



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

**CARMEN MARIA OLIVERA MÜLLER**

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE  
MASSA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE BIOFILMES DE  
AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM FIBRAS DE  
CELULOSE**

---

Londrina  
2007

**CARMEN MARIA OLIVERA MÜLLER**

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE  
MASSA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE BIOFILMES DE  
AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM FIBRAS DE  
CELULOSE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção de título de Doutora em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Fabio Yamashita  
Co-orientador: Prof. João Borges Laurindo

Londrina  
2007

**CARMEN MARIA OLIVERA MÜLLER**

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE  
MASSA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE BIOFILMES DE  
AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM FIBRAS DE  
CELULOSE**

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Fábio Yamashita – (orientador)  
Universidade Estadual de Londrina

---

Prof. Dr. Alfredo Tiburcio Nunes Pires –  
(membro)  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso –  
(membro)  
Universidade Estadual de Campinas

---

Profa. Dra. Adelaide Del Pino Beléia –  
(membro)  
Universidade Estadual de Londrina

---

Prof. Dr. Rui Sergio dos Santos Ferreira da  
Silva – (membro)  
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 23 de julho, 2007.

Botella al mar

Pongo estos seis versos en mi botella al mar  
con el secreto designio de que algún día  
llegue a una playa casi desierta  
y un niño la encuentre y la destape  
y en lugar de versos extraiga piedritas  
y socorros y alertas y caracoles.

Mario Benedetti

Para

Mi padre que está en mí sin estar aquí...

Miguel, mi compañero de luchas y utopías, por su amor incondicional...

Mateus, Manuela y Francisco....por hartarme de milagros nuevos

## **AGRADECIMENTOS**

A meu orientador e amigo Fabio Yamashita pela confiança, o carinho, a generosidade e a liberdade na condução do trabalho.

A meu co-orientador o Prof. João Borges Laurindo pela confiança, a amizade e a acolhida na UFSC.

Às Profas. Maria Victoria E. Grossmann e Adelaide Del Pino Beléia pela amizade e todos os ensinamentos que ultrapassam a academia.

Ao Prof. Alfredo Tiburcio Nunes Pires pela disposição, a didática e a solidariedade de compartilhar sua experiência.

À minha amiga e Profa. Marta de Toledo Benassi, com a qual compartilhamos tantos anos, pela amizade e o incentivo.

Aos professores, Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso, Prof. Dr. Rui Sergio dos Santos Ferreira da Silva pelas sugestões.

Às técnicas Marly (Polimat) e Patrícia (Labmat) por todos os ensinamentos durante as análises.

À Sandra Rezende pela camaradagem e solidariedade com que conduz a secretaria da Pós-graduação.

À Mariana por compartilhar todo o processo de elaboração deste trabalho, pela amizade e pela cumplicidade...

À meus amigos “Del alma”: Martica, Pedro, Bea, Mario, Andrés por que em sua transparência encontro o encanto...

À meus amigos “da alma”: Helena, Franciny, Bruno, Dany e Alessandro pelo carinho e cumplicidade.

Aos colegas de laboratório em especial: Amanda, Jaqueline, Alcilene, Cristiano, Rodriguinho, e Karine por tornar o Profi um bom lugar para se trabalhar.

Aos colegas de Pós-graduação da UEL: Mônica, Mirian, Lyssa, Neusa, Alessandra, Cláudio, Vanessa, Fábio, Vera, Brígida, Rafael e todos aqueles que tornaram este processo mais descontraído.

À minha Mãe e meus irmãos porque “nuestra historia la contruimos juntos”....

À Capes pela bolsa de doutorado

MÜLLER, Carmen Maria Oliveira. **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. 2007. 174f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

## RESUMO

O impacto ambiental ocasionado pelo acúmulo de embalagens à base de materiais sintéticos e a dificuldades de reciclagem tem promovido pesquisas no sentido de desenvolver materiais alternativos. Sendo assim, o amido constitui uma matéria prima interessante para o desenvolvimento de biofilmes uma vez que alia biodegradabilidade a baixo custo e disponibilidade. As limitações para sua aplicação estão ligadas a sua alta higroscopicidade que os torna altamente permeáveis a vapor de água, modifica suas características mecânicas e os torna instáveis em umidades relativas elevadas. Neste contexto, o trabalho apresentado teve como finalidade estudar os processos de transferência de massa e as propriedades mecânicas destes materiais, para intervir no sentido de melhorar a performance dos mesmos. Na fase inicial do trabalho produziram-se filmes de amido de mandioca plastificados com sorbitol e glicerol em concentrações de 0,25, 0,30 e 0,35 g de plastificante/ g amido seco e foram determinadas as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água de todas as amostras. Através da derivada das isotermas de sorção de umidade (ajustada pelo modelo de GAB) em relação à atividade de água ( $a_w$ ) determinou-se o coeficiente de solubilidade ( $\lambda$ ) da água no filme. Com os resultados da permeabilidade ao vapor de água e da densidade do filme e com o coeficiente de solubilidade foi calculado, através da lei de Fick, o coeficiente efetivo de difusão da água no filme ( $D_w$ ). Os resultados obtidos mostraram que a permeabilidade dos filmes aumentou na medida em que o gradiente de UR se deslocou para valores mais próximos da saturação e com o teor de plastificante. Este aumento verificado na permeabilidade foi ocasionado principalmente pelo aumento do coeficiente de solubilidade uma vez que o  $D_w$  praticamente se manteve constante em todos os gradientes de UR utilizados, e em todas as formulações. Na segunda etapa do trabalho, foram elaborados filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol, com diferentes teores de fibras de celulose (0,10, 0,30 e 0,50 g de fibras/g amido) e foram avaliadas as propriedades mecânicas (ensaios de relaxação e de tração), de barreira, microestruturais, cristalinidade, termogravimetria (TGA) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A incorporação das fibras ocasionou um aumento significativo da tensão de ruptura que passou de  $1,3 \pm 0,3$  MPa na amostra sem fibras de celulose para  $22,9 \pm 2,9$  MPa na amostra com 0,50g de fibra/ g amido. Além disso, os filmes em que foram adicionadas fibras se mostraram mais rígidos, o que foi verificado através do aumento do Módulo de Young, que nas amostras sem fibras foi de  $18 \pm 4$  MPa, e nas amostras com 0,50 g de fibras/ g de amido, foi de  $605 \pm 122$  MPa. Através dos testes mecânicos de relaxação observou-se que a adição de fibras ocasionou um aumento da força máxima e uma diminuição da porcentagem de relaxação, o que corrobora com o efeito reforçador das fibras em compósitos com amido. No que se refere às propriedades de barreira, observou-se que o aumento do teor de fibras diminuiu a permeabilidade ao vapor de água. Observando-se o valores de permeabilidade no gradiente de maior UR (64%-90%) verifica-se uma redução de 50% quando comparam-se os filmes sem fibras, com aqueles com 0,50g de fibra/ g de amido. Em termos de cristalinidade, observou-se que a adição de fibras aumentou o índice de cristalinidade, o que lhes conferiu maior estabilidade do ponto de vista das propriedades mecânicas, durante o armazenamento nas duas UR estudadas (75% e 58%). Os

resultados obtidos mostraram que a incorporação de fibras de celulose é uma alternativa não somente de reforço mecânico mas de melhoria das propriedades de barreira ao vapor de água, o que pode viabilizar a aplicabilidade dos biofilmes a base de amido em embalagens.

**Palavras-chave:** Biofilmes. Compósitos. Fibras de celulose. Difusividade. Solubilidade. Propriedades mecânicas.

MÜLLER, Carmen Maria Oliveira. **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. 2007. 174f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

## ABSTRACT

An environmental awareness due to an increase on synthetic packaging waste as well as difficulties on recycling these materials has increase research on alternative and more environmental friendly materials. Starch is an interesting natural resource once it's biodegradable, have low cost and is encountered in abundance. Nevertheless, it presents some limitations due to its hygroscopic characteristic, which makes its films highly permeable to water vapor, changes its mechanical properties, and makes them unstable at high relative humidity (RH) environments. In this context, the aim of this work was to study the mass transfer process and mechanical properties of cassava starch based films to better understand how to improve its properties. In the first stage of this work, films based on cassava starch, and plasticized with either sorbitol, or glycerol, at concentrations of 0.25, 0.30 and 0.35g of plasticizer/g dried starch were prepared, and its mechanical and barrier properties were analysed. Through the first derivative of the water sorption isotherms (adjusted to GAB's model) in relation to water activity ( $a_w$ ) it was determined films water solubility coefficient ( $\square$ ). With the results of films water permeability, density and the calculated  $\square$ , Fick's Law was employed to calculate films effective water diffusion coefficient ( $D_w$ ). Results indicated that films permeability increased as the RH gradient tended to saturation and plasticizer content increased. This increase on permeability values is due to an increase on the solubility coefficient, once  $D_w$  remained constant at all RH gradients and formulations studied. On the second stage of this work, cellulose fibers (at concentrations of 0.10, 0.30 and 0.50g of fibers/g starch) were added to films based on cassava starch and plasticized with glycerol. Films were characterized by its mechanical (relaxation and tensile strength tests) and barrier properties, microstructure, cristallinity, thermogravimetry (TGA) and infrared spectroscopy (FT-IR). The presence of fibers increased, significantly, films tensile strength at break (from  $1.3\pm 0.3$  MPa for films without fibers to  $22.9\pm 2.9$  MPa for films with 0.50g/g starch). Moreover, films with fibers showed an increase on its stiffness, as demonstrated by an increase on Young's Modulus. While films without fibers showed values of  $18.4\pm 4$  MPa, films with 0.50g fibers/g starch presented values of  $605\pm 122$  MPa of Young Modulus. Results of relaxation mechanical tests demonstrated that the addition of fibers increased maximum force and decreased relaxation percentage of films, which corroborates with the reinforcement effect of the fibers in starch composites. When analyzing films barrier properties, it was shown that an increase on fibers concentration decreased films water vapor permeability. At high RH gradient (64%-90%), permeability of films with 0.50g fibers/g starch showed a 50% reduction on its value, compared to films without fibers. The presence of fibers also increased films cristallinity, which makes them more stable, in terms of mechanical properties, during storage at the two RH studied (58 and 75%). Results indicated that cellulose fibers incorporation is a viable alternative, not only as a mechanical reinforcement of films, but also as an improvement of biofilms barrier properties, which can make films based on starch feasible to be applied as packaging.

**Keywords:** Biofilms. Composites. Celulose fibers. Diffusivity. Solubility. Mechanical properties.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Teores de amilose e amilopectina em amidos naturais .....	27
<b>Tabela 3.1</b> – Avaliação subjetiva dos filmes de amido plastificados com diferentes teores de glicerol e sorbitol .....	57
<b>Tabela 3.2</b> – Espessura e densidade dos filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol e sorbitol.....	58
<b>Tabela 3.3</b> – Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção de filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol e sorbitol .....	60
<b>Tabela 3.4</b> – Permeabilidade ao vapor de água ( $K^w$ ), densidade ( $\rho$ ), coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) e coeficiente de difusão efetivo ( $D^w$ ) de filmes de amido de mandioca plastificados com diferentes concentrações de glicerol ou sorbitol e sob diferentes gradientes de umidade relativa de equilíbrio.....	63
<b>Tabela 3.5</b> – Tensão de ruptura (T), alongação ( $\epsilon$ ) e módulo de Young (Y) de filmes de amido de mandioca plastificados com diferentes concentrações de glicerol ou sorbitol .....	67
<b>Tabela 4.1</b> – Avaliação subjetiva dos filmes de amido com adição de fibras de celulose .....	84
<b>Tabela 4.2</b> – Umidade, espessura e densidade de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose .....	85
<b>Tabela 4.3</b> – Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose .....	89
<b>Tabela 4.4</b> – Permeabilidade ao vapor de água ( $K^w$ ), densidade ( $\rho$ ), coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) e coeficiente de difusão efetivo ( $D^w$ ) de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose em função do gradientes de umidade relativa de equilíbrio .....	92
<b>Tabela 4.5</b> – Tensão de ruptura (T), alongação ( $\epsilon$ ) e módulo de Young (Y) de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose.....	97
<b>Tabela 5.1</b> – Resultados obtidos através das curvas de TGA .....	110

<b>Tabela 5.2</b> – Composição em porcentagem mássica das amostras A, AG, SF e P50.....	111
<b>Tabela 5.3</b> – Dados obtidos pela análise de TGA da amostras de amido (A), amido gelatinizado (AG), filmes sem fibras (SF) e filmes com fibras de celulose (P50) .....	116
<b>Tabela 5.4</b> – Parâmetros de ajuste do modelo de GAB para isotermas de sorção de filmes de amido com e sem adição de fibras a diferentes temperaturas.....	121
<b>Tabela 6.1</b> – Índice de cristalinidade (IC) de filmes sem fibras (SF) e com adição de fibras de celulose (P50) condicionados a 58% e 75% de umidade relativa (UR).....	134
<b>Tabela 6.2</b> – Força máxima (Fo) e porcentagem de relaxação de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose em função da umidade relativa de condicionamento e da porcentagem de alongação.....	138
<b>Tabela 6.3</b> – Parâmetros do modelo de Peleg para ensaios de relaxação de filmes de amido com adição de fibras, sob diferentes porcentagens de alongação, condicionados a 58% de UR.....	142
<b>Tabela 6.4</b> – Parâmetros do modelo de Peleg para ensaios de relaxação de filmes de amido com adição de fibras, sob diferentes porcentagens de alongação, condicionados a 75% de UR.....	143
<b>Tabela 7.1</b> – Índice de cristalinidade relativa dos filmes sem fibras (SF) e com 0,50 g de fibra/ g de amido (P50), condicionados a 58% e 75% de umidade relativa (UR cond) por 0, 3 e 20 dias.....	161
<b>Tabela 7.2</b> – Índice de cristalinidade dos picos de interesse dos filmes sem fibras (SF) e com 0,50g fibra/g amido (P50) condicionados a 58% e 75% de UR por 3 e 20 dias .....	162

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – Classificação dos polímeros biodegradáveis .....	25
<b>Figura 2.2</b> – Estrutura da amilose (a) e amilopectina (b) .....	28
<b>Figura 2.3</b> – Representação esquemática do grânulo de amido 15 constituído por regiões amorfas e cristalinas intercaladas.....	29
<b>Figura 2.4</b> – Estrutura da celulose .....	35
<b>Figura 2.5</b> – Estrutura da microfibrila de celulose .....	36
<b>Figura 3.1</b> – Isotermas de sorção de filmes de amido de mandioca plastificados com diferentes concentrações de glicerol ou sorbitol a 25°C, ajustadas pelo modelo de GAB .....	59
<b>Figura 3.2</b> – Variação do coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) com a atividade de água ( $a_w$ ) de filmes de amido de mandioca plastificados com diferentes concentrações de glicerol ou sorbitol .....	66
<b>Figura 4.1</b> – Fluxograma de confecção de filmes com incorporação de fibras .....	81
<b>Figura 4.2</b> – Micrografias dos filmes de amido de mandioca sem incorporação de fibras de celulose .....	86
<b>Figura 4.3</b> – Micrografias dos filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose .....	87
<b>Figura 4.4</b> – Isotermas de sorção de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose, ajustadas pelo modelo de GAB .....	90
<b>Figura 4.5</b> – Coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose em função da atividade de água ( $a_w$ ).....	95
<b>Figura 5.1</b> – Espectros de absorção no infravermelho das amostras de filmes de amido de mandioca com fibras de celulose .....	107
<b>Figura 5.2</b> – Espectros de absorção no infravermelho das amostras de filmes de amido de mandioca com fibras de celulose (parcial de 2500 a 3600 $\text{cm}^{-1}$ ).....	108
<b>Figura 5.3</b> – Espectros de absorção no infravermelho das amostras de filmes de amido de mandioca com fibras de celulose (parcial de 600 a 1500 $\text{cm}^{-1}$ ).....	109

<b>Figura 5.4</b> – Curvas termogravimétricas dos filmes de amido de mandioca com adição de fibras de celulose.....	110
<b>Figura 5.5</b> – Derivada da curva de TGA e estágios de deconvolução da amostra de amido (A) .....	112
<b>Figura 5.6</b> – Derivada da curva de TGA e estágios de deconvolução da amostra de amido gelatinizado (AG).....	113
<b>Figura 5.7</b> – Derivada da curva de TGA e estágios de deconvolução da amostra de filme se adição de fibras de celulose (SF) .....	114
<b>Figura 5.8</b> – Derivada da curva de TGA e estágios de deconvolução da amostra de filme com adição de fibras de celulose (P50).....	115
<b>Figura 5.9</b> – Isotermas de sorção dos filmes SF e P50 ajustadas pelo modelo de GAB.....	119
<b>Figura 6.1</b> – Esquema de um difratograma de Raios-X mostrando as áreas cristalina e amorfa para cálculo do Índice de cristalinidade .....	131
<b>Figura 6.2</b> – Difratograma de Raios-X de filmes de amido de mandioca com adição de fibras de celulose condicionados a 58% e 75% de UR.....	133
<b>Figura 6.3</b> – Curvas de relaxação dos filmes condicionados a 58% de umidade relativa e submetidos a 10% de alongação na ruptura .....	136
<b>Figura 6.4</b> – Curvas de relaxação dos filmes condicionados a 58% de umidade relativa e submetidos a 20% de alongação na ruptura .....	136
<b>Figura 6.5</b> – Curvas de relaxação dos filmes condicionados a 75% de umidade relativa e submetidos a 10% de alongação.....	137
<b>Figura 6.6</b> – Curvas de relaxação dos filmes condicionados a 75% de umidade relativa e submetidos a 20% de alongação.....	137
<b>Figura 6.7</b> – Variação do parâmetro “a” do modelo de Peleg para ajuste das curvas de relaxação de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras, condicionados a 58% e 75% de UR e submetidos a 10 e 20% de alongação .....	144

<b>Figura 6.8</b> – Variação das taxas de relaxação de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras, condicionados a 58% e 75% de UR e submetidos a 10 e 20% de alongação.....	145
<b>Figura 7.1</b> – Difratoograma dos filmes sem fibras (SF) e com 0,50 g de fibra/g amido (P50) sem condicionamento.....	156
<b>Figura 7.2</b> – Difratoograma dos filmes sem fibras (SF) condicionados a 58% de UR por 3 e 20 dias .....	158
<b>Figura 7.3</b> – Difratoograma dos filmes sem fibras (SF) condicionados a 75% de UR por 3 e 20 dias .....	159
<b>Figura 7.4</b> – Difratoograma dos filmes com 0,50g fibra/g amido (P50) condicionados a 58% de UR por 3 e 20 dias .....	160
<b>Figura 7.5</b> – Difratoograma dos filmes com 0,50g fibra/g amido (P50) condicionados a 75% de UR por 3 e 20 dias .....	161
<b>Figura 7.6</b> – Tensão de ruptura dos filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose, condicionados a 58% de UR por 20 dias.....	163
<b>Figura 7.7</b> – Tensão de ruptura dos filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose, condicionados a 75% de UR por 20 dias.....	163
<b>Figura 7.8</b> – Módulo de Young dos filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose condicionados a 58% de UR por 20 dias.....	166
<b>Figura 7.9</b> – Módulo de Young dos filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose condicionados a 75% de UR por 20 dias.....	167
<b>Figura 7.10</b> – Permeabilidade ao vapor de água de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose, condicionados a 58% e 75% de UR por 20 dias .....	168

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	23
2.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS .....	24
2.1.1 Definição e classificação .....	24
2.2 BIOFILMES .....	25
2.3 BIOFILMES A BASE DE AMIDO .....	27
2.3.1 Amido .....	27
2.3.2 Propriedades funcionais dos biofilmes a base de amido .....	30
2.3.2.1 Propriedades mecânicas .....	31
2.3.2.2 Propriedades de barreira .....	33
2.3.3 Compósitos com fibras de celulose .....	34
2.3.3.1 Celulose .....	35
2.3.3.2 Propriedades funcionais dos compósitos amido-celulose .....	36
2.4 PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM BIOFILMES .....	38
2.5 BIBLIOGRAFIA .....	41
<b>CAPÍTULO 3 – EFEITO DO TIPO E TEOR DE PLASTIFICANTE SOBRE OS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E PROPRIEDADES MECÂNICAS EM FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA</b> .....	49
3.1 INTRODUÇÃO .....	50
3.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	52
3.2.1 Elaboração e condicionamento dos filmes .....	52
3.2.2 Avaliação subjetiva .....	53
3.2.3 Espessura e densidade dos filmes .....	53
3.2.4 Isotermas de sorção de umidade .....	53
3.2.5 Permeabilidade dos filmes ao vapor de água ( $K^w$ ) .....	55
3.2.6 Determinação dos coeficientes de solubilidade e de difusão efetivo .....	56
3.2.7 Ensaios mecânicos de tração .....	57
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
3.3.1 Avaliação subjetiva dos filmes .....	57

3.3.2 Espessura e densidade dos filmes.....	58
3.3.3 Isotermas de sorção de umidade .....	59
3.3.4 Permeabilidade ao vapor de água, coeficiente desolubilidade e coeficiente de difusão .....	62
3.3.5 Ensaio de tração.....	67
3.4 CONCLUSÕES .....	69
3.5 BIBLIOGRAFIA .....	70

**CAPÍTULO 4 – EFEITO DA ADIÇÃO DE FIBRAS DE CELULOSE  
SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS, PERMEABILIDADE  
E AFINIDADE AO VAPOR DE ÁGUA DE FILMES DE AMIDO DE  
MANDIOCA.....**

4.1 INTRODUÇÃO .....	77
4.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	79
4.2.1 Elaboração dos filmes contendo fibras.....	79
4.2.2 Avaliação subjetiva.....	82
4.2.3 Umidade dos filmes .....	82
4.2.4 Espessura e densidade dos filmes.....	82
4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	82
4.2.6 Isotermas de sorção de umidade .....	83
4.2.7 Permeabilidade ao vapor de água ( $K^w$ ) .....	83
4.2.8 Coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) e coeficiente de difusão efetivo ( $D^w$ ).....	83
4.2.9 Ensaio mecânico de tração.....	83
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	84
4.3.1 Avaliação subjetiva dos filmes.....	84
4.3.2 Umidade, densidade e espessura dos filmes .....	85
4.3.3 Micrografias.....	86
4.3.4 Isotermas de sorção de umidade .....	88
4.3.5 Permeabilidade ao vapor de água, coeficiente de solubilidade e coeficiente de difusão efetivo .....	92
4.3.6 Propriedades mecânicas .....	96
4.4 CONCLUSÕES .....	97
4.5 BIBLIOGRAFIA .....	98

<b>CAPÍTULO 5 – CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES EM TERMOS DE INFRAVERMELHO, ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ISOTERMAS DE SORÇÃO.....</b>	<b>103</b>
5.1 INTRODUÇÃO .....	104
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	105
5.2.1 Elaboração das amostras.....	105
5.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IRS) .....	106
5.2.3 TGA .....	106
5.2.4 Isotermas de sorção de umidade .....	107
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	107
5.3.1 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (IRS).....	107
5.3.2 TGA .....	109
5.3.3 Isotermas de sorção .....	118
5.4 CONCLUSÕES .....	122
5.5 BIBLIOGRAFIA .....	122

<b>CAPÍTULO 6 – PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS E CRISTALINIDADE DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA E FIBRAS DE CELULOSE.....</b>	<b>126</b>
6.1 INTRODUÇÃO .....	127
6.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	129
6.2.1 Elaboração dos filmes e condicionamento .....	129
6.2.2 Difratomia de Raios-X .....	130
6.2.3 Ensaio mecânico .....	131
6.2.4 Ajuste dos dados de relaxação .....	132
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	133
6.3.1 Cristalinidade .....	133
6.3.2 Força máxima e porcentagem de relaxação .....	135
6.3.3 Ajuste das curvas de relaxação utilizando o modelo de Peleg (1979) .....	141
6.4 CONCLUSÕES .....	146
6.5 BIBLIOGRAFIA .....	147

<b>CAPÍTULO 7 – EFEITO DA UMIDADE RELATIVA DE CONDICIONAMENTO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS, DE BARREIRA AO VAPOR DE ÁGUA E CRISTALINIDADE DE FILMES DE AMIDO E FIBRAS DE CELULOSE .....</b>	<b>152</b>
7.1 INTRODUÇÃO .....	153
7.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	155
7.2.1 Elaboração e condicionamento dos filmes .....	155
7.2.2 Cristalinidade.....	155
7.2.3 Testes de tração.....	155
7.2.4 Permeabilidade ao vapor de água.....	155
7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	156
7.3.1 Cristalinidade.....	156
7.3.2 Ensaio mecânico .....	162
7.3.3 Permeabilidade ao vapor de água.....	168
7.4 CONCLUSÕES .....	169
7.5 BIBLIOGRAFIA .....	170
 <b>CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES.....</b>	 <b>173</b>

## **Capítulo 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, nas últimas décadas, tem-se estimulado a pesquisa para viabilizar a substituição destes materiais por produtos que além de serem biodegradáveis provenham de fontes renováveis.

Dentre as macromoléculas que permitem a elaboração de biofilmes ganham destaque os amidos, pois apresentam baixo custo, o que estabelece uma vantagem competitiva para países em desenvolvimento produtores destas matérias-primas.

Para produção de biofilmes a base de amido é necessária a incorporação de um agente plastificante que os torne menos quebradiço, sendo indicados para este fim os polióis (p.ex. glicerol e sorbitol). 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 aos dos filmes convencionais e alta permeabilidade ao vapor de água.

Com a finalidade de melhorar as características destes materiais, vários trabalhos têm sido propostos no sentido de incorporar outros polímeros que melhorem as propriedades que limitam sua aplicação. Neste sentido a incorporação de fibras de celulose se torna uma alternativa interessante devido à diversidade de materiais, provirem de fontes renováveis, diminuírem a afinidade pela água e atuarem como reforçadores, melhorando sensivelmente as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos.

Sendo assim, nosso objetivo geral foi estudar o efeito da incorporação de fibras de celulose a filmes de amido elaborados pela técnica de “casting” sobre as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água.

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

## **Capítulo 2 - Revisão bibliográfica**

Apresenta uma revisão da literatura sobre filmes biodegradáveis com ênfase em biofilmes de amido. A seguir são abordadas as propriedades funcionais que estes materiais apresentam e finalmente uma breve abordagem sobre os processos de transferência que ocorrem nestes materiais.

## **Capítulo 3 – Efeito do tipo e teor de plastificante sobre os**

## **processos de transferência de massa e propriedades mecânicas em filmes de amido de mandioca**

Neste capítulo estudou-se o efeito da concentração e do tipo de plastificante sobre a permeabilidade ao vapor de água e as propriedades mecânicas. A determinação das permeabilidades e das isotermas de sorção dos filmes possibilitou verificar as mudanças que ocorreram nos processos de transferência de massa nos filmes através do coeficiente efetivo de difusão e do coeficiente de solubilidade. Finalmente, foram realizados ensaios de tração para avaliar as propriedades mecânicas.

## **Capítulo 4 – Efeito da adição de fibras de celulose sobre as propriedades mecânicas, permeabilidade e afinidade ao vapor de água de filmes de amido.**

Neste capítulo é descrito o desenvolvimento de um método para incorporar, de forma homogênea, fibras de celulose aos filmes de amido elaborados por “casting”. A seguir, foram determinadas as permeabilidades ao vapor de água e as isotermas de sorção, para avaliar como a incorporação das fibras afetava o coeficiente efetivo de difusão e a solubilidade. Para finalizar, foram realizados testes de tração para verificar como as diferentes concentrações de fibras afetavam as características mecânicas dos filmes.

## **Capítulo 5 – Caracterização dos filmes por espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica e isotermas de sorção de umidade.**

Este capítulo surgiu da necessidade de entender de que forma as fibras interagem com o amido no filme. Para tal, foram realizadas análises termogravimétricas das amostras de amido, dos filmes sem adição de fibras e dos filmes com maior concentração de fibra, do amido e do amido gelatinizado. Foram determinados os espectros de infravermelho das amostras SF, P10, P30, P50 e de uma formulação especificamente desenvolvida para esta análise, denominada FE. Finalmente foram levantadas as isotermas de sorção desses filmes a 10°C, 25°C e 35°C, que permitiram verificar o efeito da temperatura sobre as umidades de equilíbrio desses materiais.

## **Capítulo 6 – Propriedades viscoelásticas e cristalinidade de filmes de amido de mandioca e fibras de celulose**

Com a finalidade de avaliar as propriedades viscoelásticas dos materiais produzidos e o efeito que as condições de condicionamento exerciam sobre as

mesmas foram realizados testes de relaxação. Foram testadas quatro formulações (SF, P10, P30 e P50), condicionadas a 58% e 75% de umidade relativa e foram alongadas 10% e 20% do alongamento na ruptura. O modelo de Peleg (1979) foi ajustado às curvas de relaxação e foram determinadas as porcentagens de relaxação, a força máxima de alongação e a taxa de relaxação.

### **Capítulo 7 – Efeito da umidade relativa de condicionamento sobre as propriedades mecânicas, de barreira ao vapor de água e cristalinidade de filmes de amido e fibras de celulose.**

Com o objetivo de avaliar a estabilidade dos filmes de amido com fibras de celulose os mesmos foram armazenados a 58% e 75% de umidade relativa por 20 dias. Foram realizados ensaios de tração com 1, 3, 5, 10 e 20 dias de armazenamento. Foi medida a cristalinidade das amostras sem fibra e com a maior concentração de fibra com 0, 3 e 20 dias de armazenamento para verificar as mudanças estruturais que os filmes sofreram. Foram avaliadas as modificações na permeabilidade ao vapor de água das amostras SF e P50 sem condicionar e condicionada a 58% e 75% de UR por 3 e 20 dias .

### **Capítulo 8 – Conclusões gerais**

Finalizando, neste capítulo são apresentadas as conclusões gerais do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros que surgiram a partir dos resultados deste trabalho.

## **Capítulo 2**

### **Revisão bibliográfica**

## 2.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS

A produção de polímeros biodegradáveis abre uma janela competitiva nos países em desenvolvimento como o Brasil, uma vez que esses materiais podem ser produzidos a partir de fontes renováveis de carbono oriundas de produtos agrícolas, dentre eles o amido. Esta perspectiva de desenvolvimento levou a FAO a definir a produção de amidos como uma medida que poderia fortalecer a economia rural de países em desenvolvimento (FAO, 2007).

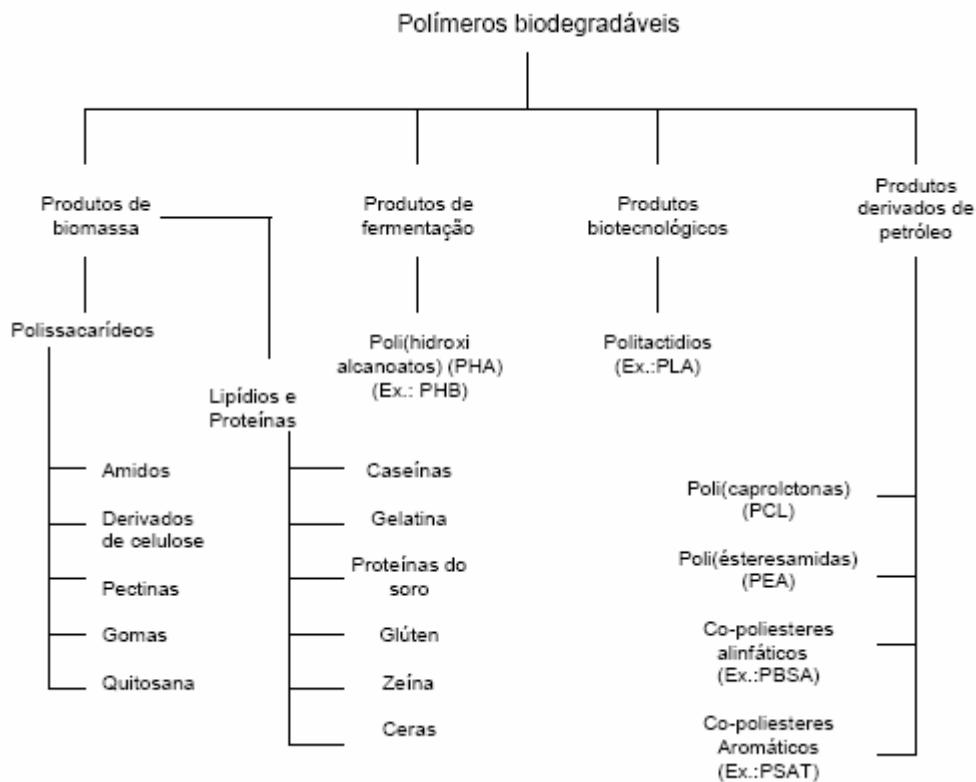
Aliado à perspectiva econômica, o impacto ambiental causado pelo aumento de consumo de plásticos oriundos da indústria petroquímica e seu conseqüente acúmulo no meio ambiente levaram o desenvolvimento de novos materiais que fossem biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis.

### 2.1.1 Definição e classificação

Na literatura são apresentadas varias definições de polímero biodegradável e a maioria aponta no sentido de que: polímeros biodegradáveis são aqueles polímeros naturais ou sintéticos que podem ser degradados por microrganismos levando-se em conta o meio em que se encontram (SOTERO, 2000; CHANDRA; RUSTGI, 1998; SAKANAKA, 2007).

Averous e Boquillon (2004) propuseram uma classificação dos polímeros biodegradáveis levando em conta sua origem biológica e tecnológica, sendo divididos em quatro grandes grupos: produtos de biomassa, produtos de fermentação, produtos biotecnológicos e produtos da indústria petroquímica (Figura 2.1). Os produtos de biomassa (biopolímeros) denominados pelo autor de agropolímeros englobam os materiais derivados de polissacarídeos (amidos, derivados de celulose, pectinas, quitosana, gomas, etc.), proteínas de origem animal e vegetal (zeína, proteínas de soro de leite, caseína, glúten, colágeno, gelatina, etc.) e lipídios (ceras). O segundo grupo inclui os polímeros produzidos por via fermentativa sem que seja necessário outro processo de transformação. Neste grupo estão incluídos os poli(hidroxi-alcanoatos) como o poli(hidroxi- butirato) (PHB) e poli(hidroxi-butiratovalerato) (PHBV). O grupo de produtos biotecnológicos é formado por aqueles polímeros que envolvem a produção

biotecnológica / fermentativa do monômero, entretanto, exigem um processo de síntese ou polimerização convencional. Dentre este grupo se encontra a família dos poli(lactídeos) onde o ácido polilático (PLA) ganha destaque. Finalmente o último grupo, composto pelos polímeros derivados de petróleo que dada sua origem não são provenientes de fontes renováveis mais apresentam biodegradabilidade. A este grupo, pertencem as famílias de poli(caprolactonas) (PCL), poli(ésteres-amidas) (PEA), co-poliésteres alifáticos e os co-poliésteres aromáticos (Figura 2.1).



**Figura 2.1** – Classificação dos polímeros biodegradáveis. Adaptado de Avérous & Boquillon, 2004.

## 2.2 BIOFILMES

Os biofilmes constituem materiais finos e flexíveis produzidos a partir de biopolímeros, que podem atuar como coberturas, quando aplicadas diretamente sobre a superfície dos alimentos e como filmes, quando possuem a capacidade de formar estruturas próprias independentes do produto embalado (SOBRAL, 2000; MONTERREY; SOBRAL, 1999; TANADA-PALMU, 2003).

A técnica denominada “casting” é um procedimento bastante difundido na formação e aplicação de filmes. Este processo consiste na solubilização da macromolécula em um solvente, a aplicação desta solução filmogênica sobre um suporte e posterior evaporação do solvente (KROTCHA *et al*, 1994). Para a formação do filme é necessário que a macromolécula possua a capacidade de formar uma matriz contínua e coesa.

Dentre as macromoléculas que apresentam estas características os polissacarídeos e as proteínas tem chamado a atenção devido a sua disponibilidade e às características dos filmes formados com estes materiais. Na literatura encontram-se trabalhos com produção de biofilmes a partir de zeína (GENNADIOS; WELLER, 1990; GHANBARZADEH *et al*, 2007), glúten (GONTARD *et al*, 1992; TANADA-PALMU *et al*, 2000; GENNADIOS; WELLER, 1990 ), gelatina (BERTAN, 2003; CAO *et al*, 2007), queratina (MARTELLI *et al*, 2006; MOORE *et al*, 2006), proteínas do soro (CHEN, 1995; CAO *et al*, 2007 ), alginatos (OLIVAS *et al*, 2007 ), pectinas (MYLLÄRINEN *et al*, 2002 ), derivados de celulose (CURVELO *et al*, 2001; AVÉROUS *et al*<sup>b</sup>,2001) e vários tipos de amidos (MALI *et al*, 2005; AVÉROUS *et al*<sup>a</sup>, 2001; DEFLOOR *et al*, 1998; LAROTONDA, 2002; VICENTINI, 2003; BERTUZZI *et al*, 2007; SAKANAKA, 2007; Garcia *et al*, 2000; GÁSPÁR *et al*, 2005; CHANVRIER *et al*, 2006; CHANG *et al*, 2006).

