



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL de LONDRINA

---

FABÍOLA AZANHA DE CARVALHO

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS  
BIODEGRADÁVEIS À BASE DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO  
PARA BANDEJAS DE AMIDO DE MANDIOCA**

---

Londrina  
2015

FABÍOLA AZANHA DE CARVALHO

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS  
BIODEGRADÁVEIS À BASE DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO  
PARA BANDEJAS DE AMIDO DE MANDIOCA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Orientadora: Prof.Dr<sup>a</sup>. Suzana Mali de Oliveira.  
Co-orientador: Prof. Dr. Fábio Yamashita.

Londrina  
2015

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

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

C331d Carvalho, Fabíola Azanha de.

Desenvolvimento de revestimentos biodegradáveis à base de álcool polivinílico para bandejas de amido de mandioca / Fabíola Azanha de Carvalho. – Londrina, 2015.

154 f.: il.

Orientador: Suzana Mali de Oliveira.

Coorientador: Fábio Yamashita.

Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, 2015.

Inclui bibliografia.

1. Alimentos – Embalagens – Teses. 2. Revestimentos para comestíveis – Teses. 3. Amido de mandioca – Embalagens – Teses. 4. Embalagens – Resistência – Teses. 5. Plásticos nas embalagens – Permeabilidade – Teses. I. Oliveira, Suzana Mali de. II. Yamashita, Fábio. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. IV. Título.

CDU 664.004.3

FABÍOLA AZANHA DE CARVALHO

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS BIODEGRADÁVEIS À  
BASE DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO PARA BANDEJAS DE AMIDO DE  
MANDIOCA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Suzana Mali de Oliveira  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Ana Paula Bilck  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Paula C. F. Souza Tischer  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 07 de maio de 2015.



*Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pois sem Ele, nada seria possível.*

*Aos meus pais Fábio e Lourdes; pelo esforço, dedicação e compreensão, em todos os momentos desta e de outras caminhadas.*

*As minhas irmãs Daniele e Cristiane; pelo incentivo, cooperação e apoio.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, à minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Suzana Mali de Oliveira, por ter me orientado neste novo desafio profissional, pela sua amizade, profissionalismo e cumplicidade, e pela confiança na condução deste projeto de mestrado.

Ao Prof. Dr. Fábio Yamashita pela co-orientação, apoio e pelos conhecimentos compartilhados.

À minha amiga Ana Paula Bilck, que me apoiou nos momentos difíceis e nos bons, que esteve sempre ao meu lado, dando idéias para melhorias e me motivando. Companheira de bancada, de desabafos e incentivos.

Ao Nelson Janeiro Rodriguez, pela colaboração, troca de experiências, auxílio em diversas etapas no laboratório, conversas e apoio.

Aos professores do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia pelos ensinamentos durante o mestrado.

Aos funcionários do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia: Sérgio, Sandra e Edivaldo pela amizade, pelos bom dia, por abrirem os laboratórios bem cedo, pelas conversas para amenizar os dias mais difíceis.

Aos amigos de sala e laboratório da turma de Mestrado/Doutorado de Biotecnologia 2013, que partilharam comigo os momentos de alegria e desespero. Em especial às minhas amigas Alana, Letícia, Francielle, Talita, Melissa, Jaqueline e Betina e aos amigos Marcos, Glauber e Leonardo por estarem no dia a dia comigo, rindo, chorando, reclamando, fofocando, trocando experiências, dando idéias, incentivos, apoio.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Geni Várea e a minha grande amiga Alana, por emprestarem o laboratório e alguns equipamentos para que eu conseguisse realizar algumas análises em condições mais adequadas.

Aos amigos do “lab de baixo” – CTA, Nelson, Neusa, Elza Youssef e Patricia, pela receptividade e ajuda nos experimentos que realizei no laboratório.

À minha família, que sempre me apoiou e esteve ao meu lado. sempre me incentivando e motivando a não desistir.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram ou não para a realização deste trabalho, aumentando meu conhecimento profissional e me tornando uma pessoa melhor. OBRIGADA À TODOS!

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes” (Martin Luther King).*

CARVALHO, Fabíola A. **Desenvolvimento de revestimentos biodegradáveis à base de álcool polivinílico para bandejas de amido de mandioca.** 2015. 154 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

## RESUMO

O segmento de embalagens cresce mundialmente e gera toneladas de resíduos sólidos diariamente. A destinação destes resíduos, apesar da reciclagem crescente a cada ano, ainda é inadequada, poluindo o meio ambiente. Uma alternativa é o uso de embalagens biodegradáveis, que serão degradadas por microrganismos de ocorrência natural, minimizando problemas ambientais. O objetivo deste trabalho foi desenvolver revestimento biodegradável à base de álcool polivinílico (PVA) para atuar como proteção em bandejas biodegradáveis de amido de mandioca a serem empregadas como embalagens para alimentos. O presente trabalho foi dividido em quatro etapas. Na primeira etapa, ensaios preliminares foram realizados com cinco tipos de PVAs, para padronizar concentração e forma de preparo dos revestimentos e selecionar quais tipos seriam utilizados. Quatro tipos de PVAs, com diferentes graus de hidrólise e viscosidades, foram selecionados (SELVOL 540, 203, 325, 107) para produção dos revestimentos pela técnica de *casting* com concentração de 2% (p/v) do polímero. Na segunda etapa, os revestimentos produzidos foram caracterizados quanto à sua microestrutura, propriedades mecânicas, de barreiras e térmicas. Os revestimentos produzidos com SELVOL 325 e 107 (grau de hidrólise maior que 98%) foram os selecionados para revestir as bandejas biodegradáveis, por apresentarem menor solubilidade em água, menor permeabilidade ao vapor de água e menor ganho de água em função da atividade de água nas isotermas de sorção. Em uma terceira etapa, os revestimentos selecionados foram aplicados nas bandejas por pincelamento e as bandejas revestidas foram caracterizadas quanto às suas propriedades mecânicas, de barreiras e microestrutura. Observou-se redução de cerca de 50% da capacidade de absorção de água das bandejas revestidas quando comparadas ao controle, e as propriedades mecânicas apresentaram alterações com a aplicação do revestimento: aumento da resistência à tração e da flexibilidade da bandeja. A formulação RB3\_325 (bandeja revestida com SELVOL 325) apresentou menor capacidade de absorção de água, menor ganho de água nas isotermas de sorção e melhor resistência a tração, com boa flexibilidade, e foi a selecionada para os ensaios de armazenamento de alguns alimentos (torradas, morangos e tomates cereja). As bandejas revestidas apresentaram pouca redução de tamanho e pequenas deformações ao longo do período de armazenamento, mas sem perder o formato. Houve um aumento na resistência à tração e no alongamento na ruptura, indicando que o revestimento melhorou essas propriedades da bandeja e os melhores resultados de armazenamento foram obtidos para as torradas e tomates cereja. As bandejas biodegradáveis de amido de mandioca e PVA, revestidas com álcool polivinílico SELVOL 325, produzidas neste trabalho, são uma alternativa interessante para o armazenamento de produtos perecíveis, como frutas, hortaliças e frios, que não apresentem elevada exsudação de água.

**Palavras-chave:** Álcool polivinílico. Bandeja de amido de mandioca. Revestimento. Embalagem de alimentos.

CARVALHO, Fabíola A. **Development of biodegradable coatings based on polyvinyl alcohol for trays cassava starch.** 2015. 154 p. Dissertation (Master's Degree in Biotechnology) – State University of Londrina, Londrina, 2015.

## ABSTRACT

The packaging industry is growing worldwide and generates tons of solid waste daily. The destination of this waste, despite the increasing every year recycling, is still inadequate, polluting the environment. An alternative is the use of biodegradable packaging, which will be degraded by naturally occurring microorganisms, minimizing environmental problems. The aim of this work was to develop biodegradable coating based in polyvinyl alcohol (PVA) to act as protection in biodegradable trays cassava starch to be used as food packaging. This study was divided into four stages. In the first stage, preliminary tests were performed with five types of PVAs to standardize concentration and form of preparation of coatings and select wich types of PVAs would be used. Four types of PVAs which different degrees of hydrolysis and viscosity were selected (SELVOL 540, 203, 325, 107) for the production of coatings by the casting technique with a concentration of 2% (w/v) polymer. In the second stage, the produced coatings were characterized for their microstructure, mechanical properties, barriers and thermals. The coatings produced with SELVOL 325 and 107 (degree of hydrolysis greater than 98%) were selected to coat the biodegradable trays, due to their lower water solubility, lower water vapor permeability and reduced water gain as a function of water activity the sorption isotherms. In a third step, the selected coatings were applied by brushing in trays and the coated trays were characterized for their mechanical properties, barriers and microstruture. A reduction of about 50% of the water absorption capacity of the coated trays when compared to the control tray, and the mechanical properties showed changes with the application of the coating: increased tensile strength and flexibility on the tray. The RB3\_325 formulation (tray coated with SELVOL 325) showed a lower water absorption capacity, lower gain moisture gain at sorption isotherms and better tensile strength, with good flexibility, and was selected for the storage tests of some food (toast, strawberries and cherry tomatoes). The coated trays showed little reduction in size and small deformations during the storage period, but without losing the format. There was an increasing in tensile strength and elongation at break, indicating that the coating has improved these properties the tray and the best storage results were obtained for the toast and cherry tomatoes. The biodegradable trays cassava starch and PVA, coated with polyvinyl alcohol SELVOL 325, produced in this work, are an interesting alternative for the storage of perishable products such as fruits, vegetables and cheeses and hams, which did not show high exudation of water.

**Key words:** Polyvinyl alcohol. Trays cassava starch. Coating. Food packaging.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 -</b>	Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis.....	26
<b>Figura 2 -</b>	Representação dos diferentes níveis estruturais do grânulo do amido e do enovelamento da amilopectina e amilose .....	29
<b>Figura 3 -</b>	Diagramas de difração de raios X dos tipos A, B e C de amido .....	30
<b>Figura 4 -</b>	Reação de transesterificação do poli (acetato de vinila) para obtenção do PVA .....	33
<b>Figura 5 -</b>	Efeito da massa molecular e do grau de hidrólise sobre as propriedades do PVA.....	35
<b>Figura 6 -</b>	Estrutura do glicerol .....	38
<b>Figura 7 -</b>	Etapas do processo de termoformagem: (A) abertura do molde; (B) fechamento do molde; (C) retirada da bandeja do molde; (1) massa de amido; (2) parte inferior do molde aquecida; (3) parte superior do molde aquecida; (4) liberação do vapor e expansão da massa; (5) formação do material rígido e de estrutura porosa .....	39
<b>Figura 8 -</b>	Curva característica da relaçãoj força de tração versus alongamento .....	41
<b>Figura 9 -</b>	Curva típica da relação entre a tensão de tração versus a deformação de diferentes materiais plásticos .....	42
<b>Figura 10 -</b>	Esquema da permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos .....	44
<b>Figura 11 -</b>	Micrografias de filmes de bandejas de amido: (A) superfície de filme de PVA puro produzido por casting; (B) superfície de filmes de PVA/amido e glicerol; (C) fraturas de bandejas de amido produzidas por termoformagem .....	52
<b>Figura 12 -</b>	Fluxograma do processo de obtenção das embalagens biodegradáveis de amido e PVA por termoformagem .....	60
<b>Figura 13 -</b>	Detalhe do acondicionamento dos produtos alimentícios nas bandejas desenvolvidas.....	62

<b>Figura 14 -</b>	Representação esquemática da cápsula de permeabilidade contendo o revestimento e a solução saturada, vedada com graxa de silicone .....	64
<b>Figura 15 -</b>	Revestimentos produzidos com SELVOL 325 e 107 a 2% .....	72
<b>Figura 16 -</b>	Revestimentos produzidos com SELVOL 540 e 203 a 2% .....	73
<b>Figura 17 -</b>	Isotermas de sorção de água dos revestimentos de álcool polivinílico .....	77
<b>Figura 18 -</b>	Cinética de sorção de água dos revestimentos de álcool polivinílico sob 33% de UR a 25°C.....	80
<b>Figura 19 -</b>	Cinética de sorção de água dos revestimentos de álcool polivinílico sob 58% de UR a 25°C.....	80
<b>Figura 20 -</b>	Cinética de sorção de água dos dos revestimentos de álcool polivinílico sob 90% de UR a 25°C.....	81
<b>Figura 21 -</b>	Micrografias eletrônicas das superfícies e fraturas dos revestimentos de álcool polivinílico de GH = 88% .....	86
<b>Figura 22 -</b>	Micrografias eletrônicas das superfícies e fraturas dos revestimentos de álcool polivinílico de GH = 98% .....	87
<b>Figura 23 -</b>	Espectro no infravermelho dos revestimentos de álcool polivinílico .....	88
<b>Figura 24 -</b>	Difratogramas de Raios X dos revestimentos de álcool polivinílico .....	89
<b>Figura 25 -</b>	Termogramas DSC dos revestimentos de álcool polivinílico .....	91
<b>Figura 26 -</b>	Curvas termogravimétricas dos revestimentos de álcool polivinílico .....	93
<b>Figura 27 -</b>	Bandejas de amido de mandioca e PVA após aplicação dos revestimentos de SELVOL 325 e 107, antes da secagem.....	95
<b>Figura 28 -</b>	Bandejas de amido de mandioca e PVA sem aplicação dos revestimentos e revestidas com SELVOL 325 e 107.....	96
<b>Figura 29 -</b>	Capacidade de absorção de água das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107 .....	99
<b>Figura 30 -</b>	Isotermas de sorção de água das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107 .....	102

<b>Figura 31 -</b>	Cinética de sorção de água das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107 sob 33% de UR a 25°C .....	104
<b>Figura 32 -</b>	Cinética de sorção de água das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107 sob 58% de UR a 25°C .....	104
<b>Figura 33 -</b>	Cinética de sorção de água das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107 sob 90% de UR a 25°C .....	105
<b>Figura 34 -</b>	Micrografias eletrônicas das superfícies e fraturas das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107 .....	108
<b>Figura 35 -</b>	Bandejas revestida e controle no início, após 5 e 10 dias de armazenamento de torradas sob UR de 58% a 25°C em estufa B.O.D .....	110
<b>Figura 36 -</b>	Bandejas revestida e controle no início, após 5 e 10 dias de armazenamento de morangos sob UR de 85% a 4°C em câmara fria .....	110
<b>Figura 37 -</b>	Bandejas revestida e controle no início, após 5 e 10 dias de armazenamento de tomates cereja sob UR de 85% a 4°C em câmara fria .....	111
<b>Figura 38 -</b>	Aparência das bandejas revestida e controle após 5 e 10 d de armazenamento de torradas sob UR de 58% a 25°C em estufa B.O.D. ....	113
<b>Figura 39 -</b>	Aparência das bandejas revestida e controle após 5 e 10 d de armazenamento de morangos sob UR de 85% a 4°C em câmara fria .....	114
<b>Figura 40 -</b>	Aparência das bandejas revestida e controle após 5 e 10 d de armazenamento de tomates cereja sob UR de 85% a 4°C em câmara fria .....	114



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 –</b>	Faixas de absorção características do PVA.....	50
<b>Tabela 2 -</b>	Especificação dos diferentes tipos de PVAs utilizados .....	56
<b>Tabela 3 -</b>	Espessura e solubilidade em água dos revestimentos de álcool polivinílico .....	73
<b>Tabela 4 -</b>	Permeabilidade ao vapor de água em função do gradiente de umidade relativa ( $\square$ UR) .....	75
<b>Tabela 5 -</b>	Parâmetros do modelo GAB* para isotermas de sorção dos revestimentos de álcool polivinílico .....	78
<b>Tabela 6 -</b>	Valores dos parâmetros k1 e k2, para os dados de cinética de sorção de água ajustados pelo modelo de Pelega,b dos revestimentos de álcool polivinílico, sob diferentes URs.....	82
<b>Tabela 7 -</b>	Propriedades mecânicas dos revestimentos de álcool polivinílico sob UR de 58% .....	83
<b>Tabela 8 -</b>	Temperatura de transição vítrea (Tg), de cristalização (Tc) e de fusão (Tm) dos revestimentos de álcool polivinílico .....	91
<b>Tabela 9 -</b>	Espessura e densidade das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107 .....	97
<b>Tabela 10 -</b>	Propriedades mecânicas das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107 .....	100
<b>Tabela 11 -</b>	Parâmetros do modelo GAB* para isotermas de sorção das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107 .....	103
<b>Tabela 12 -</b>	Valores dos parâmetros k1 e k2, para os dados de cinética de sorção de água ajustados pelo modelo de Pelega,b das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107, sob diferentes URs.....	106
<b>Tabela 13 -</b>	Valores do ganho de massa (%) das bandejas durante o armazenamento de alimentos por 5 d e 10 d.....	112
<b>Tabela 14 -</b>	Resistência à tração (MPa) das bandejas após 5 d de armazenamento de torradas, morangos e tomates cereja.....	115
<b>Tabela 15 -</b>	Alongamento na ruptura (%) das bandejas após 5 d de armazenamento de torradas, morangos e tomates cereja.....	115

