esteárico apresentaram fraturas ou rupturas durante o processo de extrusão e não possuíam estabilidade suficiente para suportar o sopro de ar no momento da formação do balão.

Os filmes C20, E20 e E25 foram avaliados como menos homogêneos devido à presença de regiões mais espessas no filmes, presença de aglomerados e diferenças significativas quanto à passagem da luz quando foram observados contra uma fonte de iluminação.

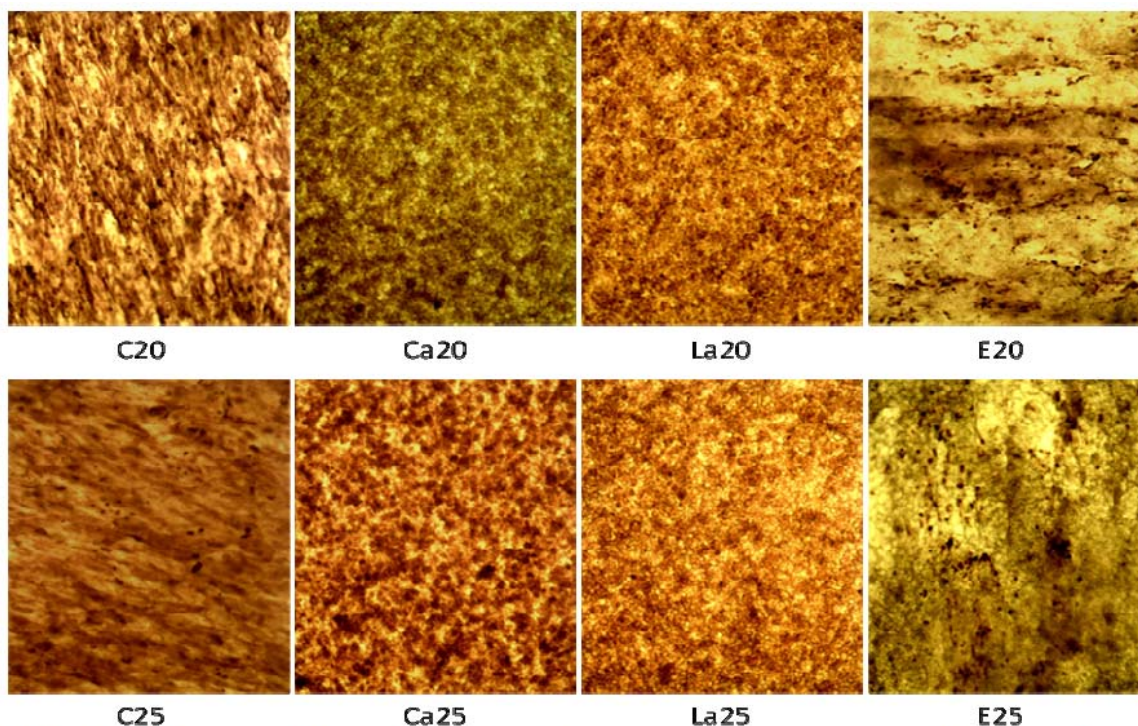
Todas as formulações apresentaram boa manuseabilidade, nenhuma das formulações mostrou-se quebradiça quando analisadas. Os filmes E20 e E25 apresentaram maior propensão ao rasgamento do que as outras formulações, característica que pode ser observada pela aplicação de uma força manual mínima, enquanto as outras formulações suportaram trações manuais relativamente grandes quando comparados com estes filmes.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Ótica

Na Figura 5.1 estão apresentadas as imagens obtidas por microscopia ótica com aumento de 100X. O lugol é um reagente que cora amido, desta forma, o que se observa corado é o amido presente nos filmes.

O padrão das imagens obtidas é o mesmo, independente da concentração de glicerol no filme. Nos filmes controles é possível observar uma estrutura mais interligada, que apresenta uma espécie de alinhamento, devido ao processamento por extrusão. Já os filmes com ácido capríco, Ca20 e Ca25, e ácido láurico, La20 e La25, é possível observar o amido bem distribuído no filme, compondo uma matriz homogênea que não apresenta o mesmo alinhamento que os controles, a estrutura do filme se apresenta em forma de unidades esféricas, como grânulos.

As formulações com ácido esteárico, E20 e E25, apresentaram menor homogeneidade, com algumas regiões bastante coradas e outras regiões mais claras que sugere uma distribuição não uniforme do amido no filme, as estruturas continuam aparecendo na forma esférica, não apresentando um alinhamento.



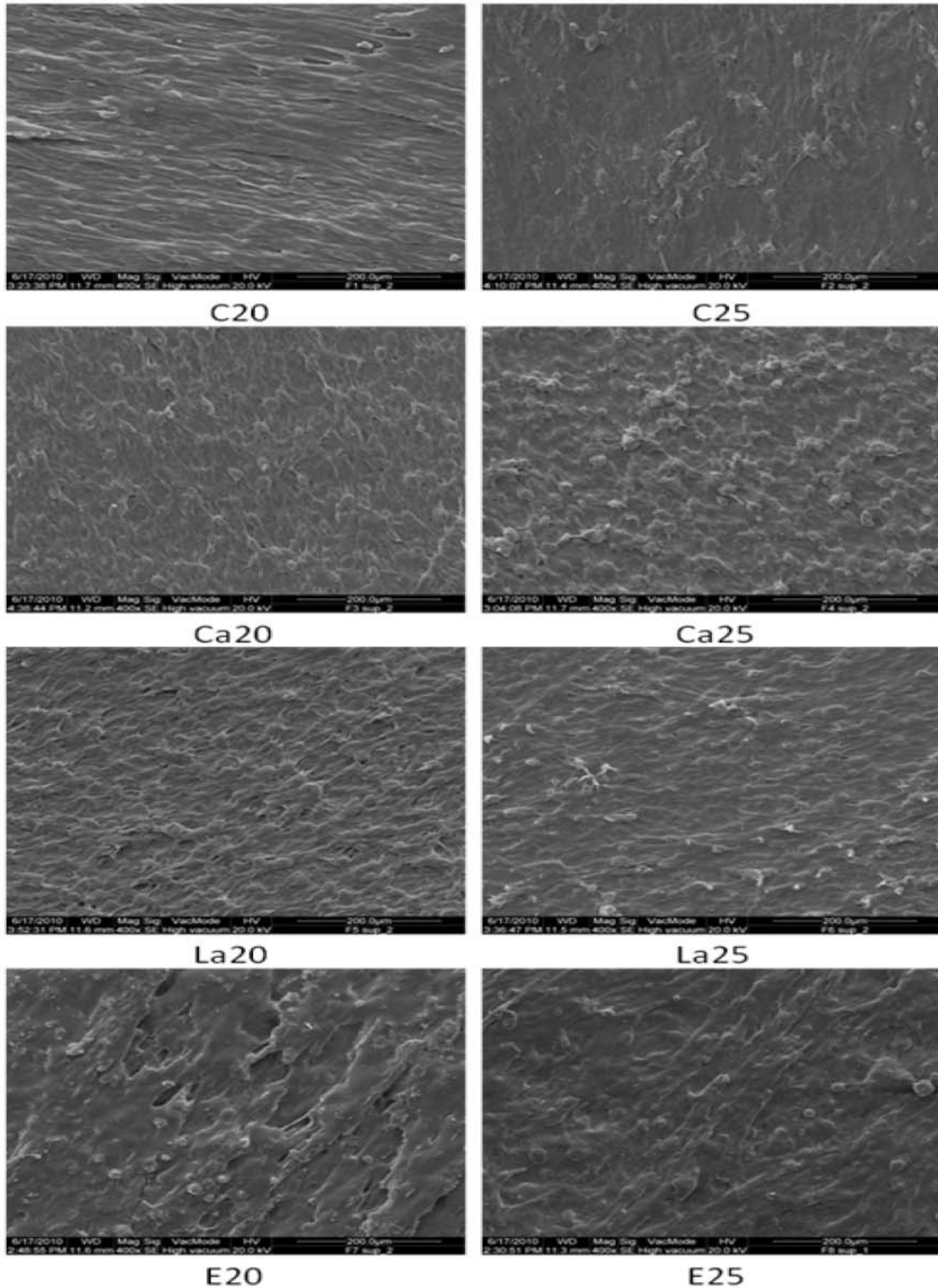
C20, C25 - filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação aos 70% de amido termoplástico, respectivamente.

Ca20, Ca25, La20, La25, E20, E25 – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATP e 1,5% de ácido capríco, láurico e esteárico, respectivamente.

Figura 5.1 – Imagens dos filmes obtidas por microscopia ótica (aumento de 100X).

As micrografias da superfície dos filmes obtidas por MEV são apresentadas nas Figuras 5.2 e 5.3. A superfície dos filmes apresentou uma distribuição homogênea sem grânulos de amido aparentes, representando uma estrutura coesa, mas não completamente lisa. Nos filmes C20, C25, E20 e E25 é possível visualizar o sentido da extrusão do filme com maior facilidade, essa identificação fica comprometida nos filmes Ca20, Ca25, La20 e La25, como havia sido sugerido pela microscopia ótica.

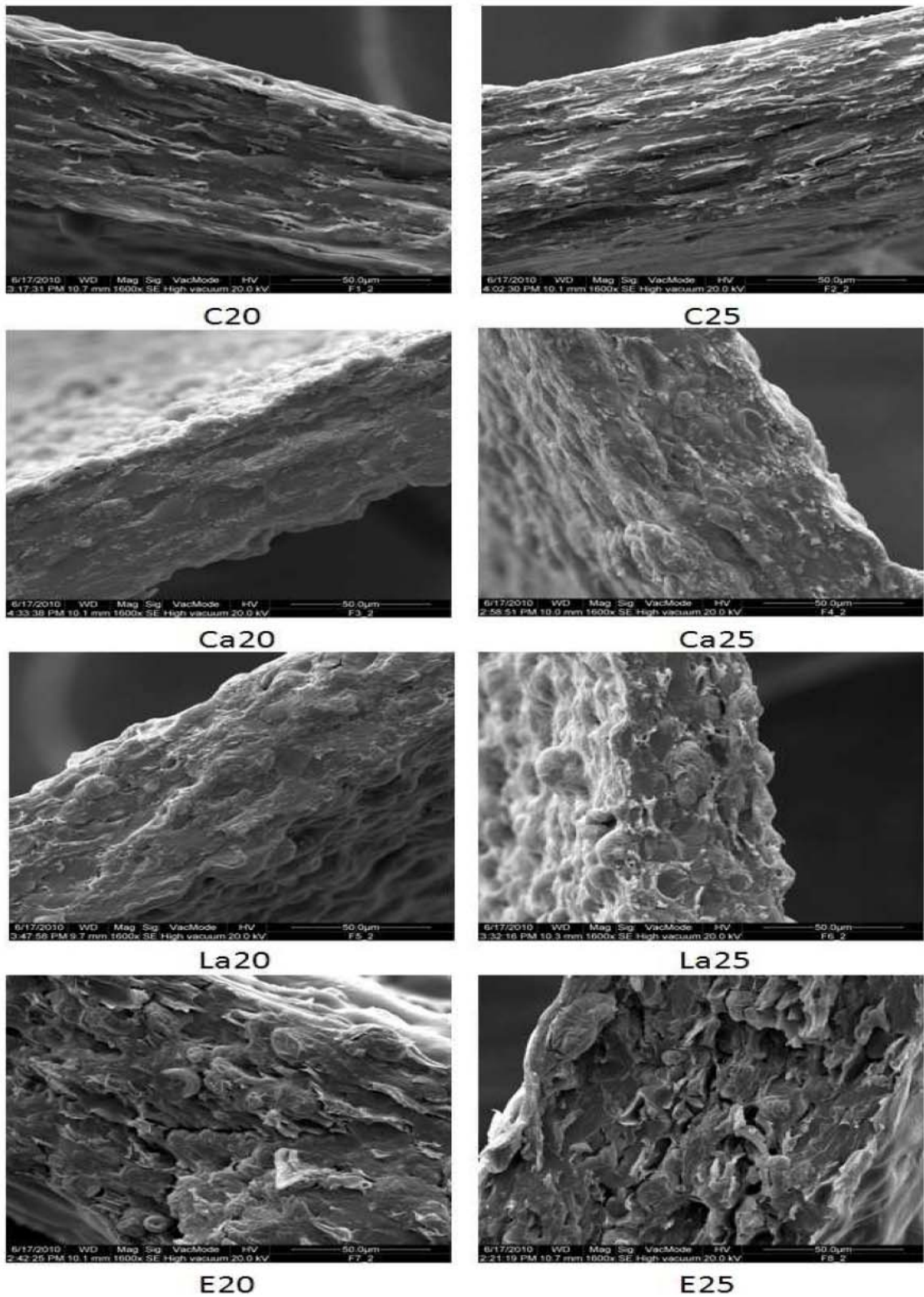
Assim como foi verificado na microscopia ótica, obtém-se a confirmação na MEV que a matriz polimérica dos filmes C20, C25, E20 e E25 apresentam um alinhamento que se assemelha a uma fibra esticada, enquanto a matriz das outras formulações parece ter grânulos distribuídos, além disso, são mais homogêneas e compactas, características que poderão ser melhores observadas através da análise da fratura dos filmes.



C20, C25 - filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação aos 70% de amido termoplástico, respectivamente.

Ca20, Ca25, La20, La25, E20, E25 – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATp e 1,5% de ácido capróico, láurico e esteárico, respectivamente.

Figura 5.2 – Micrografias da superfície dos filmes por MEV. Magnitude de 400x.



C20, C25 - filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação aos 70% de amido termoplástico, respectivamente.

Ca20, Ca25, La20, La25, E20, E25 – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATP e 1,5% de ácido capríco, láurico e esteárico, respectivamente.

Figura 5.3 – Micrografias da fratura dos filmes por MEV. Magnitude de 1600x.

Pelas micrografias de fratura, os filmes contendo ácido capróico e láurico são menos espessos que os filmes controle e com ácido esteárico, confirmado pelas medidas de espessura (Tabela 5.3).

Os filmes Ca20, Ca25, La20 e La25, apresentaram uma matriz uniforme e compacta, não sendo observadas rachaduras, formação de aglomerados e nem a presença de poros. Esta matriz homogênea é um bom indicador da integridade da estrutura, e conseqüentemente boas propriedades mecânicas seriam esperadas, como foi obtido nos ensaios mecânicos. Essa matriz compacta e homogênea também foi observada por Mali et al. (2002) em filmes de amido e glicerol produzidos pela técnica de casting.

As micrografias dos filmes C20 e C25 sugerem que os filmes apresentam uma distribuição homogênea e compactação da matriz, apesar de apresentarem maior espessura, como foi discutido anteriormente.

Os filmes E20 e E25 apresentam menor homogeneidade do que as outras formulações, bem como menor compactação o que acarretou na maior espessura destes filmes, como foi suportado pela análise de espessura. Ainda sobre a matriz do filme, é possível observar a presença de descontinuidades, que pode explicar a menor resistência à tração e menor alongamento destes filmes.

5.3.3 Espessura

Os valores de espessura dos filmes estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Espessura dos filmes de amido, glicerol e PBAT com a adição de ácidos graxos.

Filme	Espessura (μm)
C20	152 ± 20^c
C25	119 ± 17^b
Ca20	$110 \pm 4^{a,b}$
Ca25	$109 \pm 14^{a,b}$
La20	$103 \pm 12^{a,b}$
La25	89 ± 8^a
E20	277 ± 66^e
E25	205 ± 31^d

^{a,b,c,d} médias com letras iguais não apresentam diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

C20, C25 - filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação aos 70% de amido termoplástico, respectivamente.

Ca20, Ca25, La20, La25, E20, E25 – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATP e 1,5% de ácido capríco, láurico e esteárico, respectivamente.

Tanto a incorporação do ácido capríco como a do láurico resultou na diminuição da espessura dos filmes quando comparados com o controle, observa-se também que não houve diferença significativa da espessura entre os filmes contendo estes ácidos graxos, ao nível de significância de 5%, a espessura destas formulações variou de $89 \pm 8 \mu\text{m}$ (La25) a $110 \pm 4 \mu\text{m}$ (Ca20).

Durante a formação do balão ocorre a expansão do filme, reduzindo a espessura, quando um filme não apresenta elasticidade suficiente para sofrer a expansão, ou o balão se rompe com o sopro de ar ou o filme produzido é mais espesso. Os filmes E20 e E25 apresentaram baixa elasticidade, não suportaram a expansão nem a tração do processo, e com isso apresentaram maior espessura, o que foi confirmado com a análise subjetiva de homogeneidade e propensão ao rasgamento, de acordo com a Tabela 5.2.

As formulações C20 e C25 apresentaram espessuras intermediárias dentre os filmes estudados. Dentre aquelas formulações que forneceram filmes estáveis, a C20 apresentou maior espessura, cerca de 1,5 vez maior do que os filmes com ácido capríco e láurico, esse comportamento pode ser explicado pela menor concentração de glicerol no ATP, que não propiciou boa plastificação do amido, ocasionando em uma formulação com característica mais rígida e menos elástica.

Pode-se observar um padrão de comportamento da espessura em relação à quantidade de glicerol presente na formulação. O aumento no teor de glicerol conduziu a filmes menos espessos devido a melhor plastificação do filme, com isso ele apresenta maior expansão e resistência à tração durante a extrusão sem sofrer ruptura ou fratura, que levam à diminuição da espessura.

A incorporação de ácidos graxos de cadeia curta, até 12C, apresentou um efeito sinérgico com o glicerol na plastificação do amido, levando a formação de filmes com elasticidade superior àqueles que não possuem os ácidos graxos na sua composição. Quando a cadeia carbônica do ácido graxo aumenta para 18 átomos de carbono esse efeito é perdido, a cadeia longa contribui para a falta de homogeneidade, reduzindo a elasticidade e deixando o filme mais susceptível ao rompimento durante o processo de sopro.

5.3.4 Permeabilidade ao Vapor de Água

Os dados de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes sob diferentes gradientes de umidade relativa de equilíbrio (ΔURE) são mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amido, glicerol e PBAT com a adição de ácidos graxos sob diferentes gradientes de umidade relativa de equilíbrio.