Dentre as matérias-primas formadoras de filmes, os amidos vem chamando a atenção devido a sua grande diversidade e abundância, baixo custo, provir de fontes renováveis e serem produzidos industrialmente (LU *et al*, 2006; GÁSPÁR *et al* 2005; YU *et al*, 2006).

A utilização de estes materiais como embalagens está associada a suas propriedades funcionais que envolvem propriedades: de barreira, mecânicas, ópticas, sensoriais e de solubilidade em água. As características funcionais estão, por sua vez relacionadas com as características intrínsecas do polímero (como p. ex.: massa molar, conformação e polaridade), as condições de processo (p.ex.: teor de plastificante, técnica de elaboração, etc.) e as condições ambientais (p.ex.: umidade relativa e temperatura) (SOBRAL, 2000).

## 2.3 BIOFILMES A BASE DE AMIDO

### 2.3.1 Amido

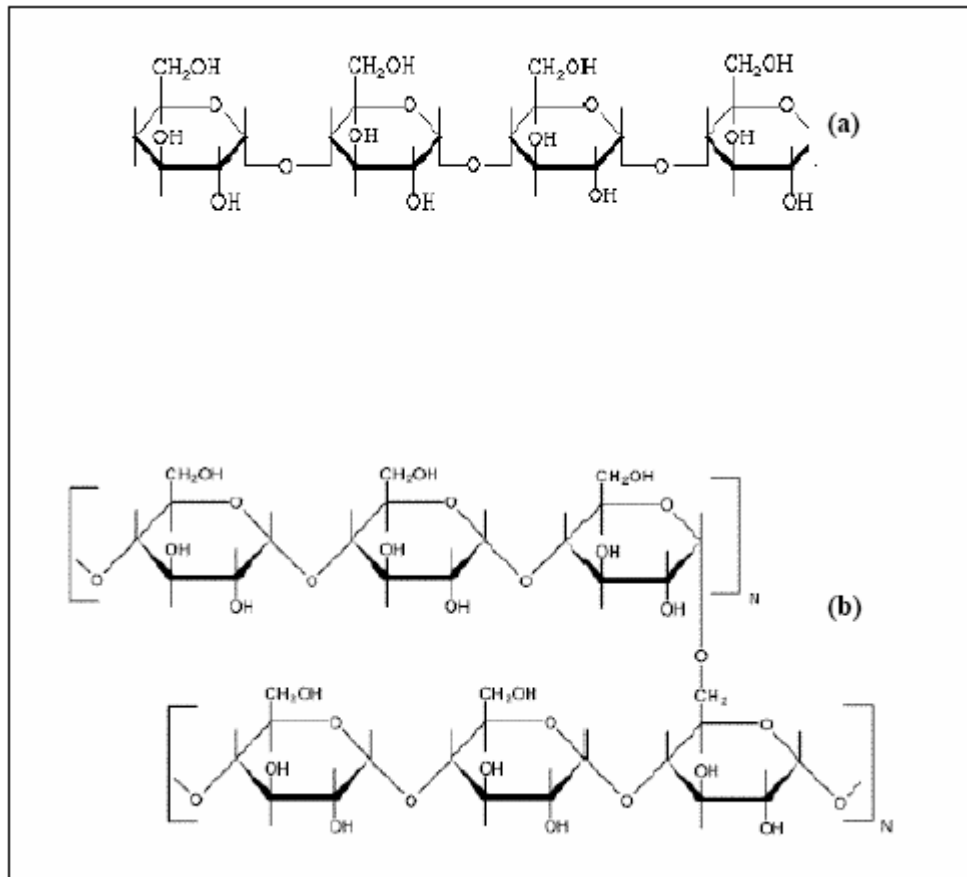
O amido constitui o carboidrato de reserva de muitas plantas encontrando-se dentro de estruturas denominadas cloroplastos (folhas) e amiloplastos (órgãos de reserva), ocorrendo na forma de grânulos, cuja forma e tamanho varia de acordo com sua origem. É constituído por duas estruturas poliméricas, compostas por unidades de glicose que apresentam estruturas e funcionalidades diferentes: amilose e amilopectina (KROCHTA *et al*, 1994). A proporção destes polímeros no amido está associado à fonte botânica do mesmo, sendo relatados na literatura teores de 17-20% de amilose e 83-80% de amilopectina para o amido de mandioca (MALI, 2002; VICENTINI, 2003; DEFFLOOR *et al*, 1998) (Tabela 2.1).

**Tabela 2.1** – Teores de amilose e amilopectina em amidos naturais

Fonte	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	25-27	75-73
Batata	18-23	82-77
Arroz	15-25	85-75
Trigo	20-24	80-76
Mandioca	16-20	84-80

**Fontes:** Adaptado de Mali, 2002 e Larotonda, 2004

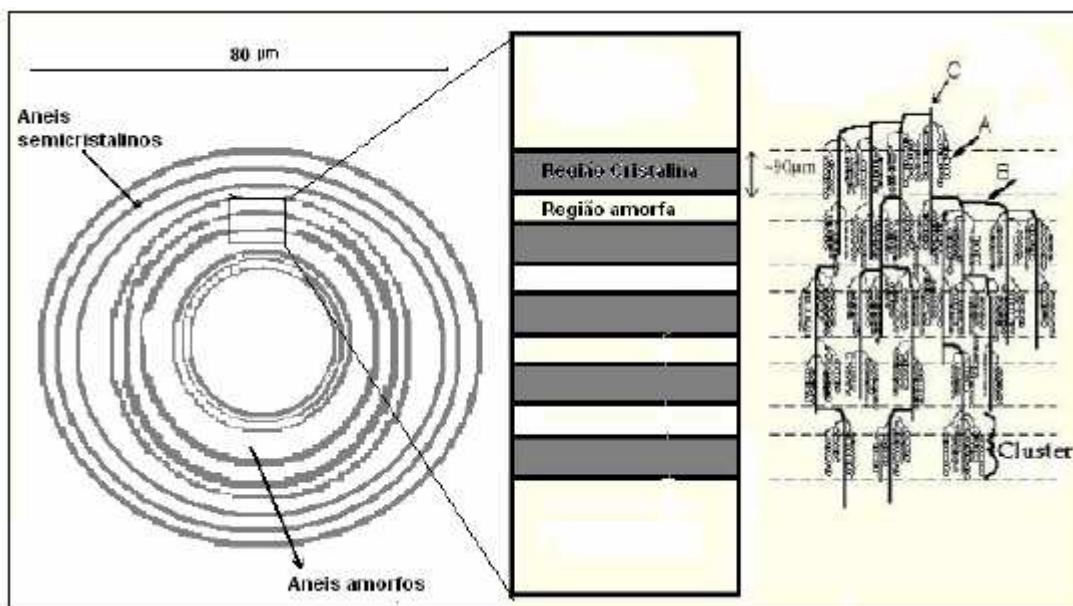
A amilose é um polímero linear constituído por unidades de D-glicose unidas por ligações  $\alpha(1\rightarrow4)$  que assume uma forma helicoidal dupla expondo os numerosos grupos hidroxila. A amilopectina constitui um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações  $\alpha(1\rightarrow4)$  nas regiões lineares e  $\alpha(1\rightarrow6)$  nas ramificações. As cadeias de amilopectina também se apresentam na forma de hélice que por sua vez constituem um arranjo na forma arborescente (Figura 2.2) (KROCHTA *et al*, 1994).



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

Fonte: Bobbio e Bobbio (2001)

Dentro do grânulo a amilose e a amilopectina se encontram distribuídas em camadas sucessivas em torno de um núcleo conferindo-lhe um caráter semicristalino (Figura 2.3). Esta característica do grânulo se deve a presença de regiões mais ordenadas (regiões cristalinas), onde há uma maior concentração de amilopectina e regiões mais desordenadas, denominadas amorfas onde a amilose apresentam-se em maior quantidade (RODRIGUEZ *et al*, 2001).



Adaptado de: [www.cheng.cam.ac.uk](http://www.cheng.cam.ac.uk)

**Figura 2.3** – Representação esquemática do grânulo de amido constituído por regiões amorfas e cristalinas intercaladas.

Devido a estas características os amidos apresentam padrões de cristalinidade específicos. O padrão A é característico de amidos provenientes de cereais, o padrão B é característico de amido de tubérculos, frutas, milho com alto teor de amilose e amidos retrogradados e o padrão C, característico de amido de leguminosas. A diferença no padrão de cristalinidade está, principalmente, associada à densidade do empacotamento das duplas hélices, sendo que os amidos que possuem padrão A apresentam-se mais densos. Além desta característica, estão associados com padrões de cristalinidade o conteúdo de água e o tamanho de cadeia de amilopectina. Sendo assim o amido tipo B apresenta conteúdo de água maior e as cadeias de amilopectinas longas são mais numerosas quando se compara com amidos tipo A (HULLEMAN *et al*, 1999; VAN SOEST *et al*, 1996).

A mudança na cristalinidade ocorre quando, devido à presença de água e aquecimento, as ligações de hidrogênio, presentes nas regiões amorfas são rompidas permitindo o intumescimento do grânulo. O mesmo permanece intacto até um determinado ponto onde ocorre o rompimento do grânulo e desaparece a ordem estrutural anterior. Esta desagregação causa mudanças que podem ser acompanhadas através de várias técnicas como na calorimetria diferencial de varredura (DSC) através de processo endotérmico, pela perda da birrefringência na microscopia de luz polarizada e pela mudança na cristalinidade através da difração de raios-X (VAN SOEST *et al*,

1997; GARCIA *et al*, 1997). A seguir, ocorre a lixiviação da amilose para a fase aquosa o que inicia o processo de gelatinização do amido. Devido à linearidade a amilose, após a gelatinização, tende a orientar-se paralelamente, diminuindo a distância intermolecular, permitindo a formação de ligações de hidrogênio com outros grupos hidroxilas provenientes de estruturas adjacentes o que se denomina retrogradação (VICENTINI, 2003).

A pesar da retrogradação estar inicialmente associada à cristalização da amilose, dada sua linearidade, a amilopectina, de forma mais lenta, contribui neste processo, sendo responsável por ele em períodos mais longos de armazenamento. Além disso, a intensidade da retrogradação associada a amilopectina é função de uma série de fatores como: massa molar, tamanho das ramificações e distribuição das mesmas (CHANG; LIN, 2007).

Dentre os amidos comerciais o amido de mandioca (*Manihot esculenta*) é uma fonte interessante para a produção de biofilmes, uma vez que constitui uma cultura em expansão no Brasil, sendo estimada para o ano de 2007 uma área de plantio de 1,92 milhões de hectares, além de constituir uma matéria-prima barata e pouco industrializada (SAKANAKA, 2007).

Os grânulos de amido da mandioca possuem formato truncado ou oval com tamanho que varia de 7 a 14  $\mu\text{m}$  e um teor de amilose que varia de 17 a 20% (MALI *et al*, 2006; VICENTINI, 2003). Estudos realizados por Karan (2003) mostraram que as cadeias de amilose apresentam massas molares inferiores às do amido de milho e cará e que as cadeias de amilopectina apresentaram tamanhos intermediários.

Segundo Vicentini (2003) o amido de mandioca apresentou os picos de maior intensidade nos ângulos de difração ( $2\theta$ ) em torno de 11, 15, 17, 18, 20 e 23 caracterizando-o como padrão A, como já foi relatado por outros autores (KARAN, 2003; DEFLOOR *et al*, 1998).

### **2.3.2 Propriedades funcionais dos biofilmes a base de amido**

A capacidade do amido de formar filmes está associada ao rompimento da estrutura semicristalina dos grânulos, que permite a formação de uma matriz polimérica homogênea e amorfa (Souza & Andrade, 2000). Uma vez elaborado o filme, o seu emprego como embalagens depende muito das propriedades mecânicas e de

barreira que eles apresentem.

### 2.3.2.1 Propriedades mecânicas

A utilização de biofilmes como embalagem exige que estes materiais sejam resistentes à ruptura e abrasão de forma a permitir que o alimento mantenha sua integridade e proteção durante o manuseio e transporte e, ao mesmo tempo, mantenham sua flexibilidade para se adaptar a eventuais deformações do produto sem que ocorra dano mecânico (GONTARD; GUILBERT, 1996; MALI, 2002; VICENTINI, 2003). Estas características, que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, geralmente são avaliadas através de ensaios onde se obtém um perfil de tensão-deformação (CUQ *et al*, 1996).

Neste sentido, uma limitação dos filmes de amido é que os mesmos apresentam flexibilidade limitada, quando comparados aos filmes sintéticos pois o amido gelatinizado apresenta fortes ligações polares que os tornam quebradiços. Este problema é parcialmente resolvido pela incorporação de um agente plastificante que atua entre as cadeias do polímero promovendo um enfraquecimento das forças intermoleculares e permitindo que as mesmas aumentem sua mobilidade. A escolha do plastificante deve ser realizada de modo a que o mesmo seja compatível com o polímero e com o solvente, e neste sentido, para filmes de amido, os polióis como o sorbitol e o glicerol apresentam estas características (MALI *et al*, 2005, CHANG *et al* 2006; FOLLAIN, *et al*, 2006).

Por outro lado, dada a natureza hidrofílica dos filmes de amido, podem ocorrer processos de sorção de água o que altera as propriedades dos filmes, uma vez que a mesma atua como plastificante (LOURDIN *et al*, 1997; GODBILLOT *et al*, 2006, VAN SOEST *et al*, 1996; STADING *et al*, 2001).

A incorporação destes plastificantes, se por um lado contribuem para o aumento da flexibilidade, por outro acabam diminuindo a resistência mecânica dos filmes e modifica sensivelmente outras propriedades (MALI *et al*, 2005; AVÉROUS *et al*, 2001<sup>a</sup>; RYU *et al*, 2002; KROTCHA *et al*, 2001 SEVIO, 2003; GAUDIN *et al*, 1999; MYLLARINEN *et al*, 2002).

Dentre as propriedades afetadas pelo plastificante encontra-se a temperatura de transição vítrea (Tg), que caracteriza uma transição de fase de segunda

ordem. Materiais em temperaturas acima da  $T_g$  se acham no estado gomoso, caracterizado por alta mobilidade das cadeias poliméricas e abaixo da  $T_g$  se encontra no estado vítreo, onde a mobilidade é reduzida, tornando os filmes quebradiços e frágeis (FORSSELL *et al*, 1999; LOURDIN *et al*, 1997; MYLLARINEN *et al*, 2002).

O efeito do plastificante sobre a  $T_g$  depende da natureza e da quantidade de plastificante adicionado e está associado à redução das forças moleculares e aumento da mobilidade das cadeias o que resulta em materiais com temperatura de transição vítrea menores (VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997; GONTARD; GILBERT, 1996; LOURDIN *et al*, 1997).

Outros fatores que afetam as propriedades mecânicas dos biofilmes são o teor de amido e as características de suas cadeias poliméricas. Sendo assim, o aumento do teor de amido na solução filmogênica conduz a formação de uma matriz mais densa, rica em interações inter e intramoleculares produzindo, desta forma, filmes mais resistentes à tração (MALI, 2002; VICENTINI, 2003, STADING *et al*, 2001). No que se refere à natureza do polímero, amidos ricos em amilose tendem a recristalizar mais rapidamente dada a linearidade das cadeias poliméricas formando, desta forma, estruturas mais estáveis (STADING *et al*, 2001; VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997; HULLEMAN *et al*, 1999; MYLLARINEN *et al*, 2002).

Os ensaios mecânicos de tensão-deformação abordados até agora, levam em conta unicamente o caráter elástico que estes materiais apresentam e não fornecem informações sobre as características viscoelásticas dos mesmos. A caracterização da viscoelasticidade de filmes em geral é importante porque fornece informações relativas à conformação das macromoléculas do polímero e determinam o comportamento destes materiais em processos industriais como bobinagem.

O conceito de viscoelasticidade surge do fato de alguns materiais apresentarem comportamento ao mesmo tempo elástico (sólido ideal) e viscoso (líquido ideal) (VICENTINNI, 2003; CUQ *et al*, 1996; CHANDRA; SOBRAL, 2000). As medidas de viscoelasticidade podem ser realizadas através de dois tipos de ensaios: estáticos e dinâmicos. Os ensaios dinâmicos exigem um analisador mecânico dinâmico (DMA) onde a amostra é submetida a uma deformação oscilatória senoidal e mede-se a tensão envolvida determinado-se o módulo de armazenamento ( $E'$ ) e o módulo de perda ( $E''$ ).

Corradini *et al* (2005) trabalhando com termoplásticos de amido de milho com diferentes teores de amilopectina observaram uma diminuição significativa do módulo elástico nos materiais com maior teor de amilopectina. Este comportamento os autores atribuem à menor cristalinidade destes materiais comparados com aqueles em

que o teor de amilose é maior.

Os testes estáticos podem ser realizados em um texturômetro e podem ser conduzidos de duas formas onde, em ambos casos, a resposta é avaliada no tempo. No teste denominado relaxação da tensão (*stress relaxation*) o material é submetido a uma deformação e obtém-se como resposta a tensão necessária para mantê-la e no teste de “*creep compliance*” aplica-se de uma tensão e a resposta é dada pela deformação necessária para manter a tensão aplicada (CHANDRA; SOBRAL, 2000).

Poucos trabalhos na literatura abordam a viscoelasticidade dos filmes através de ensaios estáticos (CUQ *et al*, 1996, CHANDRA; SOBRAL, 2000 e VICENTINNI, 2003) e na maioria dos casos correlacionam as mudanças nos parâmetros viscosos com a espessura.

Vicentinni (2003) realizou estudos dinâmicos e estáticos encontrando resultados similares nos dois testes atribuindo aos filmes de mandioca plastificados um caráter viscoso mais intenso e não encontrando mudança nos parâmetros ajustados pelo modelo de Burgers (modelo de viscoelasticidade linear) com a espessura dos filmes.

### **2.3.2.2 Propriedades de barreira**

As propriedades de barreira descrevem a capacidade de um filme efetuar ou inibir trocas entre o produto e o ambiente e são determinantes na sua utilização como embalagem. Dentre as propriedades de barreira, a mais discutida na bibliografia é a permeabilidade ao vapor de água que, em filmes hidrofílicos, é influenciada pelas características intrínsecas do material, pelo teor de plastificante e pelas condições ambientais de umidade relativa e temperatura as quais se encontram expostos.

O aumento da permeabilidade ao vapor de água com o aumento o teor de plastificante em filmes de hidrofílicos foi verificado por vários autores, entretanto as causas deste incremento ainda são discutidas (GONTARD *et al*, 1993; MALI, 2002; ALVES *et al*, 2007; BERTUZZI *et al*, 2007). Gontard *et al* (1993) atribuem este comportamento a uma diminuição da densidade dos filmes, ocasionada pelo caráter hidrofílico dos mesmos, o que levaria a um aumento da difusão da água na matriz. Por outro lado, Moore *et al* (2006) e Martelli *et al* (2006), trabalhando com biofilmes

protéicos, associam o aumento da permeabilidade ao vapor de água ao incremento da solubilidade ocasionado pela incorporação do plastificante e não a mudanças nos processo difusivos de transferência de massa.

A temperatura de transição vítrea é outra característica que influencia a permeabilidade uma vez que, como foi abordado anteriormente, interferem na mobilidade das cadeias poliméricas. Sendo assim, filmes que se encontrem no estado vítreo (abaixo da  $T_g$ ) apresentam permeabilidades menores dada a diminuição da distância efetiva entre as cadeias, quando comparados à materiais que se encontram no estado gomoso (acima da  $T_g$ ) (VICENTINI, 2003).

Vários autores relatam que o aumento do teor de amido eleva a permeabilidade ao vapor de água, atribuindo ao aumento do número de grupos hidrofílicos provenientes das cadeias do amido (MALI, 2002; ALVES *et al*, 2007; BERTUZZI *et al*, 2007).

A permeabilidade à gases constitui uma propriedade importante uma vez que o uso de biofilmes com permeabilidade seletiva ao  $O_2$  e ao  $CO_2$  permite o controle das trocas gasosas podendo aumentar a vida útil de frutas e hortaliças (MALI, 2002).

A natureza hidrofílica, que contribui desfavoravelmente no que se refere à permeabilidade ao vapor de água, é responsável pela baixa permeabilidade à gases que estes materiais apresentam quando condicionados em umidades relativas baixas (VICENTINI, 2003; FORSELL *et al*, 2002).

### **2.3.3 Compósitos com fibras de celulose**

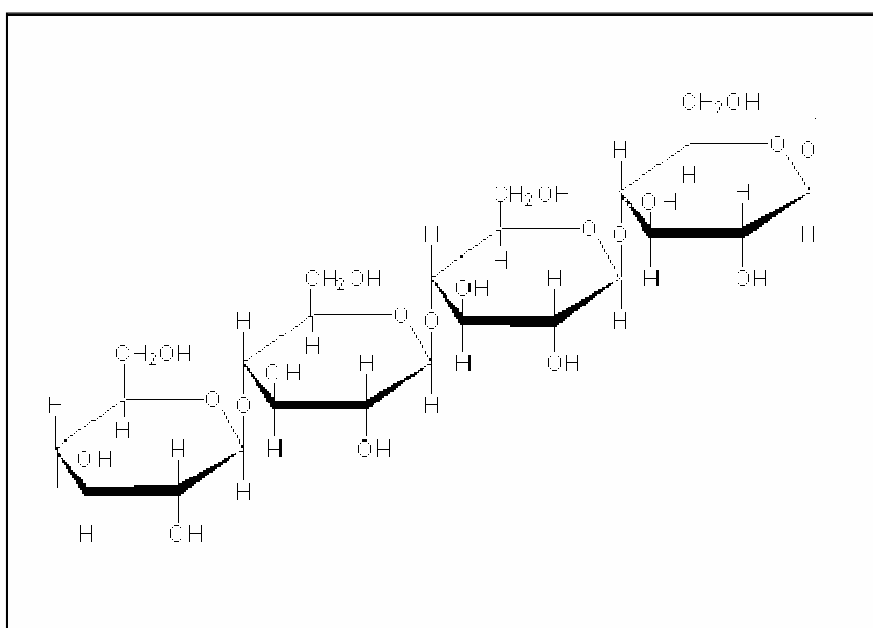
No sentido de melhorar as propriedades mecânicas e de barreira de filmes de amido, vários autores tem proposto a incorporação de outros materiais como uma alternativa interessante para este fim (BERTAN, 2003; THARABATHAN, 2003; FOLLAIN *et al*, 2006; CHANVRIER *et al*, 2006; AVEROUS; BOQUILLON, 2004; Sevio, 2003).

Dentre os materiais incorporados como agentes reforçadores, as fibras de celulose têm-se destacado devido à sua abundância, variedade, biodegradabilidade, custo baixo, provir de fontes renováveis e, principalmente, no caso dos filmes de amido, sua compatibilidade com a matriz polimérica (YU *et al*, 2006; AVÉROUS *et al*, 2001; LU

*et al*, 2006; GÁSPÁR *et al*, 2005; WOLLERDORFER; BADER, 1998).

### 2.3.3.1 Celulose

A celulose é a substância orgânica mais abundante na natureza, constitui um terço de toda a matéria vegetal e é o principal constituinte da parede celular de vegetais superiores, sendo seu elemento de estrutura mais importante (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004). É, do ponto de vista químico, um homopolissacarídeo estrutural, neutro, constituído por monômeros de  $\beta$ -D-glicose em arranjo linear, unidos por ligações  $\beta$ -1,4, cujas unidade de repetição é a celobiose (BOBBIO; BOBBIO, 2001) (Figura 2.4 ).

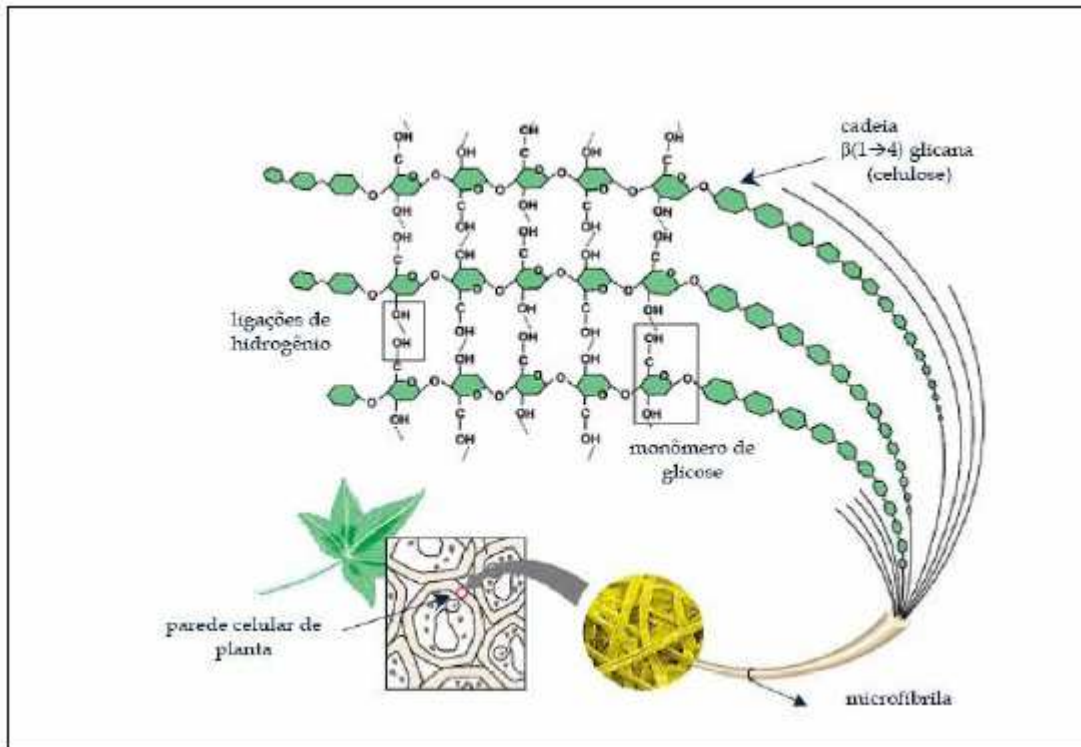


**Figura 2.4** – Estrutura da celulose (Fonte: BOBBIO; BOBBIO,2001)

As unidades de glicose podem formar ligações intra e intermoleculares e exercem um importante efeito sobre a reatividade das cadeias celulósicas. As interações intermoleculares favorecem um arranjo paralelo das cadeias formando uma estrutura fibrilar terciária que apresenta alta cristalinidade. Estas zonas cristalinas apresentam baixa capacidade de reação em processos de branqueamento, por exemplo, e a estrutura fechada dificulta a entrada de solventes. De modo contrário, as zonas amorfas, com arranjo mais desordenado são mais acessíveis e por tanto mais

reativas.

Esta forma de arranjo paralelo surge devido as ligações por ligações de hidrogênio entre as longas cadeias que constituem a celulose, dando origem às microfibrilas (Figura 2.5) (RAVEN *et al*, 2001).



**Figura 2.5** – Estrutura da microfibrila de celulose (Adaptado de [www.papiergeschiedenis.nl](http://www.papiergeschiedenis.nl))

A microfibrila pode ser composta por quantidades variáveis de cadeias de celulose que podem variar de 36 até 1200 para celulose extraída de algas. A estrutura da celulose obtida de plantas tem sido identificada através de microscopia eletrônica, onde foi observada uma estrutura sextavada denominada roseta (RECOUVREUX, 2004).

### 2.3.3.2 Propriedades funcionais dos compósitos amido-celulose

Vários tipos de fibras de celulose têm sido utilizados para formação de biocompósitos com amido: microfibras de polpa de batata (DUFRESNE; VIGNON, 1998), fibras de madeira branqueadas (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004; AVÉROUS *et*

*al*<sup>b</sup>, 2001; FUNKE *et al*, 1998; FOLLAIN *et al*, 2006), polpa branqueada de eucalipto (CURVELO *et al*, 2001), sisal (ALVAREZ; VASQUEZ, 2004), rami (WOLLERDORFER; BADER, 1998; LU *et al*, 2006), algodão (MA *et al*, 2005) e cânhamo (OCHI, 2006). Estes estudos indicam uma grande compatibilidade entre a matriz polimérica e as fibras, como resultados de interações intermoleculares entre os componentes, o que resultou em melhora da performance mecânica e de barreira ao vapor de água dos compósitos.

A maioria dos trabalhos aborda o incremento da performance mecânica de compósitos através de ensaios de tração e apontam um aumento da tração na ruptura e do módulo de Young acompanhados de uma diminuição da elongação na ruptura na medida que o teor de fibras nos materiais aumenta. Este comportamento foi atribuído ao caráter reforçador das fibras de celulose dada a similaridade estrutural com o amido, que permite uma forte adesão entre a matriz polimérica e a fibra (AVÉROUS *et al*<sup>a</sup>, 2001; ALVAREZ; VASQUEZ, 2004; WOLLERDORFER; BADER, 1998; FOLLAIN *et al*, 2006; CURVELO *et al*, 2001; MA *et al*, 2005).

Em ensaios mecânicos dinâmicos em blendas de amido de trigo com fibras nanocristalinas de rami foi observado um aumento do módulo de armazenamento ( $E'$ ) com o incremento do teor de fibras, o que foi atribuído a um aumento da estabilidade térmica dos compósitos quando comparados com os materiais sem fibras. Nesta mesma pesquisa foram observadas duas zonas de transição de fase: a primeira foi encontrada entre  $-75^{\circ}\text{C}$  e  $40^{\circ}\text{C}$  e foi atribuída a  $T_g$  da fase rica em glicerol e a segunda entre  $0^{\circ}\text{C}$  e  $50^{\circ}\text{C}$  que foi atribuída a  $T_g$  da fase rica em amido (LU *et al*, 2006).

Comportamentos similares foram observados por Avérous *et al* (2001) que trabalharam com compósitos de amido de trigo e fibras branqueadas de celulose. Os autores observaram duas  $T_g$ : a primeira associada a fase rica no plastificante e a segunda associada à fase rica em amido. Eles verificaram uma diminuição do módulo de armazenamento e um aumento significativo da segunda  $T_g$  com a introdução de fibras. Os pesquisadores relatam que quando o teor de fibras nos compósitos passou de 0% para 10 % (em massa) de fibras a  $T_g$  passou de  $31^{\circ}\text{C}$  para  $59^{\circ}\text{C}$  e atribuem este comportamento às fortes interações entre as duas cadeias de polissacarídeos (fibras-amido).

Alguns autores observaram que o aumento no teor de fibras em compósitos de amido resultou em um pequeno ganho de estabilidade térmica, que foi verificado através do incremento da temperatura de taxa máxima de degradação que variou entre  $300^{\circ}\text{C}$  e  $370^{\circ}\text{C}$ , dependendo da fibra utilizada (ALVAREZ; VÁSQUEZ, 2004; CURVELO *et al*, 2001; AVÉROUS; BOQUILLON, 2004; Ma *et al*, 2005). Alvarez e

Vázquez (2004), trabalhando com blendas de amido e fibras de celulose (sisal), observaram duas etapas de decomposição das mesmas: o primeiro pico aparece em torno de 300°C e corresponde à decomposição da hemicelulose e das ligações glicosídicas da celulose e um segundo pico, em torno de 360°C, que é associado a degradação da  $\alpha$ -celulose.

Yu *et al* (2006) relatam que a adição de fibras em materiais a base de amido elevam a cristalinidade, ao que os autores atribuem a dois efeitos simultâneos: à natureza mais cristalina das fibras e ao efeito das fibras sobre a amilose no sentido de orientar a cristalização da mesma. Ma *et al* (2005), trabalhando com compósitos de microfibras de celulose e amido de milho, verificaram incremento da cristalinidade na medida que aumentou o teor de fibras e associaram um pico intenso em 22,5° à cristalinidade da celulose.

Forllain *et al* (2006), Curvelo *et al* (2001), Lu *et al* (2006); Dufresne & Vignon (1998); Funke *et al* (1998) e Ma *et al* (2005) observaram uma diminuição da umidade de equilíbrio com o teor de fibras em compósitos com amido. Este comportamento, segundo Curvelo *et al* (2001), pode estar associado ao caráter mais hidrofílico do amido quando comparado com as fibras e a uma possível absorção do glicerol por parte das fibras, o que disponibilizaria menos sítios ativos para ligação da água. Ma *et al* (2005), por outro lado, associaram a diminuição da umidade dos compósitos ao aumento da cristalinidade ocasionado pela introdução das fibras e Lu *et al* (2006) atribuem o fenômeno à presença de fortes interações amido-fibras que levariam a uma compactação da matriz.

## **2.4 PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM BIOFILMES**

Como já foi abordado, os biofilmes a base de amido apresentam boas propriedades de barreira a gases, mas possuem alta permeabilidade ao vapor de água como consequência de seu caráter hidrofílico. O estudo da transferência de massa em filmes é abordado comumente através da utilização de três parâmetros: a permeabilidade, a solubilidade e a difusividade.

A alta permeabilidade ao vapor de água que estes materiais apresentam, constitui um obstáculo a sua utilização em embalagens, o que tem levado a que estudos de transferência de massa abordem estes processos a partir do transporte

de vapor de água.

Ray *et al* (2000) descrevem o transporte de água através de filmes poliméricos em quatro etapas: adsorção do vapor na superfície do filme, solubilização do vapor na matriz polimérica, difusão do vapor através da matriz e dessorção do vapor na outra superfície do filme.

A determinação da permeabilidade é feita utilizando métodos gravimétricos e está associada a processos de solubilização e difusão do soluto através do filme (KROCHTA *et al*, 1994). Sendo assim, a permeabilidade ( $K^w$ ) pode ser descrita, matematicamente com o produto do coeficiente efetivo de difusão ( $D^w$ ) e o coeficiente de sorção do vapor de água no filme ( $S^w$ ) (Equação 2.1).

$$K^w = D^w \cdot S \quad (2.1)$$

onde,  $K^w$  é dado em (g/m.s.Pa),  $D^w$  em (m<sup>2</sup>/s) e  $S$  em (g/m<sup>3</sup>.Pa).

Esta abordagem aplicada a filmes hidrofílicos ganha um grau de complexidade uma vez que vários autores apontam a dependência da permeabilidade à umidade relativa (SAKANAKA, 2007; MOORE *et al*, 2006; MARTELLI *et al*, 2006).

Sakanaka (2007), trabalhando com filmes extrusados de blendas amido termoplástico com poli(butireno succinato co-adipato) (PBSA), observou aumento de até 20 vezes na permeabilidade ao vapor de água dos filmes quando o gradiente de umidade relativa passou de 0%-33% para 64%-100%.

Comportamentos similares foram observados em filmes protéicos por Moore *et al* (2006) e Martelli *et al* (2006), que trabalharam com filmes de queratina de penas de aves e Roy *et al* (2000) com filmes de glúten.

O coeficiente de sorção ( $S$ ) é de difícil determinação experimental, entretanto ele pode ser representado como o produto da densidade específica do filme e do coeficiente de solubilidade ou higroscopicidade ( $\beta$ ), conforme a equação

$$S = \rho^s \cdot \beta \quad (2.2)$$

onde  $\rho^s$  é dada em g sólidos seco/ m<sup>3</sup> e  $\beta$  é dado em g água/g sólido seco.Pa.

Larotonda *et al* (2005) propuseram a determinação de  $\beta$  através da diferenciação da equação de GAB (Equação 2.3), ajustada à isoterma de sorção em relação à  $a_w$  e divisão do resultado pela pressão de vapor ( $p_s$ ) na temperatura em que foi

feita a isoterma. O modelo de GAB tem sido utilizado por vários autores que trabalham com filmes hidrofílicos uma vez que descreve bem os dados experimentais.

$$X_w = \frac{C k m_o a_w}{[(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)]} \quad (2.3)$$

onde  $X_w$  é a umidade de equilíbrio e  $k$ ,  $C$  e  $m_o$  são os parâmetros de ajuste do modelo.

Sendo assim, o coeficiente de solubilidade do vapor de água no filme na temperatura em que foi determinada a isoterma é dado pela Equação 2.4.

$$\beta = \frac{C k m_o}{p_s} \frac{1}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)} \frac{a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)} \frac{[-k(1 - k a_w + C k a_w) + (1 - k a_w)(-k + C k)]}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)} \quad (2.4)$$

Deste modo, determinados os valores de  $\beta$ , da permeabilidade e da densidade específica do filme, é possível estimar o coeficiente efetivo de difusão através da Equação 2.5.

$$K^w = D^w \cdot \rho^s \cdot \beta \quad (2.5)$$

Obtidos os parâmetros que descrevem a transferência de massa, é possível determinar quais os mecanismos que comandam o transporte de vapor de água em filmes hidrofílicos, levando em conta, ainda, que as propriedades de barreira dos mesmos são afetadas por diversos fatores (formulação, características intrínsecas do polímero, etc.).

Na literatura são reportadas diferentes análises para o fenômeno do incremento da permeabilidade ao vapor de água em filmes com o aumento do teor de plastificante.