<b>Tabela 16 -</b>	Resistência à tração (MPa) das bandejas após 10 d de armazenamento de torradas, morangos e tomates cereja.....	116
<b>Tabela 17 -</b>	Alongamento na ruptura (%) das bandejas após 10 d de armazenamento de torradas, morangos e tomates cereja.....	116

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$a_a$	atividade de água
Å	Angstrom
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ABRE	Associação Brasileira de Embalagem
ASTM	American Society Testing and Materials
ATR	refletância total atenuada
C	constante de GAB
°C	grau Celsius
CAA	capacidade de absorção de água
CFC	clorofluorcarboneto
cm <sup>3</sup>	centímetro cúbico
cP	centipoise
d	dias
Da	Daltons
DMA	análise dinâmico mecânica
DMF	dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DSC	calorimetria diferencial de varredura
DTGA	derivada da análise termogravimétrica
EPS	poliestireno expandido
et al.	termo latim “e colaboradores”
FT-IR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
g	gramas
GAB	Guggenheim-Anderson-de-Boer
GH	grau de hidrólise
h	horas
ISO	International Standards Organization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k	constante de GAB
MEV	microscopia eletrônica de varredura

mg -	miligramas
mL -	mililitros
mm -	milímetros
$m_0$ -	valor da monocamada
MPa -	mega Pascal
PBAT -	poli (adipato co-tereftalato de butileno)
PBSA -	polisuccinato co-adipato de butileno
PCL -	policaprolactona
PE -	polietileno
PEA -	poliesteramida
PET -	poliésteres / tereftalato de polietileno
PHA -	polihidroxialcanoato
PHB -	polihidroxibutirato
PHBV -	poli (hidroxibutirato-co-valerato)
$P_n$ -	grau de polimerização
PLA -	poli (ácido láctico)
PP -	polipropileno
PS -	poliestireno
p/v -	peso/volume
PVA -	álcool polivinílico
PVC -	policloreto de vinila
$T_c$ -	temperatura de cristalização
$T_f$ -	temperatura de fusão
$T_g$ -	temperatura de transição vítrea
TGA -	análise termogravimétrica
$T_m$ -	temperatura de fusão
TPVA -	taxa de permeação ao vapor de água
UR -	umidade relativa
UEL -	Universidade Estadual de Londrina
$\mu\text{L}$ -	microlitros
$\mu\text{m}$ -	micrometro
$\theta$ -	theta

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2</b>	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1</b>	<b>EMBALAGENS PLÁSTICAS</b> .....	<b>22</b>
<b>3.2</b>	<b>EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS</b> .....	<b>25</b>
<b>3.3</b>	<b>EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO</b> .....	<b>27</b>
<b>3.4</b>	<b>ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVA) PARA USO EM EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO</b> .....	<b>32</b>
<b>3.5</b>	<b>Plastificantes em Matrizes Poliméricas</b> .....	<b>36</b>
<b>3.6</b>	<b>PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS</b> .....	<b>38</b>
<b>3.7</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS</b> .....	<b>40</b>
<b>3.7.1</b>	<b>Propriedades Mecânicas</b> .....	<b>40</b>
<b>3.7.2</b>	<b>Propriedades de Barreira</b> .....	<b>43</b>
<b>3.7.3</b>	<b>Propriedades Térmicas</b> .....	<b>45</b>
<b>3.7.4</b>	<b>Isotermas de Sorção</b> .....	<b>47</b>
<b>3.7.5</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho</b> .....	<b>48</b>
<b>3.7.6</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	<b>50</b>
<b>3.7.7</b>	<b>Cristalinidade</b> .....	<b>52</b>
<b>3.8</b>	<b>USO DE EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS PARA ACONDICIONAR ALIMENTOS</b> .....	<b>53</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>56</b>
<b>4.1</b>	<b>MATERIAIS</b> .....	<b>56</b>
<b>4.2</b>	<b>MÉTODOS</b> .....	<b>56</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Cronograma de Trabalho</b> .....	<b>56</b>
<b>4.2.2</b>	<b>PRIMEIRA ETAPA: Desenvolvimento dos Revestimentos – Ensaios Preliminares</b> .....	<b>57</b>

<b>4.2.3</b>	<b>SEGUNDA ETAPA: Produção e Caracterização dos Revestimentos .....</b>	<b>58</b>
<b>4.2.4</b>	<b>TERCEIRA ETAPA: Preparo das Bandejas Biodegradáveis, Aplicação dos Revestimentos e Caracterização das Bandejas Revestidas.....</b>	<b>59</b>
4.2.4.1	Preparo das bandejas biodegradáveis a serem revestidas.....	59
4.2.4.2	Aplicação dos revestimentos e caracterização das bandejas revestidas.....	60
<b>4.2.5</b>	<b>QUARTA ETAPA: Ensaios Preliminares de Aplicação das Bandejas Revestidas no Armazenamento de Alimentos.....</b>	<b>61</b>
<b>4.2.6</b>	<b>Caracterização dos Revestimentos e das Bandejas Revestidas Produzidos na Segunda e Terceira Etapas.....</b>	<b>62</b>
4.2.6.1	Espessura e densidade dos revestimentos e bandejas .....	62
4.2.6.2	Solubilidade em água dos revestimentos.....	63
4.2.6.3	Capacidade de absorção de água das bandejas .....	63
4.2.6.4	Permeabilidade ao vapor de água dos revestimentos .....	64
4.2.6.5	Isotermas de sorção dos revestimentos e bandejas .....	65
4.2.6.6	Cinética de sorção de água dos revestimentos e bandejas .....	65
4.2.6.7	Propriedades mecânicas dos revestimentos e bandejas .....	67
4.2.6.8	Microscopia eletrônica de varredura (mev) dos revestimentos e bandejas .....	67
4.2.6.9	Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (ft-ir) dos revestimentos .....	68
4.2.6.10	Difração de raios x dos revestimentos .....	68
4.2.6.11	Calorimetria diferencial de varredura (dsc) dos revestimentos .....	68
4.2.6.12	Análise termogravimétrica (tga) dos revestimentos .....	69
4.2.6.13	Ganho de massa com o tempo de armazenamento para as bandejas .....	69
<b>4.2.7</b>	<b>Análise Estatística .....</b>	<b>70</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>71</b>
<b>5.1</b>	<b>PRIMEIRA ETAPA: DESENVOLVIMENTO DOS REVESTIMENTOS .....</b>	<b>71</b>
<b>5.2</b>	<b>SEGUNDA ETAPA: CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....</b>	<b>73</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Espessura e Solubilidade em Água.....</b>	<b>73</b>

<b>5.2.2</b>	<b>Propriedades de Barreira</b> .....	75
5.2.2.1	Permeabilidade ao vapor de água .....	75
5.2.2.2	Isotermas de sorção de água.....	77
5.2.2.3	Cinéticas de sorção de água.....	79
<b>5.2.3</b>	<b>Propriedades Mecânicas</b> .....	82
<b>5.2.4</b>	<b>Propriedades de Microestrutura</b> .....	85
5.2.4.1	Microscopia eletrônica de varredura .....	85
5.2.4.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier.....	87
5.2.4.3	Difração de raios x (drx).....	89
<b>5.2.5</b>	<b>Propriedades Térmicas</b> .....	90
5.2.5.1	Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	90
5.2.5.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	92
<b>5.2.6</b>	<b>Seleção dos Revestimentos para Aplicação nas Bandejas</b> .....	94
<b>5.3</b>	<b>TERCEIRA ETAPA: APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS E CARACTERIZAÇÃO DAS BANDEJAS REVESTIDAS</b> .....	95
<b>5.3.1</b>	<b>Aplicação dos Revestimentos nas Bandejas Biodegradáveis</b> .....	95
<b>5.3.2</b>	<b>Caracterização das Bandejas Revestidas</b> .....	97
5.3.2.1	Espessura e densidade.....	97
5.3.2.2	Capacidade de absorção de água .....	98
5.3.2.3	Propriedades mecânicas.....	100
5.3.2.4	Isotermas de sorção de água.....	101
5.3.2.5	Cinéticas de sorção de água.....	103
5.3.2.6	Microscopia eletrônica de varredura .....	106
<b>5.3.3</b>	<b>Seleção da Bandeira Revestida para Testes Preliminares de Armazenamento de Alimentos</b> .....	109
<b>5.4</b>	<b>QUARTA ETAPA: APLICAÇÃO DAS BANDEJAS REVESTIDAS NO ARMAZENAMENTO DE ALIMENTOS E CARACTERIZAÇÃO</b> .....	109
<b>5.4.1</b>	<b>Aparência dos Conjuntos (Bandejas E Produtos)</b> .....	109
<b>5.4.2</b>	<b>Alterações de Massa das Bandejas no Armazenamento</b> .....	111
<b>5.4.3</b>	<b>Aparência das Bandejas após Armazenamento</b> .....	113

5.4.4	<b>Propriedades Mecânicas de Tração Das bandejas após Armazenamento .....</b>	<b>114</b>
6	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>117</b>
6.1	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>117</b>
6.2	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>118</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>120</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>131</b>
ANEXO A -	Filmes de álcool polivinílico com diferentes graus de hidrólise e de polimerização .....	132



## 1 INTRODUÇÃO

O segmento de embalagens movimenta mais de US\$ 500 bilhões no mundo, o que representa em média de 1,0 a 2,5% do PIB de cada país. No Brasil, este setor movimenta atualmente aproximadamente R\$ 47 bilhões e gera mais de 200 mil postos de emprego diretos e formais (ABRE, 2015), produzindo em 2012 aproximadamente 201 mil toneladas de resíduos sólidos por dia e este índice aumentou em 2013 para cerca de 209 mil toneladas por dia, revelando um aumento de 4,1%, onde tal índice supera o crescimento da população urbana, que foi de 3,7% no mesmo período (ABRELPE, 2013).

A destinação final dos resíduos coletados no Brasil em 2013 manteve-se praticamente inalterada em relação a 2012; 58,26% dos resíduos tiveram uma destinação adequada em 2013, ante 57,98% em 2012. Estes resíduos (58,26%) seguiram para aterros sanitários, mas 41,74% tiveram destinação inadequada, sendo encaminhados para lixões (17,4%) ou aterros controlados (24,3%), os quais não possuem o conjunto de sistemas e medidas necessários para proteção do meio ambiente contra danos e degradações (ABRELPE, 2013).

Uma alternativa que certamente contribui para o decréscimo do descarte dos resíduos plásticos é a reciclagem. Dentre os diversos tipos de plásticos produzidos, o índice de reciclagem de PET (tereftalato de polietileno) evoluiu de 57,1% em 2011 para 58,9% em 2012 (ABRELPE, 2013), mas a maior limitação para a reciclagem destes materiais é a diversidade das resinas empregadas, o que cria dificuldades para a separação e reaproveitamento das mesmas.

As embalagens convencionais são constituídas por polímeros sintéticos provenientes do petróleo e as vantagens do uso destes materiais são inúmeras, mas a maior desvantagem é que não são biodegradáveis e são provenientes de origem não renovável, sendo uma grande fonte de poluição ao ambiente. Sendo assim, seu uso deveria ser restrito e novas alternativas deveriam ser estudadas para minimizar os problemas ambientais (CARVALHO, 2010), como por exemplo, o uso dos plásticos biodegradáveis, que são materiais que sofrem degradação por atividade biológica, especialmente por ação enzimática, em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando na perda das propriedades físicas e químicas desse material.

Esses novos materiais biodegradáveis são mais caros, ou podem

apresentar alguns inconvenientes para seu uso quando comparados aos plásticos convencionais, sendo necessário melhorar as suas características para deixá-los competitivos, tanto em termos econômicos, como em termos de desempenho. Uma alternativa para a redução de custos é o uso de materiais da agroindústria, como por exemplo, os amidos de diferentes fontes, por ser um biopolímero de baixo custo, abundante, de fonte renovável e biodegradável (GIROTO, 2013; MALI et al., 2005; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Estes materiais estão emergindo como substitutos promissores dos plásticos convencionais.

Existem estudos que relatam que a adição de fibras naturais, a incorporação de cargas minerais nanométricas e a mistura de outros polímeros biodegradáveis, como o álcool polivinílico (PVA), podem melhorar algumas propriedades das embalagens de amido, tais como, diminuir a sua permeabilidade ao vapor de água e melhorar as suas propriedades mecânicas (GUAN; HANNA, 2006; LAWTON; SHOGREN; TIEFENBACHER, 2004; SALGADO et al., 2008), além de manter a biodegradabilidade.

O álcool polivinílico (PVA) é um polímero sintético, hidrofílico, não tóxico, biodegradável e biocompatível. É muito promissor para a produção de embalagens biodegradáveis, deixando-as tão resistentes quanto as embalagens convencionais, devido às suas propriedades, como elevada resistência mecânica, propriedade de adesão, alta resistência à tração e compressão, boa flexibilidade, barreira ao oxigênio, aromas, óleos e solventes, e à sua elevada compatibilidade com a matriz polimérica de amido. As boas propriedades de barreira a gases do PVA são devidas a sua estrutura cristalina monoclinica pequena e densamente empacotada (AKCELRUD, 2007).

Diante do exposto acima, o presente trabalho se insere neste contexto e pretende contribuir para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir do amido de mandioca em blendas com o álcool polivinílico, com a adição de revestimentos à base de álcool polivinílico para atuar como proteção a estas embalagens, constituindo uma alternativa para a redução de resíduos sólidos no ambiente e da dependência de uso dos produtos plásticos derivados de petróleo. Estas embalagens poderão ser empregadas no armazenamento de alimentos, que são perecíveis e apresentam um elevado descarte pós-consumo.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Desenvolver revestimento biodegradável à base de álcool polivinílico para atuar como proteção em bandejas biodegradáveis de amido de mandioca a serem empregadas como embalagens de alimentos.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar os revestimentos desenvolvidos quanto à sua microestrutura, propriedades de barreira, propriedades mecânicas e propriedades térmicas;
- Avaliar a influência do grau de hidrólise do álcool polivinílico sobre as propriedades mecânicas e de barreira dos revestimentos produzidos;
- Estudar a aplicação dos revestimentos em bandejas biodegradáveis de amido de mandioca;
- Caracterizar as bandejas revestidas quanto às suas propriedades mecânicas e capacidade de sorção de água;
- Avaliar a aplicação das bandejas revestidas no acondicionamento de alimentos com diferentes teores de umidade.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 EMBALAGENS PLÁSTICAS

As embalagens são recipientes que armazenam produtos temporariamente, individualmente ou agrupando unidades, tendo como principal função protegê-lo e estender seu prazo de validade (*shelf life*), viabilizando sua distribuição, identificação e consumo (ABRE, 2015).

O homem primitivo começou a usar embalagens feitas a partir de cascas de castanhas ou de cocos, couros, folhas de plantas, conchas e chifres de animais, para proteger e transportar seus alimentos. Com a Revolução Industrial, as embalagens de alimentos ganharam destaque, tornando-se indispensáveis (DEBIAGI, 2013).

A embalagem tornou-se ferramenta crucial para atender à sociedade em suas necessidades de alimentação, saúde, conveniência, disponibilizando produtos com segurança e informação para o bem estar das pessoas, possibilitando a acessibilidade a produtos frágeis, perecíveis, de alto ou baixo valor agregado; e essencial para otimizar o aproveitamento dos alimentos e insumos demandados pela sociedade e para reduzir o desperdício global. A embalagem deve se comunicar com o consumidor, através de informações sobre o conteúdo tais como preço, ingredientes, valor nutricional, instruções de uso, data de fabricação e de validade (CARVALHO, 2010).

O consumidor está cada vez mais à procura por produtos diversificados e de alta qualidade, assim alguns aspectos técnicos devem ser levados em conta com relação às embalagens. Os produtos alimentícios se degradam com muita rapidez e este processo pode ser catalisado por diversos fatores, tais como os intrínsecos ao produto, ou os extrínsecos como o contato do produto com o oxigênio e a umidade, a quantidade e o tipo de luz incidente no produto, entre outros. Uma das ferramentas para proteger os produtos de fatores externos são as embalagens, que também funcionam como uma barreira contra perigos químicos, físicos e biológicos podendo assim retardar a degradação do produto, estender sua vida útil, conservar os efeitos benéficos do processamento, e manter a qualidade e segurança do alimento ao consumidor (COSTA, 2007).