Filme	ΔURE	PVA ($\times 10^6$) ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	\overline{PVA} ($\times 10^6$) ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)
Controle 20	0% - 33%	4,62 \pm 0,85	8,81 \pm 1,98
	33% - 64%	8,07 \pm 3,78	
	64% - 97%	13,74 \pm 4,21	
Capróico 20	0% - 33%	0,19 \pm 0,005	4,80 \pm 2,58
	33% - 64%	1,38 \pm 1,47	
	64% - 97%	12,81 \pm 1,95	
Láurico 20	0% - 33%	0,21 \pm 0,039	4,67 \pm 2,06
	33% - 64%	2,77 \pm 0,29	
	64% - 97%	11,02 \pm 0,21	
Estearico 20	0% - 33%	0,46 \pm 0,21	7,91 \pm 3,44
	33% - 64%	4,76 \pm 0,32	
	64% - 97%	18,49 \pm 0,51	
Controle 25	0% - 33%	0,24 \pm 0,00	5,22 \pm 5,75
	33% - 64%	3,17 \pm 0,52	
	64% - 97%	12,27 \pm 2,74	
Capróico 25	0% - 33%	0,18 \pm 0,08	4,08 \pm 5,97
	33% - 64%	0,28 \pm 0,02	
	64% - 97%	11,77 \pm 0,71	
Láurico 25	0% - 33%	0,16 \pm 0,00	5,14 \pm 5,96
	33% - 64%	2,88 \pm 0,44	
	64% - 97%	12,39 \pm 3,53	
Estearico 25	0% - 33%	0,34 \pm 0,04	5,56 \pm 5,61
	33% - 64%	3,84 \pm 0,18	
	64% - 97%	12,51 \pm 0,55	

Em todas as formulações os valores da permeabilidade ao vapor de água (PVA) aumentaram com o aumento das umidades relativas utilizadas nas células de difusão. No filme Capróico 25, quando o gradiente de umidade relativa de equilíbrio (ΔURE) passou de 0-33% para 33-64% houve um aumento da PVA de

55% e quando o Δ URE passou de 33-64% para 64-97% o aumento foi de 420%. Este comportamento da permeabilidade em relação ao gradiente está ligado ao amido termoplástico presente, o valor da PVA aumenta com o aumento do Δ URE devido à sorção de água pela matriz polimérica que aumenta a difusão de moléculas de água, diminuindo assim as propriedades de barreira, como já foi reportado por Bilck et al. (2010) e Müller et al. (2008).

Considerando a média dos três gradientes utilizados para determinação da PVA, a adição dos ácidos capríco e láurico diminuiu o valor da PVA em cerca de 50%, para as formulações com 20% de glicerol. Este comportamento pode ser explicado pelo fato desses ácidos terem menor cadeia carbônica que

o esteárico, facilitando a sua incorporação na matriz do filme e permitindo maior interação com os outros componentes presentes, evitando a formação de regiões heterogêneas mais frágeis, e que gerasse descontinuidade na matriz do filme. Wong et al. (1992), estudando o efeito da adição de ácidos graxos em filmes de quitosana produzidos por casting, observaram que a incorporação de ácido láurico reduziu a permeabilidade ao vapor de água em 49%, quando comparado ao controle.

O efeito destes dois ácidos graxos nas formulações que continham 25% de glicerol foi menos pronunciado, ainda assim a incorporação do ácido graxo de menor cadeia carbônica apresentou um valor absoluto de PVA cerca de 20% menor do que o controle com 25% de glicerol. O valor da PVA está diretamente ligado com a espessura do corpo de prova, desta forma, como a incorporação dos ácidos capríco e láurico resultou em filmes de menor espessura, isto refletiu nos valores de PVA.

A adição de ácido esteárico não diminuiu do valor da PVA dos filmes, provavelmente devido à falta de homogeneidade do filme, que apesar de não apresentar propensão ao rasgamento, mostrou uma matriz menos homogênea, facilitando a passagem de vapor de água. Fakhouri et al. (2009), utilizando a técnica de casting, adicionou 15% de ácidos graxos em filme de amido lipofílico e gelatina e obteve valores de PVA maiores em filmes com ácido palmítico (16C), quando comparados com os filmes contendo ácido capríco (6C) e láurico (12C).

Cheng et al. (2008), ao estudarem a incorporação de óleo de palma em filmes de glucomanana e carboximetilcelulose produzidos por casting,

observaram que a adição de um material hidrofóbico na solução formadora de filme não garante uma redução no valor da PVA. De acordo com os autores, a permeabilidade é influenciada pela existência de impedimentos estéricos e “tortuosidades” para a difusão das moléculas de água, que diminuem a PVA, e também pela presença de poros, canalizações e fissuras, que causam um aumento da mesma.

5.3.5 Isotermas de Sorção de Umidade

Os parâmetros (m_0 , k e C) do modelo de Guggenheim, Anderson e de Boer (GAB), assim como os coeficientes de correlação dos ajustes estão na Tabela 5.5. Os valores de k (< 1) e o coeficiente de correlação ($R^2 > 0,99$) mostram que o modelo de GAB apresentou um bom ajuste aos dados experimentais, o mesmo resultado já foi verificado por outros autores que trabalharam com biofilmes (MALI et al., 2005; GODBILLOT et al., 2006; MÜLLER et al., 2008).

Tabela 5.5 – Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção dos filmes de amido com a incorporação de ácidos graxos.

Filme	Parâmetros do modelo de GAB*		
	m_0	k	C
C20	0,044	0,85	0,83
C25	0,056	0,85	0,72
Ca20	0,033	0,90	1,41
Ca25	0,007	0,81	0,53
La20	0,029	0,90	1,49
La25	0,030	0,92	1,62
E20	0,028	0,92	1,62
E25	0,041	0,88	1,16

* todos os ajustes apresentaram $R^2 > 0,99$

m_0, k, C – parâmetros do modelo de GAB sendo m_0 dado em g água/ g de sólido seco.

C20, C25 - filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação aos 70% de amido termoplástico, respectivamente.

Ca20, Ca25, La20, La25, E20, E25 – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATP e 1,5% de ácido capríco, láurico e esteárico, respectivamente.

O valor de monocamada indica a quantidade máxima de massa de água que pode ser absorvida em uma única camada por massa de filme seco e é uma medida do número de sítios absorventes. O filme C25 apresentou maior valor de monocamada quando comparado com os outros filmes, já a formulação Ca25 apresentou o menor valor, cerca de 8 vezes menor do que o obtido para o filme C25. Este comportamento é devido às características intrínsecas dos filmes, sendo o C20 mais hidrofílico do que o filme Ca25, que possui ácido graxo em sua composição, reduzindo o número de sítios de ligação de água.

A incorporação de ácidos graxos nos filmes, de modo geral, resultou na redução do valor de monocamada, estes componentes possuem característica hidrofóbica e, portanto contribuem para a redução dos sítios de ligação de moléculas de água nos filmes.

Segundo Cho e Rhee (2002) a adição de plastificante proporciona a formação de maior número de sítios ativos pela exposição dos grupos hidroxila, que possuem caráter hidrofílico, e nos quais moléculas de água podem ser absorvidas, dentro das formulações estudadas, tanto para o controle quanto para as que apresentaram ácidos graxos na composição, o mesmo comportamento descrito foi observado, uma vez que o valor de monocamada aumentou para os filmes quando a concentração de glicerol no ATp subiu de 20 para 25%.

Os valores de k não foram afetados pela composição dos filmes. Um comportamento similar foi observado por outros autores no que diz respeito à concentração de plastificante (MÜLLER et al., 2008; MALI et al., 2006), em relação à adição de ácidos graxos, tanto quanto se sabe não existem estudos que relatam o seu comportamento frente aos valores de k .

O parâmetro de C pode apresentar grandes variações uma vez que ele é responsável pela forma sigmóide da isoterma que, por sua vez tem poucos dados experimentais a baixas atividades de água. Dados de mesma ordem de grandeza destes parâmetros foram observados por Müller et al. (2008), que trabalharam com filmes de amido incorporado com fibras de celulose, e por Bilck et al. (2010), que produziram filmes biodegradáveis para recobrimento de morango.

As isotermas de sorção de umidade dos filmes com diferentes concentrações de plastificante e ácido graxos são mostradas na Figura 5.4 onde as linhas contínuas correspondem ao ajuste.

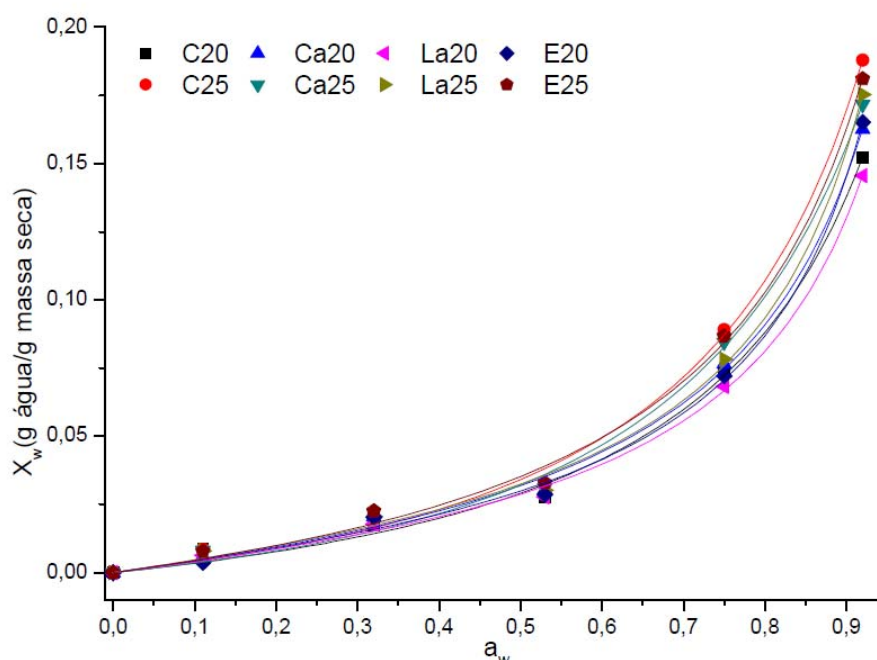


Figura 5.4 – Isotermas de sorção de filmes de amido, glicerol, PBAT e ácidos graxos a 25°C ajustadas pelo modelo de GAB.

As isotermas de sorção de umidade de filmes foram do tipo sigmóide, o que caracteriza a natureza hidrofílica dos filmes, indicando que o equilíbrio de umidade aumenta lentamente com o aumento do conteúdo de umidade relativa do ambiente até 0,6, após este valor, um aumento acentuado no teor de umidade das amostras é observado.

5.3.6 Ensaio Mecânicos de Tração

Os ensaios de tração foram feitos no sentido longitudinal e transversal dos filmes, a fim de se verificar possível comportamento anisotrópico quanto as propriedades mecânicas. Esse comportamento pode ocorrer devido a dois parâmetros do processo de extrusão: a velocidade das bobinadeiras, que orienta os filmes no sentido longitudinal e a pressão do sopro de ar, que expande o filme transversalmente.

Na Tabela 5.6 são mostrados os resultados dos ensaios mecânicos em termos de tensão máxima (T), alongação na ruptura (ϵ) e módulo de Young (Y) dos filmes.

Tabela 5.6. Tensão máxima (T); elongação na ruptura (ϵ) e módulo de Young (Y) dos filmes com diferentes concentrações de glicerol e sentido de corte.

Tabela 5.6 – Tensão máxima (T); elongação na ruptura (ϵ) e modulo de Young (Y) dos filmes com diferentes concentrações de glicerol e sentido de corte.

Filme	% Glicerol	T (MPa)	ϵ (%)	Y (MPa)
Corte Longitudinal				
C	20	5,1 ± 0,3	41 ± 4	38 ± 3
	25	7,4 ± 0,3	137 ± 11	40 ± 2
Ca	20	7,6 ± 0,2	203 ± 14	36 ± 3
	25	5,7 ± 0,1	171 ± 22	34 ± 1
La	20	5,9 ± 0,2	73 ± 7	56 ± 6
	25	4,7 ± 0,2	226 ± 20	20 ± 1
E	20	3,8 ± 0,2	24 ± 1	44 ± 2
	25	3,2 ± 0,1	28 ± 2	35 ± 2
Corte Transversal				
C	20	4,0 ± 0,1	94 ± 8	23 ± 1
	25	5,8 ± 0,1	64 ± 6	45 ± 2
Ca	20	7,0 ± 0,1	188 ± 20	34 ± 2
	25	5,8 ± 0,3	126 ± 16	37 ± 3
La	20	5,6 ± 0,2	80 ± 7	47 ± 4
	25	3,6 ± 0,1	184 ± 13	18 ± 1
E	20	2,0 ± 0,0	11 ± 1	32 ± 3
	25	2,4 ± 0,1	22 ± 2	32 ± 1

C – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATp

Ca, La, E – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATp e 1,5% de ácido capróico, láurico e esteárico, respectivamente.

A tensão máxima dos filmes variou de 2,0 a 7,6 MPa. Entre as condições estudadas, o filme Ca20 apresentou os maiores valores tanto para o sentido longitudinal quanto no transversal. O ácido capróico tem 6 carbonos na cadeia, e isso faz com que a sua porção hidrofóbica seja pequena, com isso permite a interação com os outros componentes presentes no filme. Além disso, devido ao

seu tamanho pode ficar inserido dentro das cadeias de amido, conferindo maior resistência à matriz polimérica do que aquela sem este componente.

Com exceção do Ca20, a incorporação de ácidos graxos reduziu o valor de tensão máxima dos filmes. Estudando filmes emulsionados baseados em glúten de trigo, Gontard et al. (2004) observaram que um incremento na concentração de lipídios acarretou na perda de propriedades mecânicas, pois o lipídio tornou o filme mais frágil. Bourtoom e Chinnan (2009), estudando filmes de amido de arroz com óleo de palma, ácido oléico e margarina, pela técnica de casting, obtiveram menores valores de tensão máxima para os filmes que continham os lipídios do que o controle.

As diferenças entre os valores de tensão máxima apresentados pelos diferentes tipos de ácidos graxos incorporados podem estar relacionadas ao estado físico, estrutura e natureza química destes ácidos graxos saturados estudados. Os filmes incorporados de ácido esteárico (18C) apresentaram menores valores que aqueles com ácido láurico (12C) e capríco (6C). O aumento no tamanho da cadeia carbônica causa maior redução na tensão máxima, isso pode ser devido ao fato que cadeias maiores prejudicam a formação da matriz polimérica durante o processamento, criando regiões descontínuas e frágeis.

Em polímeros sintéticos o comportamento anisotrópico, com valores de tensão na ruptura maiores no sentido longitudinal, é atribuído à orientação das moléculas na fase amorfa durante o processo de extrusão (SANTANA; MANRICH, 2005). Nos filmes estudados neste trabalho, essa orientação molecular influenciou os resultados obtidos e os filmes apresentaram maiores valores de tensão máxima quando analisados no sentido longitudinal do que no transversal.

Pôde ser observada a diferença no valor de alongação (ϵ) dos filmes com relação ao sentido de processamento, os filmes, de modo geral, apresentaram maior valor de ϵ para os ensaios longitudinais quando comparados com os ensaios transversais.

O aumento na concentração de glicerol de 20 para 25%, em relação ao amido, contribuiu para o aumento do caráter plástico dos filmes, as formulações com 25% apresentaram maiores valores de ϵ , o glicerol atua como plastificante, enfraquecendo as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas e permitindo que as mesmas aumentem a sua mobilidade, aumentando a flexibilidade do filme.

A adição dos ácidos graxos capríco e láurico aumentaram a alongação dos filmes quando comparados com os filmes controle com mesma concentração de glicerol, dentro das concentrações estudadas estes ácidos graxos apresentaram propriedades plastificantes, e atuaram em sinergia com o glicerol na plastificação do amido presente na formulação. Cheng et al. (2007), ao estudar filmes emulsionados de carboximetilcelulose, glucomanana e óleo de palma, observaram menores valores de alongação para os filmes com óleo de palma quando comparados com o controle, e ressaltou a função plastificante do lipídio, atuando como lubrificante que facilita a mobilidade das cadeias poliméricas.

O filme com ácido esteárico apresentou valores de ϵ inferiores ao controle, pois este ácido graxo possui uma porção hidrofóbica de 17 átomos de carbono unidos por ligações simples e quando incorporado em uma matriz hidrofílica de amido, glicerol e PBAT, diminuiu a resistência mecânica do filme.

O módulo de Young (Y) não apresentou diferenças quanto ao sentido de corte das amostras. O aumento da concentração de glicerol apresenta uma tendência à diminuição do valor do módulo de elasticidade, devido à maior plastificação do amido com a maior concentração de glicerol.

O valor de módulo de Young do filme C25, 40 ± 2 MPa, foi muito semelhante ao obtido por Bilck et al. (2010), ao estudarem filmes para produção de morangos, obtendo o valor de 48 ± 4 MPa, para a mesma formulação.

O módulo de Young variou de 18 a 56 MPa, porém, fisicamente os filmes não apresentaram diferença na rigidez. Os valores obtidos são próximos quando comparados aos obtidos por Mali et al. (2005), ao estudar diferentes concentrações de plastificante em filmes de amido produzidos por casting, que foram de 2300 MPa, nos filmes sem plastificante, até 400 MPa, nos filmes com 28,5% de plastificantes.

5.4 CONCLUSÕES

A incorporação de ácidos graxos saturados, que possuem característica hidrofóbica, reduz a permeabilidade ao vapor de água e melhora as propriedades mecânicas de filmes de amido, glicerol e PBAT produzidos por extrusão, sendo que os ácidos graxos saturados de cadeias mais curtas, até 12

átomos de carbono, contribuem com a formação de uma matriz polimérica homogênea e coesa, o que não ocorre com ácidos graxos com maior cadeia carbônica.

5.5 REFERÊNCIAS

ASTM -AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS -Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting -D-882-91. **Annual book of ASTM**. Philadelphia: ASTM, 1996.

ASTM -AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS -Standard test method for water vapor transmission of material – E-96-95. **Annual book of ASTM**. Philadelphia: ASTM, 1995.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters: processing and performance of injected biodegradable systems. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, p.727 – 734, 2001.

BALDWIN, E. A. et al. Use of lipids in coatings for food products. **Food Technology**, v.51, p. 56-62, 1997.

BILCK, A. N.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Biodegradable mulch films for strawberry production. **Polymer Testing**, v. 29, p.471 – 476, 2010.

BOGOEVA-GACEVA, G. et al. Natural Fiber Eco-Composites. **Polymer composites**, p.98-107, 2007.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M. S. Improvement of water barrier property of rice starch-chitosan composite film incorporated with lipids. **Food Science and Technology International**, v. 15, p. 149 – 158, 2009.

CHENG, L. H.; ABD KARIM, A.; SEOW, C. C. Characterization of composite film made of konjac glucomannan (KGM), carboxymethyl cellulose (CMC) and lipid. **Food Chemistry**, v. 107, p. 411 – 418, 2008.