McHugh e Krotcha (1994) associam este fenômeno ao aumento dos espaços intermoleculares ocasionado pelos plastificantes. Entretanto, outros autores que trabalharam com filmes à base de proteínas verificaram que o aumento da permeabilidade está associado ao aumento da solubilidade do vapor de água com o teor de plastificante e não a uma mudança nos mecanismos difusivos de transporte de massa (MOORE *et al*, 2006; MARTELLI *et al*, 2006).

## 2.5 BIBLIOGRAFIA

ALVAREZ, V.A.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibres biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 83, p. 13-21, 2004.

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

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L.<sup>a</sup>. Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging. *Starch/Stärke*, v.53, p.368-371, 2001.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L.<sup>b</sup>. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharides composites. *Polymer*, v.42, p. 6565-6572, 2001.

AVÉROUS, L. & BOQUILLON, N. Biocomposites base don plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrates Polymers*, v.56, p.111-122, 2004.

BERTAN, L.C. Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco. *Dissertação de mestrado*, Unicamp, Campinas, 2003. 156p.

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

BOBBIO, F. O. BOBBIO, P.A. Capítulo I: Carbohidratos, In: *Introdução à Química de Alimentos*. Fundação Cargill, XV Ed. 1985, 306p.

CAO, N.; FU, Y.; HE, J. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. *Food hydrocolloid*, v.21, p.1153-1162, 2007.

CHANDRA, R. & RUSTGI, R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymers Science*, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHANDRA, R. & SOBRAL, P. J. de A. Calculation of viscoelastic properties of edible films: Application of the three models. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 20(2), 250-256, 2000.

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

CHANG, Y.H. & LIN, J.H. Effects of molecular size and structure of amylopectin on the retrogradation thermal properties of waxy rice and waxy cornstarches. *Food Hydrocolloids*, v. 21, p. 645-653, 2007.

CHANVRIER, H.; DELLA VALLE, G.; LOURDIN, D. Mechanical behaviour of corn flour and starch-zein based materials in the glassy state: A matrix-particle interpretation. *Carbohydrate Polymers*, v. 65, p. 346-356, 2006.

CHEN, H. Functional properties and application of edible films made of milk protein. *Journal of Dairy Science*, v. 78, p. 2563-2583, 1995.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MeDeiros, E.S.; CARVALHO, A.J.F.; CURVELO, A.A.S & MATTOSO, L.E.C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, v. 15, p. 268-273, 2005.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L. & GUILBERT, S. Rheological model for the mechanical properties of myofibrillar protein-based films. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 44, p. 1116-1122, 1996.

CURVELO, A.A.S., de CARVALHO, A.J.F. & AGNELLI, J.A.M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: Preliminary results. *Carbohydrate Polymer*, v. 45, p. 183-188, 2001.

DEFLOOR, I.; DEHING, I.; DELCOUR J.A. Physico-chemical properties of cassava starch. *Starch/Stärke*, v. 50, p. 58-64, 1998.

DUFRESNE, A. & VIGNON, M.R. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. *Macromolecules*, v. 31, p. 2693-2696, 1998.

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <http://www.fao.org/page/boletin.htm>. Acessado 12/04/2007.

FOLLAIN, N., JOLY, C., DOLE, P., ROGE, B. & MATHLOUTHI, M. Quaternary starch based blens: Influence of fourth component addition to the starch/water/glycerol system. *Carbohydrate Polymer*, v. 63, p. 400-407, 2006.

FORSSELL, P.M.; HULLEMAN, S.H.D.; MYLLÄRINEN, P.J. & MOATES, G.K. Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 39, p. 43-51, 1999.

FORSSELL, P.; LAHTINEN, R.; LAHELIN, M.; MYLLÄRINEN, A. Oxygen permeability of amilose and amilopectin films. *Carbohydrate polymers*, v. 47, p.125-129, 2002.

FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LINDHAUER, M.G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polymer Degradation and Stability*, v. 59, p. 293-296, 1998.

GARCIA, M.A., MARTINHO, M.N., ZARITZKY, N.E. Microestrutural characterization of plasticized starch-based films. *Starch/Stärke*, v. 52, p. 118-124, 2000.

GARCIA, V.; COLONNA, P.; BUOCHET, B. & GALLART, D.J. Structural changes of cassava starch granules alter heating at Inter.,ediate water contents. *Starch/Stärkes*, v. 48, p. 171-179, 1997.

GÁSPAR, M.; BENKÓ, Z., DOGOSSY, G., RÉCZEY, K. & CZIGÁNY, T. Reduzing water absortion in compostable starch-based plastics. *Polymer Degradation and Stability*, v. 90, p. 563-569, 2005.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; Le BOTLAN, D.; ILAR, L.J.; Colonna, P. Platification and mobility in starch-sorbitol films. *Journal of Cereal Science*, v.29, p. 237-287, 1999.

GENNADIOS, A. & WELLER, C.L. Edible films and coating from wheat and corn proteins. *Food Technology*. v. 44, p. 63-69, 1990.

GHANBARZADEH, B.; MUSAVI, M.; OROMICHIE, R.A.; REZAYI, K.; RAD, E.R.; MILANO, J. Effect os plasticizing sugars on water permeability, surface energy and microstructure properties of zein films. *LWT* , v.40, p. 1191-1197, 2007.

GONTARD, N.; GUILBERT, S & CUQ, J.L. (1992). Edible wheat gluten films: Influence of main process variables on films properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, v. 57, p. 190-199, 1992.

GONTARD, N.; GUILBERT, S & CUQ, J.L. Water and glycerol as plasticizer affect mechanical and water barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, v. 58, p. 206-211, 1993.

GONTARD, N. & GUILBERT, S. (1996). Bio-packing: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, v. 30, p. 3-15, 1996.

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

HULLEMAN, S.H.D.; KALISVAART, M.G.; JANSSEN, F.H.P.; FEIL, H. & VLIEGENTHART, J.F.G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression moulded potato starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 39, p. 351-360, 1999.

KARAN, L.B. Propriedades funcionais de multi-misturas de amido de milho, mandioca e cará e sua relação com as características físicas e moleculares. 133p. Tese. (Doutorado em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2003.

KROCHTA, J.M. & SOTHORNVIT, R. Plasticizer effect on mechanical properties of  $\beta$ - lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*, v. 50, p. 149-155, 2001.

KROCHTA, J.M.; BALDWIN, E.A. & NISPERO-CARRIEDO, M.O. (1994). In: Edible Coating and Films to Improve Food Quality. Ed. Technomic Publishing Company, Inc. USA. 10a. ed.379p.

LAROTONRA, F.D.S. Desenvolvimento de biofilmes a partir de fécula de mandioca. 98p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

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

LOURDIN, D., COIGNARD, H., BIZOT, H. e COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticized concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, v. 38, p. 5401-5406, 1997.

LU, Y., WENG, L. & CAO, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites, *Carbohydrate Polymer*, v. 63, p. 198-204, 2006.

MA, X., YU, J. & KENNEDY, J.F. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastics starch composites. *Carbohydrate Polymer*, v. 62, p.19-24, 2005.

MALI, S. Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará. 150p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, p. 129-135, 2004.

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

McHUGH, T.A.; KROCHTA, J.M. Sorbitol vs glycerol plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 42, p.841-846, 1994.

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

MONTERREY, E.S. & SOBRAL, P.J.do A. Caracterização de propriedades mecânicas e ópticas de biofilmes a base de proteínas miofibrilares de tilápia do Nilo usando uma metodologia de superfície-resposta. *Ciência e tecnologia de Alimentos*, v.19, p.1-17, 1999.

MOORE, G.R.P., MARTELLI, S.M., GANDOLFO, C., SOBRAL, P.J.A. e LAURINDO, J.B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. *Food Hydrocolloids*, v.20, p.975-982, 2006.

MYLLÄRINEN, P.; PARTANEN, R.; SÉPALA, J.; FORSSELL, P. Effect of glycerol on behaviour of amylase and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, v. 50, p. 355-361, 2002.

OCHI, S. Development of high strength biodegradable composites using Manila hemp fiber and starch-based biodegradable resin. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 37, p. 1879-1883, 2006.

OLIVAS, G.I.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Alginate-calcium films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity. *Food Science and Technology*, doi:10.1016/j.lwt.2007.02.015

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F. & EICHHORN, S. E. Capítulo 2: Estruturas de sustentação, In: *Biologia Vegetal*. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001. 906p.

RAY, S.S. & BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21 st century materials world. *Progress in Materials Science*, v. 50, p. 962-1079, 2005.

RECOUVREUX, D.O.S. Produção de celulose bacteriana: Identificação por Operon bcs e produção de biofilme celulósico por *Chromobacterium violacium*. 124p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

RIVEIRO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. Carbohidratos In: *Química dos alimentos*. Ed. Edgard Blucher, 2004. 194p.

RODRIGUEZ, P.; SAN MARTIN, M.E. & DE LA CRUZ, G.G. Calorimetria diferencial de barrido y rayos-x del almidón obtenido por nixtamalización fraccionada. *Superficies y Vacío*, v.13, p.61-65, 2001.

RYU, S.Y.; RHIM, J.W.; ROH, H.J.; KIM, S.S. Preparation and physical properties of zein coated high amylose corn starch. *Lebensmittel Wissenschaft und Technology*, v. 35, p. 680, 2002.

SAKANAKA, L.T. Confeção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA). 109p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SEVIO, L. Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido, gelatina pelo processo de extrusão – Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SOBRAL, P.J.A. Influencia da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.35, p.1251-1259, 2000.

SOTERO, P. A. Plásticos biodegradáveis trazem melhoria ambiental. Disponível em : <<http://www.uniemp.br/labjor/newsagosto2000.htm>. Acessado em 12/05/2001

SOUZA, R.C.R.; ANDRADE, C.T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. *Polimeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, p.24-30, 2000.

STADING, M.; RINDLAV-WESTLING, A. & GATENHOLM, P. Humidity-induced structural transitions in amylose and amylopectin films. *Carbohydrates Polymers*, v.45, p.209-217, 2001.

TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C.R.F. Effect of edible wheat gluten-based films and coating on refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa* quality). *Postharvest Biology and Technology*, v.36, p.199-208, 2005.

THARANATHAN, R.N. Biodegradable films and composites coating: past, present and future. *Trends in Food Science and Technology*, v. 14, p. 71-78, 2003.

VAN SOEST, J.J.G. & VLIEGENTHART, J.F.G. Crystallinity in starch plastics: consequence for material properties. *Trends in Biotechnology*, v.15, p.208-213, 1997.

VAN SOEST, J.J.G.; HULLEMAN, S.H.D.; DE WIR, D. & VLIEGENTHART, J.F.G. Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, v. 5, p.11-22, 1996.

VICENTINI, N.M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. 198p. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2003.

WOLLERDORFER, M. & BADER, H. Influence of natural fibres on mechanical properties of biodegradable polymers. *Industrial Crops and Products*, v.8, p.105-112, 1998.

YU, L.; DEAN, K. & LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, v.31, p.576-602, 2006.

## **Capítulo 3**

**Efeito do tipo e teor de plastificante sobre os processos de  
transferência de massa e propriedades mecânicas em filmes de  
amido de mandioca**

### 3.1 Introdução

O crescente acúmulo de lixo não biodegradável, aliado à dificuldade de reciclar a maioria das embalagens sintéticas disponíveis, tem incentivado as pesquisas no sentido de desenvolver materiais biodegradáveis com características que permitam seu emprego em embalagens (Krochta e Miller, 1997; Monterrey e Sobral, 1999).

A elaboração de filmes com biopolímeros envolve a utilização de pelo menos um agente formador de filme (macromolécula), um solvente e um plastificante (glicerol, sorbitol, etc.) (Bertan, 2003).

Vários estudos têm sido feitos utilizando diferentes fontes de amido para produção de filmes ou coberturas, cujos resultados indicam que esses carboidratos são materiais promissores para este fim (Garcia *et al*, 2000; Defloor *et al*, 1998; Souza e Andrade, 2000; Avérous *et al*, 2001; Mali, 2002; Nogueira *et al*, 2003; Forssell *et al*, 2002; Larotonda *et al*, 2005).

Batista (2004) afirma que as características do filme produzido dependem da estrutura do polímero, do processo de obtenção do filme e da presença de agentes plastificantes.

Os plastificantes mais utilizados em filmes de amido são polióis como o sorbitol e o glicerol, cuja eficiência está relacionada com a presença de semelhança da estrutura destes compostos com a estrutura do polímero a ser plastificado (Gontard *et al*, 1993).

A incorporação de agentes plastificantes é necessária para reduzir as forças intermoleculares do polímero, aumentando a mobilidade das cadeias dos

polímeros, permitindo que os filmes melhorem suas características mecânicas, tornando-se menos quebradiços (Krochta e Sothornvit, 2001; Mali, 2002). Entretanto a incorporação de plastificantes afeta as propriedades de barreira ao vapor de água dos filmes, uma vez que os polióis apresentam grande afinidade pela água.

Estudos realizados por Godbillot *et al* (2006) demonstram que o conteúdo de água em filmes de amido, dada a higroscopicidade intrínseca destes materiais, depende não somente do teor de plastificante, mas também da umidade relativa (URE) a que estes materiais são submetidos. Estes pesquisadores relatam que as formas de interação entre os componentes do sistema (amido+plastificante+água) se modificam em função das quantidades relativas desses componentes, podendo, inclusive, ocorrer separação de fases.

A literatura associa o comportamento da permeabilidade dos filmes ao vapor de água ( $K^w$ ) aos comportamentos simultâneos da difusividade da água na matriz polimérica ( $D^w$ ) e do coeficiente de solubilidade da água no filme ( $\beta$ ) (Krochta e Miller, 1997; Krochta e Sothornvit, 2001; Larotonda *et al.*, 2005; Moore *et al.*, 2006; Martelli *et al.*, 2006 a,b).

Poucos trabalhos abordam a influência relativa dos parâmetros  $\beta$  e  $D^w$  sobre a permeabilidade ao vapor de água em biofilmes e não foram encontrados trabalhos com esse tipo de abordagem para filmes de amido. Moore *et al.* (2006) trabalharam com filmes de queratina plastificados com glicerol e relatam que o valor de  $K^w$  aumentou em quase 6 vezes quando foi adicionado 0,09 g glicerol/ g de queratina na formulação dos filmes. Esse aumento significativo de  $K^w$  foi explicado pelo aumento da solubilidade dos filmes, uma vez que para a faixa de

UR do ar de 0,62-0,96, o valor de  $\beta$  variou de  $3,18 \times 10^{-6}$  para  $5,43 \times 10^{-5}$  g água/g matéria seca $\times$  Pa (aumento de 17 vezes), enquanto o valor do coeficiente de difusão  $D^w$  diminuiu de  $5,83 \times 10^{-6}$  para  $1,26 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s (redução de aproximadamente 4,6 vezes). Os autores observaram, ainda, que variações na espessura e densidade dos filmes também influenciaram os valores de  $K^w$  dos filmes de queratina.

Sendo assim, os objetivos deste capítulo foram: elaborar filmes de amido plastificados, verificar o efeito do tipo e teor de plastificante sobre o coeficiente de solubilidade e o coeficiente efetivo de difusão e conseqüentemente, a permeabilidade ao vapor de água e avaliar as propriedades mecânicas dos mesmos.

## **3.2 Material e Métodos**

### **3.2.1 Elaboração e condicionamento dos filmes**

Os filmes foram elaborados utilizando a técnica de “casting” onde a solução filmogênica continha 3% de amido de mandioca comercial (Yoki - Brasil). Foram utilizados glicerol (Nuclear - PA) e sorbitol (Nuclear - P.A) como plastificantes, nas concentrações de 0,25, 0,30 e 0,35 g/g amido seco. A mistura foi aquecida em banho térmico (Tecnal – mod. TE184) com agitação constante de 90 rpm até atingir 80°C e espalhada homogeneamente em placas de acrílico de 14 cm de diâmetro. A seguir as placas contendo a solução filmogênica foram secas em estufa (Tecnal - mod. TE) com circulação de ar a 40°C por 16 h. Os filmes secos foram condicionados durante 72 h em dessecadores sob umidade relativa de 58%

(solução saturada de NaBr) e temperatura de 25°C.

### **3.2.2 Avaliação subjetiva**

A avaliação subjetiva dos filmes foi realizada seguindo os parâmetros estabelecidos por Gontard (1991), citados por Mali (2002), sendo verificadas as seguintes características: continuidade, homogeneidade e manuseabilidade. A continuidade é definida como a ausência de ruptura ou fraturas após a secagem e a homogeneidade corresponde a ausência de partículas insolúveis ou bolhas visíveis a olho nu ou zonas de opacidade ou presença de cores diferentes. Finalmente, a manuseabilidade dos filmes está associada à possibilidade do mesmo ser manipulado sem riscos de ruptura.

### **3.2.3 Espessura e densidade dos filmes**

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro digital (Mitutoyo Co., Japão). A espessura final foi fixada como sendo a média de dez medidas aleatórias sobre cada filme.

A densidade dos filmes foi expressa como a média de dez determinações. Para tal, amostras dos filmes foram cortadas em quadrados de 20 x 20 mm e mediu-se a espessura (5 medidas escolhidas aleatoriamente) de cada amostra. A seguir as amostras cortadas foram colocadas em presença de pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) (Nuclear – P.A) por 20 dias a 25°C e posteriormente pesadas.

### **3.2.4 Isotermas de sorção de umidade**

As isotermas de sorção de umidade dos filmes foram determinadas pelo

método gravimétrico estático (Labuza e Ball, 2000). As amostras foram secas em ambiente fechado na presença de  $P_2O_5$  por 15 dias a  $25^\circ C$ . A seguir  $0,500 \pm 0,001 g$  de amostra (em triplicata) foram pesadas em cápsulas previamente taradas e posteriormente colocadas em dessecadores contendo diferentes soluções salinas saturadas, proporcionando umidades relativas de equilíbrio (URE) de 7, 33, 43, 53, 62, 75, 81, 84 e 90%. Os dessecadores foram vedados com auxílio de graxa de silicone e colocados em estufa a  $25^\circ C$ , até as amostras atingirem umidades de equilíbrio (8 dias). As umidades de equilíbrio das amostras foram determinadas através do método padrão da AOAC (1995). O modelo de Guggenheim, Anderson e de Boer (GAB), dado pela equação 3.1, foi utilizado para representar os dados experimentais da isoterma. Na Equação 3.1,  $a_w$  é atividade de água (URE/100),  $X_w$  é a umidade de equilíbrio (g água/ g massa seca),  $m_0$  é o teor de água na monocamada,  $C$  é a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada e  $k$  é o calor de sorção das multicamadas.

$$X_w = \frac{C.k.m_0.a_w}{[(1 - k.a_w)(1 - k.a_w + C.k.a_w)]} \quad (3.1)$$

O ajuste dos parâmetros do modelo aos dados experimentais foi feito utilizando um programa de ajuste desenvolvido em linguagem C++ no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos na Universidade Federal de Santa Catarina. O programa ajusta o modelo de GAB utilizando o método das derivadas para equação na forma linear ou quadrática.

### 3.2.5 Permeabilidade dos filmes ao vapor de água ( $K^w$ )

As permeabilidades ao vapor de água foram determinadas em células de difusão específicas para este fim (Sarantópoulos *et al*, 2002) usando-se três gradientes diferentes de umidade relativa (2-33%, 33-64% e 64-90%). Discos de 0,005 m<sup>2</sup> de filmes foram fixados em células de difusão de alumínio contendo os diferentes sais e colocados em cubas herméticas contendo as soluções saturadas por 15 h a 25°C. A solução de menor umidade relativa foi colocada dentro das células de difusão e solução de maior umidade relativa dentro das cubas de modo a que a permeação de vapor de água fosse no sentido da cuba para dentro das células.

A transferência ao vapor de água através do filme foi medida pelo ganho de massa da cápsula em função do tempo. A permeabilidade foi determinada através da equação 3.2.

$$K^w = \frac{W\delta}{S P_s (a_{w1} - a_{w2})} \quad (3.2)$$

onde  $\delta$  é a espessura média do filme, S é área de permeação (0,005 m<sup>2</sup>),  $a_{w1}$  é o valor de (URE/100) dentro da cuba,  $a_{w2}$  é o valor de (URE/100) no interior da célula,  $P_s$  é a pressão de saturação da água na temperatura do experimento (25°C) e  $W=GM/t$  (g de água/h) foi calculado por regressão linear dos dados de ganho de massa (GM) em função do tempo (t) no estado estacionário.

### 3.2.6 Determinação dos coeficientes de solubilidade e de difusão efetivo

Utilizando a metodologia proposta por Larotonda *et al* (2005) foi calculado o coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) dos materiais (g água/g sólido seco.Pa) como sendo igual a primeira derivada do modelo que correlaciona a umidade de equilíbrio em função da atividade de água (Equação 3.1 - GAB) e dividida pela pressão de vapor da água ( $p_s$ ) na temperatura que a isoterma foi determinada (Equação 3.3).

$$\beta = \frac{C k m_o}{p_s} \frac{\frac{1}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)}}{\frac{a_w}{[(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)]^2} [-k(1 - k a_w + C k a_w) + (1 - k a_w)(-k + C k)]} \quad (3.3)$$

onde  $\beta$  é o coeficiente de solubilidade; C,  $m_o$  e k são os parâmetros do modelo de GAB

Uma vez obtidos os valores de  $\beta$  e com a permeabilidade ( $K^w$ ) e a densidade dos filmes ( $\rho^s$ ) determinadas experimentalmente foi possível obter o coeficiente de difusão ( $D^w$ ) através da equação 3.4.

$$K^w = \rho^s \cdot D^w \cdot \beta \quad (3.4)$$

Para o cálculo do coeficiente de difusão efetivo foi utilizado o valor de  $\beta$  correspondente à mediana das UR utilizada na determinação da respectiva permeabilidade.

### 3.2.7 Ensaio mecânicos de tração

As propriedades de tração foram determinadas em texturômetro Stable MicroSystem (mod. TAXT2i - Inglaterra), acoplado a uma célula de carga de 25 kg, utilizando a norma ASTM D-882-91 (1996). As amostras foram cortadas em dimensões de 25,4 mm por 100 mm e ajustadas às garras do equipamento, cuja distância inicial era de 100 mm. A velocidade de tração utilizada foi de 0,8 mm/s. As propriedades de tração determinadas foram: alongamento na ruptura (%), módulo de Young (MPa) e tração na ruptura (MPa).

## 3.3 Resultados e Discussão

### 3.3.1 Avaliação subjetiva dos filmes

Na Tabela 3.1 são mostrados os resultados da avaliação subjetiva dos filmes onde foram verificadas a homogeneidade, manuseabilidade e continuidade dos mesmos.

Tabela 3.1 – Avaliação subjetiva dos filmes de amido plastificados com diferentes teores de glicerol e sorbitol

<b>Plastificante e Concentração*</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Continuidade</b>	<b>Homogeneidade</b>	<b>Manuseabilidade</b>
Sorbitol	0,25 S25	XX	XXX	XX
	0,30 S30	XX	XXX	XX
	0,35 S35	XXX	XXX	XXX
Glicerol	0,25 G25	XXX	XXX	XXX
	0,30 G30	XXX	XXX	XXX
	0,35 G35	XXX	XXX	XXX

x – deficiente; xx – boa; xxx – excelente.\* Concentração em g de plastificante/g de amido seco.

Em geral os filmes plastificados com glicerol foram mais contínuos que os com sorbitol, não tendo apresentado fraturas ou rupturas.

Os filmes elaborados com 0,25 e 0,30 g de sorbitol/g amido seco apresentaram-se quebradiços e no caso da primeira formulação algumas placas apresentaram fraturas logo após o processo de secagem.

Os filmes com 0,35 g de glicerol/g amido seco mostraram, em alguns casos, formação de zonas de descontinuidade, mais claras como se houvesse separação de fases.

### 3.3.2 Espessura e densidade dos filmes

A espessura e a densidade dos filmes elaborados com amido de mandioca utilizando glicerol e sorbitol como plastificantes são apresentadas na Tabela 3.2.

Não houve diferença entre as formulações no que se refere à espessura, apontando que o controle da massa de solução filmogênica durante o processo de espalhamento se mostrou efetivo para reduzir a variabilidade deste parâmetro.

Tabela 3.2 –Espessura e densidade dos filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol e sorbitol

<b>Plastificante</b>	<b>Concentração de plastificante (g/g amido seco)</b>	<b>Espessura (µm)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Sorbitol	0,25	88 ± 12 <sup>a</sup>	1,9 ± 0,3 <sup>a</sup>
	0,30	92 ± 9 <sup>a</sup>	2,2 ± 0,1 <sup>a</sup>
	0,35	94 ± 10 <sup>a</sup>	2,2 ± 0,1 <sup>a</sup>
Glicerol	0,25	89 ± 16 <sup>a</sup>	2,0 ± 0,3 <sup>a</sup>
	0,30	90 ± 11 <sup>a</sup>	2,5 ± 0,2 <sup>a</sup>
	0,35	91 ± 13 <sup>a</sup>	2,2 ± 0,2 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> médias com letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey (p<0,05)

Comportamento similar foi apresentado pela densidade dos materiais, onde a composição dos filmes não afetou a densidade dos mesmos.

### 3.3.3 Isotermas de sorção de umidade

As isotermas de sorção de umidade dos filmes com diferentes concentrações de plastificante são mostradas na Figura 3.1 onde as linhas contínuas correspondem ao ajuste. Os parâmetros do modelo de GAB ( $m_0$ ,  $C$  e  $k$ ) e os coeficientes de correlação dos ajustes estão na Tabela 3.3.

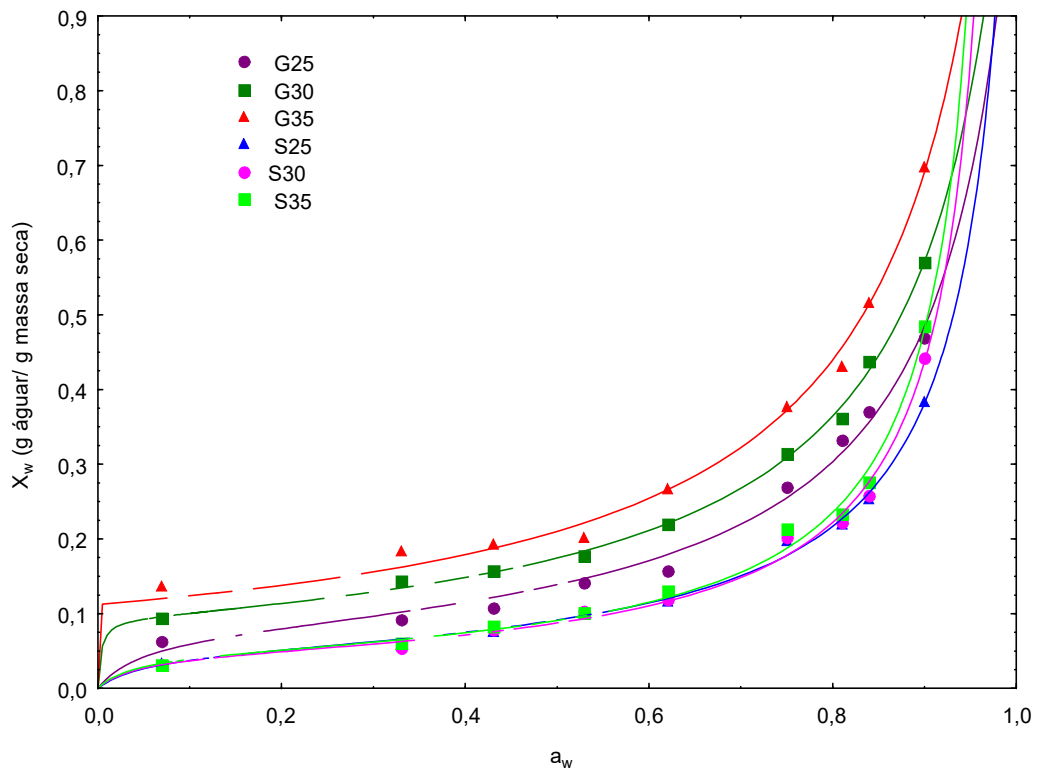


Figura 3.1 –Isotermas de sorção de filmes de amido de mandioca plastificados com diferentes concentrações de glicerol ou sorbitol a 25°C ajustadas pelo modelo de GAB

Tabela 3.3 – Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção de filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol e sorbitol

Filme	Parâmetros do modelo de GAB		
	$m_0$	$k$	$C$
G25	0,078	0,93	18
G30	0,094	0,93	35
G35	0,111	0,93	246
S25	0,046	0,97	22
S30	0,046	1,00	28
S35	0,047	1,00	30

$m_0$ ,  $k$ ,  $C$  - parâmetros do modelo de GAB sendo  $m_0$  dado em g água/g sólido seco. Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) > 0,99 para todos os ajustes

O modelo de GAB ajustou-se satisfatoriamente aos dados experimentais, como já foi verificado por outros autores que trabalharam com biofilmes (Mali, 2002; Mali *et al*, 2005; Larotonda *et al*, 2005; Martelli *et al*<sup>a</sup>, 2006 ; Godbillot *et al*, 2006). As isotermas de absorção foram do tipo sigmoidal, para todos os filmes, comportamento característico de materiais hidrofílicos. Os filmes com glicerol apresentaram umidades de equilíbrio superiores aos filmes com sorbitol em toda faixa de atividade de água testada.

Nos filmes com glicerol houve aumento das umidades de equilíbrio com o aumento do teor de plastificante, em toda faixa de atividade de água testada. No entanto, as isotermas dos filmes onde foi utilizado sorbitol mostraram umidades de equilíbrio similares para todas as concentrações de plastificante utilizadas, indicando uma menor sensibilidade destes materiais à água na faixa de concentrações estudadas (0,25 a 0,35 g de sorbitol/g amido seco). Este comportamento se manifestou através do aumento de  $m_0$  com o aumento do teor

de glicerol, que se manteve praticamente constante nos filmes plastificados com sorbitol. A diferença de comportamento entre os materiais produzidos pode estar associada às diferenças nas interações moleculares entre o plastificante e o amido, uma vez que a relação do número de grupos hidroxila por massa molar dos mesmos é igual para ambos. Mali *et al* (2005), trabalhando com filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol e sorbitol, relataram valores dos parâmetros do modelo de GAB similares aos determinados neste trabalho, assim como umidades de equilíbrio maiores nos filmes que utilizaram glicerol. Estes autores atribuem este comportamento ao menor tamanho da molécula de glicerol em relação à de sorbitol, o que permitiria uma maior interação do mesmo com as cadeias poliméricas do amido.

O valor do parâmetro  $C$ , classicamente associado ao calor de sorção da monocamada, aumentou com o aumento da concentração de ambos plastificantes nos filmes. A ordem de grandeza destas constantes se mostrou coerente com valores encontrados por outros pesquisadores que trabalharam com biofilmes (Bertan, 2003; Mali *et al*, 2005; Sakanaka *et al*, 2004; Vicentini, 2003).

Observou-se também que o valor de  $k$  não foi afetado pela composição dos filmes, comportamento também observado por Coumplant *et al* (2000) e Mali *et al* (2005).

### 3.3.4 Permeabilidade ao vapor de água, coeficiente de solubilidade e coeficiente de difusão.

Os dados de permeabilidade ao vapor de água são mostrados na Tabela 3.4, representando médias de triplicatas. A permeabilidade ao vapor de água dos filmes plastificados com glicerol variou de  $1,59 \times 10^{-07}$  g.m/m<sup>2</sup>.h.Pa quando se utilizou 0,25 g de glicerol/g amido a  $1,04 \times 10^{-06}$  g.m/m<sup>2</sup>.h.Pa quando se utilizou 0,35 g de glicerol/g amido. Os filmes plastificados com sorbitol apresentaram, em geral, permeabilidade ao vapor de água inferior que os filmes plastificados com glicerol variando de  $4,89 \times 10^{-08}$  g.m/m<sup>2</sup>.h.Pa (0,25 g sorbitol/g amido) a  $9,71 \times 10^{-07}$  g.m/m<sup>2</sup>.h.Pa (0,35 g sorbitol/ g amido).

Em todas as condições estudadas ocorreu o aumento da permeabilidade ao vapor de água ( $K^w$ ) dos filmes com o teor de plastificante, o que foi acompanhado pelo incremento do coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ), enquanto o coeficiente de difusão ( $D^w$ ) se manteve praticamente constante, como observado na Tabela 3.4.

O aumento de grupos hidroxilas provenientes do plastificante utilizado tornaram os filmes mais higroscópicos, o que estaria associado, por sua vez, ao aumento de  $\beta$ . Verifica-se que o aumento da concentração de plastificante não afetou  $D^w$ , um indicativo de que os espaços livres intermoleculares não foram afetados por esta variável. Como o coeficiente de difusão efetivo engloba os processos de transferência de massa que levam em conta o volume livre que as moléculas de soluto percorrem no sólido, se o aumento do teor de plastificante aumentasse os espaços intermoleculares como já foi apontado por Gontard *et al* (1993)  $D^w$  aumentaria, o que não ocorreu.

Tabela 3.4 – Permeabilidades ao vapor de água ( $K^w$ ), densidade ( $\rho$ ), coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) e coeficiente de difusão efetivo ( $D^w$ ) de filmes de amido de mandioca plastificados com diferentes concentrações de glicerol ou sorbitol e sob diferentes gradientes de umidade relativa de equilíbrio ( $\otimes$ URE)

Filme	$\otimes$ URE	$K^w \cdot 10^7$ (g.m/m <sup>2</sup> .h.Pa)	$\rho \cdot 10^{-6}$ (g/m <sup>3</sup> )	$\beta \cdot 10^6$ (g/g.Pa)	$D^w \cdot 10^8$ (m <sup>2</sup> /h)
G25	2%-33%	1,59±0,13		1,74	4,48
	33%-62%	2,46±0,18	1,98	2,49	5,00
	62%-90%	10,1±0,46		8,73	5,92
S25	2%-33%	0,49±0,04		1,21	2,14
	33%-62%	0,51±0,03	1,89	1,81	1,49
	62%-90%	0,84±0,08		7,40	0,60
G30	2%-33%	2,33±0,34		1,99	4,76
	33%-62%	3,43±0,26	2,46	3,09	4,51
	62%-90%	10,3±0,17		10,5	3,96
S30	2%-33%	0,59±0,04		1,14	2,37
	33%-62%	0,59±0,02	2,20	1,82	1,47
	62%-90%	8,81±0,08		8,29	4,83
G35	2%-33%	2,42±0,16		1,68	6,56
	33%-62%	4,42±0,25	2,19	3,59	5,62
	62%-90%	10,4±0,48		12,9	3,68
S35	2%-33%	0,76±0,03		1,17	2,90
	33%-62%	0,82±0,02	2,23	1,92	1,90
	62%-90%	9,71±0,86		8,94	4,87

Por outro lado, em todas as formulações, os valores de  $K^w$  aumentaram com o aumento das umidades relativas utilizadas nas células de difusão. Na formulação G25, quando o gradiente de umidade relativa de equilíbrio ( $\otimes$ URE) passou de 2-33% para 33-64% houve um aumento de  $K^w$  de 55% e quando o  $\otimes$ URE passou de 33-64% para 64-90% o aumento foi de 310%.

Quando se utilizou sorbitol observou-se um comportamento similar ao encontrados nos filmes elaborados com glicerol, entretanto o aumento na permeabilidade foi menor sob umidades relativas menores. Na formulação com 0,25 g sorbitol/g amido, quando o gradiente passou de 2%-33% para 33%-64% houve um aumento de  $K^w$  de aproximadamente 4% e quando o  $\otimes$ URE passou de 33%-64% para 64%-90% o aumento foi entorno de 65 %.

O efeito da umidade relativa sobre a permeabilidade ao vapor d'água pode ser dividido em duas etapas: a primeira, onde o aumento da permeabilidade com o  $\otimes$ URE é lento (2-33% e 33-64%), e uma segunda etapa, onde há uma elevação drástica da permeabilidade no gradiente com umidades relativas mais altas (64-90%). Na análise destes processos é importante abordar a variação das permeabilidades em função do efeito que a umidade relativa exerce sobre  $\beta$  e  $D^w$ . Nestas duas etapas verifica-se que o aumento da permeabilidade foi acompanhado pela elevação da hidroflicidade, caracterizado pelo aumento do valor de  $\beta$ , e diminuição do coeficiente de difusão.

Na Figura 3.2, quando se analisa o comportamento do coeficiente de solubilidade para todas as formulações, observa-se que para atividades de água abaixo de 0,10 o aumento da mesma diminui a hidroflicidade que se mantém praticamente constante até atividades de água em torno de 0,60, a partir da qual há uma elevação drástica de  $\beta$ . Este comportamento é corroborado por Godbillot *et al* (2006) que verificaram efeito similar quando estudaram o teor de água em filmes de amido de trigo, com diferentes teores de plastificante e condicionados

em distintas URE. Estes autores observaram que filmes contendo 20% de glicerol apresentaram um mínimo de hidratação em torno de 60% de URE, e atribuíram este comportamento à competição entre o glicerol e a água pelos sítios de ligação do amido. A partir desta umidade ocorre um aumento do conteúdo de água dos filmes devido à hidratação do glicerol. De acordo com os autores, em URE em torno de 58% a concentração de saturação de glicerol foi de 17%, acima deste valor tem-se glicerol “livre”, ocorrendo a separação de fases.