O segmento de embalagens movimenta mais de US\$ 500 bilhões no

mundo, o que representa em média de 1,0 a 2,5% do PIB de cada país. No Brasil, este setor movimenta atualmente aproximadamente R\$ 47 bilhões e gera mais de 200 mil postos de emprego diretos e formais (ABRE, 2015).

Um estudo macroeconômico da indústria brasileira de embalagem demonstrou que o valor bruto da produção física de embalagens atingiu R\$ 55,1 bilhões em 2014, um aumento de aproximadamente 6,07% em relação aos R\$ 51,9 bilhões de 2013. A produção da indústria de embalagem apresentou uma retração de -1,47% em 2014, e o resultado foi influenciado pelo desempenho econômico do país, além de uma retração do consumo e de produção de bens não duráveis. O cenário mais provável para 2015 é de uma retração de -0,5% na produção física de embalagem devido às dificuldades econômicas do país. Entretanto, a produção realizada deverá corresponder a R\$ 58,2 bilhões devido, principalmente, aos aumentos de custos que serão repassados para os preços (ABRE, 2015).

Os plásticos representam a maior participação no valor da produção, correspondendo a 39,07% do total, seguido pelo setor de embalagens celulósicas com 34,30% (somados os setores de papelão ondulado com 18,54%, cartolina e papel cartão com 9,87% e papel com 5,89%), metálicas com 17,14%, vidro com 4,81% e madeira com 2,59%. Na análise por setor, somente as embalagens de vidro apresentaram um resultado positivo com incremento de 1,86% na produção em relação ao ano anterior. Todos os outros tipos de embalagens apresentaram retração, sendo que a madeira teve a maior queda (-18,25%), seguida por plástico (-2,90%), metal (-1,04) e papel/papelão/cartão (-0,70%) (ABRE, 2015).

Os materiais plásticos vêm sendo utilizados há muitos anos em substituição a diversos tipos de materiais como o aço, o vidro e a madeira, e o campo de aplicação ganhou grandes proporções principalmente devido as suas características: baixo peso, baixo custo, versatilidade, flexibilidade, alta resistência mecânica e química, facilidade de aditivação e ainda por serem recicláveis. As embalagens convencionais, constituídas por polímeros sintéticos provenientes do petróleo, mais consumidas atualmente são: polietilenos (PE), polipropilenos (PP), poliésteres (PET), poliestirenos (PS) e policloreto de vinila (PVC). O polietileno de alta densidade é usado em garrafas de leite e sacolas, já o polietileno de baixa densidade para bandejas e recipientes de uso geral. O polipropileno tem excelente resistência química, é forte e tem a menor densidade entre os plásticos utilizados em embalagens; tem um alto ponto de fusão, sendo ideal para líquidos quentes. O PET

é resistente e tem boas propriedades de barreira contra gás e umidade; as garrafas de refrigerante são geralmente feitas de PET, que têm boa resistência ao calor, a óleos minerais, solventes e ácidos (ABIPLAST, 2014; DEBIAGI, 2013).

As vantagens do uso destes materiais poliméricos são inúmeras, mas a maior desvantagem é que não são biodegradáveis, sendo uma grande fonte de poluição do ambiente. Sendo assim, seu uso deveria ser restrito e novas alternativas deveriam ser estudadas para minimizar os problemas ambientais (CARVALHO, 2010).

O Brasil produziu em 2012 aproximadamente 201 mil toneladas de resíduos sólidos por dia e este índice aumentou em 2013 para cerca de 209 mil toneladas por dia, revelando um aumento de 4,1%, onde tal índice supera o crescimento da população urbana, que foi de 3,7% no mesmo período. O índice per capita de resíduo gerado foi de 1,037 kg/hab/dia para 1,041kg/hab/dia (ABRELPE, 2013).

A destinação final dos resíduos coletados no Brasil em 2013 manteve-se praticamente inalterada em relação a 2012; 58,26% dos resíduos tiveram uma destinação adequada em 2013, ante 57,98% em 2012. Estes resíduos (58,26%) seguiram para aterros sanitários, mas 41,74% tiveram destinação inadequada, sendo encaminhados para lixões (17,4%) ou aterros controlados (24,3%), os quais não possuem o conjunto de sistemas e medidas necessários para proteção do meio ambiente contra danos e degradações (ABRELPE, 2013).

Uma alternativa que certamente contribui para o decréscimo do descarte dos resíduos plásticos é a reciclagem. Dentre os diversos tipos de plásticos produzidos, o índice de reciclagem de PET (tereftalato de polietileno) evoluiu de 57,1% em 2011 para 58,9% em 2012 (ABRELPE, 2013), mas a maior limitação para a reciclagem destes materiais é a diversidade das resinas empregadas, o que cria dificuldades para a separação e reaproveitamento das mesmas.

O Brasil se destaca também pelo desenvolvimento sustentável dos materiais de embalagem, sendo hoje líder na produção mundial do “polietileno verde” proveniente da cana de açúcar (ABRE 2015). A Braskem, empresa que tem a Petróleo Brasileiro S/A (Petrobras) como detentora de 49% das ações, começou a comercializar o primeiro “plástico verde” em 2009. A inovação desse produto está em conseguir eteno a partir do etanol da cana. Em termos químicos, o “polietileno verde” e o convencional são idênticos, entretanto, seus impactos são distintos, e o

primeiro tem fonte renovável, diferente do segundo. Além disso, o segundo emite gases poluidores e causadores do efeito estufa e o primeiro retira o gás carbônico da atmosfera (OCTAVIANO, 2011). No entanto, apenas uma parcela pequena do polietileno produzido pela empresa é o “polietileno verde”, que por sua vez, não é biodegradável, e quando descartado se acumula no ambiente da mesma forma que o convencional.

Este cenário relacionado à produção, consumo e descarte dos materiais plásticos têm incentivado as pesquisas no sentido de incrementar e/ou desenvolver materiais plásticos biodegradáveis com características que permitam a sua utilização em embalagens, e que possam substituir os plásticos convencionais em algumas aplicações específicas.

### **3.2 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS**

A biodegradação é um processo natural e complexo onde compostos orgânicos, pelo intermédio de mecanismos bioquímicos, são convertidos em compostos mineralizados simples, e então redistribuídos no meio ambiente através do ciclo elementar, como o do carbono, nitrogênio e enxofre (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

De acordo com a norma ASTM (*American Society for Testing of Materials*) D-5488-94d (2002), embalagens biodegradáveis são as capazes de sofrer decomposição em dióxido de carbono, água (na presença de oxigênio: aeróbia), metano (na ausência de oxigênio: anaeróbia), compostos inorgânicos ou biomassa, em que o mecanismo predominante é a ação enzimática dos microrganismos que pode ser medida por testes padrões, ao longo de um período específico de tempo, refletindo as condições disponíveis de disposição. Já o subcomitê D20.96 da ASTM define plásticos degradáveis como materiais que podem sofrer a cisão de suas cadeias poliméricas pela ação de forças químicas, biológicas e/ou físicas presentes no ambiente, levando a fragmentação ou a desintegração do material.

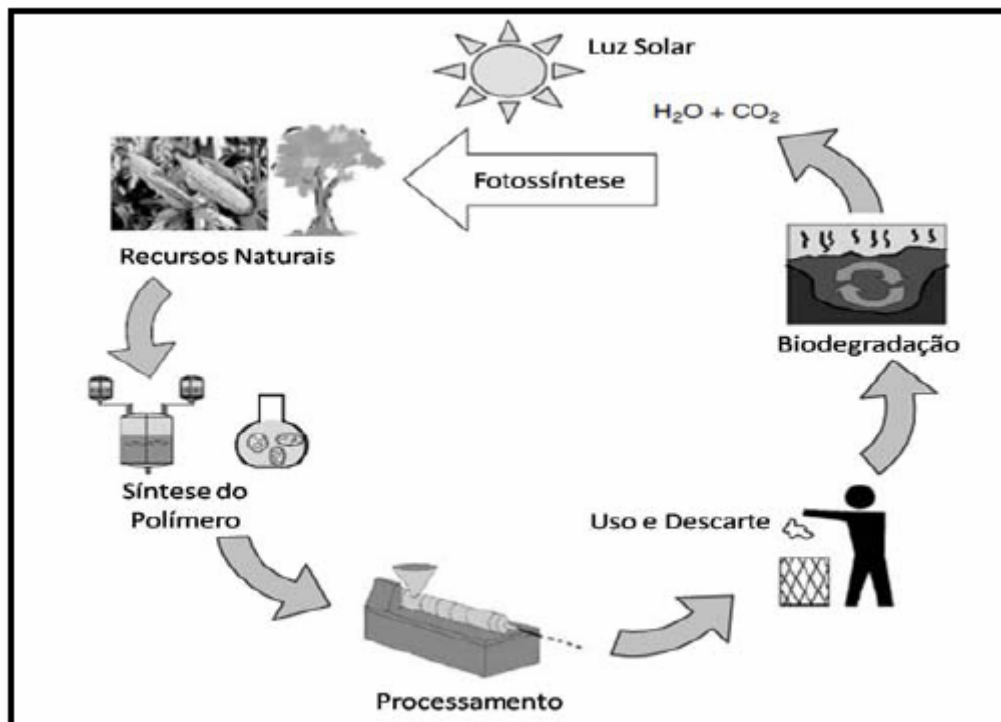
A ISO (*International Standards Organization*) 472 (2013) define plásticos biodegradáveis como aqueles que sofrem degradação por atividade biológica, especialmente por ação enzimática, em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando na perda das propriedades físicas e

químicas desse material. A mudança na estrutura química do material é resultado da ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas.

A biodegradação dos polímeros biodegradáveis normalmente ocorre por hidrólise seguida de oxidação. Inicialmente ocorre a desintegração, que está associada à deterioração das propriedades físicas: descoloração, fragilização e fragmentação; em seguida ocorre a conversão dos fragmentos dos polímeros, depois da quebra em tamanho menor, para  $\text{CO}_2$ , água, biomassa em condições aeróbias; e  $\text{CH}_4$  e biomassa em condições anaeróbias, e em energia para os microrganismos em ambos os casos (ZANELA, 2013). Porém a cinética de biodegradação dos polímeros é dependente do tipo de polímero utilizado (massa molecular, cristalinidade e estrutura) e dos aditivos utilizados (por exemplo, tipo de plastificante) (GUILBERT; GONTARD, 2005).

A Figura 1 ilustra o ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis.

**Figura 1 -** Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis



Fonte: BRITO et al., 2011.

Um dos primeiros materiais biodegradáveis a ser comercializado foi o celofane, à base de celulose (SANTOS, 2010); um material flexível, transparente e com boas propriedades mecânicas, porém sensível à umidade. Desde a introdução



dos polímeros sintéticos na produção de embalagens, em 1950, as vendas de celofane caíram 90% (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Segundo Averous e Boquillon (2004), um grande número de polímeros biodegradáveis tem sido sintetizado ou são formados naturalmente durante o ciclo de crescimento dos organismos. Os polímeros biodegradáveis foram subdivididos em quatro grupos, onde foi levado em conta a sua origem biológica e tecnológica:

- ✓ *Polímeros obtidos a partir de biomassa de origem agrícola (agro-polímeros):* proteínas, como a gelatina e a zeína, e polissacarídeos como o amido, quitosana, celulose ou pectina.
- ✓ *Polímeros obtidos de fermentação microbiana:* os polihidroxicanoatos (PHA), como o polihidroxibutirato (PHB) e o poli (hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV).
- ✓ *Polímeros biotecnológicos:* produzidos por via biotecnológica, mas que necessitam de um processo de síntese ou polimerização convencional, como o poli (ácido láctico) (PLA).
- ✓ *Polímeros de origem petroquímica:* produtos obtidos pela síntese convencional a partir de monômeros sintéticos. Pertencem a este grupo as famílias de policaprolactonas (PCL), poliésteramidas (PEA) e os copoliésteres aromáticos como o poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) e alifáticos como, por exemplo, o polisuccinato co-adipato de butileno (PBSA).

Dentre os polímeros biodegradáveis, são considerados também como biopolímeros os três primeiros grupos. De acordo com a ABNT, biopolímeros são polímeros derivados de fontes renováveis, provenientes basicamente de cultura agrícola e/ou processo fermentativo (ABNT NBR 15448-1, 2008). Os biopolímeros geralmente são biodegradáveis ou compostáveis, no entanto, essa nova classe de “polímeros verdes”, como o polietileno produzido a partir do etanol da cana, também são biopolímeros, mas não biodegradáveis.

### **3.3 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO**

Entre os biopolímeros, o amido é um dos materiais mais promissores devido ao seu baixo custo, fácil disponibilidade e degradabilidade (DASH; SWAIN, 2013). O amido é o segundo polímero mais abundante na natureza, depois da

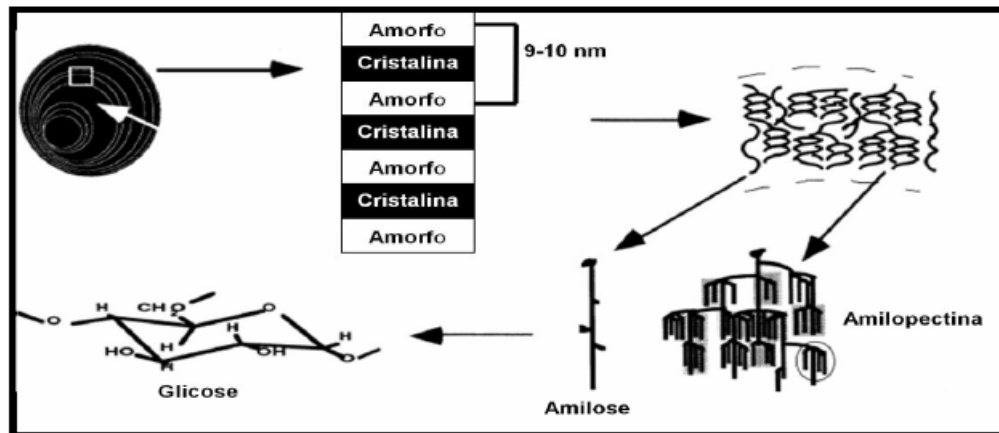
celulose (GIROTO, 2013). É um polissacarídeo produzido pelas plantas de ordem superior na sua maior parte, como um meio de armazenamento de energia. É encontrado em cereais (milho, trigo e arroz), tubérculos (batata) e raízes (mandioca), sendo armazenado intracelularmente na forma de grânulos, com estrutura altamente organizada, apresentando tamanhos que variam de 2 a 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro, conforme a fonte do amido nativo (AVEROUS, 2004). Possui caráter semicristalino, com grau de cristalinidade que pode variar de 20 a 45% (CEREDA et al., 2002).

Apresenta diversas aplicações industriais como espessante, aglutinante, estabilizante de emulsão, agente geleificante, como revestimento na indústria de papel e têxtil, adsorvente, encapsulante, dentre outras (DASH; SWAIN, 2013). Pode ser associado a vários polímeros biodegradáveis para a produção de materiais a custos competitivos frente às embalagens convencionais.

Quimicamente, é um material macromolecular constituído de dois polissacarídeos compostos por unidades de D-glicose arranjadas estruturalmente de forma diferente, a amilose e a amilopectina, cujos níveis podem variar de acordo com a sua origem. A amilose é um polímero essencialmente linear, que é formada por resíduos de D-glicose unidos por ligações  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  4), com grau de polimerização entre 200 e 3.000 unidades de glicose e massa molecular de  $10^6$  Da. Além disso, a molécula de amilose possui conformação helicoidal, cujas hélices apresentam caráter hidrofóbico no seu interior. Em contrapartida, a amilopectina corresponde a parte ramificada do amido, sendo constituída por unidades de D-glicose ligadas através de ligações  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) e ramificações com ligações em  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  6); apresenta comprimento em torno de 20 a 25 unidades de glicose e massa molecular de  $10^8$  Da (TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

Segundo Cereda et al. (2002), os grânulos de amido são formados por regiões cristalinas (mais densas) e por regiões amorfas (menos densas), as quais encontram-se distribuídas de forma alternada (Figura 2).