CHO, S. Y.; Rhee, C. Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 35, p. 151 – 157, 2002.

DEBEAUFORT, F. et al. Lipid hydrophobicity and physical state effects on the properties of bilayer edible films. **Journal of Membrane Science**, v. 180, p. 47 – 55, 2000.

FAKHOURY, F. M. et al. Effect of fatty acid addition on the properties of biopolymer films based on lipophilic maize starch and gelatin. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 528-536, 2009.

GALDEANO, M.C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering C**, v.29, p. 532 – 538, 2009.

GODBILLOT, L. et al. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v. 96, p. 380 – 386, 2006.

GONTARD, N. et al. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, p. 39–50, 1994.

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283 – 289, 2005.

MALI, S, et al. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, p. 379 – 386, 2002.

MALI, S, et al. 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 – 360, 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**, v. 72, p. 82-87, 2008.

REN, J. et al. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blend with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(buthilene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v.77, p. 576 – 582, 2009.

SANTANA, R. M.; 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. et al. Binary and ternary blends of polylactide polycaprolactone and thermoplastic starch. **Polymer**, v.49, p. 599-609, 2008.

WONG, D. W. S. et al. Edible chitosan-lipid films: Microstructure and surface energy. **Journal of agricultural Food Chemistry**, v. 40, p. 540-544, 1992.

CAPÍTULO 6

6 FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO CONTENDO ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS: CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESPECTROSCÓPICA NO INFRAVERMELHO E RAMAN

Resumo

Filmes biodegradáveis de amido termoplástico e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) contendo ácidos graxos foram caracterizados termicamente e espectroscopicamente no infravermelho e Raman. Pelos espectros de infravermelho e Raman não houve aparecimento de novas bandas além das presentes nos compostos puros, não sendo possível observar a formação de novas ligações. O caráter simétrico do anel benzênico presente no PBAT mostrou a diferença entre as técnicas espectroscópicas, pois apresentou banda no Raman, mas não no infravermelho. As análises térmicas forneceram 3 estágios de degradação das amostras referentes aos ácidos graxos, ao amido e ao PBAT. Os resultados obtidos por espectroscopia estão coerentes com a análise termogravimétrica, uma vez que não houve mudanças na estabilidade térmica das formulações.

Palavras-chave: Poli(butileno adipato co-tereftalato). Ecoflex. TGA. Extrusão. Ácido láurico. Ácido esteárico. Ácido palmítico.

6.1 INTRODUÇÃO

A natureza não biodegradável e não renovável das embalagens plásticas aumentou o interesse em materiais a base de biopolímeros provenientes de fontes renováveis (MÜLLER et al., 2009a; MÜLLER et al., 2009b; MÜLLER et al., 2008), com intuito de minimizar o impacto ambiental. Os biopolímeros incluem aqueles que ocorrem naturalmente como: proteínas, celulose, amido entre outros e os sintetizados quimicamente a partir de monômeros que ocorrem naturalmente, por exemplo, ácido lático (PATHAK et al., 2010).

O amido não é um termoplástico verdadeiro, mas na presença de um plastificante, temperaturas na faixa de 90-180°C e cisalhamento, ele funde e flui, permitindo o seu uso em equipamentos de injeção, extrusão e sopro, como para os plásticos sintéticos. Filmes produzidos com apenas amido termoplástico apresentam alta permeabilidade ao vapor de água e baixa resistência mecânica (KROCHTA; MULDER-JOHNSTON, 1997; MALI et al., 2005; GALDEANO et al., 2009). Para solucionar estas limitações e o alto custo dos polímeros sintéticos biodegradáveis

disponíveis atualmente, diversas pesquisas têm sido realizadas utilizando blendas de amido e polímeros sintéticos para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis (BOGOEVA-GACEVA et al., 2007). Outros componentes promissores são os ácidos graxos, que podem criar barreiras efetivas ao vapor de água e prover suporte estrutural, assim como limitar a transferências de oxigênio e dióxido de carbono (BALDWIN et al., 1997; FAKHOURI et al., 2009).

A extrusão é uma alternativa para produção de filmes biodegradáveis devido à rapidez, por requerer menos espaço e exigir menor número de etapas quando comparado com método de casting, bastante citado na literatura para produção destes tipos de filme (MÜLLER et al., 2009a; MÜLLER et al., 2009b; GALDEANO et al., 2009; YUN; YOON, 2010 MÜLLER et al., 2008). Além disso, a extrusão é o método utilizado na produção de grande parte dos filmes comerciais (BILCK et al., 2010; BRANDELERO et al., 2010; MALI et al., 2010).

A espectroscopia vibracional é uma ferramenta importante para obter informações conformacionais e sobre a estrutura cristalina e morfológica de polímeros, além disso, é também importante para a compreensão do comportamento dinâmico das cadeias poliméricas (PATHAK et al., 2010).

Fisicamente os dois processos, infravermelho (IV) e Raman, são diferentes. A absorção no infravermelho ocorre quando a frequência da radiação incidente tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética. Para um modo vibracional ser ativo no IV é necessário que haja variação do momento dipolar intrínseco da molécula durante a vibração (SALA, 1995).

No espalhamento Raman uma radiação, geralmente no visível ou ultravioleta, interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais. A atividade no Raman difere no sentido de que o momento de dipolo a ser considerado é o induzido pela radiação eletromagnética, isto é, deve haver variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração (SALA, 1995).

A análise termogravimétrica é uma ferramenta importante para caracterização de filmes biodegradáveis. Os polímeros, em geral, quando submetidos a um tratamento térmico, podem apresentar mudanças estruturais

caracterizadas por rupturas de ligações químicas nas suas cadeias moleculares. Essas modificações são evidenciadas pela diminuição na massa molar, com evolução de produtos voláteis. Desta maneira, os valores da temperatura inicial de decomposição térmica são importantes à medida que indicam o limite máximo da temperatura de processo (LUCAS et al., 2001).

O objetivo deste trabalho foi estudar mudanças na estabilidade térmica de filmes biodegradáveis devido à incorporação de ácidos graxos e, ainda, caracterizar os filmes por meio da combinação de análises espectroscópicas por FT-IR e FT-Raman. O filmes foram produzidos por extrusão sopro em balão a partir de blendas de amido termoplástico e poli(butileno adipato co-tereftalato).

6.2 MATERIAL E MÉTODOS

6.2.1 Material

O amido de mandioca (*Manihot esculenta*) foi fornecido pela Indemil (Diadema SP, Brasil), sob marca AmidoMani. O polímero biodegradável poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) foi fornecido pela empresa BASF sob nome comercial de Ecoflex[®]-F. O glicerol comercial (Dinâmica, Brasil) foi utilizado como plastificante e os ácidos graxos utilizados foram ácido capróico (99%, Vetec, Brasil), ácido láurico (98%, Vetec, Brasil) e ácido esteárico (PA, Synth, Brasil).

6.2.2 Produção das Blendas de Amido Termoplástico e PBAT por Extrusão Sopro em Balão

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 35 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 produzidos filmes segundo as formulações que se encontram na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 –Formulações utilizadas na produção dos filmes.

Filme	Ácido Graxo	Ácido Graxo (%)	Amido (%)	Glicerol (%)	PBAT (%)
C20	-	-	56	14	30
C25	-	-	52,5	17,5	30
Ca20	Capróico	1,5	54,8	13,7	30
Ca25	Capróico	1,5	51,4	17,1	30
La20	Láurico	1,5	54,8	13,7	30
La25	Láurico	1,5	51,4	17,1	30
E20	Esteárico	1,5	54,8	13,7	30
E25	Esteárico	1,5	51,4	17,1	30

6.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

As análises espectroscópicas no infravermelho foram realizadas em um espectrômetro FT-IR Thermo Scientific Smart Omni-Sampler (modelo Nicolet iS10, EUA) provido de um módulo para leitura de Refletância Total Atenuada com base de cristal Germânio. Para realização das análises, as amostras foram condicionadas por 7 dias em dessecador contendo cloreto de cálcio. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio abrangendo a região de 4000 cm^{-1} a 675 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} . Foram tomadas 100 varreduras de cada amostra e 120 varreduras do background.

6.2.4 Espectroscopia Raman

As análises espectroscópicas Raman foram realizadas em um espectrômetro FT Raman BRUKER (modelo FRS-100/s, EUA), usando radiação excitante de 1064 nm (NIR) proveniente de um laser Nd:YAG COHERENT Compass

1064-500N, potência do laser em 100mW, com detector de Ge refrigerado com nitrogênio líquido e um microscópio óptico Nikon modelo Eclipse E-400 acoplado. As análises foram realizadas na região de 4000 cm^{-1} a 0 cm^{-1} , com resolução espectral de 1 cm^{-1} . Foram tomadas 512 varreduras de cada amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

6.2.5 Análise Térmica (TGA)

As curvas foram obtidas em um analisador termogravimétrico da Shimadzu (modelo TGA50, Japão), sob fluxo de nitrogênio com vazão de 50 mL/min. As amostras foram aquecidas de 25°C a 450°C utilizando uma taxa de 10°C/min. As análises foram realizadas no Laboratório POLIMAT da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 6.1 são apresentados os espectros de absorção no infravermelho das amostras C20, Ca20, La20 e E20 e na Figura 6.2 os das amostras C25, Ca25, La25 e E25.

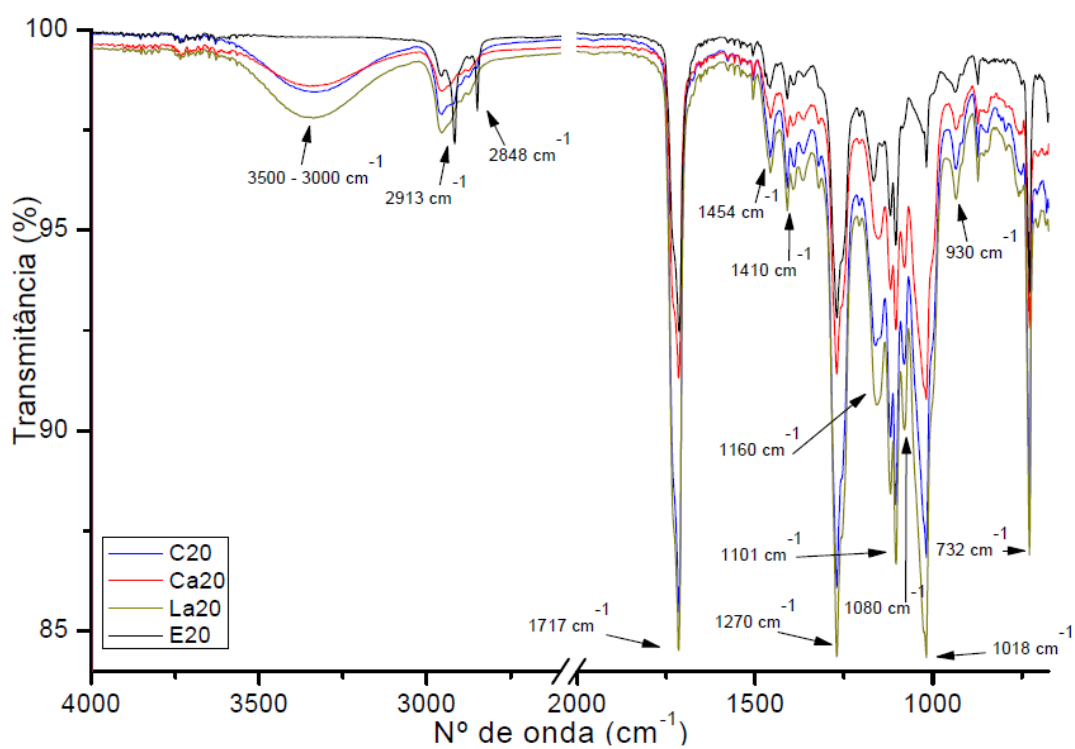


Figura 6.1 – Espectros de absorção no infravermelho das amostras dos filmes contendo 20% de glicerol no ATP.

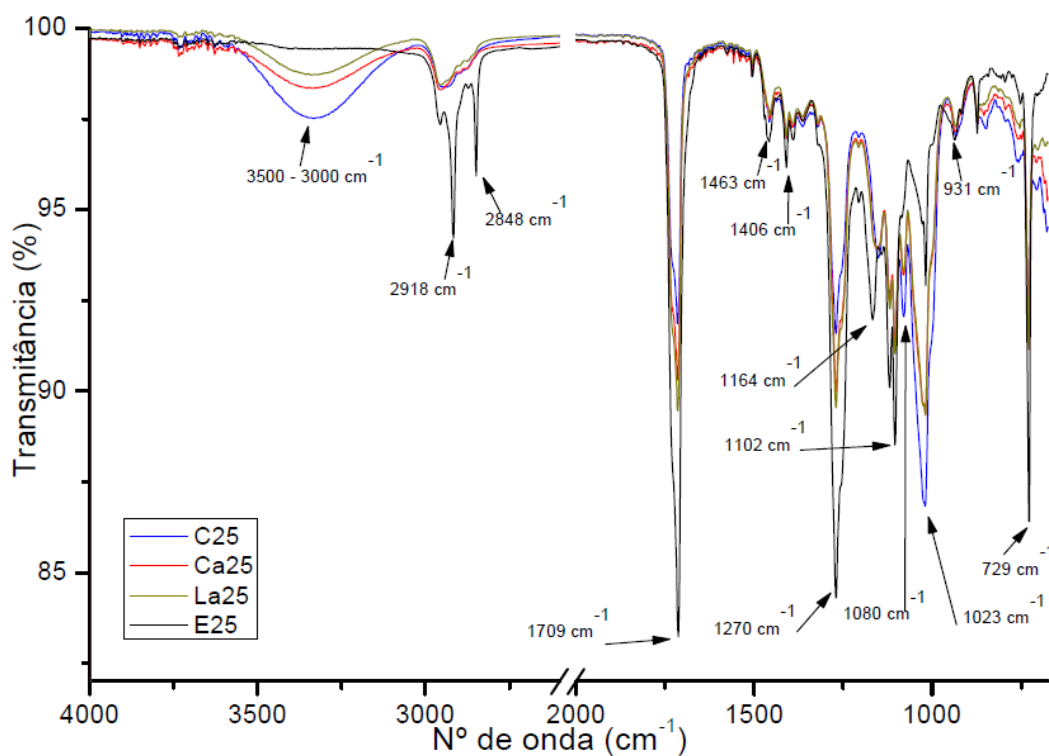


Figura 6.2 – Espectros de absorção no infravermelho das amostras dos filmes contendo 25% de glicerol no ATP.

Verifica-se que, de modo geral, não houve diferenças nos espectros no que se refere ao perfil, entretanto houve mudanças nas intensidades dos mesmos. A diferença mais relevante pode ser observada no espectro das amostras E20 e E25, onde há duas bandas em, aproximadamente, 2915 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação C-H de alifáticos (PAVIA et al., 2001; SOLOMONS; FRYHLE, 2007), bandas que estão presentes no espectro do ácido esteárico (dados não apresentados) e que podem servir para caracterizar a presença deste componente.

Os ácidos graxos têm espectros no infravermelho com bandas características na região de $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ devido à fortes ligações de hidrogênio, intra e intermolecular e uma banda forte entre $1700\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ que é atribuída ao grupo C=O. Porém, quando está em um sistema conjugado tipo, C=C ou um grupo fenil, a absorção é movida para frequências mais baixas. Ainda existem as bandas atribuídas ao estiramento C-O na região compreendida entre $1210\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ e as bandas que representam as deformações do grupo CH₂ em 1410 e 1460 cm^{-1} , aproximadamente.

Algumas bandas estão presentes no espectro, enquanto outras sofreram algum tipo de deslocamento ou não estão presentes, como é o caso da banda larga na região de $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$, indicando que os ácidos estão compondo a matriz polimérica. Desta forma a banda característica de ácidos graxos livres, que permitem fortes interações de hidrogênio, não apareceu no espectro.

O PBAT e os ácidos graxos podem ser identificados pelas bandas: 1717 cm^{-1} (estiramentos da ligação C=O); 1454 e 1410 cm^{-1} (deformação angular da ligação C-H₂) e, especificamente para o PBAT, a banda em 1270 cm^{-1} (estiramento da ligação C-O em ésteres) (SOLOMONS; FRYHLE, 2007; COSTA, 2008). A banda em 732 cm^{-1} , de acordo com Solomons e Fryhle (2007), pode ser atribuída às deformações fora do plano do anel benzênico, que está presente no PBAT.

Segundo Ning et al. (2007), a banda em 1018 cm^{-1} é um pico característico da deformação C-O do anel de glicose e as bandas na região de 1080 e 1101 cm^{-1} são atribuídas a ligação C-O do grupo C-O-H do amido. Na região de

1160 e 930 cm^{-1} aparecem bandas características do estiramento da ligação C-O de éter que estão presentes no polímero e também no amido.

Comparando os espectros de FT-IR dos filmes contendo ácidos graxos com o controle, observa-se que, aparentemente, não houve a formação de novas ligações entre os componentes presentes, uma vez que não são observados novos picos ou bandas no espectro, a não ser os característicos dos compostos presentes na blenda. Isso não significa uma incompatibilidade entre os componentes, pois pela avaliação subjetiva, microscopia e propriedades mecânicas os filmes contendo ácidos graxos apresentaram propriedades mecânicas semelhantes ou superiores ao controle (discutido no item 5.3.6, Capítulo 5). Provavelmente houve um aumento nas ligações já existentes, interações não detectadas pela espectroscopia no infravermelho ou até mesmo sobreposição de bandas.

6.3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros de FT-Raman das amostras contendo 20% de glicerol são apresentados na Figura 6.3 e o das amostras com 25% de glicerol na Figura 6.4.