Desta forma o aumento brusco da permeabilidade dos filmes está associado ao aumento da hidroflicidade dos mesmos, uma vez que o coeficiente de difusão diminuiu. Tal comportamento pode ser associado à saturação dos sítios de ligação do amido pela água, sítios estes que, inicialmente, se encontravam ocupados pelo plastificante. Sob umidades relativas elevadas a disponibilidade de água é alta, o que poderia induzir à separação de fases, fenômeno reportado por outros autores (Lourdin *et al*, 1997; Godbillot *et al*, 2006).

Os coeficientes de solubilidade dos filmes com glicerol foram maiores que as dos filmes com sorbitol sob gradientes de URE de 2-33% e 33-64%. Entretanto esses valores invertem-se sob gradiente 64-90% devido à diferença de comportamento do plastificante na solução formada, provavelmente pela separação de fases, que foi favorecida pela conformação linear do sorbitol uma vez que a relação de grupos hidroxila por massa de plastificante é a mesma para ambos.

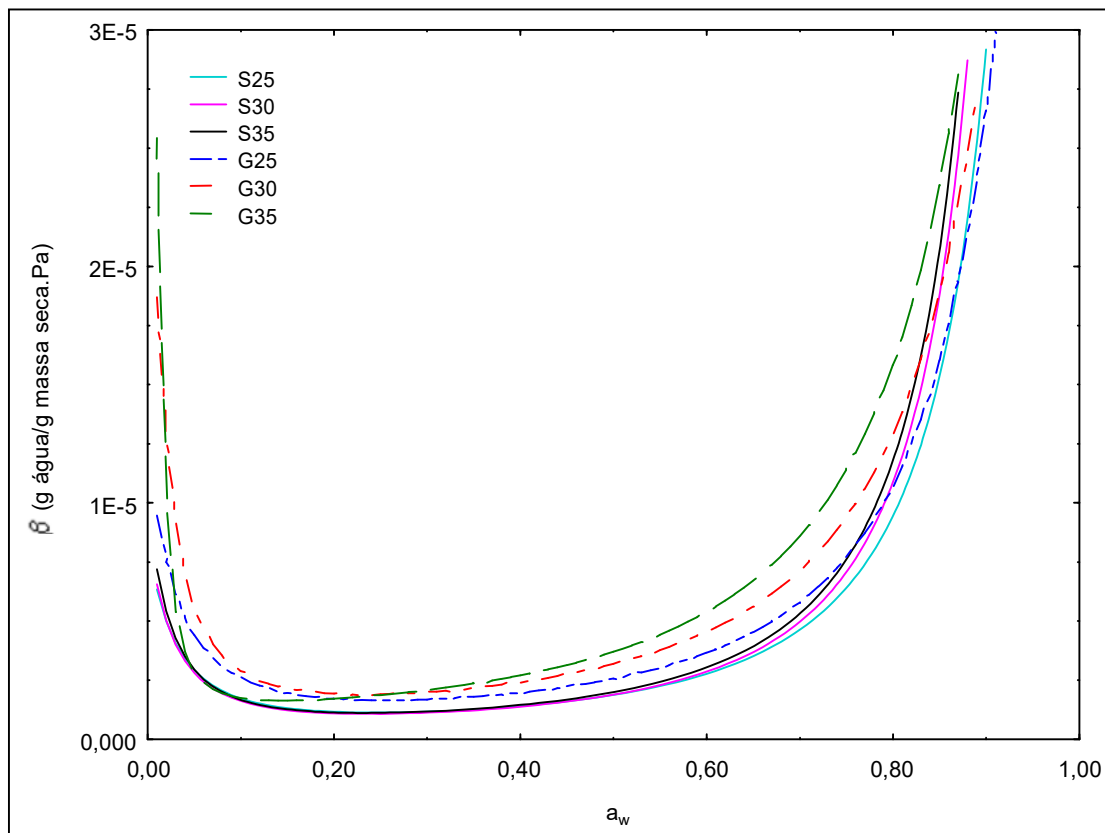


Figura 3.2 – Variação do coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) com a atividade de água ( $a_w$ ) de filmes de amido de mandioca plastificados com diferentes concentrações de glicerol ou sorbitol

Mali (2002), trabalhando com filmes a base de amido de cará com teores de plastificante inferiores aos utilizados neste trabalho, determinou a permeabilidade ao vapor de água numa faixa de UR de 2-75%, encontrando valores da ordem de  $10^{-7}$  g.m/m<sup>2</sup>.h.Pa, similares ao encontrados por Sakanaka *et al* (2004) para filmes de amido de mandioca nas mesmas condições de umidade relativa. Os dados de permeabilidades encontrados neste trabalho se mostram coerentes com os dados

da literatura e as diferenças podem estar associadas ao uso de condições experimentais diferentes, uma vez que foi verificada a importância da URE na determinação da mesma.

### 3.3.5 Ensaios de tração

Na Tabela 3.5 são mostrados os resultados dos ensaios mecânicos em termos de tensão na ruptura (T), alongação na ruptura ( $\epsilon$ ) e módulo de Young (Y) dos filmes de amido plastificados com glicerol e sorbitol. O aumento no teor de plastificante diminuiu a tensão na ruptura e aumentou a alongação dos filmes. Vários autores relatam que o teor de plastificante em filmes hidrofílicos é um fator que modifica sensivelmente as propriedades mecânicas dos mesmos (Mali *et al*, 2005; Gontard *et al*, 1993 ; Vicentini, 2003 ; Chang *et al*, 2006 ; Parris *et al*, 1995).

Tabela 3.5 – Tensão na ruptura (T); alongação na ruptura ( $\epsilon$ ) e módulo de Young (Y) de filmes de amido de mandioca plastificados com diferentes concentrações de glicerol ou sorbitol

<b>Filme</b>	<b>T</b> (MPa)	$\epsilon$ (%)	<b>Y</b> (MPa)
S25	17,6 $\pm$ 2,2 <sup>a</sup>	3,0 $\pm$ 0,4 <sup>a</sup>	896 $\pm$ 224 <sup>a</sup>
S30	8,4 $\pm$ 1,0 <sup>b</sup>	4,1 $\pm$ 0,8 <sup>a</sup>	594 $\pm$ 47 <sup>b</sup>
S35	2,3 $\pm$ 0,6 <sup>c</sup>	35,2 $\pm$ 4,8 <sup>b</sup>	46 $\pm$ 9 <sup>c</sup>
G25	9,9 $\pm$ 0,6 <sup>b</sup>	45,3 $\pm$ 3,1 <sup>b</sup>	235 $\pm$ 87 <sup>d</sup>
G30	1,4 $\pm$ 0,2 <sup>d</sup>	95,6 $\pm$ 4,7 <sup>c</sup>	18 $\pm$ 4 <sup>e</sup>
G35	1,0 $\pm$ 0,1 <sup>d</sup>	99,7 $\pm$ 9,6 <sup>c</sup>	11 $\pm$ 2 <sup>e</sup>

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

O módulo de Young diminuiu com o aumento do teor de plastificante, indicando uma redução da rigidez tanto nos filmes com sorbitol quanto nos com glicerol. Os filmes plastificados com sorbitol foram mais quebradiços o que condiz com os resultados da avaliação empírica. Quando a concentração passa de 0,25 g de plastificante/ g de amido para 0,35 g de plastificante /g amido o módulo de Young diminui em torno de 20 vezes para os dois plastificantes utilizados. Estes resultados são corroborados por estudos feitos por outros autores que trabalhando com filmes a base de amido de mandioca observaram que um aumento no teor de plastificantes promoveu uma diminuição da rigidez dos mesmos (Chang *et al* 2006 , Mali *et al*, 2005; Vicentini, 2003; Mali et al 2004).

Por outro lado, para as mesmas concentrações de plastificante, os filmes com sorbitol apresentaram valores maiores de resistência à tração, em torno de 1,8 vezes para 0,25 g/ g amido, 6 vezes para 0,30 g/ g amido e 2,3 vezes para 0,35 g/ g amido o que já foi verificado por outros autores (Cuq et al, 1997; Mali et al, 2005) que verificaram que plastificantes de peso molecular menor possuem uma maior capacidade de plastificar o que torna o glicerol um plastificante mais efetivo.

Os dados reportados neste trabalho corroboram os valores tensão relatados por Mali *et al* (2005) que trabalhando com amido de mandioca e com 0,20 g de plastificante/ g amido encontraram valores entre 20 e 30 MPa quando utilizaram sorbitol e entre 5 e 10 MPa quando utilizaram glicerol.

Os filmes plastificados com sorbitol foram mais rígidos que os plastificados com glicerol quando se utilizou a mesma concentração de plastificante. Por

exemplo, o módulo de Young para filmes que se utilizou 0,35 g de plastificante/ g de amido seco foi de  $896\pm 224$  MPa nos filmes contendo sorbitol e de  $235\pm 87$  MPa os filmes contendo glicerol.

Estes resultados foram similares aos relatados por Mali *et al* (2006) trabalhando com amido de mandioca plastificado com 0,20 e 0,40 g de glicerol/ g amido encontraram valores do módulo de Young  $409\pm 30$  e  $9\pm 1$  MPa, respectivamente, dados . Este valores estão coerentes com os dados apresentados neste trabalho onde para 0,35 g de glicerol/g amido o modulo de Young foi de  $11\pm 2$  MPa e para 0,25 g de glicerol/ g amido foi de  $235\pm 87$  MPa.

### **3.4 Conclusões**

A umidade relativa de equilíbrio, o tipo e teor de plastificante afetam consideravelmente a hidroflicidade de filmes de amido de mandioca e conseqüentemente sua permeabilidade ao vapor de água. Desta forma seria interessante a criação de normas específicas para determinação da permeabilidade de filmes higroscópicos, onde fosse necessário testar diversas faixas de URE, pois as normas oficiais usualmente utilizadas foram desenvolvidas para plásticos convencionais onde a permeabilidade não é afetada pela UR.

A permeabilidade ao vapor de água dos materiais estudados aumentou com a concentração de plastificante e com a umidade relativa e apresentaram um aumento de umidade absoluta com o aumento do teor de plastificante devido ao incremento de grupos hidroxilas provenientes do glicerol e do sorbitol.

Filmes submetidos a ambientes com umidades relativas acima de 60% apresentaram um salto na permeabilidade associado ao incremento brusco da

solubilidade.

O aumento do teor de plastificante tornou os filmes menos rígidos e diminuiu a tensão de ruptura.

### 3.5 Bibliografia

AOAC. (1995). Official Methods of Analysis of AOAC international, Arlington, In: Association of Official Analytical Chemistry. 16 th, ed. Vol. 2 Washington (USA).

ASTM. (1996). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, D-882-91. In Annual Book of ASTM; American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA .

Avérous, L.; Fringant, C.; Moro, L. Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging. *Starch/Stärke*, v.53, n.2, p.368-371, 2001.

Batista, J.A. Desenvolvimento, caracterização e aplicação de biofilmes a base de pectina, gelatina e ácidos graxos em bananas e sementes de brócolo. *Dissertação de mestrado*, Unicamp, Campinas, 2004, p.134.

Bertan, L.C. Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco. *Dissertação de mestrado*, Unicamp, Campinas, 2003. 156p.

Chang, Y.P.; Abd Karim, A. & Seow, C.C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca films. *Food Hydrocolloids*, v. 20, p. 1-8, 2006.

Coupland, J.N.; Shaw, N.B.; Monahan, F.J.; O'Riordan, E.D. & Sullivan, M. Modeling the effect of glycerol on moisture sorption behavior of whey protein edible films. *Journal of Food Engineering*, v. 43, p. 25-30, 2000.

Cuq, B.; Gontard, N. Cuq, J.L.; Guilbert, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based as affected by hydrophilic plasticizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 45, p.622-626, 1997.

Defloor, I.; Dehing, I.; Delcour J.A. Physico-chemical properties of cassava starch. *Starch/Stärke*, v.50, n.2-3, p.58-64, 1998.

Forsell, P.; Lahtinen, R.; Lahelin, M.; Myllärinen. Oxygen permeability of amilose and amilopectin films. *Carbohydrate polymers*, v.47, p.125-129, 2002.

Garcia, M.A.; Martinho, M.N.; Zaritzky, N.E. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. *Starch/Stärke*, v.52, p.118-124, 2000.

Godbillot, L.; Dole, P.; Joly, C.; Rogé, B.; Mathlouthi, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry*, v.96, p.380-386, 2006.

Gontard, N.; Guilbert, S.; Cuq, J.L. Water and glycerol as plasticizer affect mechanical and water barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, v. 58, p. 206-211, 1993.

Krochta, J.M.; Miller, K.S. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in Food Science and Technology*, v.8, p.228-237, 1997.

Krochta, J.M.; Sothornvit, R. Plasticizer effect on mechanical properties of  $\beta$ -lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*, v.50, p.149-155, 2001.

Labuza, T.P.; Ball, L.N. Moisture Sorption: Practical aspects of isotherm measurement and use. 2<sup>nd</sup> ed. American Association of Cereal Chemists (AACC) Press. 2000. 123p.

Larotonda, F.D.S.; Matsui, K.N.; Sobral, P.J.A.; Laurindo, J.B. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. *Journal of Food Engineering*, v.71, n.4, p.394-402, 2005.

Lourdin, D.; Coignard, H.; Bizot, H.; Colonna, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticized concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, v.38, p.5401-5406, 1997.

Mali, S. Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a

base de amido de cará. *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2002, p.150.

Mali, S; Grossmann, M.V.E.; García, M.A.; Martino, M.N.; Zaritzky, N.E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, p. 129-135, 2004.

Mali, S.; Sakanana, L.S.; Yamashita, F.; Grossmann, M.V.E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, v.60, p.283-89, 2005.

Martelli, S.M.; Moor, G.; Paes, S.S.; Gandolfo, C.; Laurindo, J.B. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. *Food Science and Technology*, v.39, p.292-301, 2006a.

Martelli, S.M.; Moore, G.; Laurindo, J.B. Mechanical properties, water vapor permeability and water affinity of feather keratin films plasticized with sorbitol. *Journal of Polymer and the Environment*, v.14, p.215-222, 2006b.

Monterrey, E.S.; Sobral, P.J.A. Caracterização de propriedades mecânicas e ópticas de filmes a base de proteínas miofibrilares de tilápia do Nilo usando uma metodologia de superfície de resposta. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.19, p.294-301, 1999.

Moore, G.R.P., Martelli, S.M., Gandolfo, C., Sobral, P.J.A. e Laurindo, J.B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. *Food Hydrocolloids*, v. 20,p. 975-982, 2006.

Nogueira, T.; Mazoni, J.N.O.; Mali, S.; Grossmann, M.V.E. Propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis de amido de cará e batata. In: *VII Encontro Regional Sul de Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Curitiba, 2003.

Parris, N.; Coffin, D.R.; Joubran, R.F. Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic films. *Journal of Agriculture and food Chemistry*, v. 43, p. 1432-1435, 1995.

Sakanaka, L.S.; Müller, C.M.O.; Grossmann, M.V.E.; Yamashita, F. Study of barrier properties of manioc starch based films dried at different temperatures and conditioned at different relative humidities. *Anais do XIX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 1181: 1-4, Recife PE, setembro, 2004.

Sarantópoulos, C.I.G.L.; Oliveira, L.M.; Padula, M.; Coltro, L.; Alves, R.M.V.; Garcia, E.E.C. Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades. CETEA/ITAL, 2002. 267p.

Souza, R.C.R.; Andrade, C.T. Investigação dos processos de gelatinização e

extrusão de amido de milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, p.24-30, 2000.

Vicentini, N.M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. Tese de doutorado, 2003, Unesp 198p.

## **Capítulo 4**

**Efeito da adição de fibras de celulose sobre as propriedades mecânicas,  
permeabilidade e afinidade ao vapor de água de filmes de amido.**

#### 4.1 Introdução

Atualmente há um grande interesse no desenvolvimento de filmes biodegradáveis, devido principalmente ao impacto ambiental causado pelo descarte de embalagens não biodegradáveis provenientes de fonte não renovável e a possibilidade de criar novos mercados para as matérias-primas formadoras de filmes, derivadas de produtos agrícolas (Tanada-Palmu & Grosso, 2005; Gáspar et al., 2005; Avérous, Fringant & Moro, 2001; Krochta & Miller, 1997).

A elaboração de filmes a base de materiais biológicos envolve a utilização de pelo menos um agente formador de filme (macromolécula), um solvente e um plastificante. Dentre as macromoléculas utilizadas se destacam proteínas (glúten, gelatina, queratina, zeína, caseína e proteínas do soro), polissacarídeos e seus derivados (amido, quitosana, derivados de celulose, alginatos, pectinas e gomas) e lipídios (monoglicerídeos e ceras, ácidos graxos) (Cuq, Guilbert, Gontard, 1995; Ray & Bousmina, 2005; Yu, Dean & Li, 2006).

Diversos estudos têm sido feitos utilizando diferentes fontes de amido para produção de filmes ou coberturas (Lourdin et al., 1997; Garcia, Marinho & Zaritzky, 2000; Defloor, Dehing & Delcour, 1998; Souza & Andrade, 2000; Avérous *et al*, 2001; Mali *et al*, 2005; Forssell *et al*, 2002; Larotonda *et al*, 2005). Estes estudos indicam que o amido é um material promissor para estes fins, pois são produzidos em grande escala, o custo é relativamente baixo, provêm de fontes renováveis e apresentam propriedades termoplásticas que lhe conferem um bom desempenho em processos convencionais da indústria de embalagens como extrusão, sopro e termomoldagem.

Por outro lado, estes materiais têm aplicação limitada, devido à alta permeabilidade ao vapor de água e apresentarem propriedades mecânicas pobres, quando comparados aos polímeros sintéticos. Estas características indesejáveis são conseqüências da própria natureza hidrofílica do polímero, do efeito do plastificante constituído por polióis com alta afinidade por água e das condições de umidade relativa (UR) à que o material se encontra submetido (Avérous *et al*, 2001; Avérous & Boquillon, 2004; Krochta e Miller, 1997; Follain *et al*, 2006, Godbillot *et al.*, 2006).

No sentido melhorar as características mecânicas dos filmes de amidos, vários pesquisadores apontam para a incorporação de fibras naturais como componentes reforçadores de materiais termoplásticos devido a sua baixa densidade e vantagens ecológicas que estas matérias apresentam. Os trabalhos têm-se concentrado no estudo das propriedades mecânicas e indicam que a incorporação de fibras ocasiona um aumento da tensão ruptura e do módulo de Young e diminuem o alongamento dos filmes (Avérous, *et al* , 2001; Follain *et al*, 2006; Ma *et al*, 2005; Curvelo *et al*, 2001; Gáspar *et al*, 2005; Dufresne & Vignon, 1998).

Poucos autores têm abordado o efeito que as fibras ocasionam nas propriedades de barreira de filmes uma vez que a maioria dos trabalhos reporta a produção de compósitos e não de filmes. Neste caso compósitos são definidos como sendo qualquer material multifásico, compostos de dois ou mais materiais cujas propriedades são diferentes das fases que os constituem (Mano, 1985). Neste sentido, trabalhos de Dufresne & Vignon (1998) e Funke *et al* (1998) relatam que a adição de fibras ocasionou uma diminuição da permeabilidade ao

vapor de água de filmes de amido, comportamento que os autores atribuem ao forte caráter hidrofóbico das fibras de celulose quando comparadas com o amido.

O comportamento da permeabilidade ao vapor de água ( $K^w$ ) dos filmes está associado ao efeito simultâneo da difusividade da água na matriz polimérica ( $D^w$ ) e do coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) da água no filme (Krochta & Miller, 1997; Krochta & Sothornvit, 2001; Larotonda *et al*, 2005; Moore *et al*, 2006; Martelli *et al.*<sup>a</sup>, 2006; Martelli *et al*<sup>b</sup>, 2006). Entretanto, poucos trabalhos foram encontrados na literatura que abordem a permeabilidade ao vapor de água em filmes biodegradáveis desta forma, isto é, separando o efeito da difusividade e da solubilidade.

Não foram encontrados na literatura trabalhos sobre as influências relativas dos parâmetros  $\beta$  e  $D^w$  sobre a permeabilidade ao vapor de água,  $K^w$ , de filmes a base de amido em que foram incorporadas fibras celulósicas. Sendo assim neste capítulo investigou-se o efeito da adição de fibras de celulose em filmes de amido de mandioca sobre a permeabilidade ao vapor de água, o coeficiente de solubilidade, o coeficiente de difusão e as propriedades mecânicas dos mesmos.

## **4.2 Material e Métodos**

### **4.2.1 Elaboração dos filmes contendo fibras**

Com a finalidade de favorecer a incorporação das fibras de celulose (Klabin, S.A; 1,2 mm de comprimento) à solução filmogênica, foi elaborada uma suspensão aquosa. Inicialmente a 10 g de fibras cortadas manualmente foram adicionados 400 mL de água destilada e deixadas em repouso por 24 h. A seguir a suspensão foi agitada por 20 min. a 14.000 rpm em um dispersor (Tecnal, mod.

TE 147, Brasil). Para determinar a concentração de fibras foram pesadas  $20,0 \pm 0,5$  g de solução em placas de Petri e colocadas em estufa (Spectron, mod. E24, Brasil) a  $105^\circ\text{C}$  por 24h. As análises foram realizadas em triplicata e o teor de fibras na suspensão foi determinado através da equação a seguir:

$$C_F = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (4.1)$$

onde  $C_F$  é a concentração de fibras (g fibras/100 g de solução),  $m_f$  é a massa após a secagem e  $m_i$  a massa de suspensão de fibras.

Testes preliminares indicaram a necessidade de incorporação de goma guar (Microm Química Ltda., Brasil) nas soluções filmogênicas para evitar sedimentação das fibras durante o processo de gelatinização.

Os filmes foram elaborados pela técnica de “casting”, onde a solução filmogênica continha 3% de amido de mandioca (Yoki, Brasil), 0,30 g glicerol/g amido seco, 0,01 g goma guar/g amido seco e concentrações de fibras variando de 0,10 (P10), 0,30 (P30) e 0,50 (P50) g de fibras/g amido seco. A suspensão de fibras, goma guar e a água foram agitadas por 10 minutos a 14.000 rpm em dispersor e posteriormente foram incorporados o amido e o glicerol (Nuclear P.A., Brasil). A seguir a solução foi aquecida em banho térmico (Tecnal, mod. TE 184, Brasil) com agitação constante (Agitador Fisatrom, mod. 713D, Brasil) de 90 rpm até atingir  $80^\circ\text{C}$  e espalhada homoganeamente em placas de acrílico de 140 mm de diâmetro. Os filmes foram então secos em estufa (Tecnal, mod. TE 394/2, Brasil) com circulação de ar a  $40^\circ\text{C}$  por 16 h. Os filmes secos foram condicionados

por 48 h em dessecadores de vidro sob umidade relativa de 58% e temperatura de 25°C.

Foram elaborados filmes sem fibra (SF) contendo 3% de amido e 0,30 g de glicerol/g amido seco, que serviram de controle, empregando os mesmos procedimentos de aquecimento, secagem e condicionamento dos filmes contendo fibras (Figura 3.1).

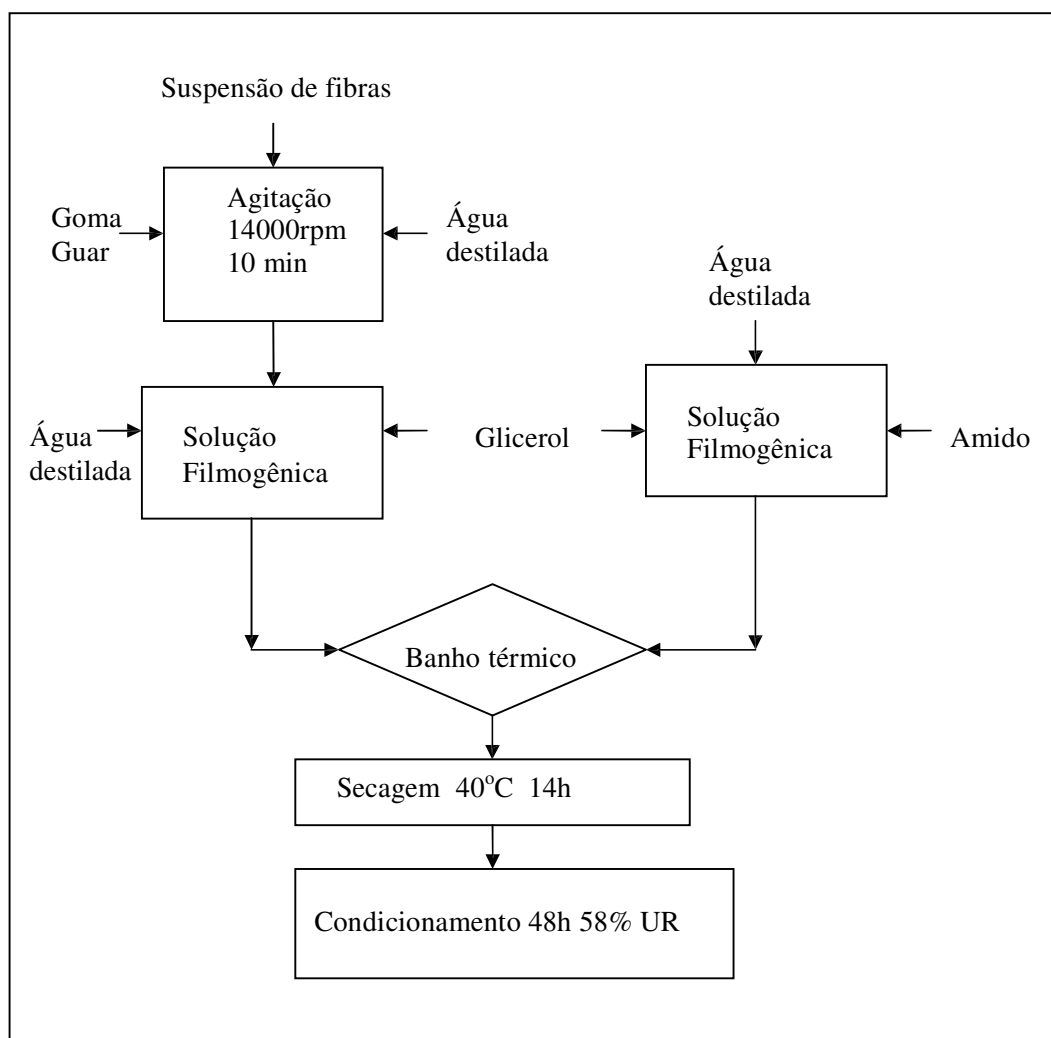


Figura 4.1 – Fluxograma de confecção de filmes com incorporação de fibras

#### **4.2.2 Avaliação subjetiva**

A avaliação subjetiva dos filmes foi realizada através da metodologia descrita no capítulo 3, item 3.2.2.

#### **4.2.3 Umidade dos filmes**

A umidade dos filmes foi determinada em triplicata, pela diferença de peso de amostras submetidas à secagem em estufa a 105°C por 24 h e expressa em g água/g massa seca.

#### **4.2.4 Espessura ( $\delta$ ) e densidade dos filmes ( $\rho_s$ )**

A espessura média foi determinada pela média de dez medidas aleatórias sobre cada filme, utilizando-se micrômetro digital (Mitutoyo Co., Japão). A densidade dos filmes foi expressa como a média de dez determinações. Para tal, amostras dos filmes foram cortadas em quadrados de 20x20 mm e mediu-se a espessura (5 medidas) de cada amostra. A seguir as amostras cortadas foram colocadas em presença de pentóxido de fósforo (Nuclear P.A., Brasil) por 20 dias a 25°C e posteriormente pesadas.

#### **4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As microscopias das amostras foram realizadas no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, utilizando um microscópio eletrônico de varredura (Philips, mod. XL-30, Holanda), com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários e retro-espalhados. Para o recobrimento com ouro das amostras foi utilizado um metalizador Baltec (modelo

SCD 0005, Suíça) e utilizou-se um feixe de elétrons de 10kV. As microscopias de superfície foram obtidas da superfície dos filmes exposta à secagem e a fratura foi realizada após imersão dos filmes em nitrogênio líquido.

#### **4.2.6 Isotermas de sorção de umidade**

As isotermas de sorção de umidade dos filmes e das fibras de celulose foram determinadas utilizando-se o método descrito no capítulo 3 item 3.2.4. As amostras sem fibras foram colocadas nos dessecadores contendo as soluções salinas por 8 dias e os filmes contendo fibras e as fibras de celulose permaneceram durante 15 dias para garantir que fosse atingido o equilíbrio.

#### **4.2.7 Permeabilidade ao vapor de água ( $K^w$ )**

As permeabilidades ao vapor de água foram determinadas em células de difusão específicas para este fim como descrito no capítulo 3 item 3.2.5.

#### **4.2.8 Coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) e coeficiente de difusão efetivo ( $D^w$ ).**

A determinação do coeficiente de solubilidade e do coeficiente de difusão efetivo foi realizada conforme a metodologia descrita no capítulo 3, item 3.2.6 para as formulações SF, P10, P30 e P50.

#### **4.2.9 Ensaio mecânicos de tração**

As propriedades de tração foram determinadas em texturômetro Stable MicroSystem (mod. TAXT2i, Inglaterra), conforme descrito no capítulo 3 item 3.2.7.

### 4.3 Resultados e Discussão

#### 4.3.1 Avaliação subjetiva dos filmes.

Na Tabela 4.1 são mostrados os resultados da avaliação subjetiva dos filmes onde foram verificadas a homogeneidade, manuseabilidade e continuidade dos mesmos.

Tabela 4.1 –Avaliação subjetiva dos filmes de amido com adição de fibras de celulose

Filme	Continuidade	Homogeneidade	Manuseabilidade
SF	XXX	XXX	XXX
P10	XXX	XXX	XXX
P30	XXX	XX	XXX
P50	XXX	XX	XXX

SF, P10, P30, P50 - Filme sem fibras e com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibras/g de amido, respectivamente x – deficiente, xx – boa, xxx - excelente

Nenhuma das formulações estudadas mostrou presença de rupturas ou fraturas após a secagem sendo classificadas, deste modo como materiais contínuos.

Os filmes P30 e P50 foram avaliados como menos homogêneos pois em alguns casos, mesmo depois de colocados no banho ultra-sônico, foi verificada a presença de bolhas. Esta característica pode estar associada à alta viscosidade da solução filmogênica que facilita a incorporação de ar durante o processo de gelatinização do amido, levando, deste modo à formação de bolhas.

### 4.3.2 Umidade, densidade e espessura dos filmes

A umidade em base seca, a espessura e a densidade dos filmes com e sem adição de fibras de celulose são apresentadas na Tabela 4.2. Os resultados mostram uma diminuição do conteúdo de água nos filmes na medida em que a fibra de celulose foi incorporada aos mesmos, o que pode ser associado ao forte caráter hidrofílico do amido quando comparado com as fibras de celulose (Curvelo *et al*, 2001; Dufresne & Vignon, 1998, Ma *et al*, 2005; Funke *et al*, 1998).

Não houve diferença entre as espessuras de todas as amostras analisadas, que variaram de  $110\pm 11$   $\mu\text{m}$  a  $121\pm 18$   $\mu\text{m}$ . A incorporação de fibras ocasionou uma diminuição da densidade dos compósitos, sendo que o filme P50 apresentou uma densidade 1,8 vezes menor que o filme sem fibras, o que pode ser associado à baixa densidade dos materiais celulósicos (Wollerdorfer & Bader, 1998; Dufresne & Vignon, 1998).

Tabela 4.2 – Umidade, espessura e densidade de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose.

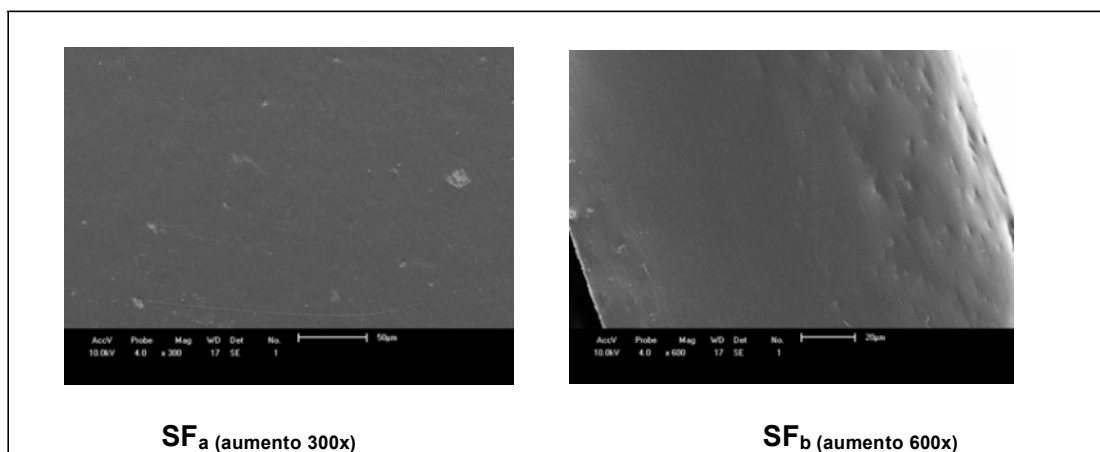
<b>Filme</b>	<b>Umidade</b> (g de água /g de sólido seco)	<b>Espessura</b> ( $\mu\text{m}$ )	<b>Densidade</b> (g /cm <sup>3</sup> )
SF	0,120 $\pm$ 0,006 <sup>d</sup>	111 $\pm$ 11 <sup>a</sup>	2,41 $\pm$ 0,12 <sup>c</sup>
P10	0,115 $\pm$ 0,002 <sup>c</sup>	111 $\pm$ 8 <sup>a</sup>	1,47 $\pm$ 0,08 <sup>b</sup>
P30	0,107 $\pm$ 0,004 <sup>b</sup>	111 $\pm$ 13 <sup>a</sup>	1,32 $\pm$ 0,08 <sup>b,a</sup>
P50	0,090 $\pm$ 0,002 <sup>a</sup>	121 $\pm$ 18 <sup>a</sup>	1,31 $\pm$ 0,03 <sup>a</sup>

<sup>a,b,c</sup> médias com letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ )

SF, P10, P30, P50 - Filme sem fibras e com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibras/g de amido, respectivamente

### 4.3.3 Micrografias

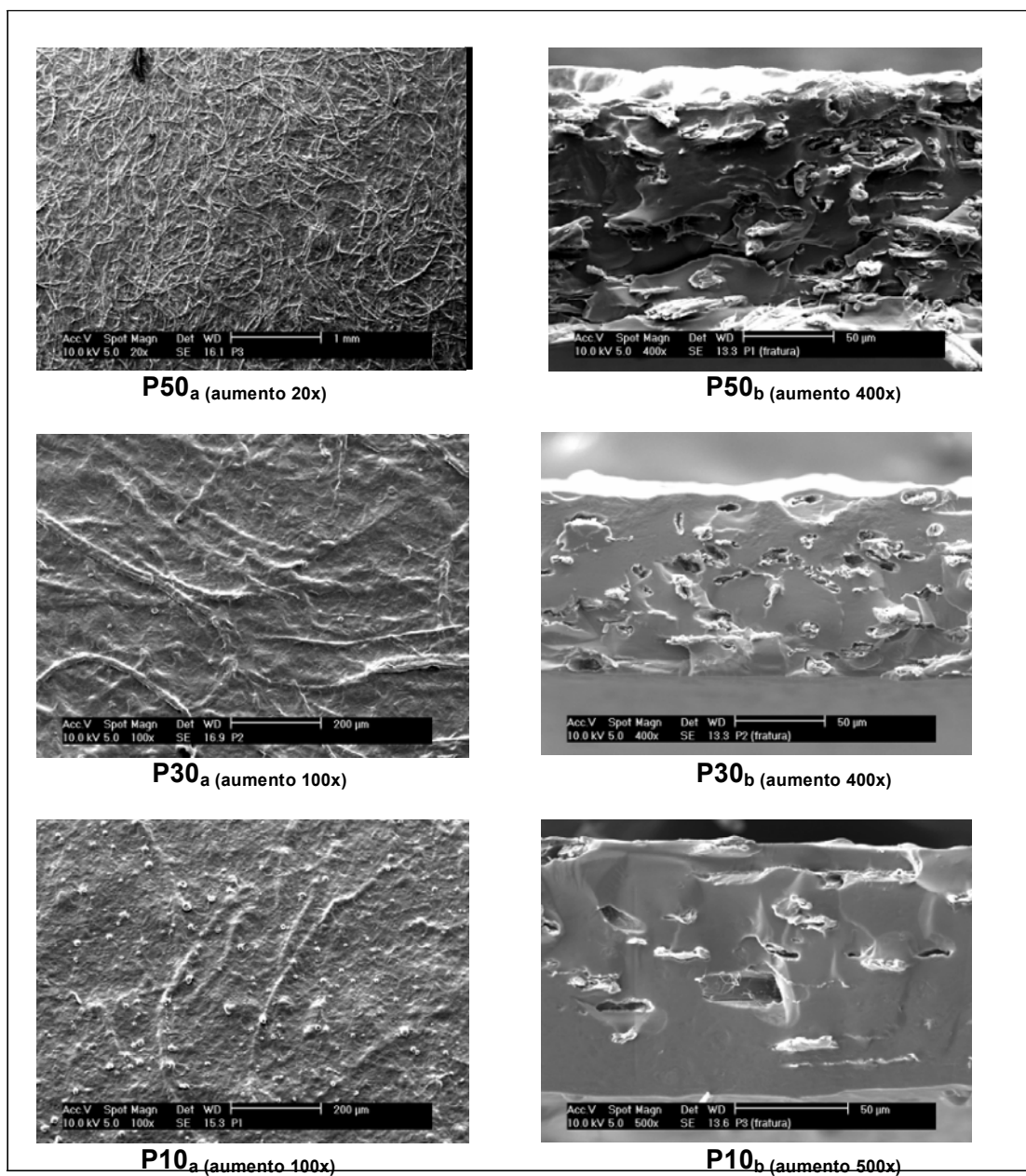
Na Figura 4.2 são apresentadas as micrografias dos filmes sem fibras (SF), de superfície (sub-índice a) e de fratura (sub-índice b) onde pode ser observado que os filmes apresentaram uma superfície regular sem presença de poros ou rachaduras.