**Figura 2 -** Representação dos diferentes níveis estruturais do grânulo do amido e do enovelamento da amilopectina e amilose



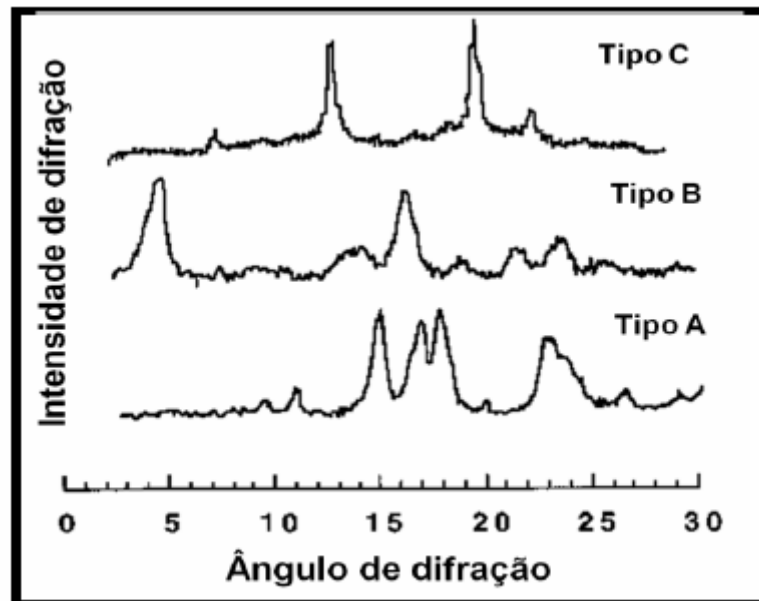
Fonte: BULÉON et al., 1998

Pelo caráter semicristalino, os grânulos de amido apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada. A parte linear das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila, dando origem às regiões cristalinas dos grânulos. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Segundo Buléon et al. (1998) e Corradini et al. (2005), o amido nativo pode ser classificado em três padrões de cristalinidade através da análise de difração de raios X (Figura 3):

- ✓ **Tipo A:** característico dos amidos de cereais, sendo os maiores picos de refração para os ângulos  $2\theta$  iguais a 17, 18 e 23°;
- ✓ **Tipo B:** característico de tubérculos e amido rico em amilose, sendo os maiores picos de refração para os ângulos  $2\theta$  iguais a 5, 6; 15, 17; 22 e 23°;
- ✓ **Tipo C:** compreende uma mistura do tipo A e B, encontrado em amidos provenientes de leguminosas e também em cereais cultivados em condições específicas de hidratação e temperatura.

**Figura 3** - Diagramas de difração de raios X dos tipos A, B e C de amido.



Fonte: BULÉON et al., 1998

A formação da matriz polimérica à base de amido é favorecida pelas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose. Em solução esse polímero linear tende a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes, reduzindo a afinidade do polímero por água. A estrutura granular do amido precisa ser destruída para originar uma matriz polimérica, homogênea e essencialmente amorfa, que pode ser obtida através dos fenômenos de gelatinização e/ou fusão, cujos processos são a base de conversão do amido em um material termoplástico (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

O processo de gelatinização pode ser definido como um fenômeno irreversível que inclui a perda da estrutura cristalina do amido promovendo a sua solubilização, onde há a transição dos grânulos de amido a partir de um estado ordenado para um estado desordenado (GIROTO, 2013). Quando uma suspensão aquosa de amido é aquecida, as ligações de hidrogênio são rompidas e as moléculas de água se ligam aos grupos hidroxilas na molécula de amido. Durante esse tempo, todas as duplas hélices da amilopectina desassociam-se, resultando em maior intumescimento dos grânulos e dissolução dos cristais. No entanto, quando a destruição da estrutura cristalina ocorre em meios com baixa quantidade de água

esse fenômeno é conhecido como fusão e requer temperatura bem mais elevada do que a gelatinização (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Após a gelatinização, as moléculas de amido podem começar a se reassociar através de ligações de hidrogênio, favorecendo a formação de uma estrutura mais ordenada, que, sob condições favoráveis, pode formar uma estrutura novamente cristalina; a este conjunto de alterações dá-se o nome de retrogradação ou recristalização. A recristalização é o mais importante fenômeno que leva ao envelhecimento dos filmes de amido, tornando-os mais rígidos e quebradiços. As condições de armazenamento de uma forma geral afetam a velocidade de recristalização, mas pode-se ressaltar o fenômeno da transição vítrea, como um importante parâmetro na determinação da velocidade de recristalização do amido (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

A escolha do material a ser utilizado na formulação dos filmes e revestimentos é muito importante, pois deste dependerão as interações entre os componentes do material que poderão interferir nas propriedades de barreira, mecânicas e sensoriais das embalagens. A formulação destes materiais biodegradáveis implica no uso de ao menos um componente capaz de formar uma matriz contínua e coesa sob a forma cristalina ou amorfa (ZANELA, 2013).

Os materiais produzidos utilizando amido como biopolímero possuem muitas características atraentes, no entanto, tendem a apresentar determinadas limitações de desempenho, tais como baixa resistência mecânica e degradação hidrofílica (MATSUDA et. al, 2013). As propriedades mecânicas e de barreira do polímero de amido podem ser significativamente melhoradas, na presença de agentes de reforços naturais como fibras e argilas, ou até mesmo outros polímeros biodegradáveis, como o álcool polivinílico, entre outros (GIROTO, 2013).

Nas indústrias de polímeros é muito comum também o uso de outros tipos de aditivos, como os plastificantes, que são uma classe importante de compostos não voláteis e de baixa massa molecular utilizados para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas dos materiais, melhorando a sua capacidade de processamento (GIROTO, 2013). Agentes antimicrobianos, vitaminas, antioxidantes, aromatizantes e pigmentos são aditivos geralmente utilizados.

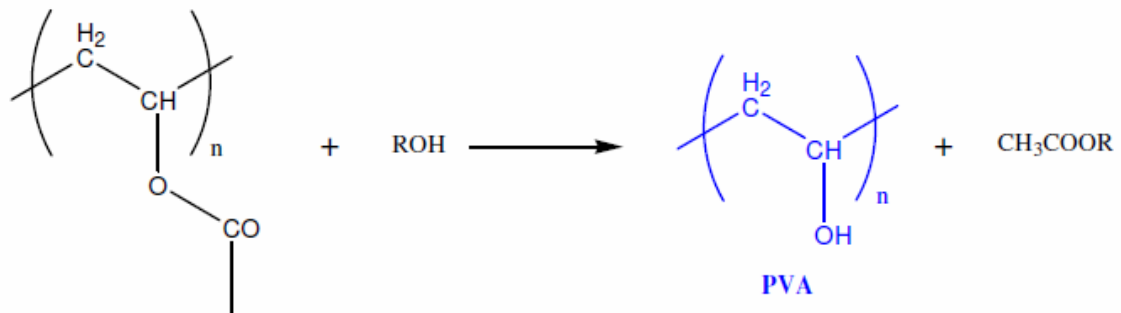
### 3.4 **ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVA) PARA USO EM EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO**

O álcool polivinílico (PVA) é um polímero sintético, hidrofílico, não tóxico, biodegradável e biocompatível. É muito promissor para a produção de embalagens biodegradáveis, deixando-as tão resistentes quanto as embalagens convencionais, devido às suas características peculiares, como elevada resistência mecânica, propriedade de adesão, alta resistência à tração e compressão, boa flexibilidade, barreira ao oxigênio, aromas, óleos e solventes, e à sua elevada compatibilidade com a matriz polimérica de amido. As boas propriedades de barreira a gases do PVA são devidas a sua estrutura cristalina monoclinica pequena e densamente empacotada (AKCELRUD, 2007). Entretanto, o PVA tem baixa taxa de biodegradação quando não está em solução e alta permeabilidade ao vapor de água quando comparado com os polímeros convencionais, como polietileno e polipropileno (GOODSHIP, 2009; TANG; ALAVI, 2011).

A primeira obtenção do álcool polivinílico (PVA) foi em 1924, por Herrman e Haehnel, pela hidrólise do poli (acetato de vinila), que é a rota de obtenção comercial utilizada até os dias atuais. Em 1961, Staudinger estudou a transformação reversível entre o álcool polivinílico e o poli (acetato de vinila) por meio das reações de esterificação e saponificação (MANCINELLI, 2013).

Em escala industrial, o PVA é um polímero obtido a partir da reação de modificação química do poli (acetato de vinila), ou seja, inicialmente pela polimerização do acetato de vinila seguida da reação de hidrólise alcalina em solução alcoólica do poli (acetato de vinila) em álcool polivinílico. Não é obtido por polimerização direta de seu monômero correspondente, uma vez que o álcool vinílico tende a converter-se espontaneamente para a forma enol de acetaldeído (ZANELA, 2013). A reação simplificada da obtenção do PVA está representada na Figura 4.

**Figura 4** – Reação de transesterificação do poli (acetato de vinila) para obtenção do PVA.



Fonte: WITT, 2008

As propriedades do álcool polivinílico dependem do seu grau de polimerização e do grau de hidrólise. A relação entre o percentual de hidroxilas e o número inicial de radicais acetato no copolímero final representa o grau de hidrólise (GH) do PVA e as propriedades do polímero são influenciadas por este parâmetro. Industrialmente são produzidos diversos tipos de PVA, com diferentes graus de hidrólise (GH) e graus de polimerização ( $P_n$ ). Quanto ao grau de hidrólise, são classificados em parcialmente hidrolisados (acima de 88%) ou altamente hidrolisados (98-99%), e quanto ao grau de polimerização, em baixa viscosidade (5 cP), média viscosidade (20-30 cP) e alta viscosidade (40-50 cP) (ARANHA; LUCAS, 2001).

O PVA é utilizado principalmente em solução. É solúvel em solventes altamente polares e hidrofílicos, como o dimetilsulfóxido (DMSO), acetamida, glicóis, dimetilformamida (DMF), sendo a água o melhor solvente. As soluções de PVA em misturas de dimetilsulfóxido-água (DMSO-água) são instáveis e tornam-se turvas em repouso. A solubilidade em água depende do grau de polimerização, do grau de hidrólise e da temperatura da solução (CHECCHINATO, 2007).

O aumento do GH implica em redução de solubilidade em água, associada ainda à estabilização energética promovida pelas ligações de hidrogênio intra e intercadeias do polímero, no aumento da adesão em superfícies hidrofílicas, viscosidade e resistência à tração (COSTA JR; MANSUR, 2008).

O PVA completamente hidrolisado apresenta um elevado número de hidroxilas, o que significa uma elevada afinidade pela água, porém há formação de

ligações de hidrogênio fortes entre os grupos hidroxila do polímero dificultando assim sua hidratação e conseqüentemente a solubilidade em água. Isto explica porque o PVA completamente hidrolisado é insolúvel a frio. Em contraste, os polímeros parcialmente hidrolisados contêm grupos acetato residuais que são hidrófobos e enfraquecem as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares dos grupos hidroxila, promovendo o aumento da solubilidade em água a frio, existindo assim, uma relação diretamente proporcional entre a presença de uma quantidade adequada de grupos acetato e o aumento da solubilidade em água a frio. Para a solubilização em água do PVA totalmente hidrolisado (100%) é necessário o uso de temperatura elevada devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. Os PVAs parcialmente hidrolisados contêm grupos acetato residuais que causam uma redução do grau de cristalinidade. Após a dissolução, o PVA mantém-se em solução aquosa mesmo em temperatura ambiente (CHECCHINATO, 2007).

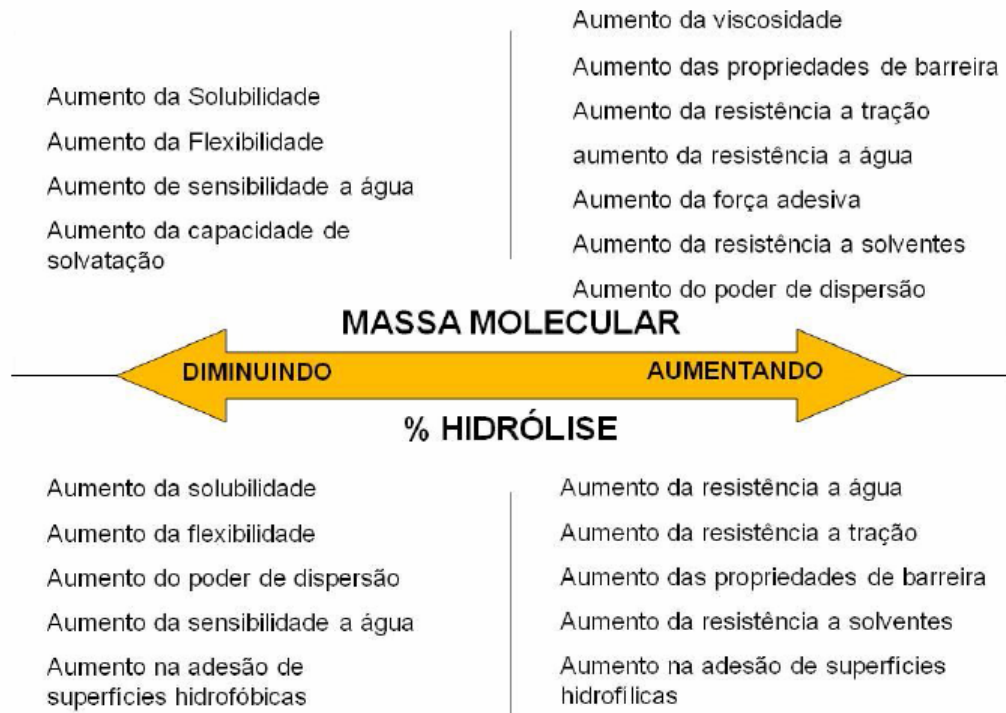
As formulações com PVA parcialmente hidrolisado geralmente apresentam baixos pontos de fusão, menores resistências, melhor processabilidade e solubilidade em água a temperaturas mais baixas quando comparados com os polímeros totalmente hidrolisados (TANG; ALAVI, 2011). O PVA com GH de 98,5% ou maior pode ser dissolvido (na realidade, disperso) em água a 70°C, que é a prática mais comum no preparo desta solução (dispersão) (MANCINELLI, 2013).

A natureza cristalina do PVA é incomum, uma vez que ele é um polímero atático linear, ou seja, o posicionamento dos grupos álcool nas cadeias laterais secundárias é aleatório e esta característica, de forma geral, impossibilitaria a cristalização. O poli (acetato de vinila) não é cristalino devido à presença de grupos acetato, que são maiores que os grupos hidroxila do PVA, ou seja, os grupos acetato impossibilitam a cristalização da molécula devido à dificuldade de arranjo organizado e interações entre as cadeias dos polímeros, o que não ocorre na molécula de PVA, que pode apresentar regiões cristalinas devido às interações do tipo ligações de hidrogênio entre as suas hidroxilas. Entretanto, a presença de grupos acetato residuais diminui o grau de ligações de hidrogênio devido a sua estrutura mais volumosa, e conseqüentemente, o índice de cristalinidade do polímero (GOODSHIP, 2009). É um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas, e estudos vêm sendo desenvolvidos para o controle de sua cristalinidade, pela introdução de grupos funcionais, para melhorar ou conferir propriedades específicas (ARANHA; LUCAS,



2001). A Figura 5 apresenta o efeito da massa molecular e do grau de hidrólise nas propriedades dos materiais elaborados à base de álcool polivinílico.

**Figura 5** - Efeito da massa molecular e do grau de hidrólise sobre as propriedades do PVA



Fonte: ZANELA, 2013

Por suas excelentes propriedades, o PVA possui um grande número de aplicações industriais, sendo usado em processamento de papel e fibras e como estabilizante de emulsão, além de ser importante como matéria-prima para filmes (CHECCHINATO, 2007; FARIA; VERCELHEZE; MALI, 2012; MANCINELLI, 2013). É amplamente utilizado em adesivos, emulsificantes, como protetor coloidal na indústria têxtil e de papel, na obtenção de membranas anfífilicas para imobilização de enzimas e na obtenção de poli (vinil butiral). O PVA encontra aplicações também na área médica por ser um polímero atóxico, biocompatível e elástico, podendo ser utilizado na fabricação de lentes de contato e na engenharia de tecidos. Recentemente vem sendo utilizado como carreador de medicamentos devido às suas propriedades de degradabilidade e não toxidez (CHECCHINATO, 2007; ZANELA, 2013).

Um fator que afeta seu uso é o custo elevado quando comparado a outros polímeros petroquímicos convencionais, como o polietileno e o polipropileno (TANG; ALAVI, 2011). Assim, o uso do PVA em blendas com outros polímeros biodegradáveis e de menor custo, como o amido, é uma alternativa viável para diminuir seus custos, possibilitando seu emprego em novos nichos de mercado.