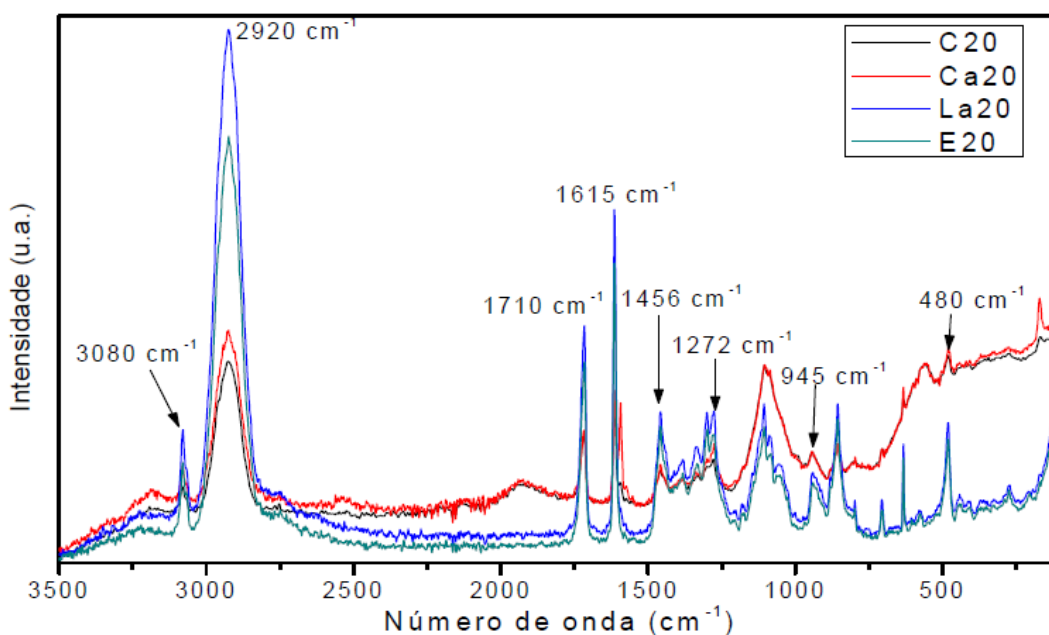


Figura 6.3 – Espectros de Raman das amostras dos filmes contendo 20% de glicerol no ATP

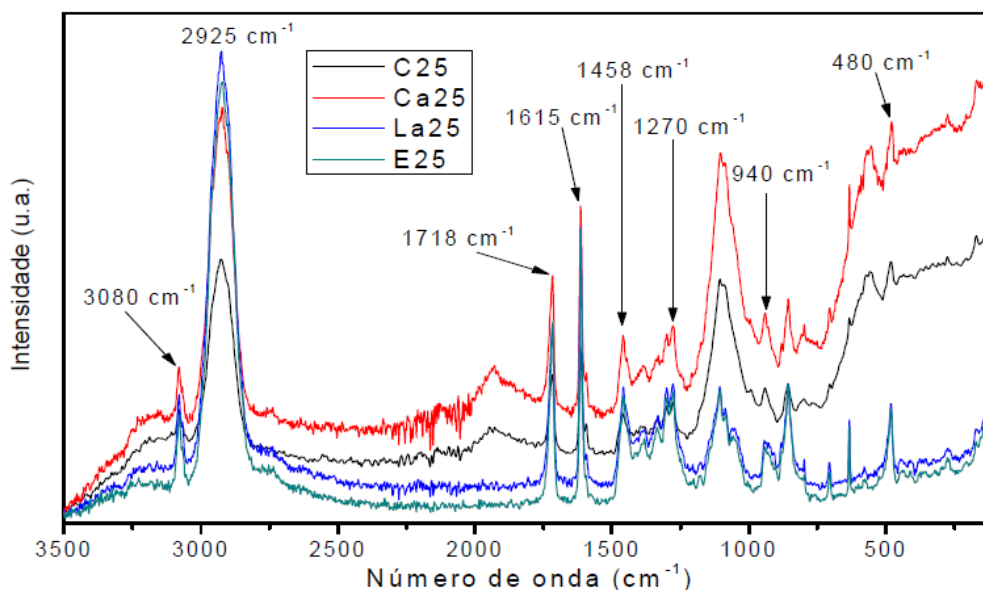


Figura 6.4 – Espectros de Raman das amostras dos filmes contendo 25% de glicerol no ATP.

Os espectros foram semelhantes para todas as amostras, como ocorreu nas análises por FT-IR. Apesar de não apresentarem diferenças, podem ser feitas atribuições de algumas bandas características dos compostos presentes, validando a presença deles na blenda.

A região entre 1200–1500 cm^{-1} é rica em informação estrutural, o espectro vibracional Raman de carboidratos apresenta vibrações características nesta região. A grande parte das bandas é devido às vibrações acopladas envolvendo átomos de hidrogênio. A banda na região de 480 cm^{-1} descreve o grau de polimerização dos polissacarídeos e é um dos modos mais importantes e dominantes de vibração do esqueleto do anel de piranose (BULKIN et al., 1987; KIZIL et al., 2002). A banda na região de 1260 cm^{-1} é atribuída à deformação relacionada ao grupo CH_2OH , que é característico da V-amilose (CAEL et al., 1974; SANTHA et al., 1990). As vibrações originárias da ligação glicosídica α -1,4 podem ser observadas na região de 920-960 cm^{-1} , no caso a banda em 940 cm^{-1} (KIZIL et al., 2002; ALMEIDA et al., 2010).

A banda em aproximadamente 1715 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo carbonílico ($\text{C}=\text{O}$), presente tanto nos ácidos quanto no polímero. As bandas observadas em, aproximadamente, 1460 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} são atribuídas às

vibrações angulares (H-C-H) no plano e aos estiramentos (C-H) dos grupos alquilas presentes nos materiais analisados (BERG; OTERO, 2006; SOUZA et al., 2009).

O “ombro” visualizado na região de 1380 cm^{-1} (Figura 6.5 – amostra E25) é provavelmente devido às deformações angulares de ligação C-H (CAEL et al., 1974 CAEL et al., 1973), a última ficou mais bem definida nas amostras contendo ácido esteárico, devido ao tamanho da cadeia dos ácidos graxos presentes.

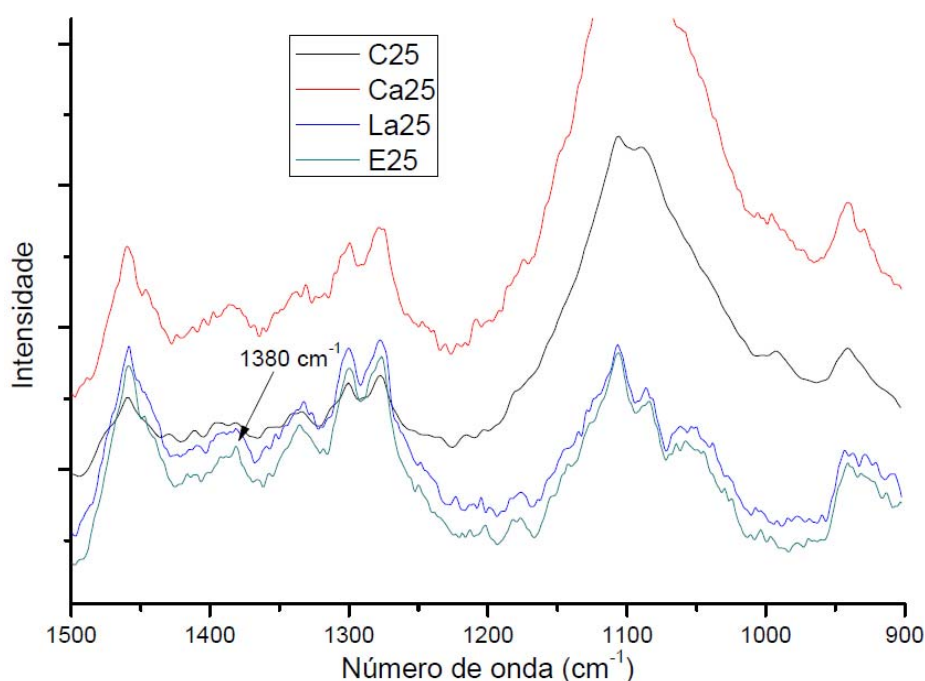


Figura 6.5 – Espectros de Raman das amostras dos filmes contendo 25% de glicerol no ATp (parcial de 1000 a 1500 cm^{-1}).

O PBAT apresenta anel benzênico em sua estrutura e nos espectros Raman as bandas correspondentes a este grupamento encontram-se em 630 , 1041 e 1605 cm^{-1} , que correspondem às vibrações de anel aromático (SOUZA et al., 2009), e em 3080 cm^{-1} , atribuída ao estiramento carbono-hidrogênio de anéis aromáticos. A banda característica de anel aromático próxima de 1600 cm^{-1} não aparece nos espectros de FT-IR (Figuras 6.1 e 6.2), ou seja, é um tipo de vibração

não detectada por essa técnica, provavelmente devido ao caráter simétrico do anel benzênico presente na estrutura do PBAT.

6.3.3 Análise Térmica (TGA)

A Figura 6.6a apresenta as curvas termogravimétricas das amostras C20, Ca20, La20 e E20 e na Figura 6.6b as das amostras C25, Ca25, La25 e E25. Na Tabela 6.2 estão as temperaturas na taxa máxima de degradação de cada estágio presente nos termogramas e o teor de resíduos.

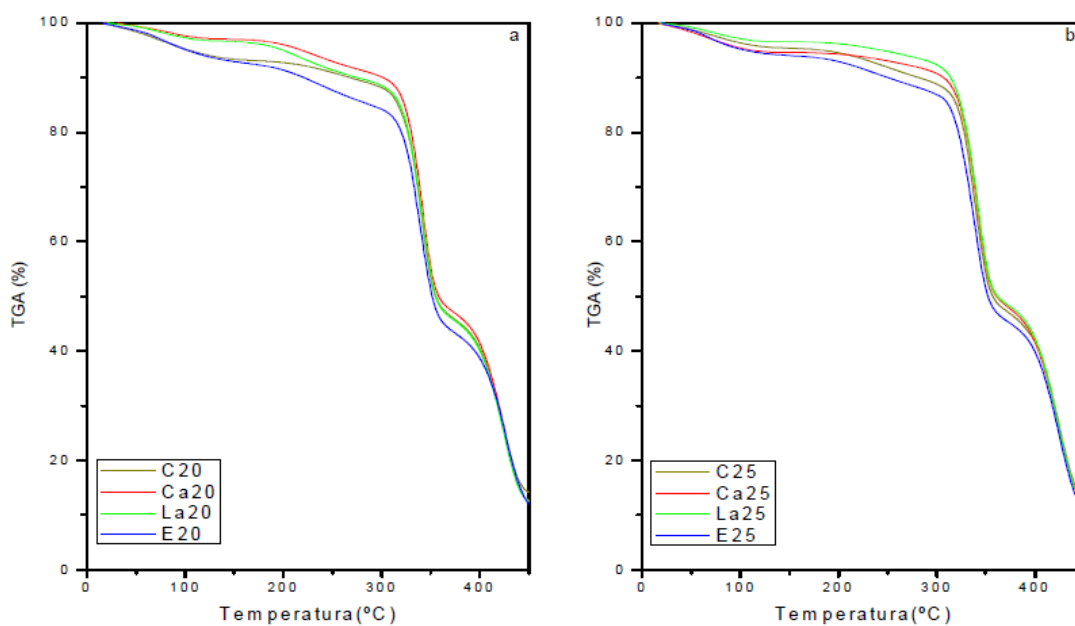


Figura 6.6 – Curvas termogravimétricas dos filmes de amido, glicerol, PBAT e ácidos graxos saturados.

Tabela 6.2 – Temperatura na taxa máxima (Tmax) de degradação de cada estágio e teor de resíduos, obtido pela análise de TGA das amostras de filmes de amido, glicerol, PBAT e ácidos graxos saturados.

Amostra	Glicerol (%)	Estágio	Tmax (°C)	Teor de Resíduos (%)
C	20	I	86,9	14,4
		II	340,6	
		III	423,3	
	25	I	72,0	13,5
		II	340,7	
		III	424,1	
Ca	20	I	85,7	12,8
		II	342,2	
		III	424,4	
	25	I	68,0	9,6
		II	340,5	
		III	423,4	
La	20	I	76,2	16,5
		II	216,8	
		III	341,0	
	25	IV	424,7	10,3
		I	74,0	
		II	342,5	
E	20	III	423,9	16,4
		I	74,0	
		II	236,8	
	25	III	341,1	8,9
		IV	426,4	
		I	65,4	
		II	336,5	
		III	424,7	

C – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATp

Ca, La, E – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATp e 1,5% de ácido capróico, láurico e esteárico, respectivamente.

Na Figura 6.6a e na Tabela 6.2 pode-se observar que as amostras C20 e Ca20 apresentam três estágios de degradação, o primeiro estágio está

relacionado à perda de água da blenda, o segundo relacionado à perda de ácido graxo e amido termoplástico e o terceiro está relacionada à perda de PBAT.

Para as amostras La20 e E20, a curva termogravimétrica apresenta quatro estágios de degradação, o primeiro estágio está relacionado à perda de água, o terceiro estágio está relacionado à perda de amido termoplástico e o quarto ao PBAT. O segundo estágio da amostra La20 está relacionado à perda de uma fração de glicerol e do ácido láurico presente que possui temperatura de degradação (T_d) em torno de 180°C , o estágio começa com temperatura de 140°C e seu fim está em torno de 280°C . O mesmo ocorre com a amostra E20 e a perda do ácido esteárico, T_d de 220°C , onde a degradação começa em 160°C e termina em 285°C . Esta mudança de comportamento das amostras pode estar relacionada à incompatibilidade entre ácidos graxos, com maior caráter hidrofóbico, e os componentes da blenda.

Pode ser observado a partir da Figura 6b e da Tabela 6.2 que existem três estágios de degradação térmica dos filmes contendo 25% de glicerol na faixa de temperatura de 20 a 450°C . A faixa de temperatura para o primeiro estágio da degradação térmica foi em torno de 75°C , está associado à perda da água presente na formulação.

O segundo estágio, cuja temperatura máxima de degradação ficou na faixa de $335\text{-}343^\circ\text{C}$ e está associada à perda do amido termoplástico e dos ácidos graxos, que possuem temperaturas de degradação nesta faixa. Scapim (2009) ao estudar filmes de PBAT com diferentes teores de ATp, obteve o valor de 317°C para a temperatura máxima de degradação térmica de filmes constituídos somente de amido e glicerol.

O terceiro estágio corresponde à degradação de PBAT na amostra e apresentou uma temperatura de degradação em torno de 424°C . Scapim (2009) ao estudar filmes de blendas de PBAT e ATp, observou a temperatura na taxa máxima de degradação para filmes de PBAT em 397°C , já Alves (2007) estudando filmes de fibras naturais e PBAT, obteve o valor de 375°C para a temperatura de degradação de filmes de PBAT.

Para os filmes com maior concentração de glicerol as amostras contendo ácido láurico e esteárico, La25 e E25, não apresentaram um estágio de degradação na região relacionada somente aos ácidos graxos, como foi observado nas amostras com 20% de glicerol. Isto pode ter acontecido devido ao glicerol na

blenda que pode ter aumentado a interação entre os componentes, não permitindo a degradação dos componentes puros.

As temperaturas na taxa máxima de degradação, nos estágios atribuídos à degradação do amido e do PBAT, foram próximas para todas as amostras, indicando que os componentes das blendas não influenciaram o mecanismo de decomposição do amido e do PBAT.

6.4 CONCLUSÕES

Pelos espectros de FT-IR e FT-Raman a incorporação de ácidos graxos saturados com diferentes massas moleculares (capróico, láurico e esteárico) não modificou a natureza das ligações químicas entre os componentes das blendas de amido, PBAT e glicerol, concordando com as análises termogravimétricas, que não detectaram diferença na estabilidade térmica em função da formulação.

6.5 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, M. R. et al. Determination of amylose content in starch using Raman spectroscopy and multivariate calibration analysis. **Analytical & Bioanalytical Chemistry**, v. 397, p. 2693-2701, 2010.

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

BALDWIN, E. A. et al. Use of lipids in coatings for food products. **Food Technology**, v. 51, p. 56-60, 1997.

BERG, R. W.;OTERO A. D. Analysis of adipate ester contents in poly(vinyl chloride) plastics by means of FT-Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 42, p. 222-225, 2006.

BILCK, A. P.;GROSSMANN M. V. E.;YAMASHITA F. Biodegradable mulch films for strawberry production. **Polymer Testing**, v. 29, p. 471-476, 2010.

BOGOEVA-GACEVA, G. et al. Natural fiber eco-composites. **Polymer Composites**, v. 28, p. 98-107, 2007.

BRANDELERO, R. P. H.;YAMASHITA F.;GROSSMANN M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 1102-1109, 2010.

BULKIN, B. J.;KWAK Y.;DEA I. C. M. Retrogradation kinetics of waxy-corn and potato starches -a rapid, raman-spectroscopic study. **Carbohydrate Research**, v. 160, p. 95-112, 1987.

CAEL, J. J.;KOENIG J. L.;BLACKWEL.J. infrared and raman spectroscopy of carbohydrates .3. Raman-spectra of polymorphic forms of amylose. **Carbohydrate Research**, v. 29, p. 123-134, 1973.

CAEL, J. J.;KOENIG J. L.;BLACKWEL.J. infrared and raman-spectroscopy of carbohydrates .4. Identification of configuration-sensitive and conformation-sensitive modes for d-glucose by normal coordinate analysis. **Carbohydrate Research**, v. 32, p. 79-91, 1974.

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

FAKHOURI, F. M. et al. Effect of Fatty Acid Addition on the Properties of Biopolymer Films Based on Lipophilic Maize Starch and Gelatin. **Starch -Stärke**, v. 61, p. 528-536, 2009.

GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, p. 532-538, 2009.

KIZIL, R.;IRUDAYARAJ J.;SEETHARAMAN K. Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 3912-3918, 2002.

KROCHTA, J. M.;MULDER-JOHNSTON C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, p. 61-74, 1997.

LUCAS, E. F.;SOARES B. G.;MONTEIRO E., **Capítulo 4: Análise termogravimétrica In: Caracterização de Polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**, E-papers, Rio de Janeiro, 336.

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283-289, 2005.

MALI, S.;GROSSMANN M. V. E.;YAMASHITA F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina-Ciencias Agrarias**, v. 31, p. 137-155, 2010.

MÜLLER, C. M. O.;LAURINDO J. B.;YAMASHITA F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 293-299, 2009a.

MÜLLER, C. M. O.;LAURINDO J. B.;YAMASHITA F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1328-1333, 2009b.

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**, v. 72, p. 82-87, 2008

NING, W. et al. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 446-453, 2007.

PATHAK, S. et al. Synthesis, characterization and theoretical interpretation of vibrational spectra of poly(2-methylbut-2-enyl thiophene-3-carboxylate). **European Polymer Journal**, v. 46, p. 1525-1536, 2010.

PAVIA, D. L.;LAMPAN G. M.;KRIZ G. S., **Introduction to Spectroscopy**, Cengage Learning, United Kingdom.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo, EdUnesp.

SANTHA, N. et al. Raman and infrared-spectra of starch samples of sweet-potato and cassava. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences**, v. 102, p. 705-712, 1990.

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

SOLOMONS, T. W. G.;FRYHLE C. **Organic Chemistry**, Wiley, 1280p.

SOUZA, M. L. D. et al. Aplicação de espectroscopias raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de PVC esticável. **Química Nova**, v. 32, p. 1452-1456, 2009.