SF – Filmes sem fibras. <sub>a</sub> – superfície <sub>b</sub> – fratura

Figura 4.2 - Micrografias dos filmes de amido de mandioca sem incorporação de fibras de celulose.

Na Figura 4.3 são apresentadas as micrografias de superfície (sub-índice **a**) e de fratura (sub-índice **b**) dos filmes elaborados com adição de fibras, com aumento de 80 e 100 vezes para micrografias de superfície e de 400 e 500 vezes para as micrografias de fratura.



P50, P30, P10 – Filmes com 0,50, 0,30 e 0,10 g de fibras/g de amido, respectivamente.  
a – superfície b – fratura

Figura 4.3 – Micrografias dos filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose.

As micrografias P50<sub>a</sub> e P50<sub>b</sub> mostram a superfície e a fratura, respectivamente, do filme contendo 0,50 g de fibra/g de amido, onde pode ser observada uma distribuição homogênea e aleatória das fibras na amostra, tanto no sentido do horizontal como no sentido transversal, comportamento que se repete nas formulações P10 e P30. Observa-se, nas micrografias de fratura, que as fibras estão incrustadas na fase contínua formada pelos demais constituintes do filme e que na medida que aumenta a quantidade de fibras maior é a descontinuidade do interior dos mesmos. Não foram observadas rachaduras, formação de aglomerados e nem a presença de poros.

#### **4.3.4 Isotermas de sorção de umidade**

As isotermas de sorção de umidade dos filmes e das fibras de celulose bem como os ajustes são mostrados na Figura 4.4. Os parâmetros ( $m_0$ , C e k) do modelo de Guggenheim, Anderson e de Boer (GAB), assim como os coeficientes de correlação dos ajustes estão na Tabela 4.3. O modelo de GAB ajustou-se satisfatoriamente aos dados experimentais, como já foi verificado por outros autores que trabalharam com biofilmes (Mali *et al*, 2005; Larotonda *et al*, 2005; Martelli *et al*, 2006; Moore *et al*, 2006; Godbillot *et al*, 2006).

Tabela 4.3 – Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção dos filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose

Filme	Parâmetros do modelo de GAB			R <sup>2</sup>
	m <sub>o</sub>	k	C	
SF	0,094	0,932	35,1	>0,99
P10	0,088	0,956	281,9	>0,99
P30	0,073	0,964	86,1	>0,99
P50	0,058	0,981	26,6	>0,99
Fibra de celulose pura	0,029	0,877	9,5	0,98

m<sub>o</sub>, k, C - parâmetros do modelo de GAB sendo m<sub>o</sub> dado em g água/g sólido seco  
 SF, P10, P30, P50 - Filme sem fibras e com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibras/g de amido, respectivamente

Todos os materiais apresentaram isotermas de sorção do tipo sigmóide, o que caracteriza a natureza hidrofílica dos filmes, mesmo naqueles em que foram adicionadas fibras.

Os compósitos P10, P30 e P50 tiveram um decréscimo das umidades de equilíbrio na medida em que se aumentou o teor de fibras. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por outros pesquisadores que trabalharam com compósitos de amido e fibras de celulose e relatam que a incorporação de fibras ocasionou um decréscimo da umidade de equilíbrio (Dufresne & Vignon, 1998; Curvelo *et al*, 2001; Ma *et al*, 2005; Avérous *et al*, 2001).

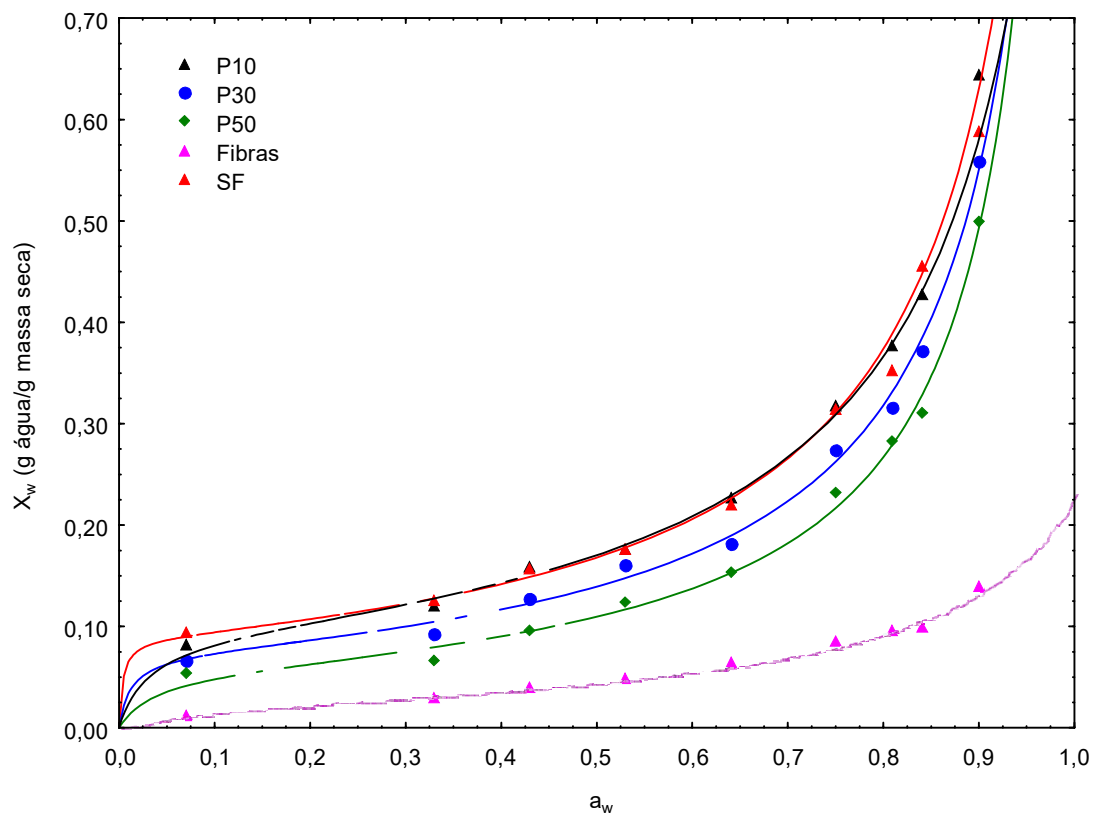


Figura 4.4 – Isothermas de sorção de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose, ajustadas pelo modelo de GAB.

Avérous *et al* (2001) trabalhando com filmes de amido de trigo reforçados com fibras de celulose observaram uma diminuição do conteúdo de água na medida em que se incorporavam as fibras. Estes autores atribuem este comportamento às interações das fibras com os sítios hidrofílicos do amido, que substituiriam as ligações amido-água que predominam nos filmes contendo somente amido.

Por outro lado, os filmes P10 apresentaram umidades de equilíbrio semelhantes às apresentadas pelos filmes sem adição de fibras, o que pode estar

associado ao efeito causado pela adição de goma guar. Segundo Chaisawang & Supphantharika (2005, 2006) a adição desta goma (1%) ao amido de mandioca ocasiona uma maior absorção de água devido à interação do hidrocolóide com as cadeias de amilose.

Os valores obtidos dos parâmetros do modelo de GAB são similares aos relatados por Mali *et al* (2006) para filmes elaborados com amido de mandioca utilizando glicerol e sorbitol como plastificantes. Pode-se observar que o valor de  $m_0$  nos filmes sem adição de fibras foi de 0,094 g água/g sólido diminuindo para 0,058 g água/g sólido quando se adicionou 0,50 g de fibras/g de amido, indicando que a incorporação de fibras ocasionou uma redução da higroscopicidade dos compósitos.

Observando os valores de  $k$ , verifica-se que o mesmo não foi afetado pela composição dos filmes. Comportamento similar foi relatado por outros autores no que se refere à concentração de plastificante (Mali *et al*, 2006; Coupland *et al*, 2000).

O parâmetro  $C$  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. Entretanto, dados da mesma ordem de grandeza destes parâmetros foram reportados por outros autores que trabalharam com filmes a base de amido de mandioca (Mali *et al*, 2005; Vicentini, 2003).

#### 4.3.5 Permeabilidade ao vapor de água, coeficiente de solubilidade e coeficiente de difusão efetivo.

Os dados de permeabilidade ao vapor de água, nos três gradientes de umidade relativa de equilíbrio (2%-33%, 33%-64% e 64%-90%), dos filmes com e sem incorporação de fibras são mostrados na Tabela 4.4, representando médias de triplicatas.

Tabela 4.4 – Permeabilidade ao vapor de água ( $K^w$ ), coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) e coeficiente de difusão ( $D^w$ ) de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose em função do gradiente de umidade relativa de equilíbrio ( $\otimes$ URE)

$\otimes$ URE	Filme	$K^w \times 10^7$ (g.m/m <sup>2</sup> .h.Pa)	$\bar{\beta} \times 10^6$ (g/g.Pa)	$D^w \times 10^8$ (m <sup>2</sup> /h)
2%-33%	SF	2,33±0,13	1,99	4,76
33%-64%		3,43±0,24	3,09	4,51
64%-90%		10,3±0,18	10,5	3,96
2%-33%	P10	0,85±0,08	1,30	4,43
33%-64%		4,23±0,19	2,93	9,82
64%-90%		8,32±0,72	11,8	4,79
2%-33%	P30	0,67±0,01	1,26	4,07
33%-64%		3,78±0,13	2,54	11,3
64%-90%		6,87±0,09	10,5	4,97
2%-33%	P50	0,64±0,09	1,30	3,75
33%-64%		3,08±0,14	2,17	10,9
64%-90%		5,74±0,26	9,46	4,64

SF, P10, P30, P50 - Filme sem fibras e com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibras/g de amido, respectivamente

Em todas as amostras  $K^w$  aumentou na medida que o gradiente de umidade relativa de equilíbrio ( $\otimes$ URE) se deslocou para valores mais próximos da

saturação. Este comportamento foi observado em filmes de queratina (Moore *et al*, 2006), papel Kraft impregnado com acetato de amido (Larotonda *et al*, 2005) e nos filmes de amido plastificados com sorbitol ou glicerol (Capítulo 3) e pode ser associado ao efeito da umidade relativa sobre os parâmetros  $\beta$  e  $D^w$  (Tabela 4.4).

Por outro lado, observa-se que para os gradientes 2%-33% e 64%-90% a adição de fibras ocasionou um decréscimo da permeabilidade, o que não ocorreu para o gradiente 33%-64% onde  $K^w$  apresentou valores similares para todas as formulações. No gradiente 2%-33%  $K^w$  diminuiu 3,7 vezes quando comparado com os valores dos filmes SF e P50. Entretanto, no gradiente intermediário (33%-64%) as permeabilidades dos filmes SF e P50 foram similares ( $3,43 \times 10^{-7}$  e  $3,08 \times 10^{-7}$  g/h.m.Pa).

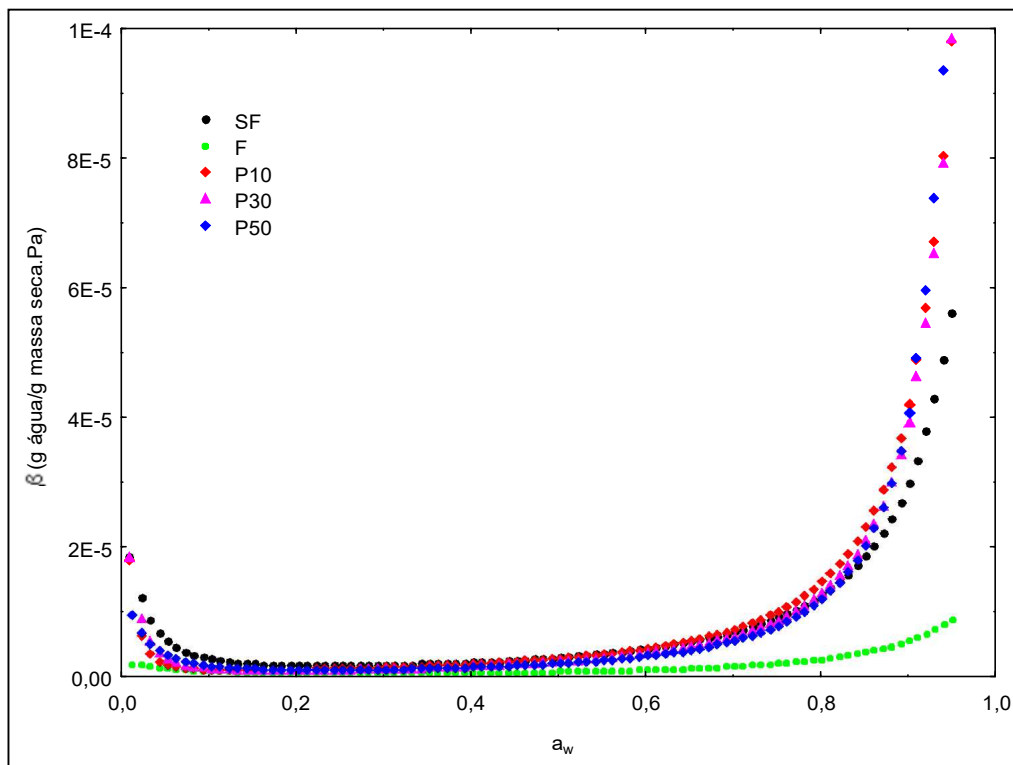
O coeficiente de solubilidade de todas as formulações estudadas aumentou na medida que  $\otimes$ URE se descolou para valores mais altos. Observando a Figura 4.5 verifica-se que para atividades de água abaixo de 0,10 o aumento da mesma diminui  $\beta$ , que se mantém praticamente constante até atividades de água em torno de 0,60, a partir deste ponto há uma elevação drástica deste parâmetro. Por outro lado, a solubilidade não foi afetada pela formulação dos filmes, o que pode ser atribuído à característica higroscópica da goma guar adicionada nas formulações com fibras, que contrabalançou o caráter hidrofóbico das fibras, mantendo o coeficiente de solubilidade similar ao dos filmes sem adição de fibras.

A formulação SF apresentou valores de  $\beta$  de  $1,99 \times 10^{-6}$  e  $10,5 \times 10^{-6}$  g água/g massa seca.Pa nos gradientes 2%-33% e 64%-90%, respectivamente,

valores similares aos apresentados pela formulação P30 ( $1,26 \times 10^{-6}$  e  $10,5 \times 10^{-6}$  g água/g ms. Pa) nas mesmas condições.

Na formulação SF, o coeficiente de difusão dos filmes não foi afetado pelo gradiente de URE, indicando que o aumento da permeabilidade ocorreu pelo aumento da solubilidade dos mesmos na medida que a UR aumentava. A permeabilidade dos filmes SF aumentou 4,5 vezes quando  $\otimes$ URE passou de 2%-33% para 64%-90%, ocasionado pelo aumento do coeficiente de solubilidade (5,3 vezes) uma vez que  $D^w$  teve uma redução de 17%.

Foram encontrados valores similares de  $D^w$  nas formulações P10, P30 e P50 nos gradientes 2%-33% e 64%-90%, mostrando que nestas condições de UR a adição de fibras não afetou o coeficiente de difusão e a elevação da permeabilidade se deve ao aumento da solubilidade. Na formulação P30, p. ex., quando o gradiente passou de 2%-33% para 64%-90%, o coeficiente de solubilidade aumentou 8,3 vezes e  $D^w$  apenas 22% para um incremento de 10 vezes na permeabilidade.



SF, P10, P30, P50 - Filme sem fibras e com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibras/g de amido, respectivamente

Figura 4.5 – Coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) de filmes de amido de mandioca com incorporação e fibras de celulose em função da atividade de água ( $a_w$ ).

No gradiente intermediário (33%-64%), os coeficientes de difusão dos filmes contendo fibras apresentam valores até 60% maiores que os observados nas demais amostras nos outros gradientes estudados. Na amostra P30, quando o gradiente de URE passou de 2%-33% para 33%-64%, a permeabilidade aumentou 5,6 vezes devido ao aumento simultâneo do coeficiente de solubilidade (2 vezes) e do coeficiente de difusão (2,8 vezes). Nestas condições de URE intermediária

verifica-se o aumento do coeficiente de difusão o que leva a crer que a incorporação de fibras ocasionou mudanças nos mecanismos de transferência de massa que favorecem os processos difusivos. Este pode estar associado a que nestas condições de UR, a baixa densidade dos materiais com fibras favorecem o transporte de água na matriz.

#### **4.3.6 Propriedades mecânicas**

Os compósitos com fibras apresentaram um aumento na tensão de ruptura e no módulo de elasticidade ou de Young e diminuíram o alongamento (Tabela 4.5) quando comparados com os filmes sem fibras (SF). Este comportamento das propriedades mecânicas é corroborado por vários autores que trabalharam com incorporação de fibras em filmes de amido (Ma *et al*, 2005; Lu *et al* 2006; Curvelo *et al*, 2001; Funke *et al*, 1997; Gáspar *et al*, 2005; Avérous & Boquillon, 2004).

A incorporação de 0,10 g fibras/g de amido aumentou a tensão de ruptura em 6,7 vezes em relação à dos filmes SF, e em 18 vezes quando foi adicionado 0,50 g fibras/g amido. No que se refere ao módulo de Young, comparando a formulação SF com as formulações P10 e P50 houve um aumento de 7,6 e 34 vezes respectivamente.

Tabela 4.5 – Tensão na ruptura (T); alongação na ruptura ( $\epsilon$ ) e módulo de Young (Y) de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras.

Filme	T(MPa)	$\epsilon$ (%)	Y (MPa)
SF	1,3 $\pm$ 0,3 <sup>a</sup>	83 $\pm$ 17 <sup>a</sup>	18 $\pm$ 4 <sup>a</sup>
P10	8,7 $\pm$ 1,5 <sup>b</sup>	22 $\pm$ 5 <sup>b</sup>	134 $\pm$ 6 <sup>b</sup>
P30	19,5 $\pm$ 3,5 <sup>c</sup>	15 $\pm$ 3 <sup>b,c</sup>	406 $\pm$ 111 <sup>c</sup>
P50	22,9 $\pm$ 2,9 <sup>c</sup>	14 $\pm$ 2 <sup>c</sup>	605 $\pm$ 122 <sup>c</sup>

<sup>a,b,c</sup> médias com letras iguais na mesma coluna não apresentaram diferença significativa pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ )

As propriedades mecânicas das amostras P30 e P50 não diferiram entre si, mas a incorporação de 0,10 g de fibras foi suficiente para tornar os filmes de amido mais rígidos e aumentar a tensão de ruptura.

Estes resultados nos levam a crer que o aumento da rigidez dos filmes, causado pela incorporação de fibras, pode estar associado a uma boa compatibilidade entre a fibra e o amido, dada a similaridade entre suas estruturas químicas (Ma *et al*, 2005 Avérous *et al*, 2001; Avérous e Boquillon, 2004; Lu *et al*, 2006).

#### 4.4 Conclusões

A incorporação de fibras é uma alternativa interessante para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes de amido, tornando-os mais rígidos.

Em geral os filmes com fibras apresentam permeabilidade ao vapor de água ( $K^w$ ) inferior à dos materiais sem adição de fibras, mas dependem da faixa do gradiente de umidade relativa (UR) aplicado. Numa faixa de gradiente

intermediário, (64% - 33%) todos os materiais estudados apresentaram valores similares de permeabilidade.

A variação da permeabilidade dos compósitos com a UR é determinada pela solubilidade que estes materiais apresentam, entretanto, no gradiente intermediário (64% - 33%), os processos difusivos ganham importância e o resultado da elevação de  $K^w$  com UR se deve ao efeito do coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) e do coeficiente de difusão ( $D^w$ ).

#### 4.5 Bibliografia

Avérous, L.; Fringant, C.; Moro, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharides composites. *Polymer*, v.42, p.6565-6572, 2001.

Avérous, L.; Boquillon, N. Biocomposites base don plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrates Polymers*, v.56, p.111-122, 2004.

Chaisawang, M.; Suphantharika, M. Effects of guar gum and xanthan gum additions on physical and rheological properties of cationic tapioca starch. *Carbohydrate Polymers*, v.61, p.288-295, 2005.

Chaisawang, M.; Suphantharika, M. Pasting and rheological properties of native and anionic tapioca starch as modified by guar gum and xanthan gum. *Food Hydrocolloids*, v.20, p.641-649, 2006.

Cuq, B; Guilbert, S.; Gontard, N. Edible films and coatings as active layers. In: Rooney, M.L. (ed.) *Active Food Packaging*. London (UK): Chapman & Hall, 1995, p. 111-142.

Curvelo, A.A.S.; Carvalho, A.J.F.; Agnelli, J.A.M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: Preliminary results. *Carbohydrate Polymer*, v.45, p.183-188, 2001.

Defloor, I.; Dehing, I.; Delcour J.A. Physico-chemical properties of cassava starch. *Starch/Stärke*, v.50, p.58-64, 1998.

Dufresne, A.; Vignon, M.R. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. *Macromolecules*, v.31, p.2693-2696, 1998.

Follain, N.; Joly, C.; Dole, P.; Roge, B.; Mathlouthi, M. Quaternary starch based blends: Influence of fourth component addition to the starch/water/glycerol system. *Carbohydrate Polymer*, v.63, p.400-407, 2006.

Forsell, P.; Lahtinen, R.; Lahelin, M.; Myllärinen, A. Oxygen permeability of amilose and amilopectin films. *Carbohydrate polymers*, v.47, p.125-129, 2002.

Funke, U.; Bergthaller, W.; Lindhauer, M.G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polymer Degradation and Stability*, v.59, p.293-296, 1998.

Garcia, M.A., Martinho, M.N., Zaritzky, N.E. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. *Starch/Stärke*, v.52, p.118-124, 2000.

Gáspár, M.; Benkó, Z., Dogossy, G., Réczey, K. & Czigány, T. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. *Polymer Degradation and Stability*, v.90, p.563-569, 2005.

Godbillot, L.; Dole, P.; Joly, C.; Rogé, B.; Mathlouthi, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry*, v.96, p.380-386, 2006.

Krochta, J.M. & Miller, K.S. (1997). Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in Food Science and Technology*,. 8, 228-237.

Krochta, J.M. & Sothornvit, R. (2001). Plasticizer effect on mechanical properties of  $\beta$ -lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*, 50, 149-155.

Larotonda, F.D.S., Matsui, K.N., Sobral, P.J.A.; Laurindo, J.B. Higrscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. *Journal of Food Engineering*, v.71, p.394-402, 2005.

Lourdin, D.; Coignard, H.; Bizot, H.; Colonna, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticized concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, v.38, p.5401-5406, 1997.

Lu, Y.; Weng, L.; Cao, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites, *Carbohydrate Polymer*, v.63, p.198-204, 2006.

Ma, X.; Yu, J.; Kennedy, J.F.. Studies on the properties of natural fibers-reinforced themoplastics starch composites. *Carbohydrate Polymer*, v.62, p.19-24, 2005.

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

Mali, S.; Grossmann, M.V.E.; Garcia, M.A.; Martino, M.N; Zaritzky, N. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*, v. 75, p. 453-460, 2006.

Mano, E.B. Introdução aos Polímeros. Ed. Edgar Blücher Ltda. São Paulo, 1985, 245p.

Martelli, S.M.; Moore, G.; Paes, S.S.; Gandolfo, C.; Laurindo, J.B. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. *LWT (colocar nome completo) – Food Science and Technology*, v.39, p.292-301, 2006.

Martelli, S.M.; Moore, G.; Laurindo, J.B. Mechanical properties, water vapor permeability and water affinity of feather keratin films plasticized with sorbitol. *Polymer and the Environment*, v.2, p.312-343, 2006.

Moore, G.R.P.; Martelli, S.M.; Gandolfo, C.; Sobral, P.J.A.; Laurindo, J.B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. *Food Hydrocolloids*, v.20, p.975-982, 2006.

Ray, S.S.; Bousmina, M.. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21<sup>st</sup> century materials world. *Progress in Materials Science*, v.50, p.962-1079, 2005.

Souza, R.C.R.; Andrade, C.T.. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. *Polimeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, p.24-30, 2000.

Tanada-Palmu, P.S.; Grosso, C.R.F. Effect of edible wheat gluten-based films and coating on refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa*) quality. *Postharvest Biology and Technology*, v.36, p.199-208, 2005.

Vicentini, N.M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita.198p. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2003.

Wollerdorfer, M.; Bader, H. Influence of natural fibres on mechanical properties of biodegradable polymers. *Industrial Crops and Products*, v.8, p.105-112, 1998.

Yu, L.; Dean, K.; Li, L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, v.31, p.576-602, 2006.

## **Capítulo 5**

**Caracterização dos filmes por espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica e isothermas de sorção.**

## 5.1 Introdução

As fibras apresentam-se com uma alternativa interessante para reforçar as propriedades mecânicas de compósitos a base de amido dada sua similaridade estrutural que permite uma boa compatibilidade entre as duas estruturas (Ma *et al*, 2005; Follain *et al*, 2006; Yu *et al*, 2006).

O reforço mecânico, dado pelo aumento da tensão de ruptura, a diminuição da elongação e aumento da rigidez dos compósitos já foi observado por vários autores (Ma *et al*, 2005; Curvelo *et al*, 2001; Dufresne e Vignon, 1998; Avérous *et al*, 2001; Follain *et al*, 2006; Gáspar *et al*, 2005).

Entretanto poucos trabalhos abordam o comportamento dos compósitos com fibras em relação às propriedades de barreira. Dufresne e Vignon (1998) e Curvelo *et al* (2001), trabalhando com compósitos de amido e fibras, observaram uma diminuição da umidade de equilíbrio nas amostras que foram adicionadas fibras. Ambas as pesquisas mediram as umidades de equilíbrio das amostras em duas condições de umidade relativa do ambiente e não abordam o efeito da temperatura.

Por outro lado, Gobillot *et al* (2006), trabalhando com materiais a base de amido plastificados, relatam que as interações entre os componentes das misturas são determinantes no comportamento das isotermas e elas se modificam com a UR em que os materiais são submetidos.

Sendo assim, as interações entre as fibras e o amido influenciam as propriedades térmicas dos compósitos, que por sua vez são determinantes na estabilidade e propriedades mecânicas e de barreira dos mesmos, definindo sua aplicabilidade (Avérous e Boquillon, 2004).

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 eles indicam o limite máximo da temperatura de processo (Lucas et al, 2001).

Sendo assim, neste capítulo foi investigada as mudanças na estabilidade térmica produzidas pela incorporação de glicerol e fibras de celulose através da análise termogravimétrica e o efeito da temperatura sobre as isotermas de sorção das amostras SF e P50. Foram ainda realizadas análises das amostras por espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier para verificar que mudanças, no que se refere à natureza das ligações químicas, a introdução das fibras poderiam ocasionar.

## **5.2 Material e Métodos**

### **5.2.1 Elaboração das amostras**

Para a análise por espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier foram elaborados os filmes SF, P10, P30 e P50 de acordo com a metodologia descrita no capítulo 4 (Item 4.2.1). Também foram elaborados filmes pela técnica de “casting” contendo 3% de amido, 0,01 g de goma guar/g amido seco e 0,30 g de glicerol/g amido seco onde a solução

filmogênica foi submetida aos mesmos procedimentos aplicados na elaboração das outras amostras (FE).

### **5.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IRS)**

Os espectros de absorção das amostras SF, FE, P10, P30 e P50 foram obtidos em um espectrômetro Bomem, modelo MB1000 provido de um acessório de Refletância Total Atenuada Universal (UATR) equipado com cristal de diamante. As amostras foram desidratadas em cloreto de cálcio por uma semana e posteriormente foram comprimidas a uma pressão elevada e controlada aumentando o contato da mesma com o cristal.

A leitura foi realizada na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) abrangendo o número de onda de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Química da Universidade Estadual de Maringá.

### **5.2.3 TGA**

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um analisador da marca Shimadzu, modelo TGA50, 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). As amostras analisadas foram: amido (A), filme sem fibras (SF), filme com 0,50 g fibra/g amido (P50) e filme não plastificado (AG).

A deconvolução das derivadas da curvas termogravimétricas foi realizada utilizando o ajuste gaussiano multi-picos do programa Origin conforme a metodologia descrita por Roeder *et al* (2005).

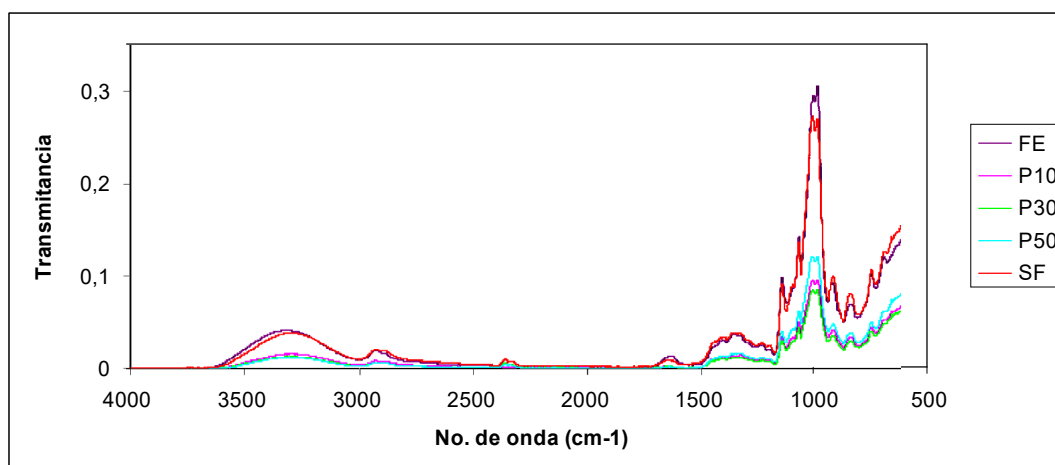
### 5.2.4 Isotermas de sorção de umidade

As isotermas de sorção de umidade dos filmes SF e P50 foram determinadas utilizando-se a metodologia descrita no capítulo 3 item 3.2.4, em três temperaturas diferentes: 10°C, 25°C e 35°C.

## 5.3 Resultados e Discussão

### 5.3.1 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (IRS).

Na figura 5.1 são apresentados os espectros de absorção no infravermelho das amostras: FE, P10, P30, P50 e SF. Verifica-se que não houve diferenças nos espectros no que se refere ao perfil, entretanto houve mudanças nas intensidades dos mesmos.

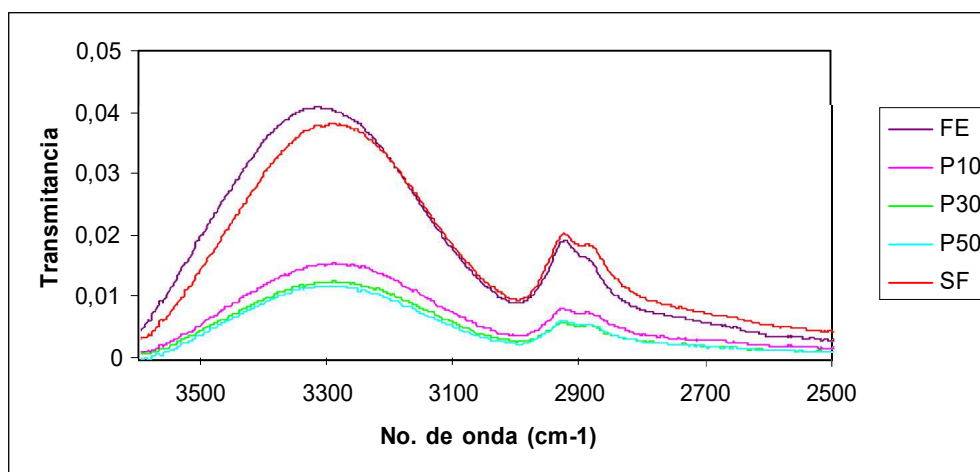


(FE – Filmes sem fibra e com 1% de goma guar, SF – Filmes sem fibras e sem goma guar, P10, P30 e P50 – filmes com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibra/g de amido, respectivamente)

Figura 5.1 – Espectros de absorção no infravermelho das amostras de filmes de amido de mandioca com fibras de celulose.

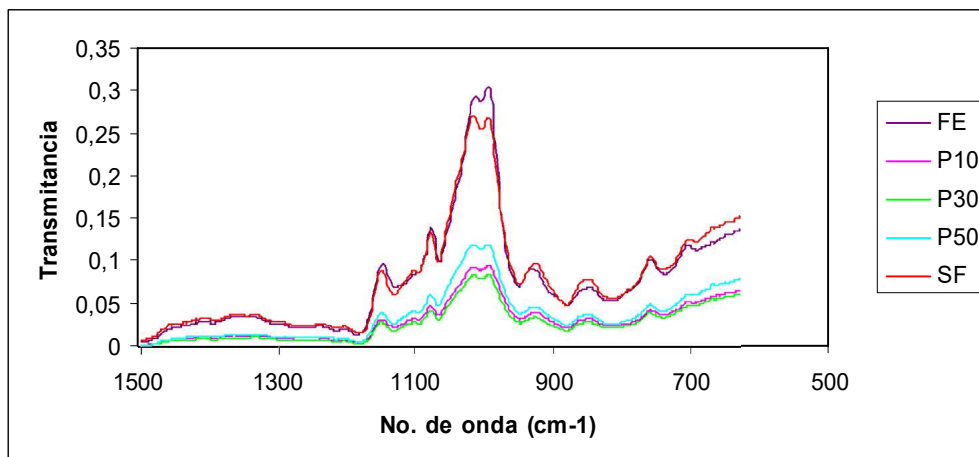
Pode ser observado o aparecimento de uma banda larga em  $3.397\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento dos grupos hidroxilas. A banda em  $2.934\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento simétrico do grupo C-H, em  $1.653\text{ cm}^{-1}$  se refere à água absorvida e em  $1.438\text{ cm}^{-1}$  a deformação angular da ligação C-H. O estiramento da ligação C-O de éter aparece em  $1.164\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento da ligação C-O de álcool ocorre em  $1.087\text{ cm}^{-1}$  (Raphael, 2006; Vicentini, 2003).

Com a finalidade de observar melhor as regiões de maior interesse do espectro foram ampliadas as regiões de  $2.500$  a  $3.600\text{ cm}^{-1}$  e de  $600$  a  $1.500\text{ cm}^{-1}$ , as quais são apresentadas nas Figuras 5.2 e 5.3, respectivamente.



(FE – Filmes sem fibra mas com goma guar, SF – Filmes sem fibras e sem goma guar, P10, P30 e P50 – filmes com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibra/g de amido, respectivamente)

Figura 5.2 – Espectro de absorção no infravermelho das amostras de filmes de amido com fibras de celulose (parcial de  $2.500$  a  $3.600\text{ cm}^{-1}$ ).



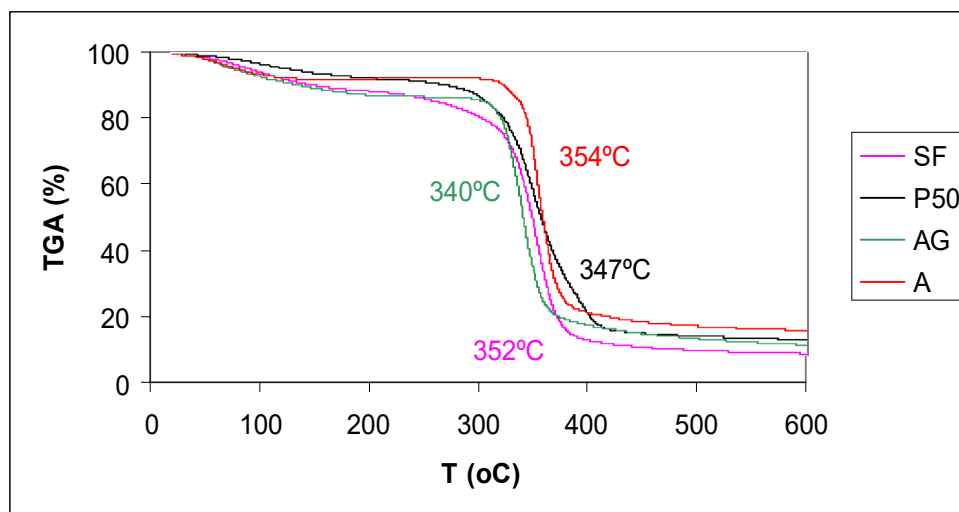
(FE – Filmes sem fibra mas com goma guar, SF – Filmes sem fibras e sem goma guar, P10, P30 e P50 – filmes com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibra/g de amido, respectivamente)

Figura 5.3 – Espectro de absorção no infravermelho das amostras de filmes de amido com fibras de celulose (parcial de 600 a 1.500  $\text{cm}^{-1}$ ).