### **3.5 PLASTIFICANTES EM MATRIZES POLIMÉRICAS**

Os plastificantes são moléculas pequenas e pouco voláteis, que são adicionadas aos polímeros de alto peso molecular para diminuir seu ponto de fusão durante o processamento e para lhe conferir maior flexibilidade (SOUSA, 2012); ocupam posições entre as cadeias dos polímeros e aumentam a distância entre elas, reduzindo assim as forças intermoleculares ocasionando um aumento da flexibilidade e da plasticidade dos filmes quando comparados aos filmes de polímeros puros (SANTOS, 2010).

Existem três hipóteses importantes para explicar o fenômeno da plastificação. A primeira relata que o plastificante atua como um lubrificante interno, que reduz o atrito intermolecular existente entre as cadeias, permitindo maior mobilidade das mesmas. Uma segunda hipótese baseia-se no efeito de solvatação dos sítios polares das cadeias poliméricas, reduzindo a atração intermolecular. E a terceira hipótese considera que o movimento das moléculas plastificantes, com baixa massa molar, aumenta o volume livre do polímero, permitindo maior espaço para o movimento das cadeias (SOUSA, 2012).

Como há redução das interações intermoleculares e o aumento da mobilidade das cadeias dos polímeros, há uma diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças, resultando assim em materiais com menores temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), menor cristalinidade, menor rigidez, maior flexibilidade e melhor maquinabilidade (SANTOS, 2010). O decréscimo da  $T_g$  se reflete nas propriedades mecânicas, percebendo um decréscimo da força na perfuração e um aumento da deformação dos filmes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Todas as propriedades funcionais dos filmes, não só as propriedades mecânicas, são influenciadas pelos plastificantes. A permeabilidade ao vapor de água aumenta com o incremento do teor de plastificantes hidrofílicos, como

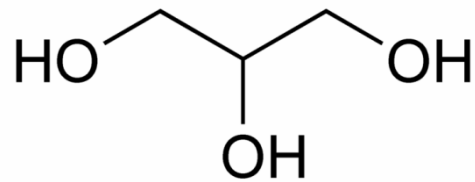
por exemplo, os polióis, mais especificamente o glicerol. De acordo com Mali, Grossmann e Yamashita (2010), o aumento do teor de glicerol leva ao aumento da permeabilidade aos gases dos filmes hidrofílicos, ou seja, o glicerol se liga às moléculas do polímero, aumentando a mobilidade e diminuindo a densidade entre as suas moléculas, facilitando a transmissão dos gases através do material.

A quantidade de plastificante geralmente adicionada está na proporção de 10 a 60 g/100 g de matéria seca, dependendo do grau de rigidez do material (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993). No entanto, dependendo da concentração em que são empregados, podem causar um efeito chamado antiplastificante, isto é, ao invés de aumentar a flexibilidade e hidrofiliidade, podem causar um efeito contrário. Geralmente, isto ocorre quando são empregadas pequenas concentrações de plastificante (abaixo 20 g/100 g de matéria seca); então o plastificante interage com a matriz polimérica, mas não está em quantidade suficiente para aumentar a mobilidade molecular, fenômeno também dependente das condições de armazenamento (SOUSA, 2012).

São utilizados plastificantes hidrofóbicos nos polímeros sintéticos, em contraste com os usados com as matrizes poliméricas de amido, que devem ser mais polares permitindo melhor compatibilidade com o polissacarídeo hidrofílico. Entre os plastificantes mais comuns empregados em filmes de amido estão o glicerol, o sorbitol, a sacarose, a uréia e o polietilenoglicol, materiais que interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade dos seus filmes (GENNADIOS, 2002; LOURDIN; RING; COLONNA, 1998; MALI et al., 2004).

O glicerol é o plastificante mais utilizado em filmes biodegradáveis. É um tri-álcool com três carbonos, tendo como nome sistemático (IUPAC) 1,2,3-propanotriol (Figura 6); o termo glicerina aplica-se à purificação de compostos comerciais que contém, normalmente, quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol. É um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso, derivado de fontes naturais ou petroquímicas. A presença de três grupos hidroxila na estrutura do glicerol é responsável pela solubilidade em água e sua natureza higroscópica, possuindo uma molécula altamente flexível que forma ligações de hidrogênio tanto intra como intermoleculares (SOUSA, 2012).

**Figura 6** - Estrutura do glicerol



Fonte: o próprio autor, 2014

### 3.6 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS

Os materiais biodegradáveis podem ser produzidos utilizando diversas tecnologias como *casting*, extrusão, termoformagem, termomoldagem, moldagem por injeção, calandragem e sopro (GALDEANO, 2007), que vão depender da natureza do material que se pretende obter.

Filmes biodegradáveis podem ser produzidos pela técnica de *casting*. Nesta técnica, o polímero é dissolvido em um solvente e aquecido (solução filmogênica). Esta solução é colocada sobre um suporte e levada para secar até que todo o solvente evapore. A vantagem desta técnica é que os filmes produzidos podem ser sujeitos a diversos testes, mas este processo não pode ser usado em escala industrial, devido ao alto custo no preparo das soluções (GALDEANO, 2007; SOBRAL et al., 2001).

Alguns parâmetros devem ser controlados na técnica de *casting*, como a espessura, que pode influenciar nas propriedades mecânicas, principalmente a força na perfuração e a permeabilidade ao vapor de água de filmes hidrofílicos. O controle da espessura depende largamente da viscosidade da solução filmogênica. Soluções muito viscosas, que não fluem sob ação do seu próprio peso, devem ser espalhadas com um equipamento adequado, mantendo uma espessura da solução no suporte que permitirá o conhecimento da espessura do filme após seco. Já para soluções diluídas, o controle da espessura ocorre através do conhecimento da gramatura do material obtido. É necessário um controle rigoroso da forma do suporte e do nível da estufa para evitar diferenças na espessura, provocadas por desníveis durante a secagem (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

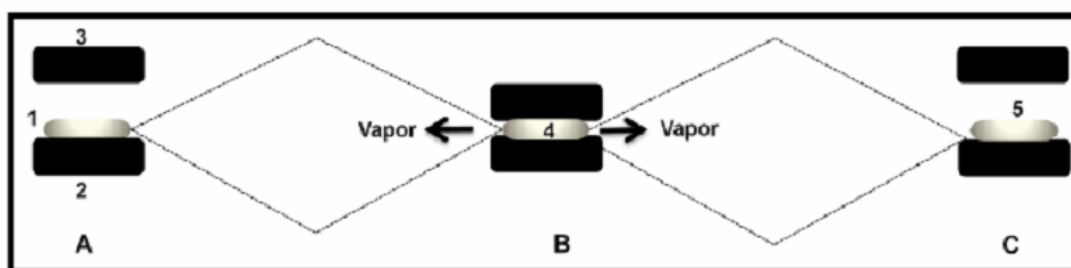
Materiais rígidos, como as espumas à base de amido, podem ser produzidos tanto por extrusão, quanto por termoformagem. O método de

termoformagem é bem simples, rápido e de baixo custo. Neste processo alguns parâmetros devem ser controlados para a obtenção de material de qualidade: pressão, tempo e temperatura (DEBIAGI, 2013). Adicionalmente, no processo de termoformagem, a homogeneização e a termoformagem do material são etapas muito importantes. Uma massa homogênea é preparada e colocada em um molde pré-aquecido com tempo, temperatura e pressão padronizados.

O processo de termoformagem pode ser descrito em três etapas, de acordo com Debiagi (2013) (Figura 7):

- ✓ **Primeira etapa:** a massa de amido e aditivos é colocada em um molde fechado e pré-aquecido para que ocorra a gelatinização do amido;
- ✓ **Segunda etapa:** com o aumento da temperatura ocorre a ebulição da água levando a formação de vapor, o qual pode escapar através das aberturas do molde levando a expansão da massa;
- ✓ **Terceira etapa:** após a saída do vapor através da exaustão ocorre o ressecamento e o endurecimento da massa. Forma-se um material rígido de estrutura porosa, o qual após certo tempo pode ser retirado do molde.

**Figura 7 -** Etapas do processo de termoformagem: (A) abertura do molde; (B) fechamento do molde; (C) retirada da bandeja do molde; (1) massa de amido; (2) parte inferior do molde aquecida; (3) parte superior do molde aquecida; (4) liberação do vapor e expansão da massa; (5) formação do material rígido e de estrutura porosa



Fonte: Adaptado de HOFMANN et al., 1998

Cada componente presente na formulação da massa exerce uma função distinta e pode influenciar na estabilidade da espuma. Após a remoção da fase líquida o amido forma a estrutura sólida porosa da espuma. A água promove a dispersão dos componentes, além de controlar a viscosidade, proporcionar a gelatinização e a expansão da massa através da saída do vapor. A adição de PVA pode aumentar a resistência mecânica, melhorar a estabilidade e a flexibilidade das

espumas. Os plastificantes (glicerol, por exemplo) atuam diminuindo as forças intermoleculares formando um material com estrutura mais flexível. Também são utilizados agentes desmoldantes, como estearato de magnésio, para auxiliar o desprendimento da bandeja do molde e agentes estabilizantes, como a goma guar (ANDERSEN; HODSON, 1999; LIU et al., 2009).

### **3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS**

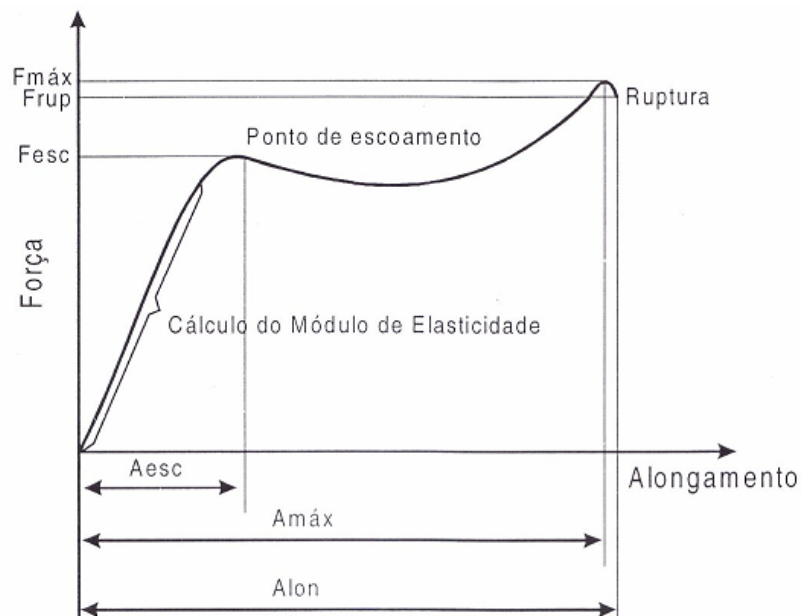
#### **3.7.1 Propriedades Mecânicas**

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são características importantes para a sua utilização como embalagem para alimentos, devido ao manuseio a que os produtos estão sujeitos durante a distribuição e comercialização. Os materiais poliméricos devem ser resistentes à ruptura e abrasão, para que possam reforçar a estrutura do produto e facilitar o seu manejo, e devem ser flexíveis para que possam se adaptar às possíveis deformações sem se romper (GALDEANO, 2007). Nas embalagens biodegradáveis estas propriedades dependem da composição química dos polímeros biodegradáveis, compatibilidade entre os polímeros, aditivos e parâmetros de processamento do material (SHIRAI, 2013).

Alguns fatores influenciam nas propriedades dos filmes, como espessura, processo de obtenção e umidade relativa durante a armazenagem. Os filmes tornam-se quebradiços em baixas umidades relativas, e são flexíveis em altas umidades relativas, porém são frágeis. Neste caso, a água atua como plastificante, aumentando a mobilidade polimérica, reduzindo as interações intermoleculares e, portanto a força necessária para romper o filme, mas aumentando a alongação (GALDEANO, 2007). Os plastificantes adicionados nas formulações também mostram uma grande influência nas propriedades mecânicas. Este fenômeno está relacionado ao efeito de diminuição das interações intermoleculares entre as cadeias do polímero, que leva ao aumento da mobilidade, produzindo materiais flexíveis, mas a adição crescente do plastificante pode causar um decréscimo na resistência mecânica do material e, se o plastificante for hidrofílico, pode levar a um aumento na higroscopicidade do filme, podendo limitar sua aplicação (BILCK, 2010).

As propriedades mecânicas de tração expressam a resistência do material à deformação por alongamento quando submetido à tração, solicitação característica das máquinas de acondicionamento dos processos de conversão e do manuseio das embalagens. O ensaio envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo de prova, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação (alongamento) (SARANTÓPOULOS et al., 2002). A Figura 8 apresenta uma curva característica da relação resistência à tração versus deformação de filmes flexíveis.

**Figura 8 -** Curva característica da relação força de tração versus alongamento



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

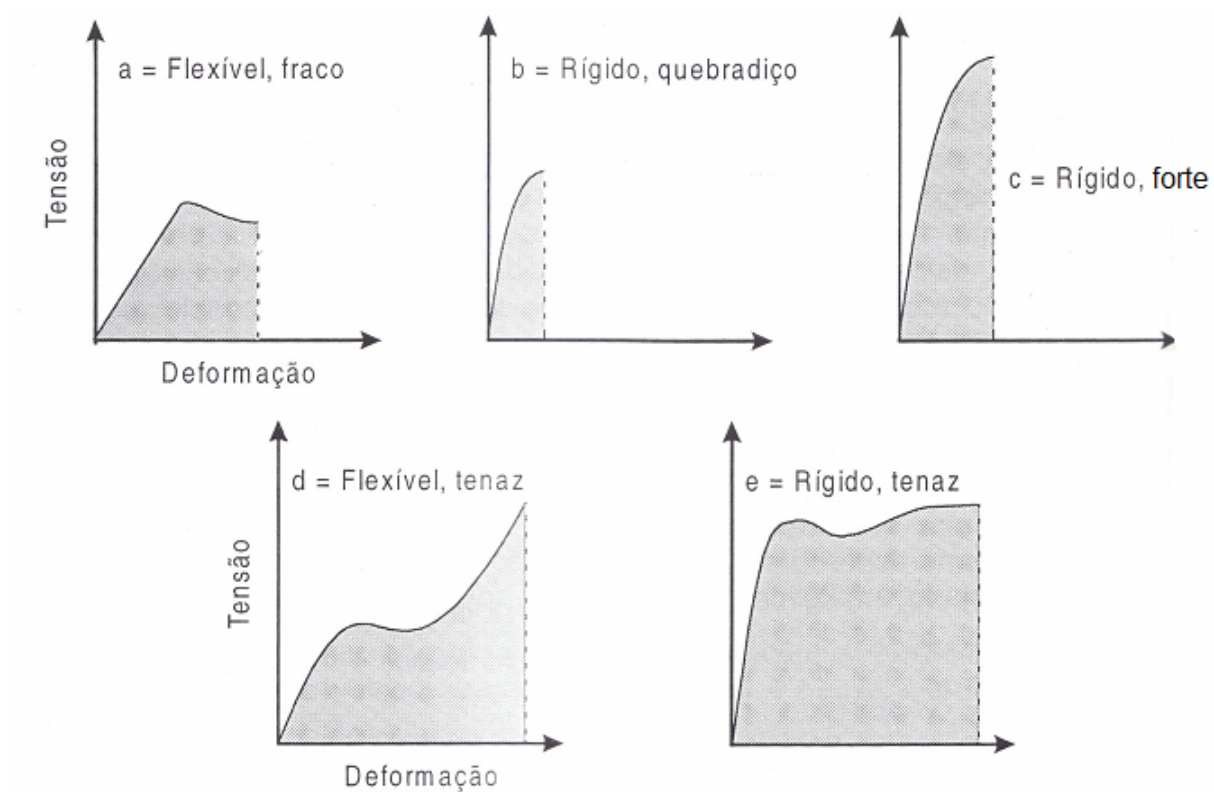
$Alon$  = alongamento no ponto de ruptura  
 $Amáx$  = alongamento na máxima força  
 $Aesc$  = alongamento no ponto de escoamento

**Fonte:** SARANTÓPOULOS et al., 2002

A resistência máxima à tração (nominal) é a resistência máxima oferecida pelo material quando submetido à tração. É expressa em MPa ou  $N/m^2$ , e denominada nominal pois é calculada em relação às dimensões originais do corpo de prova, antes do tracionamento. Outra propriedade é a porcentagem de alongamento, definida como a relação percentual entre o alongamento do corpo de prova e seu comprimento inicial, podendo ser determinada para a situação de

ruptura ou no ponto de escoamento. O módulo de elasticidade ou de Young é a relação entre a tensão de tração e a deformação na região linear da curva, ou seja, na região em que a resposta do corpo de prova ao alongamento é crescente e proporcional à deformação imposta (conhecida como região elástica). Em função da resposta à deformação por tração, os materiais podem ser classificados de acordo com a Figura 9.