YUN, Y.-H.;YOON S.-D. Effect of amylose contents of starches on physical properties and biodegradability of starch/PVA-blended films. **Polymer Bulletin**, v. 64, p. 553-568, 2010.

CAPÍTULO 7

7 ADIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS EM FILMES BIODEGRADÁVEIS: EFEITO SOBRE A CRISTALINIDADE E CARACTERÍSTICAS VISCOELÁSTICAS

Resumo

Foram produzidos filmes biodegradáveis por extrusão a partir de blendas de amido, glicerol e poli(butileno adipato co-tereftalato), um poliéster biodegradável, adicionados de 1,5% (m/m) de ácidos graxos saturados (capróico, láurico ou esteárico). Os filmes contendo ácidos graxos apresentaram maior cristalinidade que os filmes controle e quanto maior a cadeia carbônica do ácido, mais cristalino o filme. Ácidos graxos com até 12 átomos de carbono não alteram a característica viscoelástica dos filmes. A incorporação dos ácidos graxos não diminui o caráter hidrofílico dos filmes em comparação com o controle sem ácido graxo.

Palavras-chave: Poli(butileno adipato co-tereftalato). Ecoflex. Extrusão. Viscoelasticidade.

7.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de filmes biodegradáveis utilizando blendas poliméricas provenientes de fontes renováveis é importante devido as crescentes restrições ambientais quanto ao uso de polímeros sintéticos provenientes do petróleo (DEBEAUFORT et al., 2000; MÜLLER et al., 2009a, 2009b; PARRA et al., 2004).

O amido é o principal polissacarídeo de reserva de plantas superiores, é um biopolímero natural e apresenta baixo custo e consiste de dois principais polissacarídeos, amilose e amilopectina. A amilose é essencialmente linear, enquanto a amilopectina é altamente ramificada. O grânulo de amido é parcialmente cristalino e depende da proporção dos dois polissacarídeos (SARAZIN et al., 2008). Quando o amido é aquecido na presença de plastificante a estrutura cristalina nativa do grânulo é rompida, ocorre um fenômeno chamado gelatinização, obtendo o amido termoplástico (ATp), com propriedades de um pseudo-plástico (MALI et al., 2005; GALDEANO et al., 2009).

Filmes a base de amido são pouco permeáveis a gases, mas apresentam alta permeabilidade ao vapor de água, entretanto o principal

inconveniente são suas propriedades mecânicas, consideradas não adequadas para a maioria das aplicações práticas e que compromete a sua produção em escala industrial (DOLE et al., 2004; LOURDIN et al., 1997; MÜLLER et al., 2009a). Para solucionar as limitações dos termoplásticos de amido e o alto custo dos polímeros sintéticos biodegradáveis disponíveis atualmente, diversas pesquisas têm sido realizadas com combinações de biopolímeros de amido e polímeros sintéticos (AVÉROUS; FRIGANT, 2001; BOGOEVA-GACEVA et al., 2007). Os ácidos graxos podem criar barreiras efetivas ao vapor de água e prover suporte estrutural, assim como limitar a transferências de oxigênio e dióxido de carbono (BALDWIN et al., 1997).

As propriedades mecânicas destes materiais são determinadas através de ensaios de tração, que resultam em curvas de tensão vs. deformação, fornecendo dados de resistência máxima à tração, resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de Young. Estas propriedades são influenciadas pelo tipo e densidade molecular, interações entre polímeros e espessura dos filmes, e, no caso de materiais hidrofílicos, pela umidade relativa do ambiente (CUQ et al., 1996; LOURDIN et al., 1997; MÜLLER et al., 2009b).

A maioria dos filmes poliméricos apresenta, ao mesmo tempo, característica viscosa (durante deformação dissipam energia) e elástica (durante deformação armazenam energia) e são denominados materiais viscoelásticos. Para determinar as propriedades viscoelásticas pode ser utilizado um teste estático, onde uma deformação é aplicada à amostra e mede-se o decaimento da força em função do tempo para manter a deformação (CHANDRA; SOBRAL, 2000; CUQ et al., 1996). Para realização deste teste a deformação aplicada deve estar na região linear da curva de tensão vs. deformação, ou seja, na região elástica, que pode ser estimada a partir de ensaios de tração (INDRANI; VENKATESWARA RAO, 2007).

O grau de cristalinidade dos materiais poliméricos afeta diretamente as suas propriedades mecânicas e viscoelásticas. No caso de filmes biodegradáveis, muitas pesquisas têm sido realizadas para entender melhor a relação entre a estrutura e as propriedades. A determinação das mudanças na cristalinidade dos filmes em função do tempo pode fornecer informações importantes sobre a sua vida útil e ampliar a sua utilização (CORRADINI et al., 2005; HULLEMAN et al., 1999; MÜLLER et al., 2009b).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da incorporação de ácidos graxos saturados e das condições de umidade relativa de condicionamento sobre as propriedades viscoelásticas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de blendas de amido, poli(butileno adipato co-tereftalato) e PBAT, através de ensaios estáticos.

7.2 MATERIAL E MÉTODOS

7.2.1 Materiais

O amido de mandioca (*Manihot esculenta*) foi fornecido pela Indemil (Diadema SP, Brasil), sob marca AmidoMani, polímero biodegradável poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) foi fornecido pela empresa BASF sob nome comercial de Ecoflex[®]-F. Glicerol comercial (Dinâmica, Brasil) foi utilizado como plastificante e os ácidos graxos utilizados foram ácido capróico (99%, Vetec, Brasil), ácido láurico (98%, Vetec, Brasil) e ácido esteárico (PA, Synth, Brasil).

7.2.2 Produção das Blendas de Amido e PBAT por Extrusão 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 35 rpm, o programa de temperatura utilizado foi de 120°C para as 3 zonas do canhão e 130°C na zona da matriz circular do balão.

Foram produzidos filmes segundo as formulações que se encontram na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Formulações utilizadas na produção dos filmes.

Filme	Nome	Composição (g/100 g blenda)			
		Amido	Glicerol	PBAT	Ácido Graxo
C	Controle 20	56	14	30	-
	Controle 25	52,5	17,5	30	-
Ca	Capróico 20	54,8	13,7	30	1,5
	Capróico 25	51,4	17,1	30	1,5
La	Láurico 20	54,8	13,7	30	1,5
	Láurico 25	51,4	17,1	30	1,5
E	Estearíco 20	54,8	13,7	30	1,5
	Estearíco 25	51,4	17,1	30	1,5

7.2.3 Difractometria de Raios-X

A cristalinidade dos filmes foi determinada através de difratometria de Raios-X. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Philips X'Pert (Holanda) utilizando radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. As análises foram realizadas entre $2\Theta = 3^\circ$ e $2\Theta = 80^\circ$ com passo de $0,05^\circ /s$.

As amostras foram condicionadas por 72 horas a 58% de UR e posteriormente foram analisadas.

O índice de cristalinidade relativa (IC), que representa a área cristalina do difratograma em relação à área total, foi calculado segundo descrito por Müller, Laurindo e Yamashita (2009b), e é definido como a razão entre a área cristalina (A_c) e a área total (A_t), A_a é a área amorfa, conforme a Equação 7.1.

$$IC = \frac{A_c}{A_t} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (7.1)$$

7.2.4 Ensaio de Relaxação

Os ensaios de relaxação foram conduzidos utilizando um texturômetro Stable Micro Systems (modelo TA XTplus, Inglaterra). Os corpos-de-

prova (25 mm x 130 mm) foram ajustados às garras do equipamento, cuja distância inicial era de 100 mm, e tracionados a uma velocidade de $0,8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ até alongarem 1% da distância inicial, ou seja, 1 mm. O decaimento da força foi medido em intervalos de 0,04 segundos durante 1 minuto e a porcentagem de relaxação foi calculado de acordo com a Equação 7.2.

$$\% \text{ relaxação} = \left[1 - \left(\frac{F(60\text{s})}{F_0} \right) \right] \times 100 \quad (7.2)$$

onde $F(60\text{s})$ é a força quando tempo é igual a 60s e F_0 é a força no tempo zero.

Os dados de relaxação foram normalizados e analisados com o modelo empírico proposto por Peleg (1979), através da normalização da força (F), utilizando um parâmetro de declínio $F(t)$, segundo a Equação 7.3, conforme descrito por Müller et al. (2009b).

$$\frac{F(t)}{F_0} = 1 - \frac{C_1 \cdot t}{C_2 + t} \quad (7.3)$$

onde $F(t)$ é a força no tempo t , F_0 é a força no tempo zero e t é o tempo em segundos. C_1 e C_2 são os parâmetros do modelo que foram estimados por regressão não linear utilizando o software STATISTICA 7.1. No modelo, $1 - C_1$ e C_1/C_2 fornecem informações sobre as características viscoelásticas do material. O valor de $1 - C_1$ é o grau de solidez, e a razão C_1/C_2 representa a taxa inicial de decaimento da força.

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.3.1 Cristalinidade

A cristalinidade dos filmes depende dos arranjos tridimensionais ordenados das cadeias poliméricas, que dobram sobre si mesmas e se empilham umas sobre as outras. Através dos valores de índice de cristalinidade relativa, mostrados na Tabela 7.2, verifica-se que a presença dos diferentes ácidos graxos afetou a cristalinidade dos filmes.

Tabela 7.2 – Índice de cristalinidade relativa (ICR) de filmes de amido, glicerol, PBAT com a adição de ácidos graxos.

Filme	% Glicerol	ICR (%)
C	20	47
	25	46
Ca	20	46
	25	47
La	20	47
	25	50
E	20	43
	25	60

C – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATP

Ca, La, E – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATP e 1,5% de ácido capróico, láurico e esteárico, respectivamente.

O aumento do teor de glicerol aumentou o índice de cristalinidade relativa (ICR) dos filmes. O mesmo comportamento foi observado por Müller et al. (2009b) estudando o efeito de diferentes umidades relativas em filmes de amido contendo fibras de celulose e por van Soest e Vliegenthart (1997) ao investigarem o envelhecimento de filmes de amido plastificados com glicerol. De acordo com estes autores quanto maior o teor de plastificante maior a mobilidade das cadeias de amido, favorecendo a cristalização.

Como os ácidos graxos têm caráter plastificante (FAKHOURI et al., 2009), a adição destes componentes nos filmes, também influenciou o ICR dos filmes. Como os ácidos graxos utilizados têm tamanhos de cadeia diferentes, apesar da massa utilizada ter sido a mesma (1,5 g ácido graxo/100 g blenda), o número de mols é diferente, explicando a diferença do ICR dos filmes com os diferentes ácidos graxos. De forma geral os filmes contendo ácidos graxos de cadeia mais longa apresentaram ICR maiores que os de cadeia mais curta.

A Figura 7.1a mostra os difratogramas das amostras C20, Ca20, La20 e E20 e a Figura 7.1b os das amostras C25, Ca25, La25 e E25.

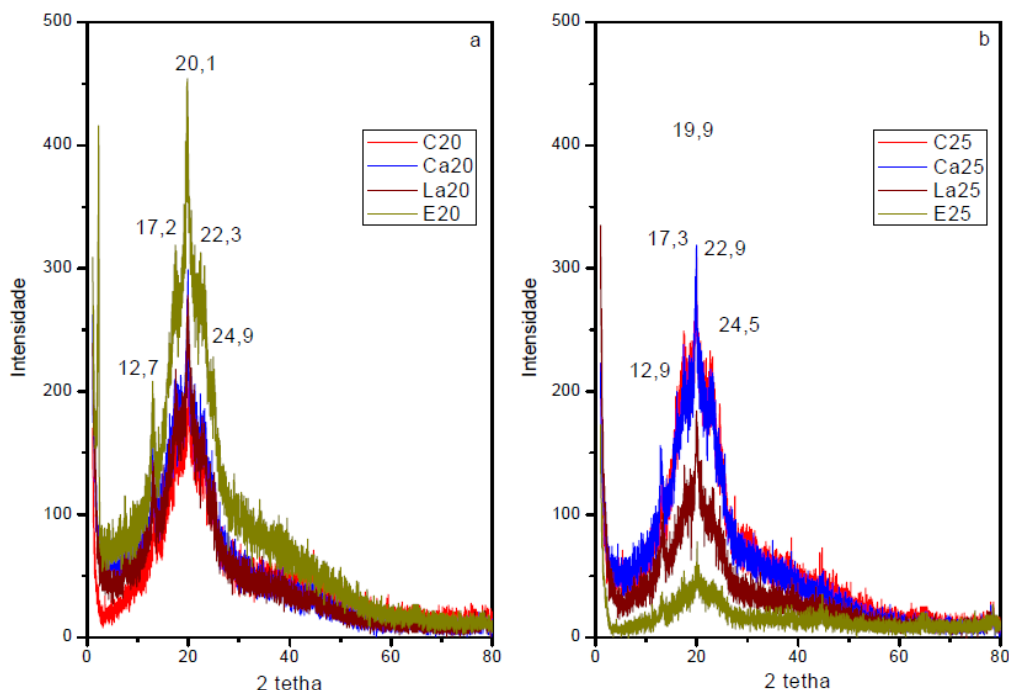


Figura 7.1 – Difratomogramas de Raios-X de filmes de amido, glicerol, PBAT e ácido graxo condicionados a 58% de UR.

Os valores de índice de cristalinidade relativa das amostras apresentados na Tabela 7.2 pode ser evidenciado na Figura 7.1. Considerando a Figura 7.1a, não é possível observar diferença entre as amostras C20, Ca20 e La20. Já pela Figura 7.1b, verifica-se que as amostras C25 e Ca25 apresentam mesmo perfil de difratograma, e as amostras La25 e E25 apresentam difratogramas com menores intensidades.

Como a estrutura do PBAT é mista, constituída por cristais tanto do componente aromático quanto alifático, este poliéster biodegradável apresenta picos em $2\theta = 16,4^\circ; 17,4^\circ; 20,6^\circ; 22,8^\circ$ e $24,7^\circ$ (SHI et al., 2005; CHIVRAC et al., 2006).

A matriz dos filmes foi formada por amido de mandioca, cujos grânulos apresentam picos próximos de $2\theta = 15,3^\circ; 17,3^\circ; 18,3^\circ$ e $23,5^\circ$ e que tendem a desaparecer com a gelatinização (HUANG, et al., 2007). Para filmes de ATP puro Scapim (2009) obteve picos próximos de $2\theta = 19,9^\circ; 20,1^\circ; 22,5^\circ$ e $24,6^\circ$.

As amostras dos filmes apresentaram picos próximos de $2\theta = 12,9^\circ; 17,3^\circ; 19,7^\circ; 22,5^\circ$ e $24,8^\circ$, os mesmos picos obtidos por Santos (2010) para filmes contendo 30% de ATP e 70% de PBAT. Alguns picos são característicos do amido e do PBAT e outros de nenhum dos dois compostos, que pode sugerir a formação de

uma matriz homogênea de ATp/PBAT, visto que apresentou picos similares e próximos aos encontrados por outros pesquisadores.

A incorporação dos ácidos graxos nos filmes causou pequenas alterações no padrão cristalográfico, em termos da intensidade dos picos, aumentando a cristalinidade, que pode estar associada ao aumento dos parâmetros das propriedades mecânicas nas blendas, e com a diminuição da permeabilidade ao vapor de água. Cheng et al. (2008), ao estudar filmes emulsionados de carboximetilcelulose, glucomanana e óleo de palma, ressaltou a função plastificante do lipídio, atuando como lubrificante que facilita a mobilidade das cadeias poliméricas.

Os picos característicos dos ácidos graxos não foram observados nos difratogramas, provavelmente devido a baixa concentração desses componentes na blenda e também a boa dispersão dos mesmos na matriz ATp/PBAT, o que dificultou a aproximação das cadeias e a cristalização. Este fato também caracteriza a boa homogeneidade da amostra, pois não houve aglomeração dos componentes apolares presentes.

7.3.2 Ensaio de Relaxação

Para realização dos ensaios de relaxação, o alongamento máximo dos corpos-de-prova foi de 1% da distância inicial entre as garras do texturômetro, devido ao comportamento linear da força em função do alongamento nesta faixa. Nesta região o corpo-de-prova sofre deformação com a aplicação da força e quando a força é retirada o corpo-de-prova retorna ao seu estado inicial, a tração aplicada não causa rompimento da estrutura do material (CHANDRA; SOBRAL, 2000; CUQ et al., 1996).

Na Tabela 7.3 são apresentados os resultados de força máxima (F_0) e porcentagem de relaxação. A força de relaxação está associada tanto às características intrínsecas do material como às condições de realização do ensaio, dificultando a comparação com resultados da literatura.

Tabela 7.3 – Força máxima (F_0) e porcentagem de relaxação de filmes de amido, glicerol e PBAT com a adição de ácidos graxos sob diferentes umidades relativas de condicionamento (UR_{cond}).

Filme	UR_{cond} (%)	% Glicerol	F_0 (N)	% Relaxação
C	33	20	$7,0 \pm 1,0$	71 ± 2
		25	$1,6 \pm 0,1$	56 ± 2
	53	20	$4,8 \pm 0,8$	72 ± 2
		25	$1,7 \pm 0,1$	44 ± 3
	75	20	$1,0 \pm 0,0$	34 ± 1
		25	$0,9 \pm 0,1$	23 ± 2
Ca	33	20	$3,7 \pm 0,3$	76 ± 1
		25	$1,4 \pm 0,1$	69 ± 4
	53	20	$1,9 \pm 0,1$	72 ± 2
		25	$1,3 \pm 0,1$	52 ± 1
	75	20	$0,7 \pm 0,0$	34 ± 2
		25	$0,6 \pm 0,0$	27 ± 3
La	33	20	$5,9 \pm 0,6$	69 ± 4
		25	$1,8 \pm 0,1$	70 ± 1
	53	20	$3,1 \pm 0,3$	75 ± 2
		25	$1,0 \pm 0,0$	49 ± 2
	75	20	$0,8 \pm 0,0$	40 ± 4
		25	$0,5 \pm 0,0$	22 ± 3
E	33	20	$5,6 \pm 0,3$	64 ± 2
		25	$4,5 \pm 0,3$	62 ± 3
	53	20	$2,3 \pm 0,2$	50 ± 1
		25	$2,7 \pm 0,2$	45 ± 3
	75	20	$1,4 \pm 0,1$	23 ± 2
		25	$1,2 \pm 0,1$	23 ± 3

C – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATP

Ca, La, E – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATP e 1,5% de ácido capríco, láurico e esteárico, respectivamente.