Os espectros foram similares aos relatados por Larotonda (2002), Vicentini (2003) e Raphael (2006) para o amido de mandioca o que leva a crer que a incorporação da goma guar e das fibras não modificou a natureza das ligações que se formam nos filmes contendo somente amido e glicerol.

### 5.3.2 TGA

As curvas termogravimétricas e os resultados em termos de temperatura na taxa máxima de degradação e porcentagem de resíduo são apresentados na Figura 5.4 e Tabela 5.1, respectivamente.



(SF- Filmes sem fibras; P50 – filmes com 0,50 g de fibra/g de amido, AG – filmes sem fibras e sem plastificante, A - amido)

Figura 5.4 – Curvas termogravimétricas dos filmes de amido de mandioca com adição de fibras de celulose.

Tabela 5.1 – Resultados obtidos através das curvas de TGA.

Amostra	Temp. de degradação do primeiro estágio (°C)	Temp. na taxa máxima de degradação (°C)	Teor de resíduos (%)
A	184	354	16
AG	268	340	12
SF	209	352	9
P50	204	347	14

SF, P50, A, AG – Filmes sem fibra, com 0,50 g de fibra/g de amido, amido seco, filme de amido sem plastificar, respectivamente

Observa-se, na Tabela 5.1, que as temperaturas de taxa máxima de degradação de todas as amostras analisadas se encontram em torno de 350°C, o que está de acordo com resultados reportados por outros autores que trabalharam

com estes tipos de materiais (Alvarez e Vázquez, 2004; Curvelo et al, 2001). Avérous e Boquillon (2004), trabalhando com compósitos de amido de trigo reforçados com fibras realizaram ensaios termogravimétricos e reportam valores de degradação térmica dos mesmos em torno de 340°C.

Com a finalidade de correlacionar os dados de deconvolução com a composição das amostras de amido (A), amido gelatinizado (AG), filmes sem fibras (SF) e filmes com 0,50 g de fibras/g amido (P50), foi determinada a composição mássica das mesmas usando como base de cálculo a massa total (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 – Composição em porcentagem mássica das amostras A, AG, SF e P50.

Amostra	Composição (%)				
	Água	Amido	Glicerol	Fibras	Goma guar
A	10	90	-	-	-
AG	7	93	-	-	-
SF	10,7	68,7	20,6	-	-
P50	8,3	50,7	15,2	25,3	0,51

Sendo assim, nas Figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 são apresentadas as derivadas da curva termogravimétrica e os estágios obtidos através da deconvolução das mesmas das amostras de amido, amido gelatinizado, filme sem fibras e com 0,50 g de fibra/ g amido, respectivamente.

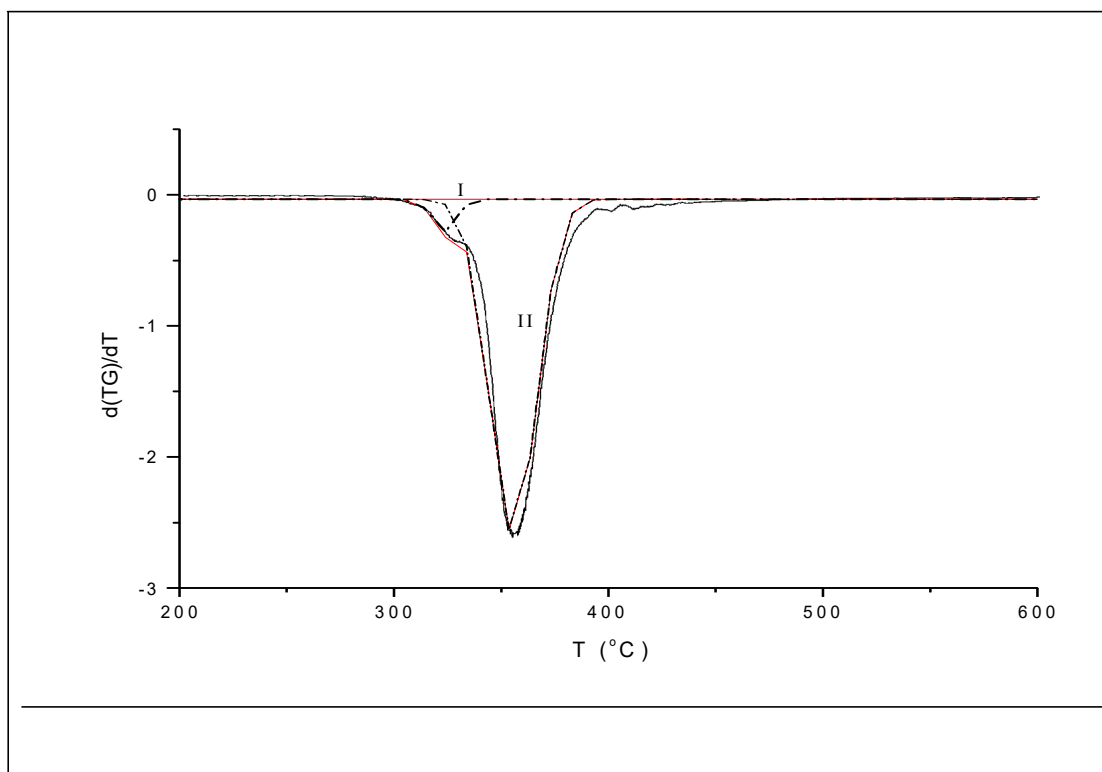


Figura 5.5 – Derivada da curva de TGA e estágios de deconvolução da amostra de amido (A).

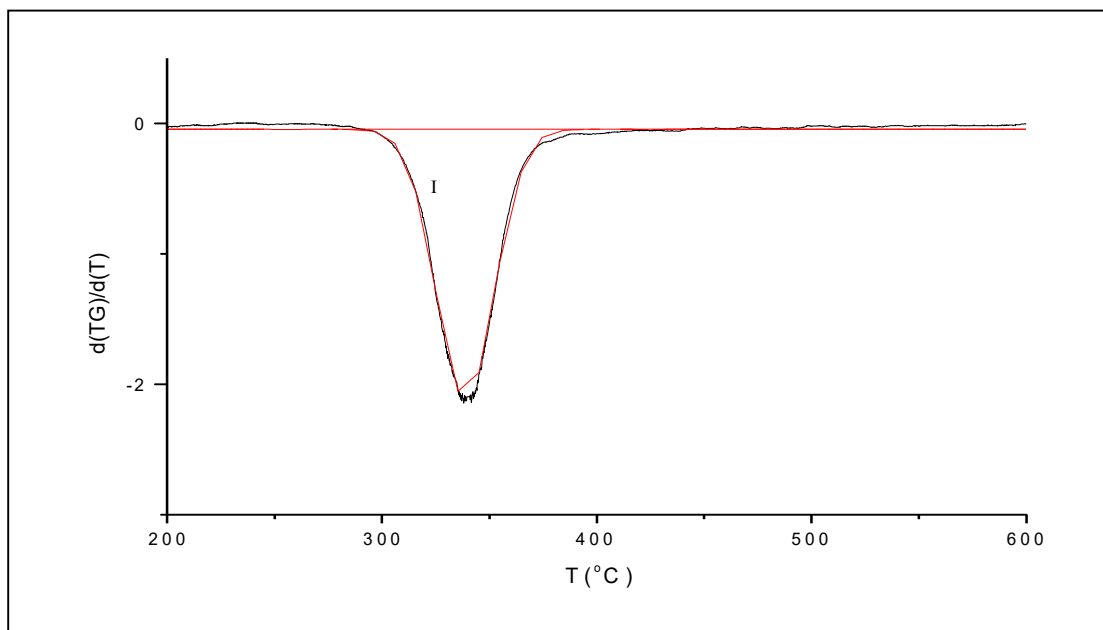


Figura 5.6 – Derivada da curva de TGA e estágios de deconvolução da amostra de amido gelatinizado (AG).

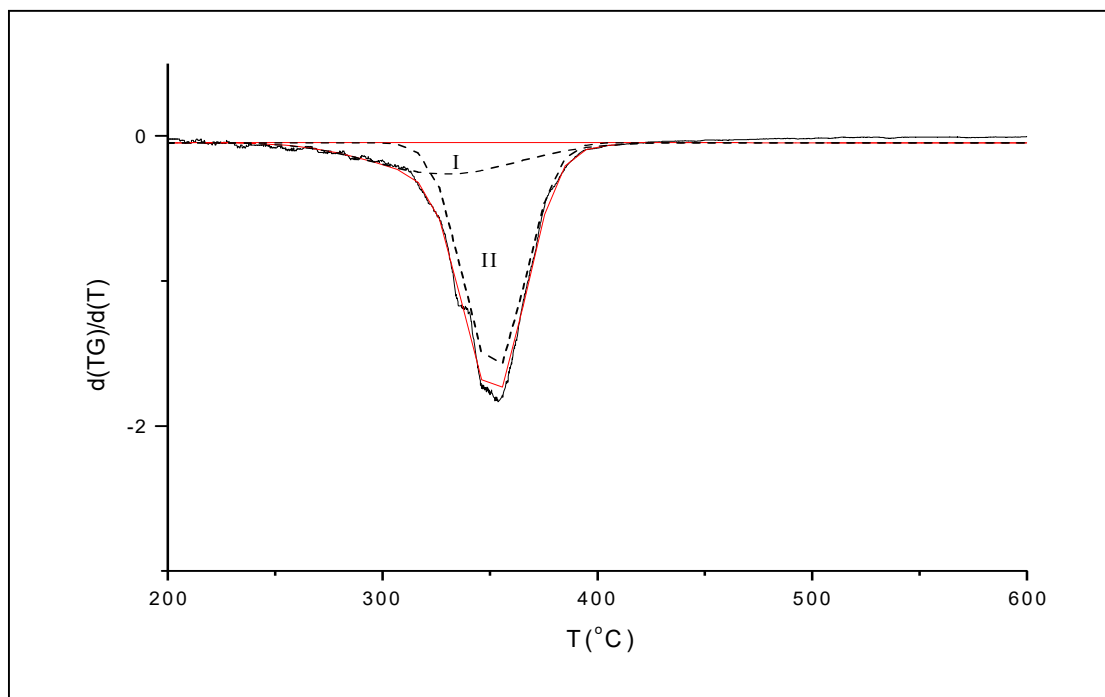


Figura 5.7 – Derivada da curva de TGA e estágios de deconvolução da amostra de filme sem adição de fibras de celulose (SF).

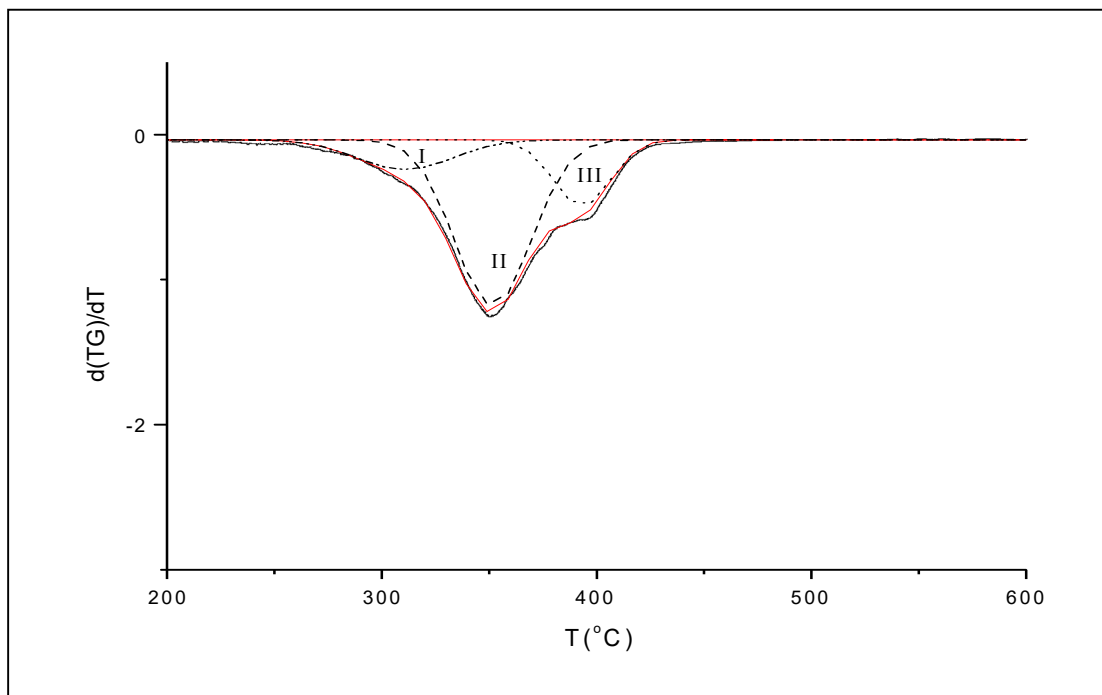


Figura 5.8 – Derivada da curva de TGA e estágios de deconvolução da amostra de filme com adição de fibras de celulose (P50).

Com os dados fornecidos pela deconvolução das derivadas é possível determinar os estágios de degradação térmica, as temperaturas de “on set” de decomposição, a temperatura na taxa máxima de degradação e a área proporcional de cada estágio, o que por sua vez nos permite relacionar com a composição mássica da amostra (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 - Dados obtidos pela análise de TGA das amostras de amido (A), amido gelatinizado (AG), filme sem fibras (SF) e filmes com fibras de celulose (P50)

Amostra	To(°C) <sup>a</sup>	Estágio <sup>b</sup>	Área proporcional (%) <sup>c</sup>	T <sub>max</sub> (°C) <sup>d</sup>
A	337	I	5	323
		II	95	356
AG	317	I	100	339
SF	324	I	25	329
		II	75	352
P50	317	I	15	311
		II	65	352
		III	20	393

a – To: temperatura on set de decomposição

b – Estágios obtidos pela derivada da curva de TGA

c – Áreas obtida pela deconvolução da curva de DTG

d – Temperatura da deconvolução do pico

A amostra de amido (A) apresentou dois estágios de degradação térmica, que podem estar associados à evaporação da água e do amido, respectivamente. Observa-se que o primeiro estágio corresponde a 5% da área proporcional e apresenta uma temperatura de taxa máxima de degradação de 323°C. Na composição mássica do amido a água corresponde a 10% da massa do mesmo, portanto a diferença pode estar associada ao fato de que parte da água se encontra ligada ao amido e acaba degradando junto com o mesmo. O segundo estágio está associado à degradação térmica do amido, representando 90% da degradação, e com uma temperatura de taxa máxima de degradação de 356°C.

O amido gelatinizado (AG) apresentou um único estágio de degradação térmica com temperatura de taxa máxima de degradação de 339°C. No processo de gelatinização a estrutura cristalina do grânulo foi destruída, expondo as cadeias

poliméricas e dando origem a uma estrutura contínua e totalmente amorfa (Hulleman *et al*, 1999; Van Soest *et al*, 1996). Esta estrutura, aliadas à baixa umidade (7%) e o não uso de plastificante, pode ter levado a que a amostra apresentasse um único estágio de degradação, onde a água e o amido degradam ao mesmo tempo.

A amostra de filme sem fibras (SF), por outro lado, apresenta dois estágios de degradação térmica. O primeiro estágio corresponde a 25% da área e apresenta uma temperatura de taxa máxima de degradação de 329°C e o segundo estágio corresponde a 75% da área e apresenta uma temperatura de taxa máxima de degradação de 352°C. Esta amostra apresentou uma umidade de 11% e 21% de glicerol, cuja degradação térmica pode ter ocorrido no primeiro estágio, sendo que parte destes dois plastificantes podem estar ligados ao amido, apresentando o mesmo comportamento da amostra AG e que também foi verificado por Álvares e Vázquez (2004).

Schlemmer (2007) fez medidas de degradação térmica do glicerol utilizado como plastificante em blendas de poliestireno e amido e verificou que o mesmo inicia sua degradação térmica em torno de 100°C e a 250°C, 96% de sua massa foi degradada, o que é corroborado pelos resultados obtidos uma vez que a perda de massa ocorreu em faixa de temperatura similar.

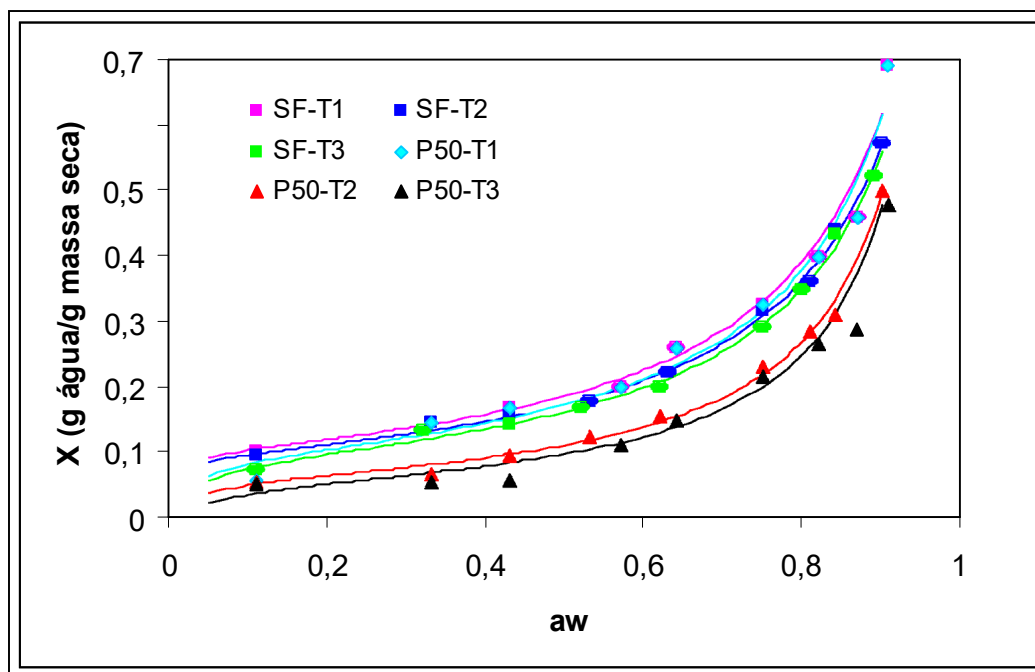
Na amostra P50 foram observados três estágios de degradação térmica. O primeiro estágio (15% da área) pode estar associado à degradação térmica do glicerol e da água, que correspondem a 23% da composição da amostra com temperatura de taxa máxima de degradação em torno de 311°C. O segundo estágio, cuja temperatura de taxa máxima de degradação foi em torno de 352°C,

corresponde a 65% da área relativa e pode estar associado à perda do amido (68% da massa). O terceiro estágio, que correspondeu a 20% da área relativa, coincide com a composição mássica da amostra em termos de celulose e apresentou uma temperatura de taxa máxima de degradação em torno de 392°C. Este comportamento já foi relatado por Alvarez e Vázquez (2004) que trabalhando com compósitos de amido de milho reforçado com fibras de celulose e sisal observaram o aparecimento de dois picos de degradação. O primeiro em torno de 314°C, que os autores atribuíram a degradação das ligações glicosídicas do amido e da celulose, e o segundo em torno de 360°C, que foi atribuído a decomposição térmica da  $\alpha$ -celulose.

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

### **5.3.3 Isotermas de sorção**

Na Figura 5.9 são apresentadas as isotermas de sorção de umidade dos filmes SF e P50 nas temperaturas de 10°C (T1), 25°C (T2) e 35°C (T3), assim como o ajuste dos dados experimentais ao modelo de GAB (Tabela 5.4).



SF – filme sem fibra, P50 filme com 0,50 g de fibra/g amido  
 T1, T2 e T3 correspondem a 10°C, 25°C e 35°C, respectivamente.

Figura 5.9 – Isothermas de sorção dos filmes SF e P50 ajustadas pelo modelo de GAB.

As curvas das isothermas foram do tipo sigmoidal, mantendo o comportamento já observado nos filmes de amido plastificados com glicerol e sorbitol (Capítulo 3), nos filmes em que foram adicionadas fibras de celulose (Capítulo 4) e em outros filmes a base de amido de mandioca (Mali *et al*, 2006; Vicentini, 2003).

O efeito da temperatura sobre as isothermas de sorção foi mais intenso na formulação P50, mas também pode ser observado na amostra SF, principalmente

em  $a_w$  intermediárias (0,4 a 0,8) e verifica-se que para uma dada  $a_w$  um aumento da umidade de equilíbrio dos materiais com a diminuição da temperatura.

Pela Tabela 5.4 observa-se que o modelo de GAB descreveu satisfatoriamente os dados experimentais e que o aumento da temperatura ocasionou uma diminuição de  $m_o$ . Como já foi abordado anteriormente, este parâmetro, que está associado ao teor de água na monocamada, diminuiu com a temperatura em ambas as amostras analisadas, entretanto, a variação foi mais sensível na amostra com fibras. Por exemplo, quando se compara os valores de  $m_o$  a 10°C e a 35°C nas amostras SF verifica-se que o mesmo teve um decréscimo em torno de 12%, por outro lado nas mesmas condições a amostra P50 teve uma redução de aproximadamente 44%. Estes resultados não levam a crer que as amostras contendo fibras foram mais sensíveis às mudanças de temperatura no que se refere à sorção de água que as amostras sem fibras. O aumento da temperatura eleva a pressão de vapor o que nos filmes P50, por serem menos densos (Capítulo 4), facilita o transporte de água dentro da matriz, ocasionando mudanças nas curvas de sorção com as mudanças de temperatura. Nos filmes SF, esse fenômeno ocorre com menos intensidade dada a alta higroscopicidade do amido, que faz com que a matriz retenha mais água.

O parâmetro  $k$  do modelo de GAB não sofreu alterações com a temperatura nas amostras sem fibras (SF), mas ocorreu uma diminuição do mesmo na amostra P50 quando a temperatura aumentou. Apesar de não terem sido encontrados dados na literatura relatando o efeito da temperatura sobre este parâmetro verificou-se no Capítulo 3, onde estudou-se as isotermas de sorção das formulações com diferentes teores de plastificantes, e no Capítulo 4, onde foi

avaliado efeito do teor de fibras sobre os parâmetros da equação de GAB, que o valor de  $k$  não foi afetado pela formulação dos filmes, o que já tinha sido observado por Mali *et al* (2005).

O parâmetro  $C$ , associado ao calor de sorção da monocamada, nas duas formulações estudadas, teve um decréscimo com o aumento da temperatura, o que está de acordo com o comportamento de  $m_o$ , uma vez que se o teor de água na monocamada aumenta com a temperatura o calor de sorção sofreria o mesmo efeito.

Cuq *et al* (1997) trabalhando com filmes de proteínas miofibrilares avaliaram o efeito da temperatura sobre as isotermas de sorção de umidade. Através do ajuste do modelo de GAB observaram um decréscimo do teor de água na monocamada e do parâmetro  $C$  com o incremento da temperatura o que os pesquisadores atribuem à diminuição da umidade de equilíbrio ocasionada pelo aumento da temperatura.

Tabela 5.4 - Parâmetros de ajuste do modelo de GAB para isotermas de sorção de filmes de amido com e sem adição de fibras a diversas temperaturas

Amostra	Temp.	$m_o$	$K$	$C$	$R^2$
SF	10°C	0,101	0,93	131,1	0,98
SF	25°C	0,094	0,93	129,3	>0,99
SF	35°C	0,089	0,93	29,97	>0,99
P50	10°C	0,094	0,94	35,38	0,98
P50	25°C	0,059	0,98	28,83	>0,99
P50	35°C	0,053	0,99	13,56	>0,99

$m_o$ ,  $k$ ,  $C$  - parâmetros do modelo de GAB sendo  $m_o$  dado em g água/g sólido seco  
 SF, P50 - Filme sem fibras e com 0,50 g de fibras/g de amido, respectivamente  
 $R^2$  - coeficiente de determinação do modelo

## 5.4 Conclusões

A incorporação de fibras não modificou a natureza das ligações químicas entre os componentes dos filmes de forma a serem observadas no espectro, o que está coerente com os dados de análise termogravimétrica na qual verificou-se que não houve mudanças na estabilidade térmicas das formulações.

Na análise da derivada da curva termogravimétrica através da deconvolução da mesma, observou-se que a maior parte da perda de água e de glicerol presentes na amostra se dá num primeiro estágio, mas que ocorre uma decomposição dos mesmos junto com o amido (segundo estágio) que provavelmente está associada a perda destes compostos que se encontram ligados ao polímero.

A temperatura de taxa máxima de decomposição do amido não foi afetada pelos outros componentes da formulação e foi de aproximadamente 350°C.

Os filmes contendo fibras apresentaram umidades de equilíbrios menores que as amostras SF e foram mais sensíveis a mudanças de temperaturas.

## 5.5 Bibliografia

Alvarez, V.A.; Vázquez, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibres biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 83, p. 13-21, 2004.

Avérous, L.; Fringant, C.; Moro, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharides composites. *Polymer*, v.42, p.6565-6572, 2001

Avérous, L. & Boquillo, N. Biocomposites base don plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carboydrates Polymers*, v.56, p.111-122, 2004.

Curvelo, A.A.S., de Carvalho, A.J.F. & Agnelli, J.A.M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: Preliminary results. *Carbohydrate Polymer*, v.45, p. 183-188, 2001.

Cuq, B.; Gontard, N. Aymard, C.; Guilbert, S. Relative humidity and temperature effects on mechanical and water vapor barrier properties of myofibrillar protein-based films. *Polymer Gels and Networks*, v. 5, p.1-15, 1997.

Dufresne, A. & Vignon, M.R. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. *Macromolecules*, v.31, p.2693-2696, 1998.

Follain, N., Joly, C., Dole, P., Roge, B. & Mathlouthi, M. Quaternary starch based blens: Influence of fourth component addiction to the starch/water/glycerol system. *Carbohydrate Polymer*, v.63, p.400-407, 2006.

Gáspar, M.; Benkó, Z., Dogossy, G., Réczey, K. & Czigány, T. Reduzing water absortion in compostable starch-based plastics. *Polymer Degradation and Stability*, v. 90, p. 563-569, 2005.

Godbillot, L., Dole, P., Joly, C., Rogé, B. e Mathlouthi, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry*. v. 96, p. 380-386, 2006.

Hulleman, S.H.D.; Kalisvaart, M.G.; Janssen, F.H.P.; Feil, H. & Vliegenthart, J.F.G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression moulded potato starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 39, p.351-360, 1999.

Lucas, E.F.; Soares, B.G. & Monteiro, E. Capítulo 4: Análise termogravimétrica In: *Caracterização de Polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. Ed. E-papers – Rio de Janeiro – 2001 – p.336.

Ma, X., Yu, J. & Kennedy, J.F. (2005). Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastics starch composites. *Carbohydrate Polymer*, v.62, p.19-24, 2005.

Mali, S.; Grossmann, M.V.E.; Garcia, M.A.; Martino, M.N; Zaritzky, N. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*, v. 75, p. 453-460, 2006.

Raphael, E. Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amido de mandioca: nativo, acetilado e oxidado-acetilado. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo – São Carlos - 2006

Roeder, J.; Oliveira, R.V.B.; Becker, D.; Gonçalves, M.W.; Soldi, V.; Pires, A.T.N. Compatibility effect on thermal degradation behaviour of polypropylene blends with

polyamide 6, ethylene propylene diene copolymer and polyurethane. *Polymer Degradation and Stability*, v.90, p. 481-487, 2005.

Shclemmer, D. Preparação, caracterização e degradação térmica de blendas de poliestireno e amido termoplástico usando glicerol e óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) como plastificantes. Dissertação de mestrado, 2007, UNB, 200p.

Vicentini, N.M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. Tese de doutorado, 2003, Unesp 198p.

Van Soest, J.J.G.; Hulleman, S.H.D.; de Wir, D. & Vliegthart, J.F.G. Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, v. 5, p.11-22, 1996.

Yu, L.; Dean, K. & Li, L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, v.31, p.576-602, 2006.

## **Capítulo 6**

**Propriedades viscoelásticas e cristalinidade de filmes de amido de  
mandioca e fibras de celulose**

## 6.1 Introdução

Vários autores indicam que, apesar dos biofilmes de amido apresentarem boas propriedades de barreira a gases, sua maior deficiência está ligada à alta permeabilidade ao vapor de água e suas propriedades mecânicas pobres (Garcia *et al*, 2000; Dole *et al*, 2004 ; Gáspar *et al*, 2005; Lourdin *et al*, 1997; Funke *et al*, 1998 ; Wollerdorfer & Bader, 1998).

A aplicabilidade destes materiais está intimamente ligada as suas propriedades mecânicas, que classicamente são determinadas através de ensaios de tração que fornecem dados de tração na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de Young. Por outro lado, estas propriedades são influenciadas pelo tipo e densidade molecular, interações entre polímeros e espessura dos filmes (Cuq *et al*, 1996).

Além disso, estes estudos fornecem curvas de tensão-deformação ou força-deformação que permitem a identificação e caracterização destes materiais, entretanto, estes ensaios levam em conta somente o caráter elástico dos mesmos (Cuq *et al*, 1996; Chandra & Sobral, 2000).

Na produção industrial de filmes plásticos a bobinagem é parte importante do processo e são as características viscoelásticas do material que determinam a viabilidade ou não deste processo. Estas propriedades, por outro lado, nos fornecem informações importantes sobre a conformação da macromolécula, mas a sua vantagem sobre os estudos clássicos é fornecer informações sobre como a relação força-deformação varia no tempo (Cuq *et al*, 1996; Mark *et al*, 1984).

Os testes para determinação da viscoelasticidade podem ser dinâmicos ou estáticos. Nos testes dinâmicos a análise termodinâmico-mecânica (DMTA) ou

dinâmico-mecânica (DMA) fornece dados do comportamento viscoelástico dos materiais desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica ( $E'$ ) e a contribuição viscosa ( $E''$ ). Neste tipo de materiais a tensão ou a deformação é uma função oscilatória, normalmente senoidal (Lucas *et al*, 2001). Nos testes estáticos, geralmente uma deformação é aplicada à amostra e mede-se o declínio da força em função do tempo para manter a deformação, o que se denomina “relaxação de stress” (Chandra & Sobral, 2000).

Apesar da viscoelasticidade ser uma propriedade muito utilizada para descrever o comportamento de diversos tipos de alimentos, poucos trabalhos avaliam este comportamento em biofilmes, o que dificulta a comparação de dados. Além disso poucos autores utilizaram ensaios estáticos.

Trabalho de Cuq *et al* (1996) com biofilmes de proteínas miofibrilares de sardinha avaliaram as propriedades viscoelásticas utilizando o modelo de Maxwell e verificaram uma independência das curvas de relaxação e dos parâmetros de ajustados, da espessura do filme. Os filmes foram condicionados a 20°C e 59% de UR e foram submetidos a 0,29 mm de deformação.

Em estudo similar, Chandra & Sobral (2000) calcularam os parâmetros de viscoelasticidade de biofilmes de proteínas miofibrilares de Tilapia-do-Nilo alongados 1%, utilizando três modelos (Maxwell, Maxwell generalizado com 2 unidades em paralelo e Burgers) e observaram pequeno efeito da espessura do filme sobre os mesmos. Neste trabalho os filmes foram condicionados a 58% de UR a 22°C por 4 dias.

Vicentini (2003) trabalhou com filmes de amido de mandioca e avaliou as propriedades viscoelásticas através de ensaios estáticos, aplicando o modelo de

Kelvin e de ensaios dinâmicos através de análises dinâmico-mecânica (DMA). A pesquisadora conclui que os parâmetros ajustados nos ensaios estáticos dependem da espessura do filme e caracterizou os filmes como sendo elásticos, uma vez que o módulo de armazenamento, pela DMA, se mostrou superior ao de perda.

Por outro lado, a estrutura semi cristalina do grânulo de amido, que foi destruída durante o processo de gelatinização para formação da matriz polimérica, pode sofrer processos de recristalinização durante a secagem e o armazenamento dos filmes o que acaba afetando as propriedades mecânicas e de barreira dos mesmos (Corradini *et al*, 2005).

Neste contexto, este capítulo teve como objetivo avaliar o efeito da adição de fibras e das condições de UR em que os filmes foram submetidos durante o condicionamento sobre as propriedades viscoelásticas e a cristalinidade de filmes de amido de mandioca. Para tal testou-se através de ensaios estáticos o método de Peleg (1979) uma vez que poderia ser uma forma simples de comparar, em termos de viscoelasticidade, este tipo de material.

## **6.2 Material e Métodos**

### **6.2.1 Elaboração dos filmes e condicionamento**

Foram elaborados os filmes com as formulações SF, P10, P30 e P50 de acordo com os procedimentos descritos no capítulo 4 (Item 4.2.2). Todas as formulações foram colocadas em dessecadores com umidades relativas

controladas de 58 e 75% por 72 h, dentro de estufas B.O.D com temperatura controlada de 25°C.

### 6.2.2 Difratomia de Raios-X

As alterações na cristalinidade causadas pela incorporação de fibras e pela umidade relativa de condicionamento (UR) foram analisadas através de difratometria de Raios-X no Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal de Santa Catarina. Os difratogramas foram realizados 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  $2\theta=2^\circ$  e  $2\theta=80^\circ$  com passo de  $0,05^\circ /s$ .

As amostras SF e P50 foram condicionadas por 72 h a 58% e 75% de UR e posteriormente foram analisadas. Foi calculado o índice de cristalinidade relativa (IC) de acordo com o método proposto por Rulland (citado por Sevio, 2003) conforme mostra a Figura 6.1. Por esta metodologia o IC é definido como a razão entre a área cristalina ( $A_c$ ) e a área total ( $A_t$ ) conforme a Equação 6.1.

$$IC = \frac{A_c}{A_t} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (6.1)$$

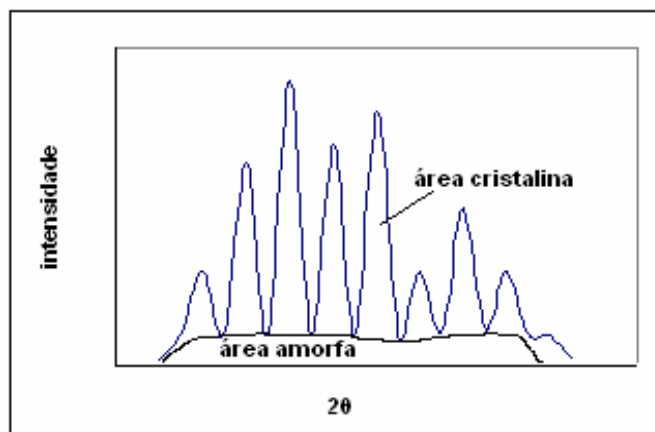


Figura 6.1 – Esquema de um difratograma de Raios-X mostrando as áreas cristalina e amorfa para cálculo do Índice de Cristalinidade

### 6.2.3 Ensaio mecânicos

Os ensaios de tração e de relaxação foram realizados em texturômetro Stable MicroSystem (mod. TAXT2i, Inglaterra), acoplado a uma célula de carga de 25 kg, utilizando-se metodologia baseada na norma ASTM D-882-91 (1996). As amostras foram cortadas em dimensões de 25,4 mm por 100 mm e ajustadas às garras do equipamento cuja distância inicial era de 100 mm. A velocidade de tração utilizada foi de 0,8 mm/s.

Para os ensaios de tração foram utilizadas 10 amostras de cada condição e foram determinados: alongação na ruptura ( $\epsilon$ ), tensão na ruptura (T) e o módulo de Young (Y). Concluídos os ensaios de tração foram realizados os testes de relaxação onde a força de relaxação foi determinada como média de 5 amostras. As amostras eram ajustadas às garras, tensionadas até atingirem 10 e 20% do

alongamento na ruptura, determinados previamente nos ensaios de tração, e o declínio da força era medido em intervalos de 0,04 s por 1 minuto.