**Figura 9** - Curva típica da relação entre a tensão de tração versus a deformação de diferentes materiais plásticos



**Fonte:** SARANTÓPOULOS et al., 2002

Os testes de tração são freqüentemente relatados na literatura para caracterizar os materiais biodegradáveis desenvolvidos.

Existem também os testes de perfuração que tem como objetivo determinar a resistência à perfuração dos filmes, sendo possível a comparação entre os materiais. Este parâmetro de qualidade é utilizado para materiais que acondicionam produtos com pontas e/ou sujeitos a danificação externa que possam alterar a embalagem durante o acondicionamento e a distribuição (BILCK, 2010).

De acordo com Zanela (2013), a produção de filmes de PVA puro apresenta algumas dificuldades, gerando materiais muito rígidos e difíceis de



processar. Sendo assim, há a necessidade da adição de plastificantes, como o glicerol. Outra alternativa é empregar blendas de PVA, amido de mandioca e glicerol, resultando em materiais com maior facilidade de processamento e gerando filmes menos rígidos que os de PVA puro.

Moraes et al. (2008) produziram filmes de PVA, gelatina e glicerol; empregaram PVAs com diferentes graus de hidrólise (91,8% a 98,8%) e observaram que quanto maior o grau de hidrólise, maior a resistência mecânica e alongamento na ruptura dos mesmos, no entanto, a rigidez dos filmes (módulo de Young) não foi afetada pelo grau de hidrólise do álcool polivinílico.

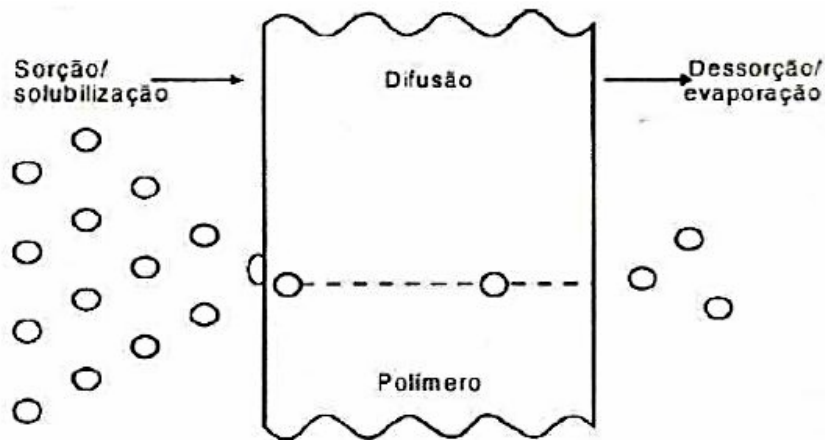
### **3.7.2 Propriedades de Barreira**

A capacidade de uma embalagem de resistir à absorção ou à evaporação de gases e vapores, resistir à permeação de lipídios e à passagem de luz é definida como barreira. As propriedades de barreira não devem ser confundidas com sua resistência química, que está associada à sua capacidade de não ser afetada (solubilizada, alterada, amolecida) quando em contato com algum agente (SHIRAI, 2013).

As propriedades de barreira necessárias a uma embalagem devem ser definidas para cada produto, considerando-se a composição do produto, a forma de apresentação, o sistema de acondicionamento, o canal de distribuição e a durabilidade desejada (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

O processo de permeação de gases e vapores através dos espaços intermoleculares ocorre em três etapas: a) sorção e solubilização do permeante na superfície do material, b) difusão do permeante através do material devido à ação de um gradiente de concentração, c) dessorção e evaporação do permeante na outra face do material (SARANTÓPOULOS et al., 2002) (Figura 10).

**Figura 10** - Esquema da permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos



Fonte: SARANTÓPOULOS et al., 2002

A primeira e a terceira etapas do processo de permeação dependem da solubilidade do permeante no polímero, ou seja, as forças de van der Waals entre o permeante e as moléculas do polímero determinam a quantidade do permeante que irá dissolver. Na segunda etapa, a difusão envolve o transporte do permeante através das regiões não cristalinas do polímero, ou através dos espaços vazios formados pela movimentação das cadeias poliméricas (SHIRAI, 2013).

Na ausência de rachaduras ou cavidades, o principal mecanismo para o fluxo de gases e vapor através do filme é a difusão molecular, de acordo com o mecanismo mencionado anteriormente (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Entre as propriedades de barreira, a mais discutida é a permeabilidade ao vapor de água, que é a medida da facilidade com que um material pode ser penetrado pelo vapor de água. A Norma ASTM E96 (2000) define permeabilidade como sendo a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área do material plano, a uma determinada espessura, induzida pela diferença de pressão de vapor entre duas superfícies específicas, sob condições de temperatura definida. A permeabilidade ao vapor de água em filmes hidrofílicos é influenciada pelas características intrínsecas do material, pelo teor de plastificante e pelas condições ambientais de umidade relativa e temperatura às quais se encontram expostos.

O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água é imprescindível para a aplicação dos filmes, porém, de acordo com Sobral e Ocuno

(2000), não é uma propriedade restritiva: um material muito permeável, como é o caso dos filmes de amido, poderá ser indicado para embalagem de vegetais frescos, enquanto que um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados, por exemplo.

Embalagens à base de amido e glicerol, por sua natureza hidrofílica, não são boas barreiras à umidade. Embora o PVA seja hidrofílico, dependendo do grau de hidrólise, quando usado em associação com o amido, pode melhorar esta característica. De acordo com Jang e Lee (2003), quanto maior o grau de hidrólise do PVA, menor a permeabilidade ao vapor de água dos seus filmes, o que se explica pela elevada quantidade de grupamentos hidroxila livres para interagir via ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero, o que diminui a afinidade pela água, resultando em materiais menos higroscópicos e hidrofílicos.

### **3.7.3 Propriedades Térmicas**

A análise térmica pode ser definida como um grupo de técnicas através das quais as propriedades físico-químicas de uma substância, de uma mistura ou de um meio reacional são determinadas em função do tempo e da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera específica. Essa programação de temperatura pode ser um aquecimento ou resfriamento, segundo incrementos de temperatura selecionados (análise dinâmica) ou a substância pode ser mantida a uma determinada temperatura constante por um período de tempo (análise estática-isotérmica); combinações também podem ser realizadas (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A transição vítrea é uma transição de fase, que ocorre em materiais amorfos ao serem submetidos a uma determinada temperatura, denominada esta de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Quando submetidos à uma temperatura acima de  $T_g$ , os materiais estão no estado elastomérico e abaixo de  $T_g$ , os mesmos se encontram no estado vítreo. As cadeias tem mobilidade aumentada no estado elastomérico, e as propriedades físicas e mecânicas sofrem forte mudança de comportamento (GALDEANO, 2007; SHIRAI, 2013).

Algumas temperaturas, de transição ou de interesse técnico, podem

ser obtidas a partir de um único ensaio ou equipamento. A calorimetria diferencial de varredura (DSC), a análise dinâmico-mecânica (DMA) e a análise termogravimétrica (TGA) permitem obter informações sobre as propriedades térmicas dos polímeros como as temperaturas de transição vítrea, cristalização, fusão e decomposição térmica.

A DSC é uma das técnicas mais utilizadas na análise térmica dos materiais. As medidas oferecem informações qualitativas e quantitativas sobre os processos endotérmicos e exotérmicos associados a variações químicas e físicas, ou a variações na capacidade calorífica. O princípio é detectar mudanças de fluxo de calor associadas com transições de primeira ordem (fusão) e de segunda ordem (transição vítrea) de materiais poliméricos. O equipamento mede a diferença de temperatura entre a substância a ser analisada e um material de referência (inerte) quando ambos estão sujeitos a um programa controlado de temperatura. Esta diferença é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico. A curva de DSC fornece a variação de entalpia em função do tempo ou temperatura (VIVANCO, 2003). Ainda na curva de DSC é possível identificar as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e a de fusão ( $T_f$  ou  $T_m$ ), respectivamente, nas zonas de resfriamento e de aquecimento da amostra.

As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia (endotérmica ou exotérmica) e dão origem à formação de picos. Pode-se citar como eventos endotérmicos, que ocorrem nas amostras de polímeros, a fusão, a perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou decomposição), a dessorção e reações de redução. Já para os eventos exotérmicos em amostras de polímeros pode-se citar a cristalização, reações de polimerização, a oxidação, absorção e degradação oxidativa. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. Estas transições não geram picos nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha de base em forma de S. Um exemplo característico é a transição vítrea ( $T_g$ ), na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma mudança repentina (CANEVAROLO JR, 2003).

O conhecimento da  $T_g$  dos filmes é uma ferramenta usada para selecionar as melhores condições de armazenamento dos mesmos, uma vez que as propriedades de barreira e mecânicas dos polímeros sofrem grande influência da  $T_g$ . A permeabilidade ao vapor de água é maior acima da  $T_g$ , onde as cadeias dos

polímeros estão em maior movimento, como também os filmes apresentam maior flexibilidade (BERTAN, 2003; GALDEANO, 2007).

A TGA é uma técnica na qual a variação de massa de uma substância é medida até a decomposição, em função da temperatura ou do tempo. As medidas são realizadas numa determinada atmosfera, geralmente gás nitrogênio (para condição de atmosfera inerte), ou em ar ou gás oxigênio (para uma atmosfera oxidante), onde a massa da amostra é monitorada por uma balança eletrônica com alta sensibilidade. A excitação térmica promove a movimentação vibracional até a ruptura, e assim é formada uma diversidade de fragmentos de radicais ou pequenas moléculas que podem reagir ou quebrar novamente (SCAPIM, 2009). A caracterização de filmes biodegradáveis por esta técnica é importante, pois permite a determinação da temperatura inicial de decomposição térmica, indicando assim o limite máximo da temperatura de processo.

A determinação da temperatura de degradação térmica é importante para verificar se não está ocorrendo a degradação dos componentes da blenda nas temperaturas de processamento do material, bem como a volatilização dos plastificantes.

Moraes et al. (2008) relataram temperaturas de fusão ( $T_m$ ) mais elevadas para filmes de PVA com maior grau de hidrólise, isto ocorre porque a organização entre as cadeias dos polímeros aumenta.

#### **3.7.4 Isotermas de Sorção**

As isotermas de sorção representam uma relação de equilíbrio entre o conteúdo de umidade e a atividade de água ( $a_a$ ) à temperatura e pressão constantes. Em materiais produzidos à base de polímeros hidrofílicos, a importância na construção das isotermas está na predição de alterações que o material possa sofrer quando condicionado em diferentes umidades relativas. Essas alterações podem afetar as propriedades funcionais dos filmes, uma vez que o maior conteúdo de água possibilita maior movimentação molecular e, portanto, diminuição da temperatura de transição vítrea, o que afeta a rigidez da estrutura dos filmes (MALI et al., 2005).

Diversos modelos descritos na literatura podem ser utilizados para

descrever as isotermas de sorção de umidade de filmes, entre eles o mais utilizado é o de GAB (Guggenheim-Anderson-de-Boer), um modelo cinético baseado em multicamadas e filmes condensados, pois é capaz de prever os parâmetros de sorção em intervalos de atividade de água de 0,05 a 0,90 (MALI et al., 2005). Este modelo apresenta três parâmetros:  $C$ ,  $m_0$  e  $k$ . A constante  $C$  está relacionada ao calor total de sorção da primeira camada; a constante  $m_0$  (valor da monocamada) é importante por sua relação com a deterioração física e química dos alimentos desidratados, e o parâmetro  $k$  é um fator relacionado ao calor total de sorção da multicamada e melhora o ajuste do modelo de GAB.

As isotermas se dividem arbitrariamente em três zonas. A região I ( $a_a$  de 0 – 0,35) descreve a monocamada que se refere a uma capa uniforme de moléculas de água na superfície do substrato; nestas condições a água não contribui para a mobilidade do sistema e está fortemente “ligada”, com uma entalpia de vaporização consideravelmente maior que a da água pura. Seu caráter como solvente é nulo. Na região II ( $a_a$  de 0,35 – 0,60), que representa a adsorção nas demais camadas após a monocamada, a água se encontra formando multicamadas, sua contribuição na mobilidade dos solutos é maior e apresenta capacidade como solvente. A entalpia de vaporização nesta faixa é um pouco maior que a entalpia de vaporização da água pura. Uma pequena troca no conteúdo de umidade do sistema ocasiona mudança importante na  $a_a$ . Na região III ( $a_a$  superior a 0,60), a água tem propriedade de solvente e se encontra praticamente livre. Nestas condições, o movimento de solutos é facilitado e as propriedades físicas se modificam de forma importante (GALDEANO, 2007).

### **3.7.5 Espectroscopia no Infravermelho**

Entre as técnicas de identificação de materiais de embalagem, a espectroscopia de infravermelho é considerada uma das mais importantes técnicas para a caracterização de polímeros, em termos de identificação e/ou determinação de características estruturais. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é a mais usada (SHIRAI, 2013).

As técnicas espectroscópicas estão baseadas no princípio de que as moléculas e átomos podem interagir com a radiação eletromagnética e a partir disso,

obter informações estruturais e físico-químicas de compostos em estudo. A radiação infravermelha causa aumento na amplitude de vibração das ligações covalentes entre átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos. Essas vibrações são quantizadas, e enquanto ocorrem, os compostos absorvem a energia em regiões particulares da porção infravermelha do espectro (SOLOMONS; FRYHLE, 2001).

No espectro eletromagnético, a radiação está situada entre as regiões do visível e das microondas. A região mais utilizada para identificação de materiais plásticos está entre os números de onda de  $4.000$  a  $667\text{ cm}^{-1}$  e de  $4.000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ ; as regiões do infravermelho próximo,  $14.290 - 4.000\text{ cm}^{-1}$ , e do infravermelho distante,  $700 - 200\text{ cm}^{-1}$ , também podem ser utilizadas (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A identificação dos polímeros por esta técnica se baseia no fato de que toda molécula orgânica absorve energia eletromagnética em comprimentos de onda específicos, de acordo com as ligações existentes entre os átomos que a constituem. A frequência de absorção da radiação infravermelha é característica para vários tipos de ligações químicas, o que torna possível reconhecer a presença de diferentes grupos estruturais. Desta maneira, o resultado de uma caracterização por espectroscopia no infravermelho é expresso em um gráfico constituído por picos e bandas de absorção, cujas posições e intensidades correspondem a ligações e grupamentos químicos específicos presentes no material analisado (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Na Tabela 1 estão apresentadas as principais bandas de absorção atribuídas ao PVA.

**Tabela 1 – Faixas de absorção características do PVA**

<b>Ligação ou função</b>	<b>Faixa de absorção (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Comentário</b>
O - H	3550 - 3200	Hidroxilas participando de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares
C - H	3000 - 2850	Estiramentos simétricos e assimétricos de ligação C-H de grupos CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> e CH de alcanos
C = O	1760 - 1650	Estiramentos de grupos carbonila em acetatos residuais do PVA
CH e CH <sub>2</sub>	1465 - 1150	Deformação angular dos grupamentos CH e CH <sub>2</sub>
C - C	1200 - 800	Ligações C – C fracas
C - O	1300 - 1000	Deformação angular / estiramento do grupo funcional C - O
C – O – C	1300 – 1250	Estiramento grupos C – O – C em acetatos residuais de PVA

Fonte: adaptado de JAYASEKARA et al., 2004; SIN et al., 2010; ZANELA, 2013

### 3.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite caracterizar a superfície do filme, e assim obter informações sobre presença de poros e rugosidade. Além disso, a avaliação da área de fratura vítrea, realizada na presença de líquido criogênico para evitar a deformação plástica, permite avaliar a morfologia interna da amostra (CANAVEROLO JR, 2003).

Esta análise permite a observação de separação de fases, quando presente, auxiliando na identificação de blendas imiscíveis. Permite também a visualização e a identificação da incorporação dos materiais formando uma estrutura homogênea ou, ainda, a separação dos mesmos originando uma estrutura heterogênea.