Os valores de força máxima (F_0) dos filmes variaram de 0,5 N (Láurico, 25% de glicerol e 75% UR) a 7,0 N (Controle, 20% de glicerol e 33% UR) e mostram a mesma ordem de grandeza que os valores encontrados por Müller et al. (2009b), que realizaram ensaios de relaxação em filmes de amido com fibras de celulose sob diferentes umidades relativas de condicionamento.

O aumento da UR de condicionamento diminuiu o valor de F_0 dos filmes. Na formulação contendo ácido láurico (La) e 20% de glicerol, o valor de F_0 passou de 5,9 N para 0,8 N quando a umidade relativa de condicionamento passou de 33% para 75% (Figura 7.2). Este comportamento pode estar associado a uma maior sorção de água nos filmes condicionados a 75% UR quando comparados com os filmes condicionados a 33% UR e confirmam o efeito plastificante da água devido à natureza hidrofílica do ATP.

O efeito da concentração do plastificante é mais significativo quanto menor a UR de condicionamento, indicando que sob umidades relativas altas o processo de plastificação devido à sorção de água é mais importante que a concentração de plastificantes. Outros autores que trabalharam com filmes a base de amido já relataram um comportamento semelhante de diminuição na F_0 com relação ao plastificante (MÜLLER, et al.2009b).

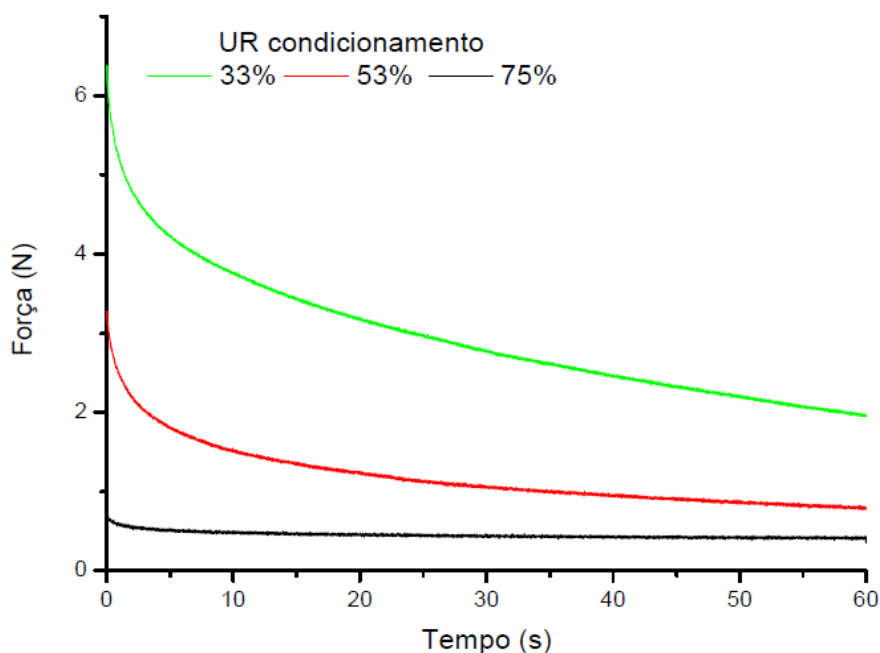


Figura 7.2 – Curvas de relaxação da amostra La20 condicionadas sob diferentes umidades relativas.

A incorporação de 1,5 g de ácido graxo capríco ou láurico/100 g de blenda, diminuíram o valor de F_0 dos filmes quando comparados com os controles, provavelmente devido ao efeito plastificante dos ácidos graxos. Já os filmes

contendo ácido esteárico apresentaram valores de F_0 próximos ou superiores aos demais (C, Ca e La) sob mesmas condições, ou seja, o ácido graxo de maior cadeia carbônica (18C) conferiu maior força aos filmes.

A porcentagem de relaxação está relacionada com a capacidade do material suportar a força sob a qual está submetido, um material com característica mais elástica acumula mais a força e apresenta menor relaxação, enquanto um material com característica mais viscosa dissipa mais a força, apresentando maior relaxação. O aumento na umidade relativa de condicionamento aumentou o caráter elástico dos filmes, apresentando menores valores de porcentagem de relaxação. Nos filmes La25 o valor da relaxação foi de 70% para 22% quando a UR de condicionamento passou de 33% para 75%, resultados que estão de acordo com os observados por Müller et al. (2009b).

A concentração de glicerol, na faixa de 13,7 a 17,5 g/100g de blenda, apresentou efeito semelhante ao da UR de condicionamento, quanto maior o teor de glicerol, menor a porcentagem de relaxação. O glicerol intensifica o caráter elástico, pois reduz as forças intermoleculares dos componentes dos filmes, favorecendo a mobilidade das cadeias, diminuindo a temperatura de transição vítrea e aumentando flexibilidade destes materiais (MÜLLER et al., 2008; MALI et al., 2005).

A Figura 7.3 apresenta um exemplo do ajuste do modelo (Equação 7.3), aos dados experimentais do teste de relaxação. Percebe-se pelo ajuste que a taxa inicial de relaxação foi superestimada (Figura 7.3a). Para obter uma estimativa mais precisa de C_2 , que é importante para determinar a razão (C_1/C_2), o valor de C_2 foi calculado a partir dos dados experimentais dos tempos iniciais (2 s) do teste de relaxação (Figura 7.3b)

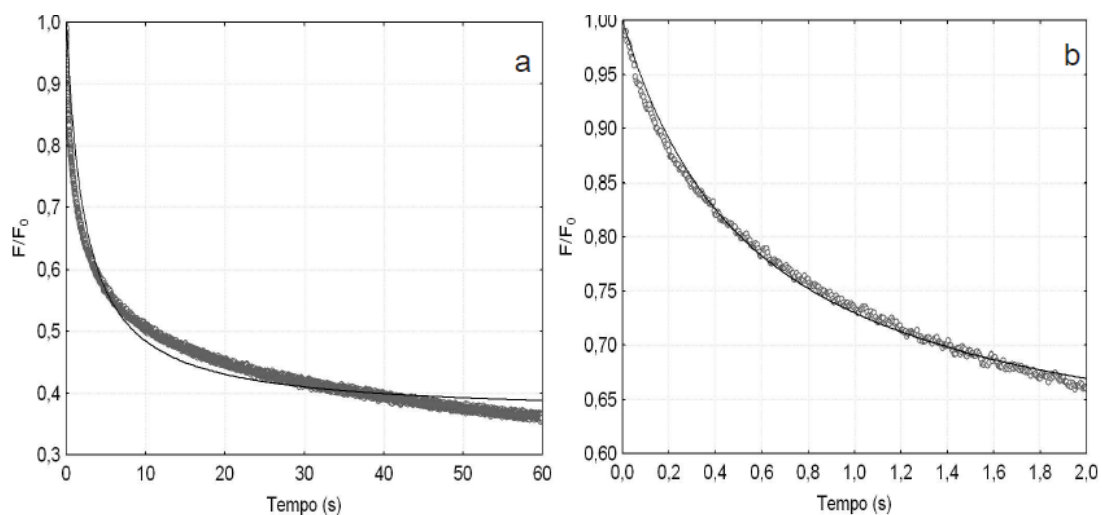


Figura 7.3 – Dados experimentais do teste de relaxação e curva de ajuste do modelo (Equação 7.3) em função do tempo total de ensaio (60 s) (a) e em função do tempo inicial de ensaio (2 s) (b).

Segundo Peleg (1979), $(1 - C_1)$ pode ser considerado como grau de solidez, enquanto (C_1/C_2) é a taxa inicial de relaxação. Quando $(1 - C_1)$ tende a 1 o material se comporta como um sólido elástico e quando tende a zero o material se comporta como um líquido viscoso. Os valores das constantes do modelo são apresentados na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 – Parâmetros do modelo de Peleg (Equação 7.3) calculados a partir dos testes de relaxação de filmes de amido, glicerol e PBAT com adição de ácidos graxos, sob diferentes umidades relativas de condicionamento.

Filme	UR _{cond} (%)	% Glicerol	Parâmetros	
			(1 - C ₁)	(C ₁ /C ₂) (s)
C	33	20	0,28 ± 0,02	0,55 ± 0,02
		25	0,43 ± 0,01	0,47 ± 0,00
	53	20	0,27 ± 0,01	0,63 ± 0,02
		25	0,56 ± 0,02	0,45 ± 0,02
	75	20	0,65 ± 0,01	0,45 ± 0,03
		25	0,77 ± 0,01	0,33 ± 0,04
Ca	33	20	0,23 ± 0,01	0,62 ± 0,02
		25	0,31 ± 0,02	0,70 ± 0,03
	53	20	0,28 ± 0,01	0,84 ± 0,01
		25	0,48 ± 0,00	0,64 ± 0,02
	75	20	0,65 ± 0,01	0,47 ± 0,04
		25	0,72 ± 0,01	0,46 ± 0,06
La	33	20	0,27 ± 0,02	0,42 ± 0,01
		25	0,30 ± 0,00	0,67 ± 0,01
	53	20	0,24 ± 0,01	0,58 ± 0,01
		25	0,51 ± 0,01	0,65 ± 0,02
	75	20	0,60 ± 0,01	0,64 ± 0,07
		25	0,78 ± 0,01	0,73 ± 0,10
E	33	20	0,36 ± 0,01	0,71 ± 0,01
		25	0,38 ± 0,01	0,71 ± 0,02
	53	20	0,51 ± 0,01	0,65 ± 0,02
		25	0,55 ± 0,01	0,56 ± 0,01
	75	20	0,77 ± 0,01	0,33 ± 0,03
		25	0,77 ± 0,01	0,36 ± 0,03

C – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATp

Ca, La, E – filmes com 30% de PBAT, 20 e 25% de glicerol em relação ao ATp e 1,5% de ácido capróico, láurico e esteárico, respectivamente.

A adição de ácidos graxos não alterou o grau de solidez ($1 - C_1$) dos filmes, ou seja, a adição destes componentes na concentração de 1,5% não influencia a característica viscoelástica dos filmes. Os valores obtidos para os parâmetros do modelo estão de acordo com os encontrados na literatura (MÜLLER et al., 2009b)

Os filmes condicionados sob umidades relativas mais altas apresentaram maior grau de solidez, caracterizando um caráter mais elástico (Tabela 7.4). Este comportamento foi devido a maior sorção de água pelos filmes, que aumentou a mobilidade e o rearranjo das moléculas da matriz polimérica. Müller et al. (2009b), estudando a incorporação de fibras de celulose em filmes de amido, observaram que as características viscoelásticas dos filmes foram modificadas em função da umidade relativa de condicionamento. Este comportamento também foi observado nos nossos filmes (Tabela 7.4), onde o grau de solidez variou de valores que representam materiais com maior caráter elástico (0,72 a 0,78 sob 75% UR), para valores característicos de materiais mais viscosos (0,23 a 0,36 sob 33% UR).

A taxa inicial de relaxação (C_1/C_2) sofreu a influência de quatro fatores: concentração de glicerol, umidade relativa de condicionamento, presença de ácido graxo e tamanho do ácido graxo; tornando complexa a discussão deste parâmetro. Além disso, não há dados na literatura para filmes com características semelhantes aos nossos.

Quando a taxa inicial de relaxação tende a zero, o material apresenta uma menor relaxação, resistindo mais a força à qual está submetido. De forma geral com o aumento da UR de condicionamento houve uma diminuição no valor da taxa inicial de relaxação, e esse comportamento pode ser associado ao efeito plastificante da água (CHANG et al., 2006; MALI et al., 2005).

De forma geral a incorporação dos ácidos graxos aumentou o caráter viscoso dos filmes, sob mesmas condições, em comparação com o controle, uma vez que apresentaram maior valor de taxa inicial de relaxação.

7.4 CONCLUSÕES

A adição de ácidos graxos saturados (capróico, láurico e esteárico) aumenta a cristalinidade de filmes biodegradáveis produzidos a partir de blendas de

amido, glicerol e poli(butileno adipato co-tereftalato) e quanto maior a cadeia carbônica do ácido, mais cristalino o filme. Além disso, ácidos graxos com até 12 átomos de carbono não alteram a característica viscoelástica dos filmes.

7.5 REFERÊNCIAS

- AVEROUS, L.;FRINGANT C. Association Between Plasticized Starch and Polyesters: Processing and Performances of Injected Biodegradable Systems.(Statistical Data Included). **Polymer Engineering and Science**, v. 41, p. 727, 2001.
- BALDWIN, E. A. et al. Use of lipids in coatings for food products. **Food Technology**, v. 51, p. 56-8, 1997.
- BOGOEVA-GACEVA, G. et al. Natural fiber eco-composites. **Polymer Composites**, v. 28, p. 98-107, 2007.
- CHANDRA, P. K.;SOBRAL P. J. D. A. Calculation of viscoelastic properties of edible films: application of three models. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, p. 250-256, 2000.
- CHANG, Y. P.;KARIM A. A.;SEOW C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 1-8, 2006.
- CHENG, L. H.;ABD KARIM A.;SEOW C. C. Characterisation of composite films made of konjac glucomannan (KGM), carboxymethyl cellulose (CMC) and lipid. **Food Chemistry**, v. 107, p. 411-418, 2008.
- CHIVRAC, F. et al. Aromatic Copolyester-based Nano-biocomposites: Elaboration, Structural Characterization and Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, p. 393-401, 2006.
- CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, p. 268-273, 2005.
- DEBEAUFORT, F. et al. Lipid hydrophobicity and physical state effects on the properties of bilayer edible films. **Journal of Membrane Science**, v. 180, p. 47-55, 2000.
- DOLE, P. et al. Gas transport properties of starch based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 335-343, 2004.
- FAKHOURI, F. M. et al. Effect of Fatty Acid Addition on the Properties of Biopolymer Films Based on Lipophilic Maize Starch and Gelatin. **Starch -Stärke**, v. 61, p. 528-536, 2009.

GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, p. 532-538, 2009.

HUANG, Z.-Q. et al. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 128-135, 2007.

HULLEMAN, S. H. D. et al. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p. 351-360, 1999.

INDRANI, D.;VENKATESWARA RAO G. Rheological characteristics of wheat flour dough as influenced by ingredients of parotta. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 100-105, 2007.

LOURDIN, D. et al. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, v. 38, p. 5401-5406, 1997.

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283-289, 2005.

MÜLLER, C. M. O.;LAURINDO J. B.;YAMASHITA F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1328-1333, 2009a.

MÜLLER, C. M. O.;LAURINDO J. B.;YAMASHITA F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 293-299, 2009b.

PARRA, D. F. et al. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 475-481, 2004.

PELEG, M. Characterization of stress relaxation curves of solid food. **Journal of Food Science**, v. 44, p. 277-280, 1979.

SANTOS, R. A. L. **Aplicação de Nanocompósitos no Desenvolvimento de Filmes Biodegradáveis**. 2010. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

SARAZIN, P. et al. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. **Polymer**, v. 49, p. 599-609, 2008.

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

SHI, X. Q.;ITO H.;KIKUTANI T. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. **Polymer**, v. 46, p. 11442-11450, 2005.

VAN SOEST, J. J. G. et al. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, p. 11-22, 1996.

CAPÍTULO 8

8 PERFIS CILÍNDRICOS EXTRUSADOS: PROPRIEDADES MECÂNICAS E CORRELAÇÃO COM A FORMAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS POR EXTRUSÃO SOPRO EM BALÃO

Resumo

O objetivo do trabalho foi determinar as propriedades mecânicas e viscoelásticas de perfis cilíndricos extrusados de blendas poliméricas biodegradáveis e verificar a correlação destas propriedades com a capacidade de formação de filmes no processo de extrusão sopro em balão, agilizando o desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de blendas, pois só seriam produzidos filmes a partir de perfis extrusados com características adequadas. As blendas foram produzidas por extrusão contendo amido, glicerol, ácidos graxos (capróico, láurico e esteárico) e comparadas com uma formulação padrão contendo poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), um poliéster biodegradável. A partir dos ensaios mecânicos de tração não foi possível estabelecer comparação entre as propriedades dos perfis extrusados e a formação de balão por extrusão sopro. O PBAT aumenta a força do perfil cilíndrico e os ensaios reológicos indicaram as características viscoelásticas, porcentagem de relaxação, taxa inicial de relaxação e grau de solidez, desejáveis para blendas poliméricas contendo amido visando formação de filme por extrusão sopro em balão.

Palavras-chave: Ácidos graxos. Amido. Poli(butileno adipato co-tereftalato). PBAT. Filmes biodegradáveis. Viscoelasticidade.

8.1 INTRODUÇÃO

Há um interesse industrial por filmes biodegradáveis especialmente para aplicação em embalagens. O amido é um polímero abundante, de baixo custo e proveniente de fonte renovável, e tem sido estudado para formação de filmes e compostos plásticos nas últimas três décadas (CHANDRA; RUSTGI, 1997; TANG et al., 2008; REN et al., 2009; MALI et al., 2010).

A maioria dos estudos sobre filmes produzidos a partir de polímeros naturais é por casting ou termoformagem (ROUILLY; RIGAL, 2002; MÜLLER et al., 2008, 2009a, 2009b, FERREIRA et al., 2009; GALDEANO et al., 2009) enquanto a extrusão é um processo contínuo, rápido e energeticamente mais eficiente (BILCK et al., 2010).

A extrusão é uma alternativa de processamento devido à rapidez, por requerer menos espaço e exigir um menor número de etapas de produção

quando comparado com casting, além de ser o método utilizado na produção de grande parte dos filmes comerciais. Entretanto, a produção de filmes por extrusão apenas com amido não é viável, pois os filmes apresentam baixa resistência mecânica, alta permeabilidade ao vapor de água (PVA) e, portanto, não têm características adequadas para produção e aplicação comercial (MALI et al., 2010; SCAPIM, 2009; COSTA, 2008). Neste caso uma solução tem sido trabalhar com blendas de amido com polímeros biodegradáveis, como o poli(butileno adipato co-tereftalato)(PBAT), que apresentam características mecânicas mais próximas dos polímeros convencionais, como o polietileno e o polipropileno (BILCK et al., 2010, BRANDELERO et al., 2010) e incorporação de ácidos graxos para diminuir a PVA (FAKHOURY et al., 2009).

Para produção de filmes por extrusão a partir de blendas poliméricas, numa primeira etapa os componentes da blenda são extrusados para produção de perfis cilíndricos (macarrão), que posteriormente são cortados, formando os pellets (Figura 8.1). Para a formação do filme por extrusão sopro em balão, é preciso que a blenda suporte tanto a tração longitudinal exercida pelas bobinadeiras como a força exercida pelo ar injetado, que expande a matriz no sentido transversal. Se a blenda polimérica durante o processo de extrusão não possuir propriedades viscoelásticas adequadas, não haverá a formação do balão.