#### 6.2.4 Ajuste dos dados de relaxação

A porcentagem de relaxação foi calculada de acordo com a Equação 6.2 onde  $F_0$  e  $F(60s)$  representam a força máxima e após 60 s de relaxação, respectivamente.

$$\% \text{ relaxação} = \frac{F(60s)}{F_0} \times 100 \quad \text{Equação 6.2}$$

Os dados de relaxação foram ajustados segundo o modelo proposto por Peleg (1979) através da normalização da força ( $F$ ) através de um parâmetro de declínio  $Y(t)$ , e posterior linearização do mesmo, conforme as Equações 6.3 e 6.4.

$$Y(t) = \frac{F_0 - F(t)}{F_0} \quad \text{Equação 6.3}$$

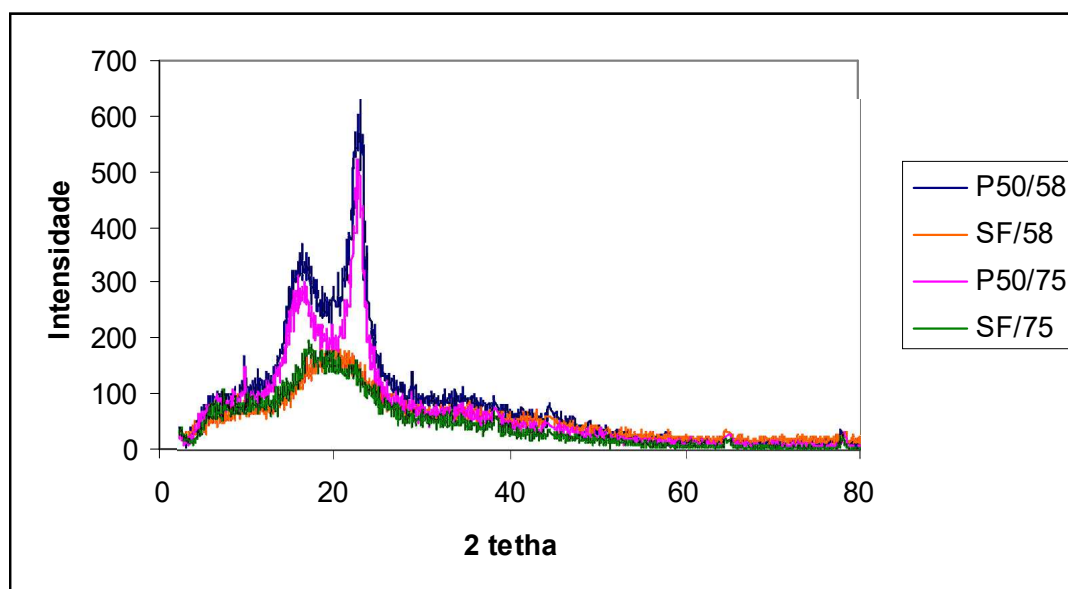
$$\frac{t}{Y(t)} = \frac{1}{ab} + \frac{t}{a} \quad \text{Equação 6.4}$$

Os parâmetros “a” e “b” da Equação 6.4, foram calculados por regressão linear utilizando o procedimento *General Linear Models* do programa Statistica 6.0.

## 6.3 Resultados e Discussão

### 6.3.1 Cristalinidade

A Figura 6.2 mostra os difratogramas das amostras SF e P50 condicionadas a 58% e 75% de UR por 72h.



SF/58 e SF/75 – Filmes sem fibras, condicionados a 58% e 75% de UR, respectivamente. P50/58 e P50/75 – Filmes com 0,50g fibra/g amido, condicionados a 58% e 75% de UR, respectivamente.

Figura 6.2 – Difratograma de Raio-X de filmes de amido de mandioca com adição de fibras de celulose condicionados a 58% e 75% de UR.

Observa-se que as amostras SF são mais amorfas que as amostras P50 nas duas condições de UR estudadas, isto é, as fibras ocasionaram um aumento na cristalinidade da matriz. Este comportamento já foi observado por outros autores os quais a atribuem a natureza mais cristalina das fibras quando comparadas com o amido (Ma *et al*, 2005; Amash & Zugenmaier, 2000) As amostras de P50 apresentam picos de cristalinidade em torno de  $2\theta = 23^\circ$  com

intensidade superior a 600 u.a. e próximo de  $2\theta = 16^\circ$ , com intensidade em torno de 300 u.a. Ma *et al* (2005), trabalhando com compósitos de amido de milho e fibras de celulose plastificados com glicerol, observaram que o difratograma dos compósitos com 20% fibras apresentaram um pico intenso de cristalinidade em torno de  $22,5^\circ$  e um pico de intensidade intermediária em torno de  $15^\circ$ .

Através do cálculo dos índices de cristalinidade relativa, mostrados na Tabela 6.1, verifica-se que a UR de condicionamento afetou a cristalinidade dos compósitos.

Tabela 6.1 – Índice de Cristalinidade (IC) de filmes sem fibras (SF) e com adição de 0,50 g de fibra/g amido (P50) condicionados a 58% e 75% de umidade relativa (UR)

<b>Filme</b>	<b>UR</b>	<b>IC</b>
SF	58%	0%
	75%	5%
P50	58%	50%
	75%	53%

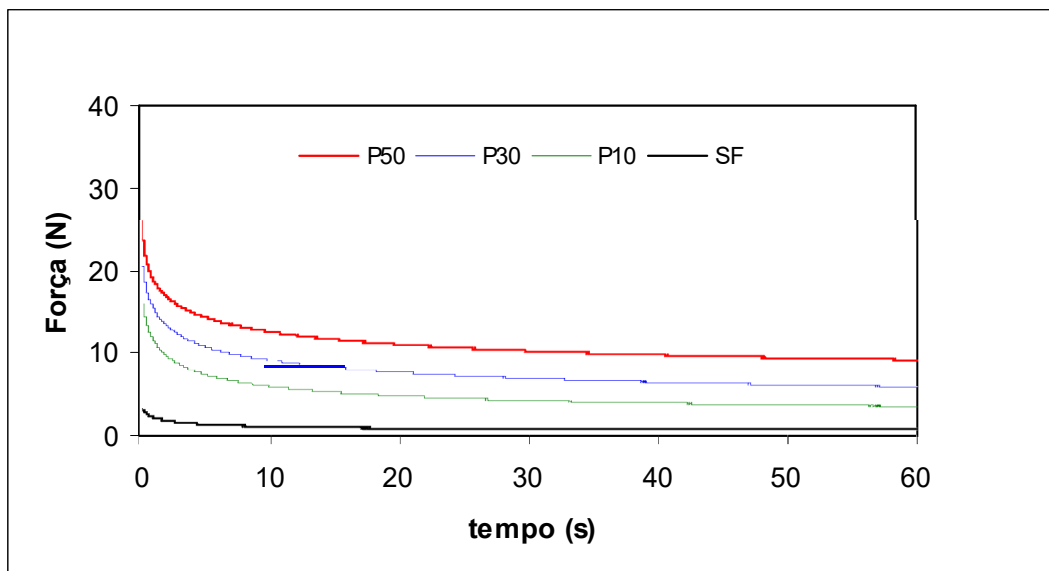
Os filmes SF tiveram um aumento na cristalinidade quando condicionados a 75% de UR. Rindlav *et al* (1998) estudaram os processos de secagem sobre a cristalinização de filmes de amido de batata e verificaram que o aumento do teor de água nos filmes elevou a cristalinidade dos mesmos. De acordo com os pesquisadores o ganho de umidade e secagem mais lenta favorece a mobilidade da amilose que se arranja numa estrutura mais estável aumentando a cristalinidade.

Por outro lado, os compósitos P50 mantiveram a cristalinidade praticamente inalterada com o aumento da UR, provavelmente devido ao efeito que as fibras exercem sobre a matriz, tornando-a mais estável, diminuindo a movimentação das cadeias de amilose.

### **6.3.2 Força máxima e porcentagem de relaxação.**

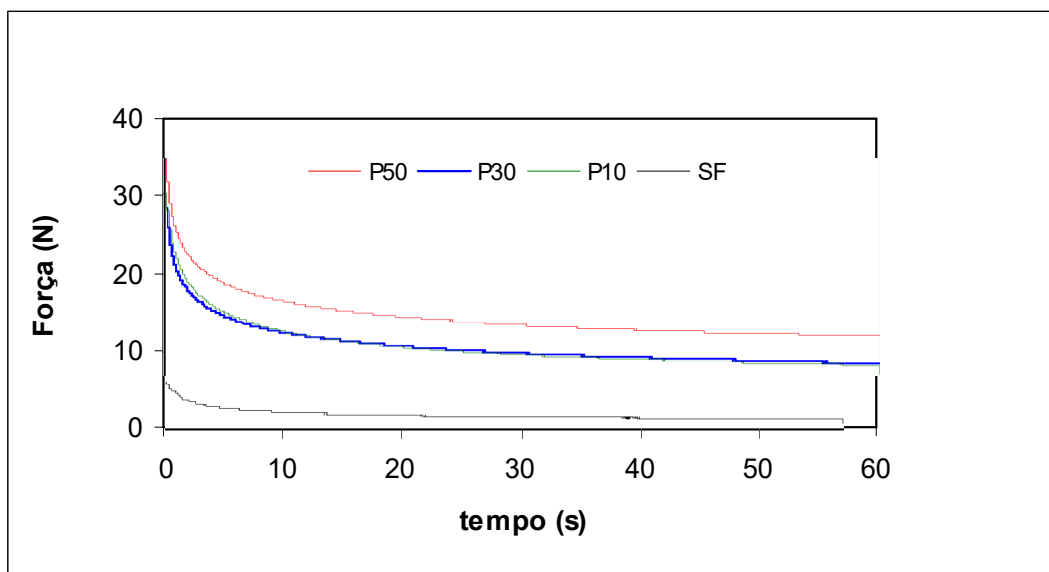
Nas Figuras 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6 são apresentadas as curvas de relaxação dos filmes submetidos a 10 e 20% de alongação e condicionados a 58 e 75% de UR.

As curvas mostram no início um período de deformação constante seguido de um decréscimo da força. Este comportamento, onde a força requerida para manter o material deformado decai com o tempo, caracteriza os materiais denominados viscoelásticos (Peleg, 1979; Cuq *et al*, 1996). Características viscoelásticas já foram observadas em biofilmes por Vicentini (2003), que trabalhou com filmes de amido de mandioca, e Cuq *et al* (1996) e Chandra e Sobral (2000) em filmes de proteínas miofibrilares.



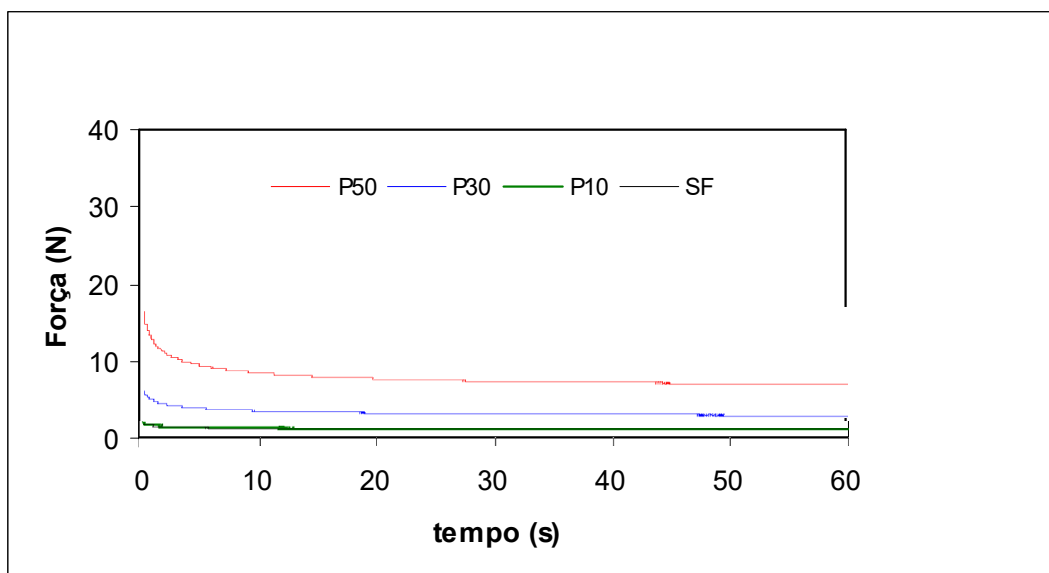
SF, P10, P30, P50 - Filme sem fibras e com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibras/g de amido, respectivamente

Figura 6.3 – Curvas de relaxação dos filmes condicionados a 58% de umidade relativa e submetidos a 10% de alongação na ruptura.



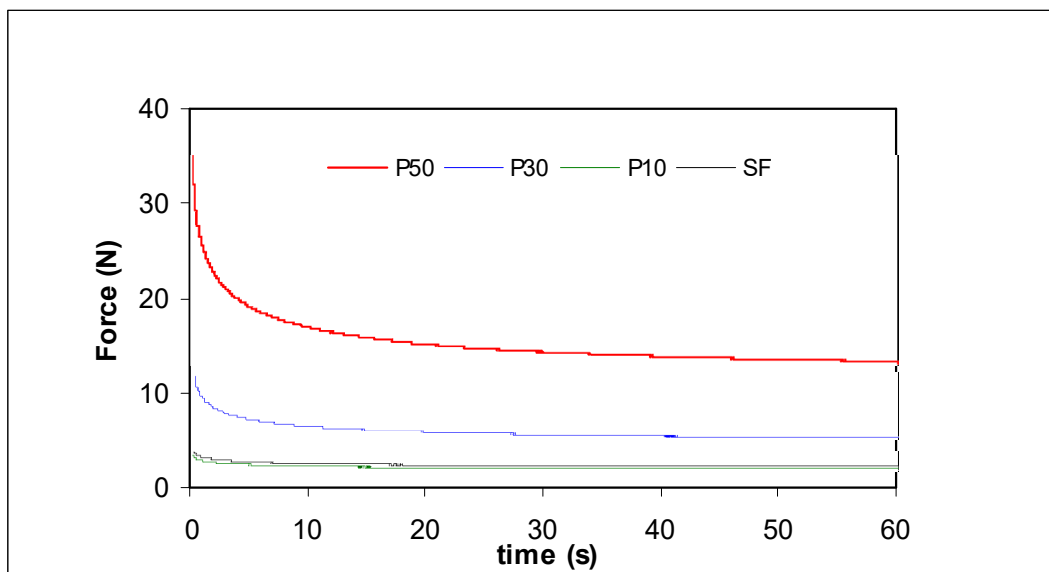
SF, P10, P30, P50 - Filme sem fibras e com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibras/g de amido, respectivamente

Figura 6.4 – Curvas de relaxação dos filmes condicionados a 58% de umidade relativa e submetidos a 20% de alongação na ruptura.



SF, P10, P30, P50 - Filme sem fibras e com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibras/g de amido, respectivamente

Figura 6.5 – Curvas de relaxação dos filmes condicionados a 75% de umidade relativa e submetidos a 10% de elongação na ruptura.



SF, P10, P30, P50 - Filme sem fibras e com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibras/g de amido, respectivamente

Figura 6.6– Curvas de relaxação dos filmes condicionados a 75% de umidade relativa e submetidos a 20% de elongação na ruptura

Na Tabela 6.2 são apresentados os resultados de força máxima ( $F_o$ ) e porcentagem de deformação. A força de relaxação esta associada além das características intrínsecas do material, às condições de realização do ensaio, dificultando a comparação com resultados da literatura.

Tabela 6.2 – Força máxima ( $F_o$ ) e porcentagem de relaxação de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose em função da umidade relativa de condicionamento ( $UR_{cond}$ ) e da porcentagem de alongação

Filme	$UR_{cond}$ (%)	% Elongação	$F_o$ (N)	% Relaxação
SF	58	10	$3,6 \pm 0,5$	$19 \pm 1$
		20	$6,3 \pm 0,7$	$23 \pm 1$
	75	10	$1,9 \pm 0,4$	$60 \pm 5$
		20	$4,0 \pm 0,6$	$58 \pm 3$
P10	58	10	$17,8 \pm 1,3$	$21 \pm 1$
		20	$30,7 \pm 0,9$	$27 \pm 3$
	75	10	$2,1 \pm 0,3$	$54 \pm 3$
		20	$3,7 \pm 0,4$	$54 \pm 2$
P30	58	10	$22,7 \pm 4,0$	$27 \pm 1$
		20	$28,6 \pm 4,8$	$30 \pm 2$
	75	10	$7,2 \pm 0,6$	$41 \pm 3$
		20	$13,0 \pm 2,4$	$40 \pm 2$
P50	58	10	$26,2 \pm 3,2$	$36 \pm 1$
		20	$35,2 \pm 2,8$	$35 \pm 2$
	75	10	$21,3 \pm 2,4$	$38 \pm 2$
		20	$35,2 \pm 4,9$	$38 \pm 1$

SF, P10, P30, P50 - Filme sem fibras e com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibras/g de amido, respectivamente

Os valores de força máxima ( $F_o$ ) encontrados nos filmes SF variaram de 1,9 N (58% de UR e 10% de alongação) a 6,3 N (75% de UR e 20% de alongação) e mostram a mesma ordem de grandeza que os valores encontrados por Cuq *et al* (1996). Estes autores realizaram ensaios de relaxação em filmes de proteínas miofibrilares com 3 espessuras diferentes (27, 36 e 49  $\mu\text{m}$ ) mantendo fixa a deformação (0,29 mm) e determinaram valores de força máxima entre 1,5 e 4,7 N.

Observa-se que o aumento da UR de condicionamento diminuiu  $F_o$  nas formulações SF, P10 e P30. Na formulação P10 quando a alongação foi de 10% a força máxima sofreu uma diminuição de 8,5 vezes quando a umidade relativa passou de 58% para 75%. Este comportamento pode ser associado ao aumento da plastificação dos filmes ocasionado pelo maior absorção de água conforme mostram as isotermas de sorção no capítulo 4.

Outro efeito que pode estar associado a este comportamento se refere ao aumento da cristalinidade que ocorreu nas amostras SF quando condicionadas a 75% UR. Mesmo não tendo sido realizadas as análises de cristalinidade de todas as amostras, verificou-se que a amostra P50 não modificou seu IC com a variação da UR e permaneceu cristalina, pois as fibras minimizam o efeito da umidade sobre a cristalinidade dos filmes de amido, conforme discutido no item 6.3.1.

Por outro lado, na formulação P50 a força máxima não foi afetada pelas condições de condicionamento o que pode estar associado ao caráter reforçador das fibras (Avérous e Boquillon, 2004; Curvelo *et al*, 2001; Follain *et al*, 2006).

A porcentagem de alongação a que os filmes foram submetidos causou um aumento de  $F_o$  em todas as formulações e o mesmo foi atenuado na medida que

a concentração de fibras nos filmes aumentou. Nos filmes condicionados sob 58% de UR a formulação SF apresentou um aumento em torno de 73% na força máxima, já na formulação P50 o aumento foi de apenas 26% quando o alongamento passou de 10 para 20%. Este comportamento está relacionado com o efeito das fibras nas propriedades mecânicas, conforme discutido no capítulo 4.

A porcentagem de relaxação dos filmes não foi afetada pela porcentagem de alongação a que os mesmos foram submetidos. Por outro lado, o aumento da UR de condicionamento ocasionou um incremento na porcentagem de relaxação. Na medida que o teor de fibras nos filmes aumentou a diferença entre os filmes condicionados a 58% e a 75% de UR foi diminuindo, a ponto de não se observar diferença nos filmes P50.

Vários autores que estudaram o efeito da adição de fibras em compósitos de amido sobre os módulos de armazenamento e dissipativo, em análises dinâmicas de viscosidade, apontam um aumento do módulo de armazenagem, caracterizando um aumento no caráter elástico destes materiais. Este comportamento é associado a uma compatibilidade do amido com as fibras de celulose devido à similaridade estrutural, o que leva a uma diminuição da mobilidade das cadeias comportamento este já relatado por outros autores (Ma et al, 2005; Avérous *et al*, 2001; Avérous e Boquillon, 2004; Lu *et al*, 2006).

Na amostra SF (10% de alongação) a porcentagem de relaxação passou de 19 % para 60,% quando a UR de condicionamento passou de 58% para 75%, o que significa um aumento em torno de 3 vezes neste parâmetro. Nos filmes P30,

quando se analisam nas mesmas condições este aumento foi de 1,5 vezes e nos filmes P50 não houve diferença.

### **6.3.3 Ajuste das curvas de relaxação utilizando o modelo de Peleg (1979)**

Nas Tabelas 6.3 e 6.4 são apresentados os parâmetros ajustados do modelo de Peleg (1979) e o coeficiente de correlação do ajuste dos filmes condicionados a 58% e 75% de UR, respectivamente. O modelo de Peleg (1979) descreve satisfatoriamente os dados experimentais uma vez que o coeficiente de correlação do ajuste em todas as amostras foi superior a 0,99.

Tanto nos filmes condicionados a 58% quanto a 75% de UR verifica-se que a porcentagem de alongação à qual os filmes foram submetidos não afetou o parâmetro “a”, indicando que os filmes não modificaram seu comportamento viscoelástico. Por exemplo, na formulação P30 condicionada a 58% de UR, o parâmetro “a” foi de 0,75 quando a alongação foi de 10% e 0,72 quando o mesmo foi alongado 20%.

Tabela 6.3 – Parâmetros do modelo de Peleg para ensaios de relaxação de filmes de amido com adição de fibras, sob diferentes porcentagens de alongação, condicionados a 58% de umidade relativa

Filme	Elongação (%)	Parâmetros (s <sup>-1</sup> )	
SF	10	a	0,83 ± 0,01
		b	0,54 ± 0,03
	20	a	0,81 ± 0,02
		b	0,37 ± 0,04
P10	10	a	0,81 ± 0,02
		b	0,42 ± 0,01
	20	a	0,76 ± 0,03
		b	0,36 ± 0,02
P30	10	a	0,75 ± 0,01
		b	0,37 ± 0,02
	20	a	0,72 ± 0,02
		b	0,36 ± 0,03
P50	10	a	0,67 ± 0,01
		b	0,35 ± 0,04
	20	a	0,68 ± 0,01
		b	0,37 ± 0,02

SF, P10, P30, P50 - Filmes sem fibra, com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibra/g amido, respectivamente

Por outro lado, nas duas UR de condicionamento, o aumento do teor de fibras nos filmes ocasionou um decréscimo do parâmetro “a”. Segundo Peleg (1979), quando  $a=0$  o material se comporta como um sólido elástico ideal e quando  $a=1$ , o nível final de stress é zero, indicando um material viscoso. Sendo assim, as fibras aumentam o caráter elástico dos filmes corroborando os resultados obtidos na porcentagem de relaxação, onde a incorporação de fibras ocasionou um aumento do mesmo.

Tabela 6.4 – Parâmetros do modelo de Peleg para ensaios de relaxação de filmes de amido com adição de fibras, sob diferentes percentagens de alongação, condicionados a 75% de umidade relativa

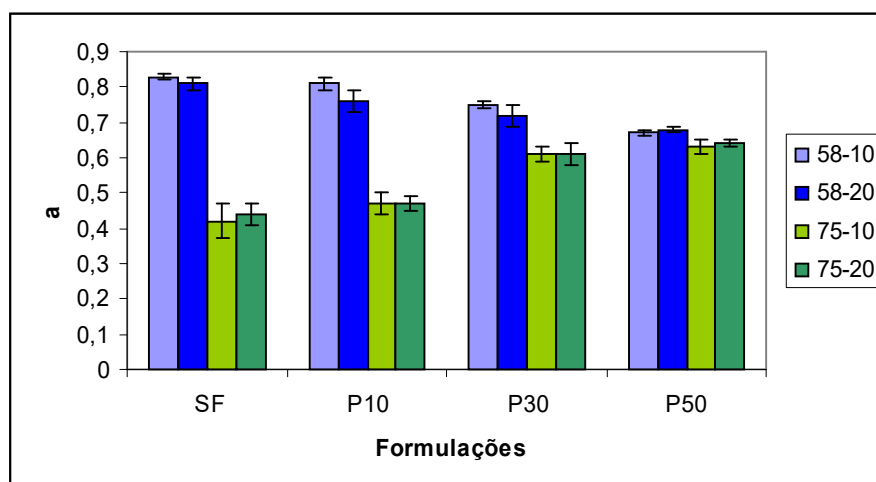
Filme	Elongação (%)	Parâmetros	
SF	10	a	0,42±0,05
		b	1,30±0,38
	20	a	0,44±0,03
		b	0,48±0,06
P10	10	a	0,47±0,03
		b	0,49±0,03
	20	a	0,47±0,02
		b	0,47±0,06
P30	10	a	0,61±0,03
		b	0,56±0,06
	20	a	0,61±0,02
		b	0,49±0,02
P50	10	a	0,63±0,02
		b	0,66±0,03
	20	a	0,64±0,01
		b	0,46±0,05

SF, P10, P30, P50 - Filmes sem fibra, com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibra/g amido, respectivamente.

O parâmetro b esta dado em  $s^{-1}$  e a é adimensional.

Estes resultados mostram que os filmes de amido puro tendem a ser mais viscosos com o aumento da UR o que é verificado pela perda de “consistência” que ocorre nos mesmos quando expostos a UR elevadas e o caráter mais elástico quando a UR é baixa. No caso das fibras, elas aproximam o material de um “sólido elástico”, verificado pelo aumento do parâmetro “a” com o aumento do teor de fibras e pela convergência deste parâmetro na formulação P50 para ambas UR estudadas.

Quando se comparam os valores de “a” dos filmes condicionado a 58 e 75% de UR observa-se que o condicionamento na UR mais alta ocasionou um decréscimo deste parâmetro. Observando-se a Figura 6.7 verifica-se que na medida que o teor de fibras nos filmes foi aumentando a diferença entre os valores de “a” encontrados, nos materiais condicionados a 75% e 58% de UR foi diminuindo, chegando a valores muito próximos na formulação P50.



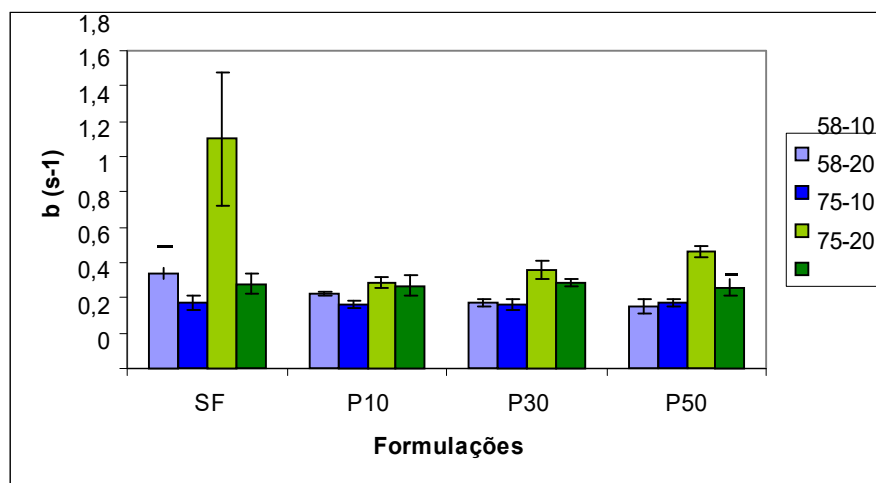
SF, P10, P30, P50 - Filmes sem fibra, com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibra/g amido, respectivamente

Figura 6.7 – Variação do parâmetro “a” do modelo de Peleg para ajuste das curvas de relaxação de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras condicionados a 58% e 75% de UR e submetidos a 10 e 20% de elongação.

O parâmetro “b” representa, segundo Peleg (1979), a taxa inicial de decaimento da força, isto é a taxa inicial de relaxação do stress. Quando  $b=0$  o material não relaxa e se comporta como um sólido elástico ideal, e para materiais viscoelásticos, quanto menor o valor de “b” mais lentamente o material relaxa. O autor, ainda relata que uma vez que o parâmetro “b” corresponde a uma taxa

(derivada), o mesmo apresenta sensibilidade a fatores externos e erros experimental.

Analisando-se o parâmetro “b” observa-se que quando a porcentagem de alongação dos filmes foi de 20%, os filmes condicionados a 75% apresentaram taxas de relaxação maiores que os condicionados a 58%. Este comportamento pode ser associado ao efeito plastificante da água, fenômeno já reportado por vários autores (Chang *et al*, 2006; Mali *et al*, 2005; Yu *et al*, 2006; Hulleman *et al*, 1999).



SF, P10, P30, P50 - Filmes sem fibra, com 0,10, 0,30 e 0,50 g de fibra/g amido, respectivamente

Figura 6.8 - Variação das taxas de relaxação de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras condicionados a 58% e 75% de UR e submetidos a 10 e 20% de alongação.

Observa-se na Figura 6.8 que a taxa de relaxação as amostras que foram submetidas a 20% de alongação, nas duas UR de condicionamento, não foi afetada pela formulação. Avaliando as formulações em que foi adicionada fibra

nos ensaios com 10% de alongação, observa-se que nas amostras acondicionadas a 75% o aumento do teor de fibras elevou as taxas de relaxação, enquanto os filmes condicionados a 58% as mesmas permaneceram praticamente constantes. Este comportamento pode ser associado à diminuição do índice de cristalinidade (IC) que foi observado na formulação P50 condicionada a 75% de UR quando comparada com a amostra condicionada a 58%.

O efeito da UR foi mais sentido na taxa de relaxação dos filmes SF isso pode estar associado a que o incremento na UR provoca um aumento mais sensível no IC que passa de 46% para 54%.

#### **6.4 Conclusões**

A adição de fibras de celulose a filmes de amido de mandioca eleva a cristalinidade dos mesmos tornando-os mais estáveis às mudanças de UR do ambiente.

O modelo de Peleg descreveu de forma eficiente as curvas de relaxação desses materiais, além de permitir a comparação dos diferentes compósitos através de ensaios simples de tração.

As fibras mostraram ser eficientes reforçadores de matrizes poliméricas a base de amido uma vez que ocasionaram um aumento na força máxima e diminuíram a porcentagem de relaxação. Estas características refletiram nos parâmetros do modelo, principalmente na taxa de relaxação tornando os materiais com fibras mais estáveis às mudanças de condições ambientais.

## 6.5 Bibliografia

Amash, A.; Zugenmaier, P. Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibres-polypropylene composites. *Polymer*, v.41, p.1589-1596, 2000.

ASTM. (1996). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, D-882-91. In Annual Book of ASTM; American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA .

Avérous, L.; Fringant, C.; Moro, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharides composites. *Polymer*, v.42, p.6565-6572, 2001.

Avérous, L.; Boquillo, N. Biocomposites base don plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrates Polymers*, v.56, p.111-122, 2004.

Chang, Y.P.; Abd Karin (?), A.; Seow, C.C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca films. *Food Hydrocolloids*, v.20, p.1-8, 2006.

Chandra, R.; Sobral, P.J.A. Calculation of viscoelastic properties of edible films: Application of the three models. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* (online), v.20, n.2. Acessado 20/04/2007.

Corradini, E.; Lotti, C.; Medeiros, E.S.; Carvalho, A.J.F.; Curvelo, A.A.S & Mattoso, L.E.C. Estudo comparative de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, v.15, p. 268-273,2005.

Cuq, B.; Gontard, N.; Cuq, J.L.; Guilbert, S. Rheological model for the mechanical properties of myofibrillar protein-based films. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.44, p.1116-1122, 1996.

Curvelo, A.A.S., Carvalho, A.J.F.; Agnelli, J.A.M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: Preliminary results. *Carbohydrate Polymer*, v.45, p183-188, 2001.

Dole, P.; Joly, C.; Espuche, E.; Alric, I.; Gontard, N. Gas transport properties of starch based films. *Carbohydrate Polymers*, v. 58, p. 335-343, 2004.

Follain, N.; Joly, C.; Dole, P.; Roge, B.; Mathlouthi, M. Quaternary starch based blends: Influence of fourth component addition to the starch/water/glycerol system. *Carbohydrate Polymer*, v.63, p.400-407, 2006.

Funke, U.; Bergthaller, W.; Lindhauer, M.G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polymer Degradation and Stability*, v.59, p.293-296, 1998.

Garcia, M.A., Martinho, M.N., Zaritzky, N.E. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. *Starch/Stärke*, v.52, p.118-124, 2000.

Gáspar, M.; Benkó, Z., Dogossy, G., Réczey, K. & Czigány, T. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. *Polymer Degradation and Stability*, v.90, p.563-569, 2005.

Hulleman, S.H.D.; Kalisvaart, M.G.; Janssen, F.H.P.; Feil, H.; Vliegthart, J.F.G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticized, compression moulded potato starches. *Carbohydrate Polymers*, v.39, p.351-360, 1999.

Lourdin, D.; Coignard, H.; Bizot, H.; Colonna, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticized concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, v.38, p.5401-5406, 1997.

Lu, Y.; Weng, L.; Cao, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. *Carbohydrate Polymer*, v.63, p.198-204, 2006.

Lucas, E.F.; Soares, B.G.; Monteiro, E. *Caracterização de Polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. Ed. E-papers. Rio de Janeiro, 2001. 336p.

Ma, X.; Yu, J.; Kennedy, J.F. Studies on the properties of natural fibers-reinforced

thermoplastics starch composites. *Carbohydrate Polymer*, v.62, p.19-24, 2005.

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

Mark, J.; Nqai, K.; Graessley, W.W.; Mandellkervil, L.; Samulski, E.; Koenig, J.; Wignall, G. Viscoelasticity and Flow in polymer melts and concentrated solution. In: *Physical properties of Polymers*. 1<sup>st</sup> ed. Ed. American Chemical Society, 1984. p.578.

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

Rindlav, A.; Hulleman, S.H.D.; Gatenholm, P. Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydrate Polymer*, v. 34, p.25-30, 1997.

Sevio, L. Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido, gelatina pelo processo de extrusão – Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

Vicentini, N.M. *Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita*. Tese de doutorado, Unesp, 2003.

198p.

Wollerdorfer, M.; Bader, H. Influence of natural fibres on mechanical properties of biodegradable polymers. *Industrial Crops and Products*, v.8, p.105-112, 1998.

Yu, L.; Dean, K.; Li, L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, v.31, p.576-602, 2006.

## **Capítulo 7**

**Efeito da umidade relativa de condicionamento sobre as propriedades mecânicas, de barreira ao vapor de água e cristalinidade de filmes de amido e fibras de celulose**

## 7.1 Introdução

As mudanças que ocorrem durante o condicionamento dos filmes modificam as propriedades mecânicas e de barreira dos mesmos, constituindo-se num grande empecilho para sua utilização como embalagem.

Durante o processo de elaboração dos filmes a estrutura cristalina do amido é destruída, dando origem a uma matriz amorfa e contínua. A continuidade da matriz está associada à presença dos plastificantes adicionados, uma vez que são eles os responsáveis pelo aumento da mobilidade das cadeias, com a conseqüente redução de ductilidade (Gontard *et al*, 1993; Kuutti *et al*, 1998; Forssell *et al*, 1999).

A água também atua como plastificante e, aliado às características hidrofílicas dos amidos, tornam os filmes sensíveis às mudanças de umidade relativa e temperatura que possam ocorrer no seu armazenamento (Forssell *et al*, 1999). O aumento do teor de umidade torna-os mais instáveis, uma vez que o aumento da mobilidade das cadeias provoca mudanças na cristalinidade e temperatura de transição vítrea dos mesmos (Garcia *et al*, 2000; Forssell *et al*, 1999; Van Soest *et al*, 1997; Stading *et al*, 2001).

Nos materiais termoplásticos a base de amido, a amilose cristaliza mais rapidamente que a amilopectina em estruturas denominadas tipo B ou V. Os complexos tipo V formam-se pela cristalização da amilose associada a lipídios, com picos máximos nos difratogramas de raios X em ângulos de difração ( $2\theta$ ) de aproximadamente  $12,6^\circ$ ,  $13,2^\circ$ ,  $19,4^\circ$  e  $20,6^\circ$  (Van Soest & Esser, 1997). De acordo com alguns autores o complexo tipo B está associado à cristalização da

amilose, entretanto estudos mostram que ela pode estar associada à cristalinidade residual da amilopectina e a recristalização da mesma (Hulleman *et al*, 1999).

Corradini *et al* (2005) realizaram um estudo comparativo de termoplásticos de amido de milho com diferentes teores de amilose, condicionados a 52% de umidade relativa (UR) por 2 e 6 semanas. Eles verificaram que com 2 semanas de condicionamento as amostras com 28% de amilose apresentaram uma estrutura semicristalina enquanto as amostra sem amilose estavam totalmente amorfas, e que após 6 semanas houve um aumento da cristalinidade das duas amostras.

Mali (2002) verificou que durante o armazenamento de filmes de amido de cará plastificados com glicerol houve diminuição da permeabilidade ao vapor de água e da flexibilidade e aumento da resistência mecânica. De acordo com a pesquisadora as modificações nas propriedades dos filmes ocorridas durante o armazenamento foram devido ao aumento da cristalinidade dos mesmos.

Vários autores atribuem uma melhora sensível das propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água em materiais a base de amido com incorporação de fibra de celulose (Curvelo *et al*, 2001; Averous *et al* 2001; Gáspár *et al*, 2005) mas poucos trabalhos estudaram os efeitos desta adição sobre a estabilidade dos filmes durante o armazenamento (Ma *et al*, 2005).