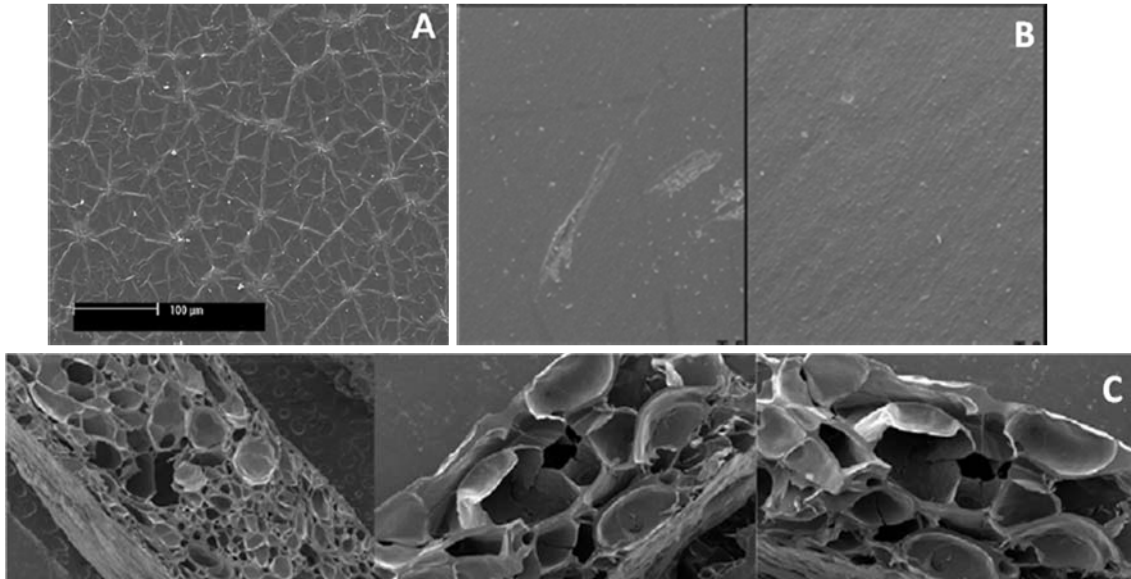
A técnica da microscopia eletrônica baseia-se nos diferentes sinais produzidos pela interação dos elétrons com a amostra. Os elétrons primários, emitidos pela fonte, ao atingirem a amostra, produzem várias interações que podem ser analisadas por detectores instalados na coluna do equipamento. Especificamente na MEV, o princípio de operação baseia-se na quantificação dos elétrons secundários emitidos por uma amostra, como resposta a uma excitação eletrônica incidente. Quando os elétrons primários alcançam a amostra, a interação destes com os átomos do material dão origem a elétrons secundários. O número de elétrons secundários emitidos varia de acordo com a geometria e outras propriedades da amostra. Os elétrons secundários são coletados por um detector, produzindo a imagem (BARBAROTO, 2006; CANEVAROLO JR, 2004).

As imagens tem alta profundidade de foco permitindo a obtenção de diferentes relevos da superfície da amostra, são tridimensionais e assim mais fáceis de interpretar. A preparação da amostra e a obtenção de imagens são simples de serem realizadas, justificando ser um dos equipamentos mais utilizados na pesquisa de materiais.

De acordo com Jayasekara et al. (2004), a superfície de filmes de PVA puro produzidos por *casting* mostram regiões com rachaduras. Zanela (2013) relatou que filmes de PVA, amido e glicerol produzidos por extrusão, mostraram superfícies homogêneas, sem rachaduras ou poros.

No caso de embalagens de amido expandidas (espumas), diversos autores relataram estrutura tipo sanduíche, com camadas mais densas contendo pequenas células de ar que compõem a superfície das bandejas, e a parte interna formada por paredes finas compostas por grandes células de ar, formadas pela evaporação da água durante o processo de termoformagem, comprovando a expansão do material (CHIELLINI; CINELLI; ILIEVA, 2009; DEBIAGI; MARIM; MALI, 2014; MARENGO; VERCELHEZE; MALI, 2013; MATSUDA et al., 2013; MELLO; MALI, 2014). A Figura 11 mostra as micrografias de filmes e bandejas de amido observadas pelos autores.

**Figura 11** – Micrografias de filmes e bandejas de amido: (A) superfície de filme de PVA puro produzido por *casting*; (B) superfícies de filmes de PVA/amido e glicerol; (C) fraturas de bandejas de amido produzidas por termoformagem.



**Fonte:** adaptado de JAYASEKARA et al., 2004; MATSUDA et al., 2013; ZANELA, 2013

### 3.7.7 Cristalinidade

A cristalinidade pode ser definida como uma medida do grau de organização das moléculas de um polímero (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Quando um cristal é irradiado com raios X, estes raios interagirão com os elétrons da rede cristalina e serão difratados formando distintos padrões característicos de estruturas cristalinas.

As longas cadeias dos polímeros têm capacidade de se ordenar em relação a si mesmas e as moléculas vizinhas. Assim os cristais presentes na massa polimérica sólida ou em solidificação, podem ser formados por moléculas que se dobras sobre elas mesmas e se empilham umas sobre as outras. As regiões cristalinas formadas são ligadas entre si formando uma trama molecular que se manifesta em nível macroscópico pela maior resistência mecânica dos materiais (SCAPIM, 2009).

As propriedades dos materiais podem ser alteradas pelo grau de cristalinidade dos mesmos, pois a formação de cristais reforça a rede polimérica, proporcionando um aumento no módulo de elasticidade e na resistência, e uma diminuição na alongação dos filmes. As propriedades de barreira também são

afetadas; em materiais cristalinos ou altamente empacotados, a sorção do permeante e sua dissolução na matriz polimérica é dificultada, uma vez que a permeação ocorre pelas zonas amorfas dos materiais (GALDEANO, 2007).

Normalmente, filmes sem plastificantes mostram maior cristalinidade que os filmes com plastificantes, pois estes interferem no alinhamento das cadeias poliméricas devido ao impedimento estérico. No entanto quantidades elevadas de plastificantes causam aumento na mobilidade das cadeias, permitindo um melhor alinhamento, podendo resultar em aumento da cristalinidade; e ainda devido à higroscopicidade do plastificante, há um aumento do conteúdo de água, podendo levar a um aumento da velocidade de cristalização (GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 2000).

O PVA apresenta picos de difração de raios X nos ângulos  $2\theta = 19,6^\circ$ ,  $22,5^\circ$  e  $40,2^\circ$ , picos estes que podem ser observados tanto para PVA puro quanto para filmes produzidos com este polímero (DAS et al., 2010; ZANELA, 2013). Alguns autores relataram a presença de apenas um pico de difração em  $2\theta = 19^\circ$  para filmes de PVA puro (JAYASEKARA et al., 2004; KACZMAREK; PODGÓRSKI, 2007).

### **3.8 USO DE EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS PARA ACONDICIONAR ALIMENTOS**

As embalagens apresentam uma grande variedade de formas, modelos e materiais, e fazem parte da vida diária das pessoas de diversas maneiras, proporcionando benefícios que explicam sua existência (MAIA; SOUZA; LIMA, 2007).

Um dos materiais mais usados em embalagens descartáveis de alimentos é o poliestireno expandido (EPS) conhecido como Isopor<sup>®</sup>. É um plástico fabricado a partir do poliestireno, derivado do petróleo, e obtido por termoformação e pela injeção de um gás na massa do polímero fundido. Durante a reação de polimerização a quente do estireno, são adicionados certos gases que levam à sua expansão, formando o tão conhecido Isopor<sup>®</sup>. Antigamente, os gases usados nesse processo eram os CFCs (clorofluorcarbonetos), porém, hoje se usa o pentano como gás para a expansão do poliestireno, não causando nenhum dano à camada de ozônio (ABRAPEX, 2014).

As vantagens do uso de embalagens de Isopor<sup>®</sup> são diversas, pois apresentam, apesar de muito leve, uma resistência mecânica elevada, baixa absorção de água, pois o Isopor<sup>®</sup> não é higroscópico, e estas características garantem que o material mantenha suas propriedades térmicas e mecânicas mesmo sob a ação da umidade; resistência química, versatilidade, podendo se apresentar em uma variedade de tamanhos e formas, e é resistente ao envelhecimento, onde todas as suas propriedades mantêm-se inalteradas ao longo da vida útil do material (OLIVEIRA, 2013).

O Isopor<sup>®</sup> é 100% reciclável e reaproveitável, porém o processo de coleta e reciclagem do material não é tão simples. Como é leve, mas muito volumoso, o transporte acaba sendo caro. Para que seja viável, as quantidades devem ser muito grandes e muitas cooperativas não estão preparadas – por isso, muitas não se interessam pelo material. Para que seja reciclado, o material deve estar limpo e separado de partes metálicas, de papel ou adesivos. No processo, é triturado e reduzido mecanicamente para formar pérolas, que após processamento térmico podem dar origem a objetos como cliques de papel, interruptores, caixas e materiais de escritório (ABRAPEX, 2014).

Uma alternativa para minimizar o uso de bandejas de Isopor<sup>®</sup>, principalmente em alimentos perecíveis, é sua substituição por bandejas biodegradáveis provenientes de fontes renováveis como, por exemplo, bandejas à base de amido. Pesquisadores vêm trabalhando no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis à base de amido, com características que permitam sua utilização no mercado, devido ao baixo custo da matéria-prima e a sua abundância, pois o Brasil se destaca pela disponibilidade de recursos naturais renováveis. O amido de mandioca, além de usos tradicionais, pode ser usado no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis expandidas por processo de termoformagem. O amido, na presença de água e sob pressão e temperatura elevadas, na presença de um agente plastificante, pode ser gelificado e expandido, formando uma massa moldável, que pode ser utilizada na produção de embalagens e itens de descarte rápido (MATSUDA et al., 2013; VERCELHEZE et al., 2013).

As aplicações das bandejas biodegradáveis são as mais diversas desde embalagem para alimentos perecíveis, como, por exemplo, frutas e hortaliças minimamente processados e *in natura*, embutidos (presunto, salsicha, lingüiça), queijo fatiado, produtos de panificação, dentre outros, uma vez que este tipo de

material tem grau alimentício. O uso de materiais biodegradáveis é uma vertente altamente positiva para a atração de consumidores mais conscientes (MALI; MARIM, 2013).

Diante do exposto acima, verificou-se a necessidade do desenvolvimento de novas formulações de bandejas que sejam mais resistentes ao contato com a água. Assim, o presente trabalho tem a proposta de desenvolver um revestimento biodegradável à base de álcool polivinílico para melhorar as propriedades de barreira e mecânicas de bandejas de amido de mandioca e álcool polivinílico.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Para a produção dos revestimentos biodegradáveis foram testados 5 tipos de PVAs (SELVOL 523, SELVOL 325, SELVOL 540, SELVOL 203 e SELVOL 107), com diferentes graus de hidrólise e de polimerização, conforme a Tabela 2, de acordo com informações do fornecedor (Sekisui Specialty Chemicals America - Japão). O glicerol, de grau técnico, foi adquirido da Dinâmica Ltda (Brasil).

**Tabela 2 -** Especificação dos diferentes tipos de PVAs utilizados

PVA	Grau de Hidrólise (%)	Viscosidade (cP) *	pH*	Massa Molar (x 1000)	Grau de Polimerização
SELVOL 203	88,1	4,1	5,5	13 - 23	150 - 300
SELVOL 523	87,8	24,5	5,4	85 - 124	1000 - 1500
SELVOL 540	88,0	49,4	5,4	146 - 186	1600 - 2200
SELVOL 107	98,3	6,0	5,9	31 - 50	350 - 650
SELVOL 325	98,4	31,4	5,8	85 - 124	1000 - 1500

\*Solução aquosa a 4%, 20°C.

Fonte: Sekisui Speciality Chemical America (Japão).

Para a produção das bandejas a serem revestidas, o amido de mandioca, utilizado no preparo, foi adquirido comercialmente da marca Yoki Alimentos e o álcool polivinílico adquirido da Quimibrás Indústria Química (Brasil), com grau de hidrólise de 86,5 a 89,5%.

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Cronograma de Trabalho

O presente trabalho foi dividido em 4 etapas, como demonstrado a seguir:

- **Primeira etapa:** ensaios preliminares para padronizar concentração e forma de preparo da solução filmogênica. Seleção da melhor concentração e dos tipos de PVAs usados na próxima etapa;
- **Segunda etapa:** produção e caracterização dos revestimentos contendo álcool polivinílico e glicerol. Seleção dos revestimentos que apresentaram

melhores propriedades de barreira para a próxima etapa;

- **Terceira Etapa:** produção e aplicação dos revestimentos na superfície das bandejas biodegradáveis de amido de mandioca, com posterior caracterização das bandejas. Seleção da melhor formulação para a etapa seguinte;
- **Quarta Etapa:** estudo do efeito do revestimento aplicado nas bandejas de amido de mandioca durante o armazenamento de alimentos, com caracterização dos materiais.

#### **4.2.2 PRIMEIRA ETAPA: Desenvolvimento dos Revestimentos – Ensaios Preliminares**

Testes preliminares foram realizados para determinar a melhor forma de preparo dos revestimentos, quais concentrações de PVAs seriam utilizadas no preparo das soluções filmogênicas e os tipos de PVAs que seriam selecionados. Nesta primeira etapa, os revestimentos foram preparados sobre placas de Petri, para que pudessem ser removidos e caracterizados.

Os revestimentos foram produzidos pela técnica de *casting* e, para cada tipo de PVA (Tabela 2), foram preparados 200 mL de solução filmogênica nas concentrações de 1 a 5% (p/v), com a adição de 0,25 g de glicerol/ g de PVA, e água como solvente. A mistura de água, álcool polivinílico e glicerol foi aquecida em chapa aquecedora e também em banho-maria, sob temperatura de  $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , por 30 min e com agitação manual. De cada formulação, preparada tanto em chapa aquecedora, quanto em banho-maria, foram colocados de 30 a 50 g de solução filmogênica sobre placas de Petri de vidro (diâmetro de 13,5 cm), que foram levadas a estufa com circulação e renovação de ar (Marconi MA 035) sob temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$ , durante 24 h, para evaporação do solvente e obtenção dos revestimentos.

Foram avaliados os 5 tipos de PVAs, conforme Tabela 2, e determinou-se quais os tipos de PVAs que seriam utilizados e as suas concentrações, através de análise subjetiva de manuseabilidade.

### 4.2.3 SEGUNDA ETAPA: Produção e Caracterização dos Revestimentos

Nesta etapa, novamente os revestimentos foram preparados em placas de Petri, para que pudessem ser removidos e caracterizados. Dos 5 tipos analisados na primeira etapa (Tabela 2), 4 tipos foram selecionados para produzir os revestimentos nesta segunda etapa (SELVOL 203, SELVOL 540, SELVOL 325, SELVOL 107).

Os revestimentos foram produzidos pela técnica de *casting* e, para cada tipo de PVA, foram preparados 500 mL de solução filmogênica na concentração de 2% (p/v), com a adição de 0,25 g de glicerol/ g de PVA. O PVA e o glicerol foram homogeneizados em béquer de vidro com auxílio de água destilada fervente e bastão de vidro. A solução foi levada para banho-maria (SL-150 - SOLAB) a  $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , com agitação manual constante por 30 min, onde a temperatura da solução ficou em torno de  $85^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Após o preparo, a solução foi sonicada (Lavadora Ultrasônica Unique) por 10 min sob temperatura ambiente para retirada de bolhas de ar. As soluções filmogênicas ( $0,0070 \text{ g PVA/ cm}^2$ ) foram vertidas em placas de Petri de vidro que foram secas em estufa com circulação e renovação de ar (Marconi MA 035) a  $30^{\circ}\text{C}$  / 24h para obtenção dos revestimentos.

Os revestimentos foram armazenados sob umidade relativa (UR) de 58% em estufa incubadora tipo B.O.D. (Marconi M.A. 415) contendo solução saturada de brometo de sódio a  $25^{\circ}\text{C}$ , antes da realização das análises de caracterização.

As análises realizadas nos revestimentos tinham o objetivo de determinar suas propriedades mecânicas, de barreira, térmicas, químicas e microestruturais. Todas as análises foram realizadas, no mínimo, em duplicata. Foram selecionados, para aplicação nas bandejas, os revestimentos que combinaram a menor permeabilidade ao vapor de água e a maior estabilidade às condições ambientais.