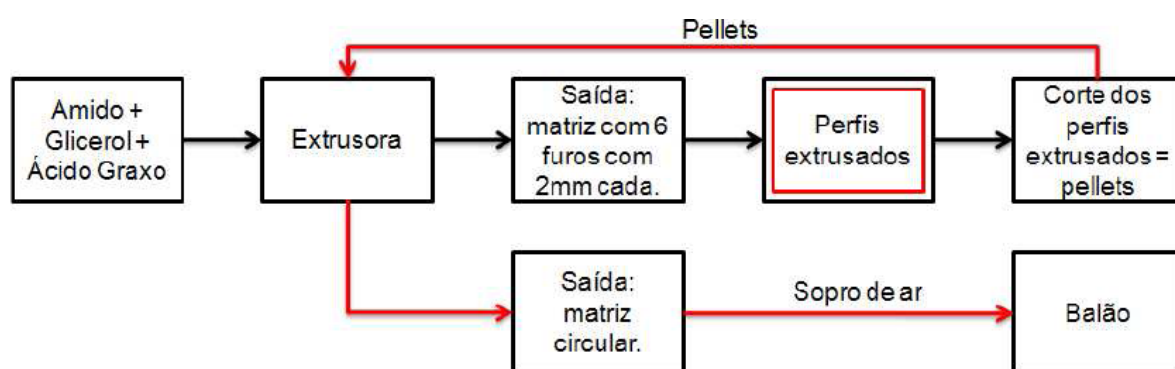


Figura 8.1 – Processo de formação do filme por extrusão sopro, ênfase na etapa do processo de obtenção do perfil extrusado cilíndrico.

O objetivo do trabalho foi determinar as propriedades mecânicas e viscoelásticas de perfis cilíndricos extrusados de blendas poliméricas e verificar a correlação destas propriedades com a capacidade de formação de filmes por

extrusão sopro em balão. Desta forma o desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de blendas seria agilizado, pois só seriam produzidos filmes cujas características do perfil extrusado fossem adequadas. As blendas foram produzidas por extrusão contendo amido, glicerol, ácidos graxos (capróico, láurico e esteárico) e poli(butileno adipato co-tereftalato).

8.2 MATERIAL E MÉTODOS

8.2.1 Material

O amido de mandioca (*Manihot esculenta*) foi fornecido pela Indemil (Diadema SP, Brasil), sob marca AmidoMani. O polímero biodegradável poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) foi fornecido pela empresa BASF sob nome comercial de Ecoflex[®]-F. O glicerol comercial (Dinâmica, Brasil) foi utilizado como plastificante e os ácidos graxos utilizados foram ácido capróico (99%, Vetec, Brasil), ácido láurico (98%, Vetec, Brasil) e ácido esteárico (PA, Synth, Brasil).

8.2.2 Produção dos Perfis Cilíndricos Extrusados de Amido, Glicerol e Ácido Graxo

Os perfis cilíndricos extrusados foram produzidos em extrusora piloto mono-rosca marca BGM (modelo EL-25, Brasil), equipada com rosca de 250 mm de diâmetro. A velocidade da rosca foi de 35 rpm, com temperatura de 120°C nas 3 zonas do canhão e na matriz formadora dos pellets. A formulação do material extrusado está na Tabela 8.1.

Tabela 8.1 – Formulações dos perfis cilíndricos extrusados.

Formulação	Ácido Graxo	Ácido Graxo (%)	Amido (%)	Glicerol (%)	PBAT (%)
PPBAT	-	-	37,5	12,5	50
C128	-	-	86,9	13,1	-
C20	-	-	80	20	-
C25	-	-	75	25	-
Ca128	Capróico	1,5	85,7	12,8	-
Ca20	Capróico	1,5	78,8	19,7	-
Ca25	Capróico	1,5	73,9	24,6	-
La128	Láurico	1,5	85,7	12,8	-
La20	Láurico	1,5	78,8	19,7	-
La25	Láurico	1,5	73,9	24,6	-
E128	Esteárico	1,5	85,7	12,8	-
E20	Esteárico	1,5	78,8	19,7	-
E25	Esteárico	1,5	73,9	24,6	-

O ácido graxo foi misturado ao glicerol com o auxílio de um mixer por aproximadamente 1 minuto. O glicerol+ácido graxo foram incorporados ao amido e esta blenda foi extrusada para a produção dos perfis cilíndricos de amido termoplástico (ATp) e ácido graxo.

8.2.3 Diâmetro

O diâmetro dos perfis extrusados foi determinado utilizando-se um micrômetro digital (Mitutoyo, Brasil) com resolução de 0,001 mm.

8.2.4 Ensaio Mecânicos de Tração

Os testes de tração dos perfis foram realizados em um texturômetro (Stable Micro Systems, modelo TA TX2i, Inglaterra) de acordo com o método da American Society for Testing and Material (ASTM D-882-00, 2001) modificado. Os corpos-de-prova com 60 mm de comprimento foram ajustados às garras do equipamento, cuja distância inicial era de 30 mm e tracionados a uma velocidade de

0,8 mm/s. As propriedades determinadas nos ensaios de tração foram: resistência máxima à tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de Young (MPa).

Foram realizados 10 ensaios para cada formulação. As amostras foram previamente condicionadas sob 53% de umidade relativa durante 48 horas.

8.2.5 Ensaios Mecânicos de Corte

Os testes de corte dos perfis foram realizados utilizando-se um texturômetro (Stable Micro Systems, modelo TA TX2i, Inglaterra) com o probe HDP/BSK BLADE SET WITH KNIFE, velocidade de pré-teste, teste e pós-teste de 5 mm/s e sensibilidade (trigger force) de 0,05N. Foi determinada a força de resistência ao corte (N) de corpos-de-prova com 30 mm de comprimento.

Foram realizados 10 ensaios para cada formulação. Para a análise as amostras foram condicionadas sob 53% de umidade relativa durante 48 horas.

8.2.6 Ensaio Mecânico de Relaxação

Os ensaios de relaxação dos perfis foram conduzidos utilizando-se um texturômetro (Stable Micro Systems, modelo TA XTplus, Inglaterra) de acordo com o método da American Society for Testing and Material (ASTM D-882-91, 1996). Os corpos-de-prova (130 mm de comprimento) foram ajustados às garras do equipamento cuja distância inicial era de 100 mm, tracionados a uma velocidade de 0,8 mm.s⁻¹ até atingirem 1% do alongamento na ruptura (determinado previamente nos ensaios de tração) e o decaimento da força foi medido em intervalos de 0,04 s durante 1 min. O ajuste dos dados de relaxação foi calculado de acordo com a equação 8.1.

$$\% \text{ relaxação} = \left[1 - \left(\frac{F(60s)}{F_0} \right) \right] \times 100 \quad (8.1)$$

Os dados de relaxação foram normalizados e analisados com o modelo empírico proposto por Peleg (1979), através da normalização da força (F)

através de um parâmetro de declínio $F(t)$, segundo a equação 8.2, conforme descrito por Müller et al. (2009b).

$$\frac{F(t)}{F_0} = 1 - \frac{C_1 \cdot t}{C_2 + t} \quad (8.2)$$

Os parâmetros C_1 e C_2 da equação 2 foram calculados por regressão não linear utilizando o software STATISTICA 5.0 (Statsoft, 1995).

8.2.7 Análises dos Dados

A partir dos testes de tração, corte e relaxação foram obtidos parâmetros de comparação entre as amostras, as diferenças entre as propriedades das amostras foram determinadas por análise de variância (ANOVA) e teste de médias de Tukey, com 5% de significância conduzidos no software STATISTICA 5.0 (Statsoft, 1995).

8.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A formulação PPBAT continha 50% de poli(butileno adipato co-tereftalato) na sua composição (Tabela 8.1), além de amido e glicerol, e foi utilizado como padrão para comparação entre as demais formulações, uma vez que esta formulação foi estudada por Costa (2008) e apresentou boa capacidade de formação de filme por extrusão sopro em balão.

Numa avaliação subjetiva os perfis extrusados contendo 12,8% de glicerol, C128, Ca128, La128 e E128, mostraram-se rígidos e quebradiços, provavelmente devido à baixa concentração de glicerol que não permitiu uma plastificação adequada. Os perfis contendo ácido graxo (Ca, La e E), apresentaram uma rigidez aparente menor que o controle (C), mas ainda muito rígidos. Desta forma estes perfis não puderam ser analisados em termos de ensaios mecânicos de força máxima e relaxação.

8.3.1 Diâmetro

Os valores de diâmetro dos perfis extrusados são apresentados na Tabela 8.2.

Tabela 8.2 – Diâmetro dos perfis cilíndricos extrusados de amido e glicerol com a adição de ácidos graxos.

Extrusado	Diâmetro (μm)
PPBAT	297 \pm 4 ^{b,c}
C20	367 \pm 4 ^a
C25	371 \pm 4 ^a
Ca128	301 \pm 2 ^b
Ca20	291 \pm 1 ^{b,c}
Ca25	288 \pm 2 ^c
La128	250 \pm 3 ^e
La20	247 \pm 2 ^e
La25	257 \pm 2 ^e
E128	290 \pm 2 ^{b,c}
E20	271 \pm 2 ^d
E25	258 \pm 1 ^e

a,b,c,d,e

médias com letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). PPBAT – extrusado com 50% de PBAT e 25% de glicerol em relação aos 50% de amido.

C20, C25 – extrusados com 20 e 25% de glicerol em relação ao amido, respectivamente. Ca20, Ca25, La20, La25, E20, E25 – extrusados com 20 e 25% de glicerol em relação ao amido e 1,5% de ácido capróico, láurico e esteárico, respectivamente. Ca128, La128, E128 – extrusados com 12,8% de glicerol em relação ao amido e 1,5% de ácido capróico, láurico e esteárico, respectivamente.

Os diâmetros dos perfis extrusados variaram de 247 a 371 μm , o perfil C25 apresentou o maior valor, seguido pelo C20. Estas duas formulações continham apenas amido e glicerol e após saírem da extrusora sofreram maior expansão do que as demais. O diâmetro do perfil extrusado não apresentou correlação com a concentração de glicerol.

A adição de ácidos graxos na formulação reduziu o diâmetro dos perfis, provavelmente devido à ação plastificante dos ácidos graxos. Segundo Fennema (1995), os lipídios atuam como plastificantes e o efeito é controlado pela adição de componentes com diferentes temperaturas de fusão. Fakhouri et al. (2009), ao estudar o efeito de ácidos graxos sobre filmes de amido por casting, verificou que a espessura dos filmes aumentava com a adição de ácidos graxos devido ao aumento da massa total quando o solvente é eliminado durante a secagem do filme.

Os perfis extrusados que não apresentaram diferença com a formulação padrão PPBAT foram àqueles cujas formulações continham ácido capróico provavelmente devido à boa plastificação causada por este ácido graxo de cadeia mais curta que os demais. A formulação E128 também não apresentou diferença com o padrão, mas os seus perfis extrusados eram muito rígidos e quebradiços, conforme relatado anteriormente.

8.3.2 Ensaio Mecânicos de Tração

A formulação controle com 12,8% de glicerol, C128, não suportou as condições do teste, pois os corpos-de-prova eram muito rígidos e quebradiços. Foi possível realizar os testes de tração nas formulações Ca128, La128 e E128, porém elas possuíam características muito diferenciadas em relação àquelas com 20 e 25% de glicerol e foram comparadas separadamente.

Na Tabela 8.3 são mostrados os resultados dos ensaios mecânicos em termos de tensão máxima (T), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo de Young (Y) dos perfis cilíndricos extrusados.

Tabela 8.3 – Tensão máxima (T); alongamento na ruptura (ϵ) e módulo de Young (Y) dos extrusados.

Formulação	T (MPa)	ϵ (%)	Y (MPa)
PPBAT	4,4 ± 0,1 ^a	189 ± 25 ^a	20 ± 1 ^a
C20	1,5 ± 0,0 ^e	106 ± 6 ^{b,c}	5 ± 0 ^e
C25	1,4 ± 0,0 ^e	119 ± 4 ^b	4 ± 0 ^e
Ca20	1,9 ± 0,1 ^d	108 ± 8 ^{b,c}	7 ± 0 ^d
Ca25	0,7 ± 0,0 ^g	74 ± 2 ^{c,d}	2 ± 0 ^f
La20	3,2 ± 0,0 ^b	87 ± 2 ^{b,c,d}	14 ± 0 ^b
La25	1,1 ± 0,0 ^f	59 ± 2 ^d	4 ± 0 ^{e,f}
E20	2,4 ± 0,0 ^c	90 ± 2 ^{b,c,d}	8 ± 0 ^c
E25	1,0 ± 0,1 ^f	58 ± 3 ^d	4 ± 0 ^{e,f}
Ca128	14,3 ± 0,2	10 ± 1	362 ± 16
La128	13,9 ± 1,2	2 ± 0	537 ± 44
E128	8,4 ± 1,1	3 ± 0	288 ± 42

^{a,b,c,d,e,f,g} médias com letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

PPBAT – extrusado com 50% de PBAT e 25% de glicerol em relação aos 50% de amido.

C20, C25 – extrusados com 20 e 25% de glicerol em relação ao amido, respectivamente.

Ca20, Ca25, La20, La25, E20, E25 – extrusados com 20 e 25% de glicerol em relação ao amido e 1,5% de ácido capróico, láurico e esteárico, respectivamente.

Ca128, La128, E128 – extrusados com 12,8% de glicerol em relação ao amido e 1,5% de ácido capróico, láurico e esteárico, respectivamente.

As formulações Ca128, La128 e E128, apresentaram valores de resistência máxima à tração cerca de 10 vezes superiores àqueles apresentados pelas formulações com 25% de glicerol na sua composição, além disso, apresentaram valores de alongamento na ruptura de 2 a 10%, 30 vezes menor do que as outras formulações e módulo de Young com ordem de grandeza diferente das outras formulações, com valores entre 288 e 537 MPa, cerca de 25 vezes maiores do que o maior valor das outras formulações, como pode ser observado no final da Tabela 8.3.

O perfil extrusado com ácido capróico (Ca128) apresentou maior resistência à tração e maior alongamento em relação aos demais. Os perfis La128 e E128 apresentaram um alongamento menor, provavelmente devido à maior compatibilização do amido com o ácido graxo de menor cadeia (Ca) e essa compatibilidade diminui com o aumento da cadeia carbônica do ácido graxo, devido ao maior caráter apolar, que reflete nas propriedades mecânicas dos extrusados.

Essa incompatibilidade entre o amido e os ácidos graxos de cadeias maiores, pode gerar blendas mais fracas e com propriedades mecânicas mais pobres.

A tensão máxima dos perfis extrusados variou de 0,7 MPa a 3,2 MPa. A tensão está ligada com a plastificação do amido, um amido termoplástico (ATp) com maior plastificação apresenta menor tensão devido à menor rigidez e maior mobilidade das cadeias na estrutura. O aumento da concentração de glicerol de 20 para 25% causou uma diminuição no valor de resistência à tração de, aproximadamente, 7% para a formulação controle e 60% para as formulações com ácidos graxos, sendo que a formulação que apresentou a maior redução foi a que continha ácido láurico, onde houve uma redução de 65% da formulação La20 para a La25.

A plastificação modifica as propriedades mecânicas dos materiais, reduzindo a força máxima e aumentando o alongamento, deste modo, o efeito plastificante dos ácidos graxos não ficou evidenciado pelas propriedades mecânicas dos perfis extrusados. Isso pode ser devido à baixa interação do amido com os ácidos graxos estudados, que gera materiais mais fracos mecanicamente e com menor alongamento.

Uma possível explicação para o comportamento das propriedades mecânicas, força máxima e alongamento, dos perfis extrusados pode ser a relação grupos hidroxila (OH) por massa do ácido graxo. Os grupos hidroxila influenciam diretamente na plastificação, desta forma, as formulações contendo ácido caprótico teriam um grupo OH por mol de ácido (116,16 g), aquelas com ácido láurico teriam um OH para cada 200,32 g e as com ácido esteárico um OH para cada 284,48 g. Isto é, para a mesma massa de ácido graxo adicionada nas formulações, aquela contendo ácido caprótico apresenta maior quantidade de grupos hidroxila por massa e, portanto um maior plastificação.

Somente o controle apresentou aumento no valor de alongamento na ruptura com o aumento da concentração de glicerol de 20 para 25%. Os perfis extrusados com ácido graxo apresentaram uma redução de aproximadamente 35% no valor de alongamento quando a concentração de glicerol passou de 20 para 25%, aparentemente contrariando a afirmação de que concentrações mais altas de glicerol facilitam o movimento das cadeias de amido, aumentando a flexibilidade (TANG et al., 2008). Entretanto o módulo de Young diminuiu com o aumento do teor de glicerol de 20 para 25%, indicando redução da rigidez em torno de 64% dos perfis

extrusados contendo ácidos graxos, pois o aumento da concentração de glicerol reduziu a tensão máxima em torno de 60% enquanto que no controle (C) a redução foi de apenas 7%. O aumento da concentração de glicerol reduziu de forma drástica a resistência mecânica dos perfis contendo ácidos graxos provavelmente devido ao excesso de plastificação que diminuiu as interações entre as cadeias de amido, enfraquecendo a matriz polimérica.

Como as propriedades mecânicas dos perfis extrusados diferiram significativamente da formulação PPBAT, que serviu de padrão para formação de filme, a partir destas propriedades não é possível prever se haverá a formação de balão a partir das formulações estudadas.

8.3.3 Ensaio Mecânico de Corte

Os valores de tensão máxima (T) de resistência ao corte dos perfis extrusados estão apresentados na Tabela 8.4.

Tabela 8.4 – Tensão máxima (T) de corte dos perfis extrusados de amido e glicerol com a adição de ácidos graxos.

Formulação	T (MPa)
PPBAT	19,4 ± 1,2 ^c
C20	12,0 ± 0,4 ^d
C25	11,6 ± 0,3 ^{d,e}
Ca128	24,4 ± 0,5 ^b
Ca20	7,6 ± 0,2 ^f
Ca25	8,7 ± 0,3 ^{e,f}
La128	36,5 ± 2,7 ^a
La20	14,1 ± 0,3 ^d
La25	8,3 ± 0,1 ^f
E128	26,9 ± 0,9 ^b
E20	12,8 ± 0,3 ^d
E25	8,3 ± 0,3 ^f

^{a,b,c,d,e,f} médias com letras iguais não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

PPBAT – extrusado com 50% de PBAT e 25% de glicerol em relação aos 50% de amido.

C20, C25 – extrusados com 20 e 25% de glicerol em relação ao amido, respectivamente.