Sendo assim, neste capítulo objetivou-se verificar como são afetadas a cristalinidade e as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água dos filmes de amido com a adição de fibra de celulose e com o condicionamento sob diferentes umidades relativas.

## **7.2 Material e Métodos**

### **7.2.1 Elaboração e condicionamento dos filmes**

Foram elaborados os filmes SF, P10, P30 e P50 conforme metodologia descrita no capítulo 4 – item 4.2.1. Posteriormente os filmes foram condicionados em ambientes com umidade relativa controlada de 58% e 75% a 25°C por 20 dias.

### **7.2.2 Cristalinidade**

As medidas de cristalinidade foram realizadas nas amostras SF e P50 após 0, 3 e 20 dias de condicionamento. As amostras foram analisadas conforme a metodologia descrita no capítulo 6 – item 6.2.2.

Foram determinados os índices de cristalinidade, de acordo com a metodologia descrita no capítulo 5 - item 5.2.1, e de cristalinidade relativa dos picos conforme os procedimentos descritos por Hulleman *et al* (1999).

### **7.2.3 Testes de tração**

Os testes mecânicos de tração foram realizados após 1, 3, 5 10 e 20 dias de condicionamento, conforme a metodologia descrita no capítulo 1 - item 1.2.4.

### **7.2.4 Permeabilidade ao vapor de água**

A permeabilidade das amostras SF, P10, P30 e P50 foram determinadas de acordo com a metodologia descrita no capítulo 1 - item 1.2, utilizando umidades relativas de equilíbrio, dentro das cápsulas, de 2% e 75%.

## 7.3 Resultados e Discussão

### 7.3.1 Cristalinidade

Os difratogramas dos filmes sem fibras (SF) e com 0,50 g de fibra / g de amido (P50), ambos sem condicionamento (tempo zero), são mostrados na Figura 7.1. Observa-se que as amostras SF se mostraram semicristalinas, com predomínio de zonas amorfas, ao contrário das amostras P50 onde, mesmo caracterizadas como semicristalinas, apresentaram zonas de cristalinidade elevada.

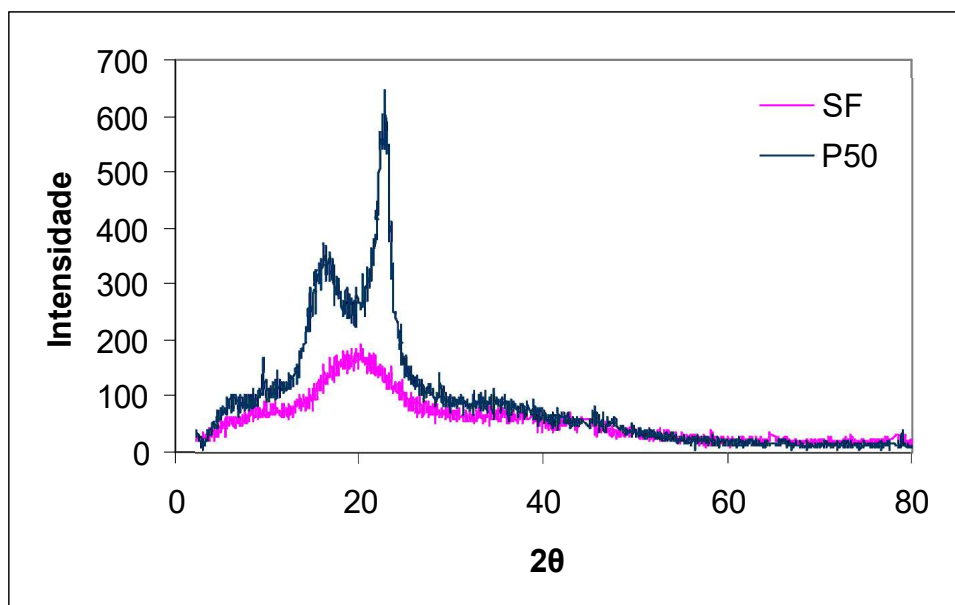


Figura 7.1 – Difratograma dos filmes sem fibra (SF) e com 0,50 g fibra / g amido (P50) sem condicionamento (tempo zero)

As amostras P50 apresentaram dois picos intensos em ângulos de difração ( $2\theta$ ) próximos a  $16,6^\circ$  e  $22,7^\circ$ , desta forma pode-se afirmar que os filmes com fibras são mais cristalinos que os sem fibra. Ma *et al* (2005) verificaram que nos compósitos termoplásticos de amido de milho em que foi adicionada fibra de celulose houve um incremento do pico em  $2\theta=22,5^\circ$ , que os pesquisadores atribuíram à cristalinidade da celulose. Dufresne e Vignon (1998) verificaram um aumento significativo da estabilidade térmica dos compósitos de amido de batata quando adicionaram fibras de celulose. Os autores atribuíram este comportamento à mudança de cristalinidade, no sentido de que as fibras poderiam orientar o processo de cristalização da amilose, e o pico que aparece em  $16,6^\circ$  (Figura 7.1) no filme P50 poderia ser explicado por este mesmo efeito.

Observando os difratogramas dos filmes SF condicionados a 58% de UR por 3 e 20 dias (Figura 7.2) verifica-se que as amostras permanecem amorfas, isto é, sem presença de picos. Este comportamento pode ser atribuído à baixa umidade relativa do ambiente que limitou a movimentação das cadeias poliméricas, impedindo o processo de recristalização.

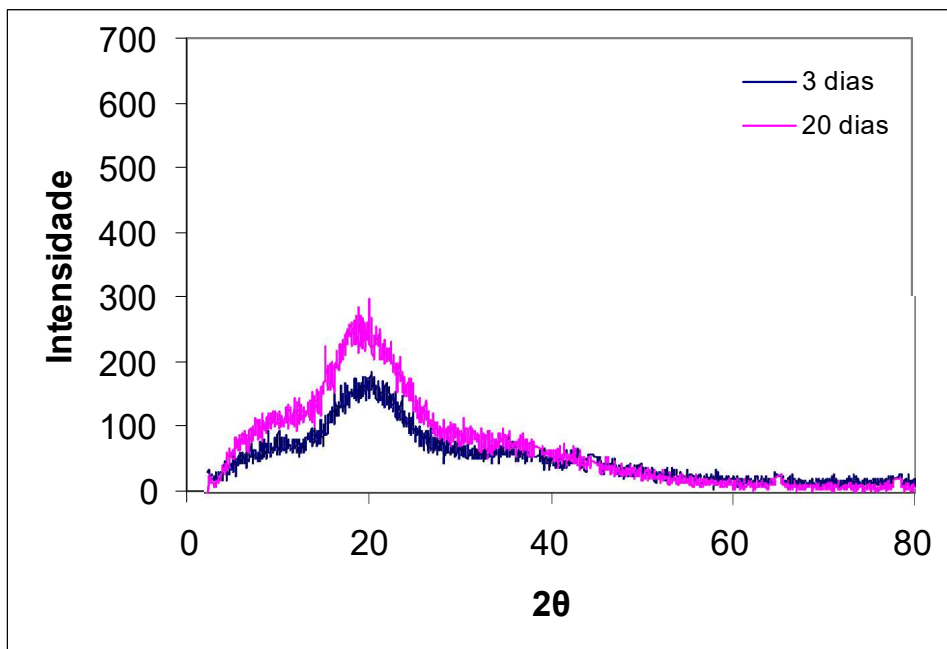


Figura 7.2 – Difratograma dos filmes sem fibras (SF) condicionados a 58% de UR por 3 e 20 dias.

O surgimento de um pico em  $2\theta=16,9^\circ$  nos filmes SF condicionados a 75% de UR (Figura 7.3) sugere que o aumento da cristalinidade foi ocasionado pela amilose que recristalizou na forma tipo B (Hulleman *et al*, 1999).

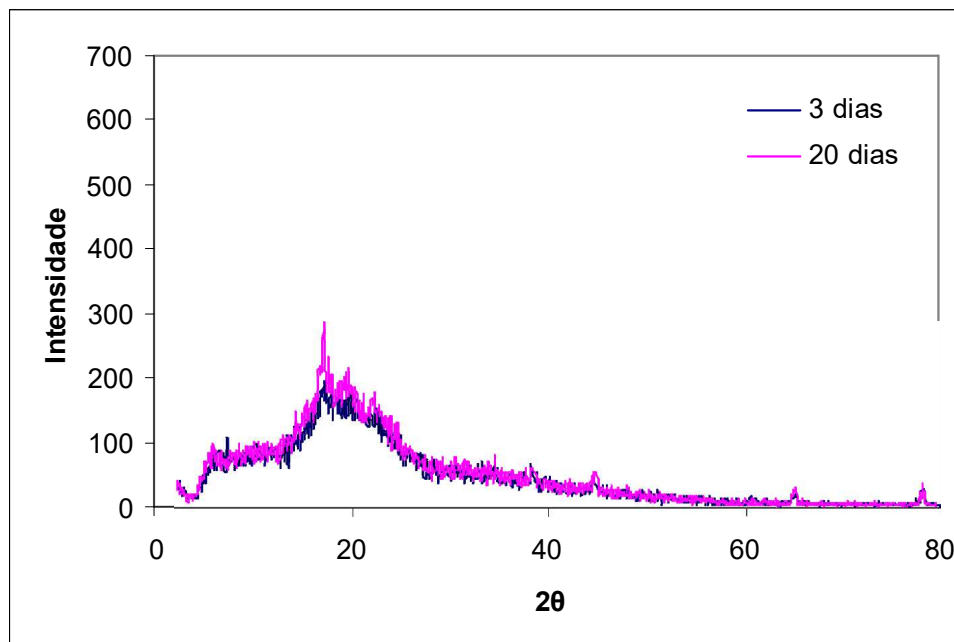


Figura 7.3 – Difratograma dos filmes sem fibras (SF) condicionados a 75% de UR por 3 e 20 dias

Nas amostras P50 condicionadas a 58% (Figura 7.4) verifica-se que não houve uma mudança sensível da cristalinidade das amostras após 20 dias de condicionamento.

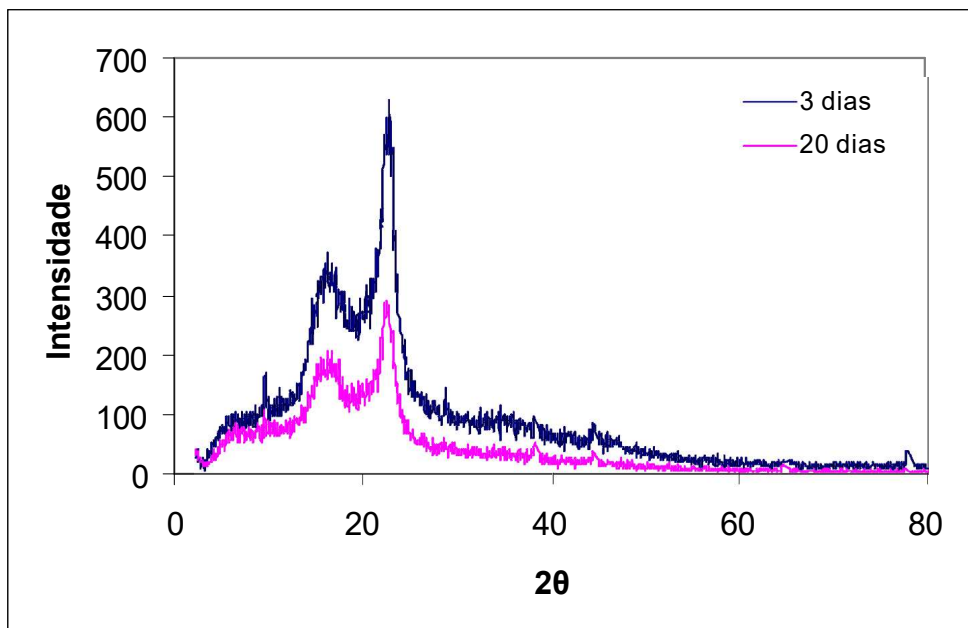


Figura 7.4 – Difratograma dos filmes com 0,50 g de fibra / g de amido (P50) condicionados a 58% de UR por 3 e 20 dias.

Por outro lado, os filmes P50 condicionados a 75% praticamente não apresentaram alteração na cristalinidade durante o armazenamento, visto que o IC passou de 53% para 55% após 20 dias (Tabela 7.1) e os perfis dos difratogramas (Figura 7.5) foram mantidos durante o armazenamento. O índice de cristalinidade do pico  $2\theta=16^\circ$  do filme P50 (Tabela 7.2) sofreu alteração com o tempo de armazenagem, tendo passado de 0,36 após 3 dias para 0,42 após 20 dias, ambos a 58% de UR, e de 0,41 para 0,49 a 75% de UR. Esta alteração pode ser associada ao efeito da recristalização da amilose, que ocorre no processamento e continua durante o condicionamento.

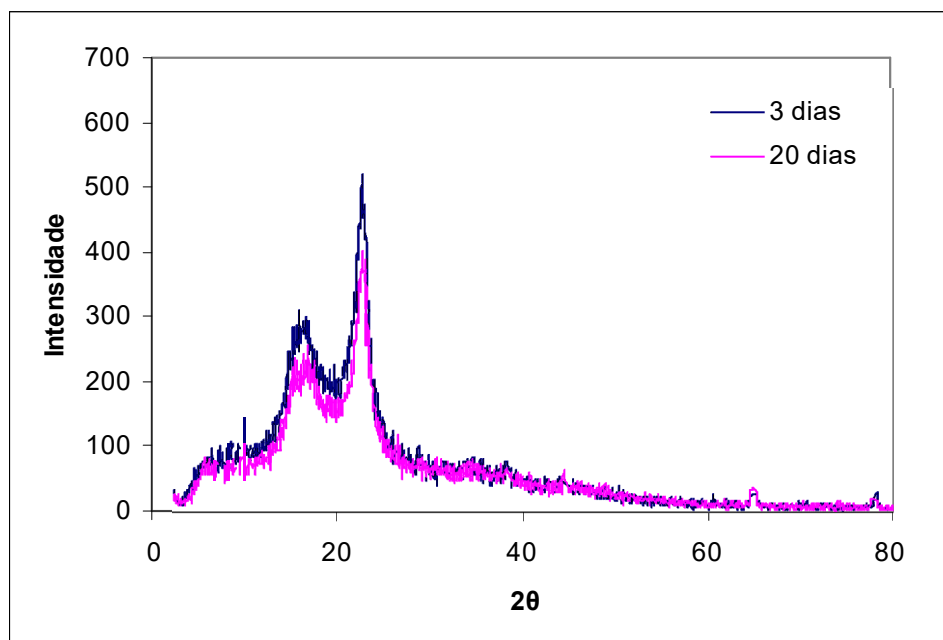


Figura 7.5 – Difratograma dos filmes com 0,50 g de fibra / g amido (P50) condicionados a 75% de UR por 3 e 20 dias

Tabela 7.1 – Índice de cristalinidade relativa dos filmes sem fibra (SF) e com 0,50 g fibra / g amido (P50), condicionados a 58% e 75% de umidade relativa ( $UR_{cond}$ ) por 0, 3 e 20 dias

Filme	$UR_{cond}$ (%)	Índice de cristalinidade relativa (%)		
		Tempo de condicionamento (dia)		
		0	3	20
SF	58		0	0
	75	0	5	32
P50	58		50	47
	75	52	53	55

Tabela 7.2 – Índice de cristalinidade dos picos de interesse ( $2\theta$ ) dos filmes sem fibra (SF) e com 0,50 g fibra / g amido (P50) condicionados a 58% e 75% de umidade relativa ( $UR_{cond}$ ) por 3 e 20 dias

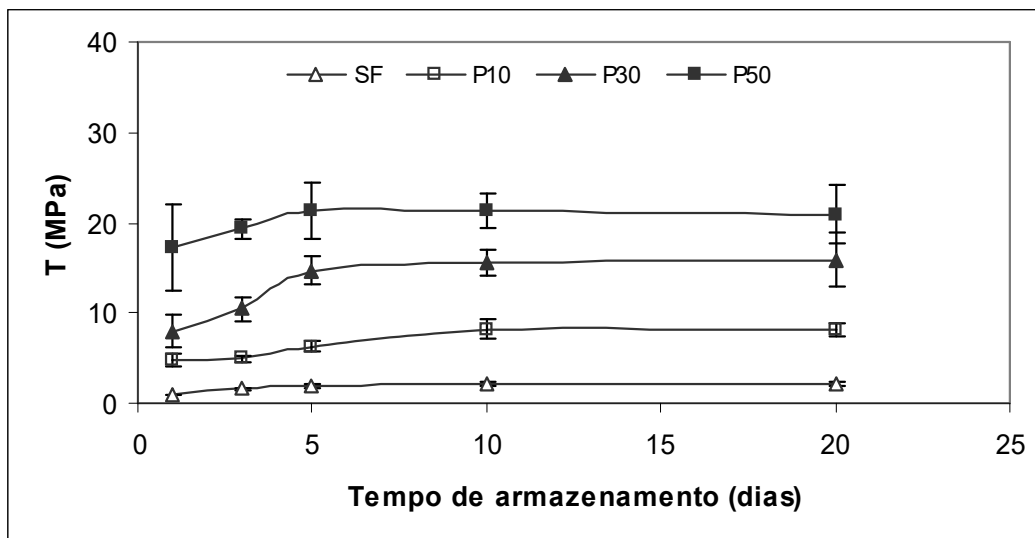
Filme	$UR_{cond}$ (%)	$2\theta$ (°)	Índice de cristalinidade *	
			Tempo de condicionamento (dia)	
			3	20
SF	58%	16,6	-	-
		22,4	-	-
	75%	16,6	-	0,45
		22,4	-	-
P50	58%	16,6	0,36	0,42
		22,4	0,61	0,62
	75%	16,6	0,41	0,49
		22,4	0,66	0,67

\* Calculado de acordo com a metodologia descrita por Van Soest *et al* (1996)

### 7.3.2 Ensaios mecânicos.

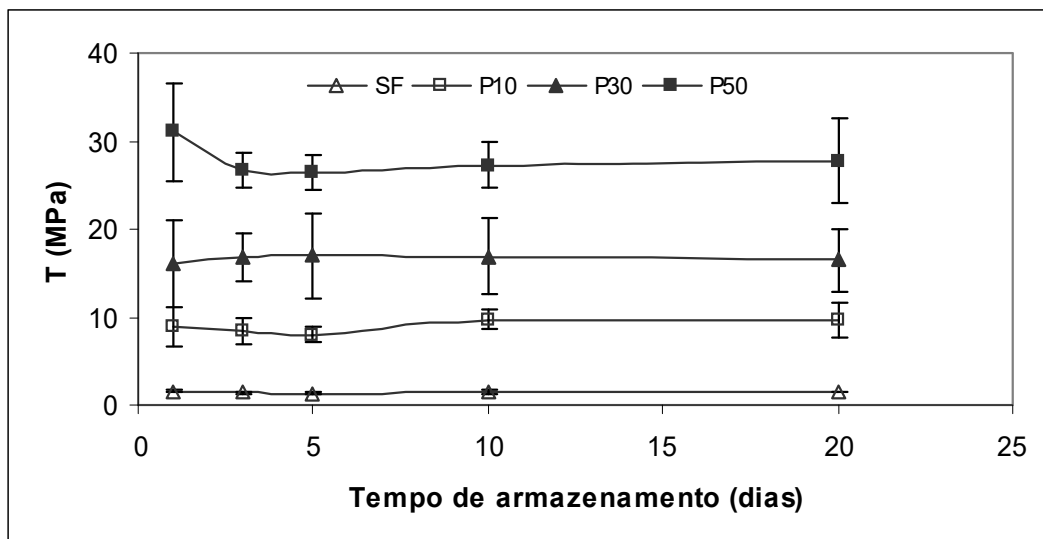
Nas Figuras 7.6 e 7.7 são mostrados os resultados dos testes mecânicos em termos de tração na ruptura (T) dos filmes SF, P10, P30 e P50 armazenados por 20 dias a 58% e 75% de umidade relativa. Pode-se observar que as amostras SF condicionadas a 58% de UR apresentaram, tensões menores que as condicionadas a 75%, comportamento contrário aos dos materiais com fibra de celulose, onde as maiores tensões ocorreram no armazenamento a 58% de UR.

Nas amostras P50, após 3 dias condicionamento não houve diferenças significativas entre aquelas condicionadas a 58% UR e as condicionadas a 75% de UR, o que corrobora o caráter reforçador das fibras minimizando os efeitos da UR sobre o amido.



SF, P10, P30, P50 – Filmes sem fibra e com 0,10; 0,30 e 0,50 g de fibra/g amido, respectivamente.

Figura 7.6 – Tensão de ruptura de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose condicionados a 58% de umidade relativa ( $UR_{cond}$ ) por 20 dias a 25°C.



SF, P10, P30, P50 – Filmes sem fibra e com 0,10; 0,30 e 0,50 g de fibra/g amido, respectivamente.

Figura 7.7 – Tensão de ruptura de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose condicionados a 75% de umidade relativa ( $UR_{cond}$ ) por 20 dias a 25°C.

As amostras condicionadas a 58% de UR não apresentaram mudanças significativas na tensão de ruptura durante o armazenamento (Figura 7.6) e nem na cristalinidade (Tabelas 7.1 e 7.2). Estes resultados estão relacionados ao fato desta umidade (58%) ter limitado a movimentação das cadeias poliméricas, impedindo o processo de recristalização das amostras, conforme discutido anteriormente, garantindo a estabilidade das propriedades mecânicas destes filmes durante a armazenagem.

As amostras SF condicionadas a 75% UR apresentaram um aumento da tensão de ruptura após 3 dias de armazenamento e posterior estabilização. As amostras P10 e P30, nas mesmas condições de armazenamento, aumentaram a tensão de ruptura após 5 dias de armazenamento, mantendo-se constante após este período. As amostras P50 não modificaram a sua tensão durante o armazenamento.

Comportamento similar foi observado por Chung & Lim (2007) quando, estudando o efeito do armazenamento em filmes de amido de arroz, verificaram que ocorreu um aumento da tensão de ruptura, atribuído a um adensamento da matriz polimérica.

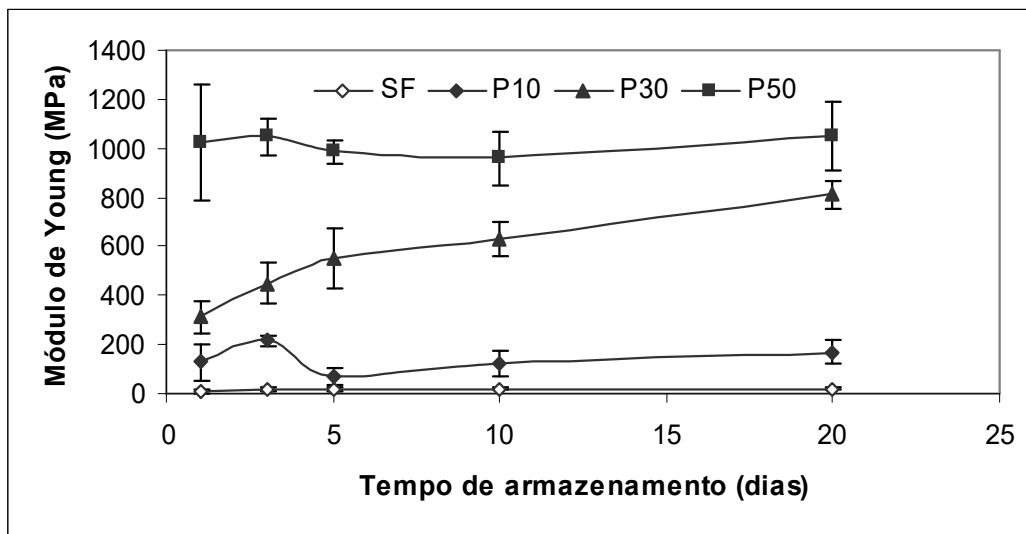
Este comportamento pode estar associado a dois efeitos simultâneos: aumento do conteúdo de água nos filmes propiciado pela elevação da umidade relativa do ambiente (75%) e às mudanças na cristalinidade ocorridas durante o armazenamento.

Nos filmes SF o armazenamento a 75% de UR elevou a cristalinidade (Tabelas 7.1 e 7.2) o que pode estar associado ao aumento da tensão de ruptura,

uma vez que o aumento de cristalinidade torna os filmes mais densos e, portanto mais quebradiços (Rindalay-Westing *et al*, 1998).

Na análise dos filmes em que foram adicionadas fibras, mesmo não tendo sido feitas medidas de cristalinidade para todas as amostras, foi verificado que a adição de 0,50 g de fibras/ g de amido tornou os filmes mais estáveis a mudanças de cristalinidade e que mesmo sem condicionamento apresentavam índice de cristalinidade superior às amostras SF. O comportamento da amostra P50, no que se refere à tensão de ruptura, pode ser associado a estabilidade fornecida pela adição das fibras, conforme discutido anteriormente. Nas amostras P10 e P30, onde a relação de fibra/amido é menor, a estabilidade devido às fibras também é menor, permitindo aumento da cristalinidade durante o armazenamento, pela recristalização da amilose, e causando aumento na tensão na ruptura.

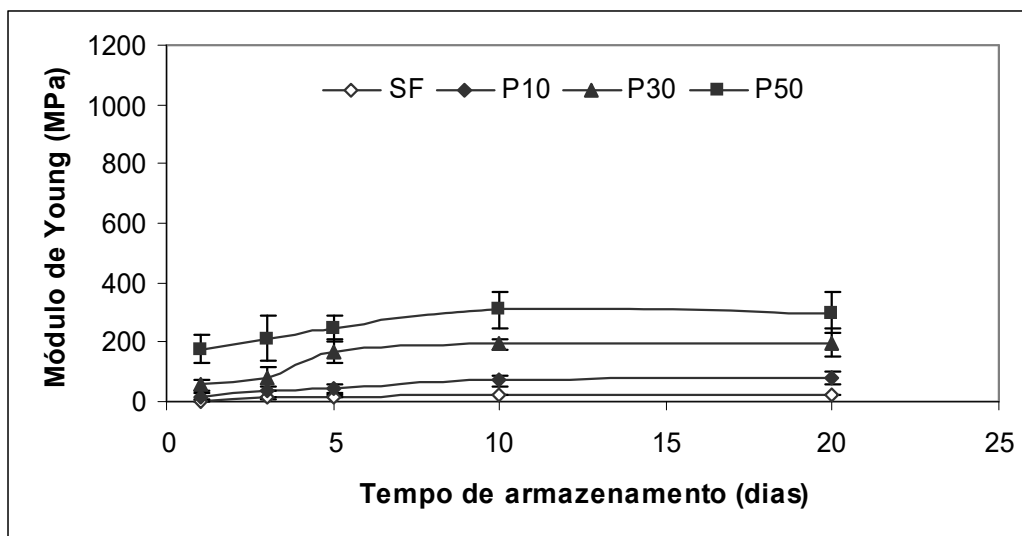
Observando-se as Figuras 7.8 e 7.9 verifica-se que as amostras condicionadas a 58% de UR foram mais rígidas que as amostras armazenadas a 75% UR, o que pode ser associado ao efeito plastificante que a água exerce em umidades relativas mais elevadas. Conforme os filmes apresentaram alterações na cristalinidade houve mudanças nas propriedades mecânicas, o que já foi relatado por Mali *et al* (2006). Sendo assim, as amostras condicionadas a 58% UR não sofreram alteração no módulo de Young e mantiveram sua rigidez elevada.



SF, P10, P30, P50 – Filmes sem fibra e com 0,10; 0,30 e 0,50 g de fibra/g de amido, respectivamente

Figura 7.8- Módulo de Young de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose, condicionados a 58% de umidade relativa ( $UR_{cond}$ ) por 20 dias a 25°C

O aumento da rigidez dos filmes condicionados a 75% UR acompanhou a elevação da cristalinidade dos mesmos. As amostras SF tiveram um aumento do módulo de Young de 10 vezes após 20 dias, o que pode ser associado ao aumento de 37% na cristalinidade quando foram armazenados por 20 dias (Tabela 7.1). Nos filmes com fibras o incremento na rigidez foi mais discreto, uma vez que já apresentavam características cristalinas mais acentuadas que os filmes SF.

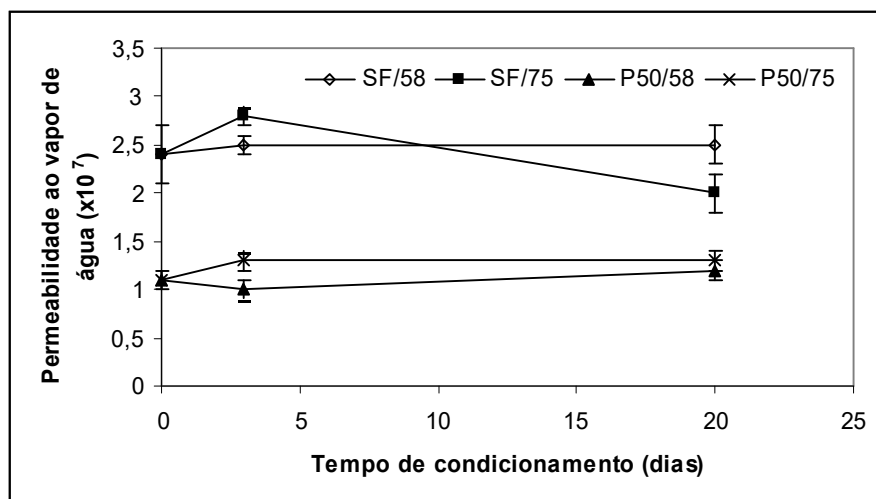


SF, P10, P30, P50 – Filmes sem fibra e com 0,10; 0,30 e 0,50 g de fibra/g de amido, respectivamente

Figura 7.9 - Módulo de Young de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibra de celulose, condicionados a 75% de umidade relativa ( $UR_{cond}$ ) por 20 dias a 25°C

### 7.3.3 Permeabilidade ao vapor de água.

Na Figura 7.10 são apresentados os valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes SF e P50, sem condicionamento e com 3 e 20 dias de condicionamento a 58% e 75% de UR e 25°C.



SF/58, SF/75 filmes sem fibras, condicionados a 58% e 75% de UR, respectivamente e P50/58 e P50/75 filmes com 0,50 g de fibras/g de amido condicionados a 58% e 75% de UR

Figura 7.10 – Permeabilidade ao vapor de água de filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose, condicionados a 58% e 75% de umidade relativa ( $UR_{cond}$ ) por 20 dias a 25°C

Nos filmes SF e P50 o armazenamento a 58% de UR não ocasionou mudanças na permeabilidade ao vapor de água, provavelmente pelo fato que, nestas condições, os materiais não sofreram alterações na cristalinidade.

De outro modo, o condicionamento a 75% de UR diminuiu a permeabilidade ao vapor de água dos filmes SF após 20 dias de armazenamento. Este comportamento ocorre junto com um incremento da cristalinidade destes

materiais dada, provavelmente pela recristalinização da amilose na presença de água.

Mali *et al* (2006) não observaram mudanças significativas na permeabilidade ao vapor de água quando estudaram o armazenamento a 64% de UR e 20°C de filmes de amido de mandioca, milho e cará, plastificados com glicerol. Os autores atribuem este comportamento a que não foram verificadas mudanças de cristalinidade durante o armazenamento.

Por outro lado, Mali (2002) estudando a permeabilidade ao vapor de água em função do tempo de armazenamento de filmes a base de amido de cará observou uma diminuição significativa desta propriedade após 150 dias de armazenamento. A pesquisadora atribui este comportamento ao incremento da cristalinidade dos filmes uma vez que zonas cristalinas são mais impermeáveis que zonas amorfas.

#### **7.4 Conclusões**

As condições de UR em que os filmes de amido de mandioca são armazenados modifica as características de cristalinidade dos mesmos. A 58% de UR os filmes de amido não modificam seu perfil cristalino durante a estocagem, entretanto se forem estocados a 75% ocorre um aumento da cristalinidade.

Os filmes em que foi adicionada fibra de celulose ocorre um aumento dos domínios cristalinos, quando comparados aos filmes de amido. Esta característica se mantém nas diferentes condições de armazenamento, não sendo afetada pela UR.

Os filmes com fibras se mostraram mais estáveis durante o armazenamento nas duas condições de UR estudadas no que se refere a propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água o que lhes confere características interessantes tornando possível sua aplicação.

### **7.5 Bibliografia**

Avérous, L.; Fringant, C.; Moro, L. (2001). Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharides composites. *Polymer*, 42, 6565-6572.

Chung, H.C. & Lim, S.T. (2004). Physical aging of glassy normal and waxy rice starches: thermal and mechanical characterization. *Carbohydrate Polymers*, 57, 15-21.

Corradini, E.; Lotti, C.; Medeiros, E.S.; Carvalho, A.J.F.; Curvelo, A.A.S & Mattoso, L.E.C. (2005). Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, 15, 268-273.

Curvelo, A.A.S., de Carvalho, A.J.F. & Agnelli, J.A.M. (2001). Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: Preliminary results. *Carbohydrate Polymer*, 45, 183-188.

Dufresne, A. & Vignon, M.R. (1998). Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. *Macromolecules*, 31, 2693-2696.

Forsell, P.M.; Hulleman, S.H.D.; Myllärinen, P.J. & Moates, G.K. (1999) Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. *Carbohydrate Polymers*, 39, 43-51.

Garcia, M.A., Martinho, M.N., Zaritzky, N.E. (2000). Microestructural characterization of plasticized starch-based films. *Starch/Stärke*, 52, 118-124.

Gáspár, M.; Benkó, Z., Dogossy, G., Réczey, K. & Czigány, T. (2005). Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 563-569.

Gontard, N.; Guilbert, S & Cuq, J.L. (1993). Water and glycerol as plasticizer affect mechanical and water barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, 58, 206-211.

Hulleman, S.H.D.; Kalisvaart, M.G.; Janssen, F.H.P.; Feil, H. & Vliegthart, J.F.G. (1999). Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression moulded potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 39, 351-360.

Kuutti, L.; Peltonen, J.; Myllärinen, P.; Teleman, O. & Forsell, P. (1998). AFM in studies of thermoplastics starches during ageing. *Carbohydrates Polymers*, 37, 7-12.

Ma, X., Yu, J. & Kennedy, J.F. (2005). Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastics starch composites. *Carbohydrate Polymer*, 62, 19-24.

Mali, S. (2002) Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Londrina. 150p.

Mali, S.; Grossmann, M.V.E.; Garcia, M.A.; Martino, M.N; Zaritzky, N. (2006). Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*, 75, 453-460.

Van Soest, J.J.G. & Vliegenthart, J.F.G. (1997). Crystallinity in starch plastics: consequence for material properties. *Trends in Biotechnology*, 15, 208-213.

Rindlav-Westling, A.; Stading, M.; Hermansson, M.A. & Gatenholms, P. (1998) Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymer*, 42, 217-224.

Stading, M.; Rindlav-Westling, A. & Gatenholm, P. (2001). Humidity-induced structural transitions in amylose and amylopectin films. *Carbohydrates Polymers*, 45, 209-217.

## **Capítulo 8**

### **Conclusões e sugestões**

Em filmes de amido plastificados a permeabilidade ao vapor de água é dependente dos gradientes de umidade relativa utilizados na determinação da mesma. Na medida que os gradientes aumentam ocorre um aumento da permeabilidade ao vapor de água devido ao incremento no coeficiente de solubilidade do vapor de água no filme uma vez que o coeficiente de difusão efetivo se mantém, praticamente, constante.

O comportamento apresentado por estes materiais, no que se refere à permeabilidade ao vapor de água é um indicativo que as medidas deste parâmetro devem ser realizadas nos gradientes de UR em que os filmes serão utilizados.

Os filmes plastificados com sorbitol apresentam permeabilidades ao vapor de água menores que os filmes com glicerol que por outro lado, no que se refere às propriedades mecânicas se apresentam menos rígidos e com tensões de ruptura menores.

A incorporação de fibras de celulose aos filmes de amido plastificados com glicerol (Compósitos) torna os materiais mais rígidos, aumenta a tensão de ruptura e diminuiu o alongamento na ruptura quando comparados aos filmes de amido.

Os compósitos em geral são menos permeáveis ao vapor de água que os filmes de amido, entretanto, no gradiente intermediário de UR (33%-64%) ,ambos materiais apresentaram valores similares de permeabilidade. Este comportamento está associado a o aumento do coeficiente de difusão efetivo do vapor nos compósitos nessas condições de UR.

Na análise termogravimétrica dos filmes observa-se que a temperatura de decomposição do amido não foi afetada pela presença de outros componentes mantendo-se em torno de 350°C.

As fibras de celulose atuam como reforçadores de matrizes poliméricas a base de amido uma vez que elevaram a força máxima e diminuíram a porcentagem de relaxação nas duas condições de UR estudadas (58% e 75%).

Verifica-se que a incorporação de fibras ocasionou um aumento dos domínios cristalinos dos filmes nas duas condições de UR estudadas o que se refletiu em filmes mais estáveis mecanicamente durante o armazenamento quando comparados com filmes só de amido.

Os compósitos mostram características mecânicas e de barreira que tornam os mesmos uma alternativa interessante no sentido de substituir matérias poliméricas convencionais.