Ca20, Ca25, La20, La25, E20, E25 – extrusados com 20 e 25% de glicerol em relação ao amido e 1,5% de ácido caprótico, láurico e esteárico, respectivamente.

Ca128, La128, E128 – extrusados com 12,8% de glicerol em relação ao amido e 1,5% de ácido caprótico, láurico e esteárico, respectivamente.

O valor da tensão máxima de resistência ao corte variou de 7,6 a 36,5 MPa. Os perfis com 12,8% de glicerol apresentaram maior resistência ao corte, sendo os mais rígidos e, como discutido anteriormente, não apresentaram as características necessárias para realização de todos os testes.

Há um padrão de diminuição na tensão de corte com o aumento da concentração de glicerol nos extrusados, que pode ser associado ao efeito plastificante do glicerol quando adicionado ao amido (CHANG et al. 2006; MALI et al. 2005).

A adição de ácidos graxos acarretou na diminuição da tensão de corte, caracterizando o efeito plastificante dos ácidos graxos. Porém o tamanho da cadeia carbônica do ácido graxo não apresentou influência sobre este parâmetro, o valor da tensão máxima ficou dentro de um intervalo para a adição tanto de ácidos graxos com 6 átomos de carbono, ácido caprótico, quanto para a adição de ácido esteárico (18C).

O perfil de PPBAT apresentou valor de tensão superior aos demais, pois o poli(butileno adipato co-tereftalato) confere resistência ao perfil extrusado, bem como ao balão formado no processo de extrusão. A incorporação deste polímero aos extrusados contendo ácidos graxos provavelmente levaria a um aumento da resistência ao corte.

8.3.4 Força Máxima e Porcentagem de Relaxação.

A tração máxima foi escolhida como sendo 1% do tamanho da amostra, devido ao comportamento linear da força em função do alongamento nesta faixa. Nesta região o corpo-de-prova sofre deformação com a aplicação da força e quando a força é retirada o corpo-de-prova retorna ao seu estado inicial.

Nas Figuras 8.2 e 8.3, são apresentadas as curvas de relaxação dos perfis contendo 20 e 25 % de glicerol na formulação e do padrão (PPBAT), todos condicionados a 53% de UR.

Inicialmente, uma curva ascendente obtida pela imposição de uma taxa de deformação constante foi notada, subsequente, é observada que a força necessária para manutenção da deformação decai com o tempo, sendo este comportamento característico de materiais viscoelásticos (PELEG, 1979; CHANDRA; SOBRAL, 2000).

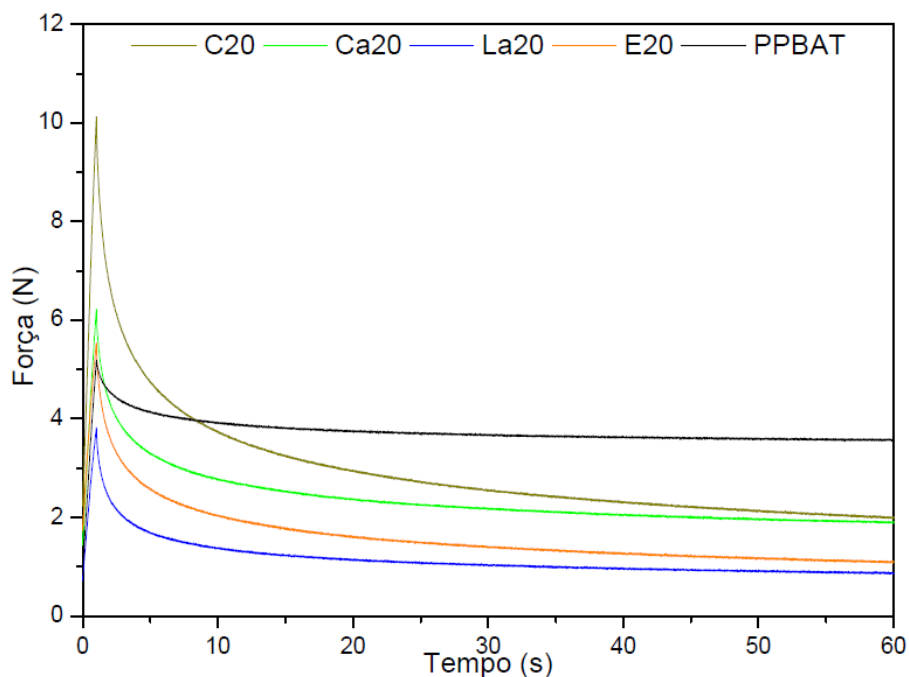


Figura 8.2 – Curvas de relaxação dos perfis extrusados contendo 20% de glicerol, submetidos a 1% de alongamento.

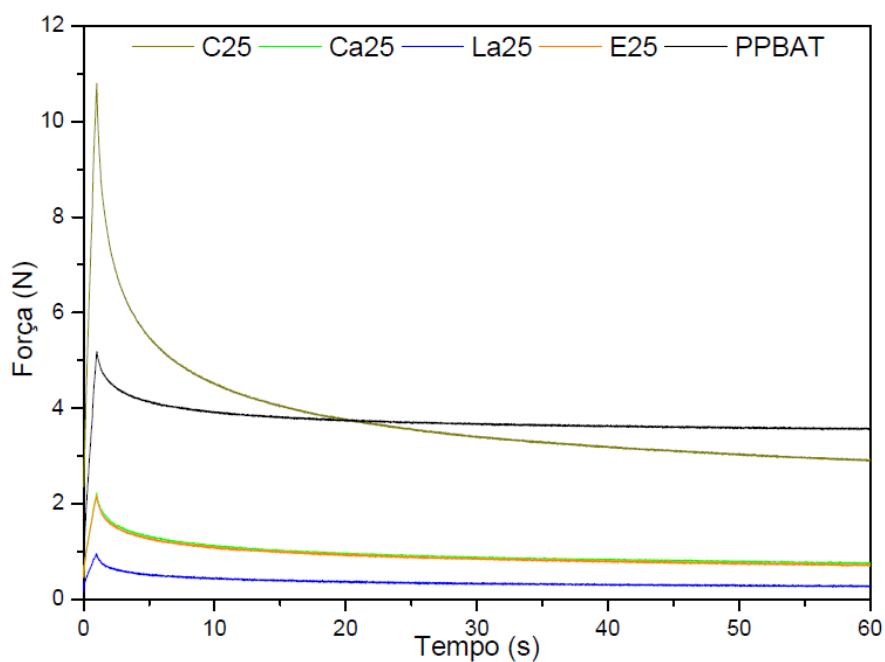


Figura 8.3 – Curvas de relaxação dos perfis extrusados contendo 25% de glicerol, submetidos a 1% de alongamento.

Na Tabela 8.5 são apresentados os resultados de força máxima (F_0) e porcentagem de deformação para as formulações com 20 e 25 % de glicerol. A força de relaxação está associada, além das características intrínsecas do material,

as condições de realização do ensaio, dificultando a comparação com resultados da literatura. Além disso, as características viscoelásticas já foram observadas em biofilmes por Müller et al. (2009b), que trabalhou com a incorporação de fibras de celulose em filmes de amido produzidos por casting, e Cuq et al. (1996) e Chandra e Sobral (2000) em filmes de proteínas miofibrilares, porém no caso de propriedades viscoelásticas de perfis extrusados, não foi possível encontrar dados na literatura.

Tabela 8.5 – Força máxima (F_0) e porcentagem de relaxação de perfis extrusados de amido de mandioca e ácidos graxos.

Formulação	% Glicerol	F_0 (N)	% Relaxação
C	20	$9,5 \pm 0,7^a$	$81 \pm 2^{a,b}$
	25	$9,7 \pm 0,8^a$	$73 \pm 1^{b,c}$
Ca	20	$6,4 \pm 0,3^b$	$70 \pm 3^{b,c}$
	25	$2,2 \pm 0,1^{d,e}$	65 ± 1^c
La	20	$3,7 \pm 0,2^{c,d}$	86 ± 4^a
	25	$0,9 \pm 0,1^e$	$78 \pm 3^{a,b}$
E	20	$5,5 \pm 0,3^{b,c}$	$80 \pm 2^{a,b}$
	25	$2,2 \pm 0,1^{d,e}$	$70 \pm 2^{b,c}$
PPBAT	25	$4,8 \pm 0,3^{b,c}$	32 ± 2^d

^{a,b,c,d,e} médias com letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

C – extrusados de amido com 20 e 25% de glicerol.

Ca, La, E – extrusados de amido com 20 e 25% de glicerol em relação ao ATP e 1,5% de ácido capríco, láurico e esteárico, respectivamente.

PPBAT – extrusado de amido com 50% de PBAT e 25% de glicerol em relação ao ATP.

Para os extrusados que continham 20% de glicerol na formulação, os valores de força máxima (F_0) encontrados variaram de 3,7 a 9,5 N. As forças dos perfis extrusados Ca20 e E20 ficaram próximas, porém a formulação La20 apresentou a menor força entre as formulações analisadas, cerca de 3 vezes menor do que a apresentada pela formulação controle (C20).

A força máxima está relacionada ao efeito plastificante dos diferentes ácidos graxos e desta forma pode-se inferir que o ácido láurico tem efeito plastificante maior do que o dos ácidos esteárico e capríco.

O mesmo comportamento pode ser observado para as formulações com 25% de glicerol, a força máxima dos perfis La25 diferiu das demais formulações, sendo menor do que a metade da força apresentada pelas formulações Ca25 e E25 e cerca de 10 vezes menor que o controle (C25).

De modo geral as formulações com 25% de glicerol apresentaram menor força máxima, comportamento que pode estar associado ao aumento da plastificação dos perfis extrusados com o aumento do teor de glicerol.

Os resultados de porcentagem de relaxação indicam que a amostra PPBAT apresentou um menor decaimento da força em relação à força inicial quando comparada com as demais formulações estudadas. Este comportamento é um indicativo de um caráter elástico mais pronunciado nesta amostra.

Segundo Peleg (1979), o valor $(1 - C_1)$ pode ser considerado como grau de solidez, enquanto (C_1/C_2) é a taxa inicial de relaxação. Quando $(1 - C_1)$ tende a 1 o material se comporta como um sólido elástico e quando tende a zero o material se comporta como um líquido viscoso. Os valores das constantes do modelo são apresentados na Tabela 8.6.

Tabela 8.6 – Parâmetros do modelo de Peleg para ensaios de relaxação de perfis extrusados de amido com adição de ácidos graxos, condicionados a 53% de umidade relativa.

Formulação	% Glicerol	Parâmetros	
		$(1 - C_1)$	(C_1/C_2) (s)
C	20	0,18 ± 0,02 ^{c,d}	0,96 ± 0,04 ^{b,c}
	25	0,27 ± 0,01 ^{b,c}	0,83 ± 0,02 ^{d,e}
Ca	20	0,29 ± 0,03 ^{b,c}	0,85 ± 0,01 ^{c,d}
	25	0,35 ± 0,02 ^b	0,72 ± 0,02 ^e
La	20	0,14 ± 0,04 ^d	1,19 ± 0,03 ^a
	25	0,22 ± 0,03 ^{c,d}	0,96 ± 0,03 ^{b,c}
E	20	0,19 ± 0,03 ^{c,d}	0,98 ± 0,01 ^b
	25	0,29 ± 0,02 ^{b,c}	0,73 ± 0,01 ^e
PPBAT	25	0,67 ± 0,02 ^a	0,29 ± 0,01 ^f

^{a,b,c,d,e,f} médias com letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

C – extrusados de amido com 20 e 25% de glicerol.

Ca, La, E – extrusados de amido com 20 e 25% de glicerol em relação ao ATP e 1,5% de ácido capríco, láurico e esteárico, respectivamente.

PPBAT – extrusado de amido com 50% de PBAT e 25% de glicerol em relação ao ATP.

Com exceção da formulação Ca25, a adição de 1,5% de ácidos graxos não apresentou influência sobre o grau de solidez ($1 - C_1$), ou seja, não alterou o caráter viscoelástico dos perfis extrusados. O perfil Ca25 foi o que apresentou o maior caráter elástico (0,35) dentre as formulações propostas, este comportamento pode ser devido à maior interação entre a menor cadeia carbônica e o amido.

Já o perfil PPBAT apresentou um caráter mais elástico, com o maior valor de ($1 - C_1$), 0,67 confirmando os resultados de porcentagem de relaxação. Esse alto valor do componente elástico pode ser considerado um indicativo das características que o perfil extrusado deve ter para a formação de filme por extrusão sopro em balão.

A taxa inicial de relaxação, caracterizada pelo valor de (C_1/C_2), sofreu a influência de três fatores, concentração de glicerol, presença de ácido graxo e tamanho do ácido graxo presente. Quando a taxa tende a zero, o material apresenta uma menor relaxação, resistindo mais a força à qual está submetido. Os valores de (C_1/C_2) dos perfis extrusados diminuíram em torno de 18% com o aumento da concentração de glicerol de 20 para 25%, que pode ser devido ao efeito plastificante do glicerol (CHANG et al. 2006; MALI et al. 2005).

Dentre as formulações contendo ácido graxo, as com ácido capríco apresentaram menores taxas iniciais de relaxação, provavelmente devido à melhor interação deste ácido graxo de cadeia mais curta com o amido. As formulações com ácido láurico e esteárico apresentaram valores maiores para a taxa inicial de relação, e isso pode ser devido ao maior caráter hidrofóbico destes componentes e a baixa interação entre eles e o amido que compõe a matriz polimérica.

O perfil extrusado PPBAT apresentou menor valor para a taxa inicial de relaxação (0,29), sendo o que apresenta maior caráter elástico e, portanto, consegue suportar melhor a força aplicada. Assim como o grau de solidez, este valor pode ser um indicativo de formação de filme.

8.4 CONCLUSÕES

O poliéster biodegradável poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) aumenta a força do perfil cilíndrico, e os ensaios reológicos indicam que as

características viscoelásticas (taxa inicial e porcentagem de relaxação, grau de solidez) são determinantes na processabilidade de blendas poliméricas contendo amido visando formação de filme por extrusão sopro em balão. Entretanto não foi possível correlacionar as propriedades dos perfis extrusados e a formação de balão por extrusão sopro a partir dos ensaios mecânicos de tração.

8.5 REFERÊNCIAS

ASTM -AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS -Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting -D-882-91. **Annual book of ASTM**. Philadelphia: ASTM, 1996.

ASTM -AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS -Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting -D-882-00. **Annual Book of ASTM**. Philadelphia: ASTM, 2001.

BILCK, A. P., GROSSMANN, M. V. E., YAMASHITA, F. Biodegradable Mulch Films For Strawberry Production. **Polymer Testing**, v.29, p.471 -476, 2010.

BRANDELERO, R. P. H., YAMASHITA, F., GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v.82, p.1102 -1109, 2010.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. **Polymer Degradation and Stability**, v.56, p. 185 – 202, 1997.

CHANDRA, P. K.; SOBRAL, P. J. D. A. Calculation of viscoelastic properties of edible films: application of three models. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, p. 250 -256, 2000.

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

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

CUQ, B. et al. Rheological Model for the Mechanical Properties of Myofibrillar Protein-Based Films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 1116 - 1122, 1996.

FAKHOURY, F. M. et al. Effect of fatty acid addition on the properties of biopolymer films based on lipophilic maize starch and gelatin. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 528-536, 2009.

FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**. New York: Marcel Dekker Inc., 1994. p.249.

FERREIRA, F. A. B. et al. Effect of relative humidities on microstructural, barrier and mechanical properties of yam starch-monoglyceride films. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.52, p.1505 -1512, 2009.

FLORES, S. K. et al. Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum effect on properties of tapioca starch films obtained by extrusion. **Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, v.30, p.196 -202, 2010.

GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, v.29, p.532 -538, 2009.

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283 – 289, 2005.

MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina. Ciências Agrárias**, v.31, p.137 – 156, 2010.

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**, v.72, p.82 -87, 2008.

MÜLLER, C. M. O., LAURINDO, J. B., YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.1328 -1333, 2009a.

MÜLLER, C. M. O., LAURINDO, J. B., YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.293 -299, 2009b.

PELEG, M. Characterization of stress relaxation curves of solid food. **Journal of Food Science**, v.44, p. 277-280, 1979.

PELLISSARI, F. M. et al. Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch-Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.57, p.7499 -7504, 2009.

REN, J. et al. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 576 -582, 2009.

ROUILLY, A.; RIGAL, L. Agro-materials: a bibliographic review. **Journal of Macromolecular Science: Polymer Reviews**, v. 42, p. 441 -479, 2002.

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

TANG, X.; ALAVI, S.; HERALD, T. J. Effects of plasticizers on the structure and properties of starch-clay nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 552 – 558, 2008.

9 CONCLUSÕES GERAIS

O uso de redes neurais artificiais tipo MAO para a correlação das propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água com as formulações dos filmes possibilitou que comparações entre diferentes formulações fossem estabelecidas, fornecendo uma visão mais ampla da contribuição dos diferentes componentes incorporados nos resultados dos filmes.

Através do uso da RNA perceptron de múltiplas camadas foi possível modelar de forma adequada as propriedades mecânicas e de barreira de filmes biodegradáveis, com isso, as RNA podem auxiliar no desenvolvimento de filmes com características desejadas utilizando um menor número de experimentos. Porém, para uma melhora no modelo, em termos de incompatibilidade entre os componentes, sugere-se que mais variáveis sejam incorporadas a ele, tais como: índice de fluidez, propriedades viscoelásticas e variáveis de processo.

No desenvolvimento de filmes biodegradáveis compostos de amido, glicerol, PBAT e ácidos graxos saturados, verificou-se que a incorporação de ácidos graxos saturados com até 12 átomos de carbono reduz a permeabilidade ao vapor de água e melhora as propriedades mecânicas, o que não ocorre quanto a incorporação de ácido graxo com 18 átomos de carbono.

A combinação das técnicas espectroscópicas utilizadas mostrou que não houveram modificações na natureza das ligações química, em concordância com as análises termogravimétricas que não mostraram diferenças na estabilidade térmica em função da formulação. A análise de cristalinidade mostrou que a incorporação dos ácidos graxos saturados causou um aumento na cristalinidade dos filmes diretamente relacionado ao tamanho da cadeia carbônica. As propriedades viscoelásticas não foram afetadas pela incorporação de ácidos graxos saturados com até 12 átomos de carbono.

A análise dos perfis extrusados cilíndricos mostrou que não é possível correlacionar os resultados dos ensaios mecânicos de tração e força com a formação de balão por extrusão sopro, porém, os ensaios reológicos indicaram que as propriedades viscoelásticas são determinantes na processabilidade das blendas poliméricas estudadas.