#### **4.2.4 TERCEIRA ETAPA: Preparo das Bandejas Biodegradáveis, Aplicação dos Revestimentos e Caracterização das Bandejas Revestidas**

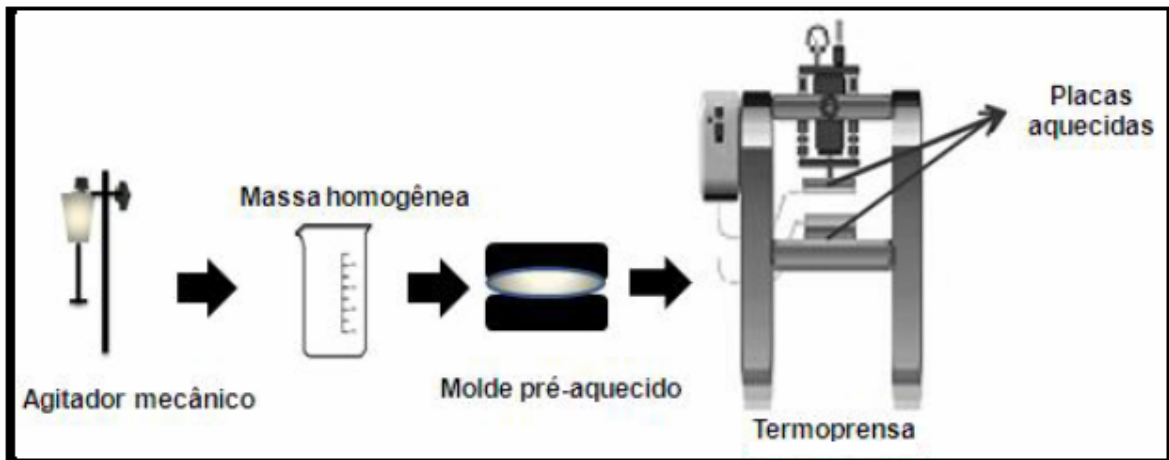
##### **4.2.4.1 Preparo das bandejas biodegradáveis a serem revestidas**

As bandejas biodegradáveis foram produzidas pelo processo de termoformagem, de acordo com Vercelheze et al. (2013) com modificações, que pode ser visualizado na Figura 12. Empregou-se na formulação 97,5 g de amido de mandioca, 2,5 g de álcool polivinílico (Quimibrás – GH = 86,5 a 89,5%), 10 g de glicerol como plastificante, 1,0 g de goma guar como agente de estabilização, 0,5 g de estearato de magnésio como agente desmoldante, e 100 mL de água.

Para o preparo da massa, todos os componentes sólidos foram pesados e misturados com a água por 5 min com o auxílio de um agitador mecânico (Fisatom, Brasil) a 1500 rpm. Adicionou-se então o glicerol e a massa foi homogeneizada por mais 5 min nas mesmas condições anteriores.

A termoformagem foi realizada em uma termoprensa hidráulica (Jomaq, Brasil) com sistema de aquecimento micro-processado. Após a homogeneização da massa, uma quantidade de 24 g da formulação foi inserida na parte inferior do molde de Teflon<sup>®</sup> pré-aquecido (10 x 10 cm) a 150°C, com sistema de escape de vapor pelas laterais do molde. O molde foi então fechado e inserido na termoprensa por 10 min, sob temperatura de 150°C e 100 bar de pressão. Ao final do processo, houve desprendimento do vapor e o material solidificado foi retirado manualmente do molde. As bandejas foram resfriadas em temperatura ambiente e condicionadas sob umidade relativa (UR) de 58% em estufa incubadora tipo B.O.D. (Marconi M.A. 415) contendo solução saturada de brometo de sódio a 25°C.

**Figura 12 -** Fluxograma do processo de obtenção das embalagens biodegradáveis de amido e PVA por termoformagem



Fonte: adaptado de SCHMIDT; LAURINDO, 2010

#### 4.2.4.2 Aplicação dos revestimentos e caracterização das bandejas revestidas

Após a caracterização dos revestimentos, os que apresentaram menor permeabilidade ao vapor de água e a maior estabilidade às condições ambientais foram selecionados para revestir as bandejas biodegradáveis (SELVOL 325 e SELVOL 107). Foram utilizados quatro processos distintos para aplicação dos revestimentos, os quais tinham como objetivo a melhor aderência do revestimento na superfície das bandejas. Os processos utilizados foram:

- **Spray:** neste método o revestimento foi incorporado na superfície da bandeja com o auxílio de um mini borrifador. A quantidade aplicada foi calculada de acordo com a quantidade de sólidos presente no revestimento já caracterizado. Após aplicação, as bandejas foram secas com ar quente diretamente sob a superfície;
- **Imersão:** a quantidade calculada de solução filmogênica foi transferida para uma placa de vidro e a bandeja foi imersa nesta solução. Após aplicação, as bandejas foram secas com ar quente diretamente sob a superfície;
- **Adesão do revestimento pronto diretamente na bandeja:** o revestimento foi preparado previamente e seco, formando um filme. Com o auxílio de ar quente o revestimento foi incorporado na superfície da bandeja;
- **Pincelamento:** neste método o revestimento foi incorporado às bandejas

prontas com auxílio de um pincel de silicone, para minimizar a perda de solução no pincel. Em seguida, as bandejas foram secas em estufa com circulação e renovação de ar a 105°C por 45 ± 5 minutos.

Após seleção da melhor forma de aplicação do revestimento nas bandejas, as bandejas revestidas foram condicionadas sob umidade relativa (UR) de 58%, em estufa incubadora tipo B.O.D. (Marconi M.A. 415) contendo solução saturada de brometo de sódio a 25°C, para serem posteriormente caracterizadas através de análises de propriedades mecânicas, de barreira, térmicas, químicas e microestruturais. Todas as análises foram realizadas, no mínimo, em duplicata.

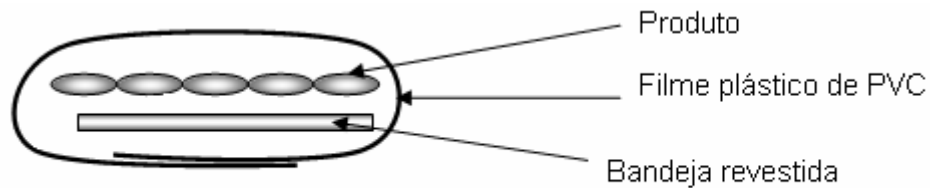
#### **4.2.5 QUARTA ETAPA: Ensaio Preliminares de Aplicação das Bandejas Revestidas no Armazenamento de Alimentos**

A formulação que apresentou os melhores resultados, após caracterização na terceira etapa, foi selecionada para ser utilizada nos ensaios de aplicação. Foram produzidas novas bandejas e estas revestidas pelo método de pincelamento, que foi selecionado como o mais eficiente para a aplicação do revestimento.

As bandejas revestidas foram condicionadas sob umidade relativa (UR) de 58% em estufa incubadora tipo B.O.D. (Marconi M.A. 415) contendo solução saturada de brometo de sódio a 25°C.

Os ensaios de aplicação foram realizados nas bandejas revestidas e controle (não revestidas), que foram utilizadas como embalagem de três diferentes tipos de produtos: torradas, morangos e tomates cereja, servindo de suporte para os produtos (Figura 13). Uma porção de cada alimento foi acondicionada nas bandejas e cada conjunto foi coberto com filme de PVC para proteção do produto embalado.

**Figura 13** - Detalhe do acondicionamento dos produtos alimentícios nas bandejas desenvolvidas



**Fonte:** adaptado de SCHMIDT; LAURINDO, 2010

As torradas foram armazenados sob umidade relativa (UR) de 58% em estufa incubadora tipo B.O.D. (Marconi M.A. 415) contendo solução saturada de brometo de sódio sob temperatura de 25°C. Os morangos e os tomates cereja foram armazenados sob umidade relativa (UR) de 85% em câmara fria a 4°C. As amostras de bandejas revestidas e controle (não revestidas) foram analisadas após 5 e 10 dias de armazenamento.

Após o tempo de armazenamento foram avaliadas a aparência dos conjuntos (produto e bandeja), a variação de massa, a aparência e as propriedades mecânicas de tração das bandejas. As análises foram feitas em duplicata.

#### **4.2.6 Caracterização dos Revestimentos e das Bandejas Revestidas Produzidos na Segunda e Terceira Etapas**

##### **4.2.6.1 Espessura e densidade dos revestimentos e bandejas**

A espessura das amostras (revestimentos e bandejas) foi determinada utilizando um micrômetro digital Digimess IP 54 (Brasil) com resolução de 1 µm. Para os revestimentos foi realizada uma média aritmética de 3 pontos em 6 corpos de prova para cada amostra. Para as bandejas foi realizada uma média aritmética de 3 pontos em 10 corpos de prova para cada amostra.

A densidade das bandejas foi calculada através da relação peso (g) por volume (cm<sup>3</sup>) das amostras, obtendo-se o resultado em g/cm<sup>3</sup>. Foram analisados 10 corpos de prova com dimensões de 25 x 80 mm de cada amostra.

#### 4.2.6.2 Solubilidade em água dos revestimentos

As análises foram realizadas de acordo com o método de Gontard, Guilbert e Cuq (1992) com modificações. As amostras dos revestimentos foram condicionadas em UR 58% por 48 h a 25°C antes de serem analisadas. A análise foi realizada em triplicata.

As amostras foram secas em estufa com circulação e renovação de ar (Marconi, Brasil) a 60°C por 24 h e pesadas (peso inicial em base seca). Foram então mergulhadas em erlenmeyers de 250 mL contendo 80 mL de água destilada, fechados com folha de alumínio e agitados lentamente por 24 h a 25°C em incubadora orbital (Shaker Marconi MA 420). Após este período, as amostras foram removidas e secas em estufa com circulação e renovação de ar (60°C por 24 h) para determinar a massa do material que não foi solubilizado (peso final).

A solubilidade foi expressa pela porcentagem de material seco solubilizado conforme a equação 1:

$$\% \text{MSS} = \frac{(P_f - P_i)}{P_f} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

onde MSS é a matéria seca solubilizada,  $P_f$  é o peso final da amostra e  $P_i$  é o peso inicial da amostra, ambos em base seca.

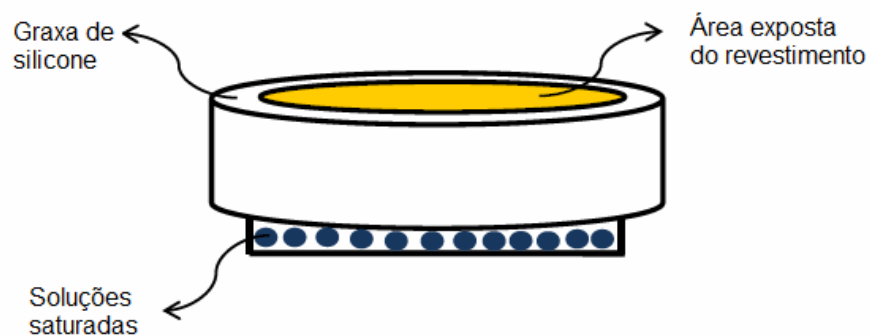
#### 4.2.6.3 Capacidade de absorção de água das bandejas

A capacidade de absorção de água (CAA) foi determinada pelo método de Cobb, norma ABNT NBR NM ISO 535 (1999) com modificações. As amostras das bandejas (20 x 20 mm) foram pesadas e submersas em 100 mL de água destilada, sob temperatura ambiente, durante tempos diferentes (1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min). Em seguida o excesso de água foi retirado com papel toalha e as amostras foram pesadas novamente para avaliar o incremento da massa. A análise foi realizada em triplicata. A capacidade de absorção de água foi calculada como a porcentagem de água absorvida pela amostra.

#### 4.2.6.4 Permeabilidade ao vapor de água dos revestimentos

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada pelo método gravimétrico de acordo com a ASTM E-96-00 (2000) com modificações. Corpos de prova de cada amostra foram condicionados sob umidade relativa (UR) de 58% por 48 h a 25°C, e posteriormente foram fixados na abertura circular (60 cm) da cápsula de permeabilidade, com o emprego de graxa de silicone, para garantir que a migração de umidade ocorresse exclusivamente através do revestimento. As cápsulas foram parcialmente preenchidas com cloreto de cálcio anidro (UR próxima de 0%) e com diferentes soluções saturadas: cloreto de magnésio (UR de 33%) e nitrato de sódio (UR de 64%) (Figura 14). Essas cápsulas foram condicionadas em dessecadores contendo diferentes soluções saturadas: cloreto de magnésio (UR de 33%), nitrato de sódio (UR de 64%) e cloreto de bário (UR de 90%) a 25°C. As soluções saturadas utilizadas propiciaram um gradiente de umidade relativa de aproximadamente 33% (UR de 0 – 33%, 33 – 64% e 64 – 90%), mas em diferentes faixas de umidade relativa. As cápsulas foram pesadas após 4 h de estabilização do sistema, com posteriores pesagens a cada 3 h por um período total de 48 h.

**Figura 14** – Representação esquemática da cápsula de permeabilidade contendo o revestimento e a solução saturada, vedada com graxa de silicone



**Fonte:** adaptado de RIBEIRO, 2014

Plotou-se o ganho de massa (g) pelo tempo de análise (s), e da reta obtida por regressão linear foi determinado o coeficiente angular (g/t), que foi posteriormente empregado para o cálculo da taxa de permeação ao vapor de água (TPVA) através da equação 2, onde A é a área de permeação do corpo de prova (m<sup>2</sup>):

$$TPVA = \frac{m}{t} \times \frac{l}{A} \quad (\text{Equação 2})$$

A permeabilidade ao vapor de água foi obtida através da equação 3:

$$PVA = \frac{(TPVA \times e)}{\left(p_s \times \frac{(UR_1 - UR_2)}{100}\right)} \quad (\text{Equação 3})$$

onde  $e$  é a espessura média do corpo de prova (m),  $p_s$  pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (Pa),  $UR_1$  é a umidade relativa no interior do dessecador e  $UR_2$  é a umidade relativa no interior da cápsula.

#### 4.2.6.5 Isotermas de sorção dos revestimentos e bandejas

Amostras dos revestimentos e das bandejas foram finamente cortadas e desidratadas por um período mínimo de 15 d em dessecador contendo  $\text{CaCl}_2$  anidro, que manteve a umidade relativa (UR) próxima a 0%.

Após este período, as amostras secas dos revestimentos e das bandejas foram colocadas individualmente em um equipamento gerador de isotermas AquaSorp (Decagon Devices, EUA) que opera pelo método de isotermas por ponto de orvalho dinâmico. Uma quantidade de 500 a 800 mg de cada amostra foi colocada no compartimento específico. Um ciclo de dessorção inicial foi programado para que se atingisse a atividade de água mínima para o início do ensaio de adsorção. A varredura no ciclo de adsorção foi realizada na faixa de 0,15 a 0,85 de atividade de água sob temperatura de 25°C. Após a adsorção, um novo ciclo de dessorção foi realizado para determinação do peso seco da amostra, empregado nos cálculos das umidades de equilíbrio das amostras.

As isotermas foram calculadas pelo modelo GAB (Guggenheim-Anderson-de-Boer), conforme equação 4, utilizando o software Sorptrack 1.14 (Decagon Devices, EUA) que acompanha o equipamento.

$$m = \frac{m_0 \cdot k_b \cdot C_1 \cdot a_a}{[(1 - k_b \cdot a_a) \cdot (1 - k_b \cdot a_a + C_1 \cdot k_b \cdot a_a)]} \quad (\text{Equação 4})$$

onde:  $m$  é a umidade em g/100 g de sólidos ou g/g sólidos,  $k_b$  e  $C_1$  são constantes de GAB,  $m_0$  é o conteúdo de água na monocamada e possui a mesma unidade de  $m$ ,  $a_a$  é a atividade de água na umidade  $m$ .

#### 4.2.6.6 Cinética de sorção de água dos revestimentos e bandejas

Amostras dos revestimentos e das bandejas foram finamente cortadas, pesadas (500 mg) e desidratadas por um período mínimo de 7 d em dessecador contendo  $\text{CaCl}_2$  anidro, que manteve a umidade relativa (UR) próxima a 0%.

Foram então condicionadas em dessecadores contendo diferentes soluções saturadas: cloreto de magnésio (UR de 33%), brometo de sódio (UR de 58%) e cloreto de bário (UR de 90%) a 25°C. As amostras foram pesadas a cada 2 h no 1° dia de análise (2, 4, 6, 8 e 10 h após condicionamento nos dessecadores), e depois, após 24, 30, 36, 48, 54 e 60 h. Todos os testes foram realizados em triplicata.

Os dados experimentais foram ajustados para o cálculo dos parâmetros do modelo matemático sugerido por Peleg (1988), na equação 5:

$$M_{(t)} = M_0 + \left( \frac{t}{[(k_1)^{-1} + k_2 \cdot t]} \right) \quad (\text{Equação 5})$$

onde  $M_{(t)}$  é a umidade no tempo  $t$ ,  $M_0$  é a umidade no tempo inicial,  $k_1$  é a taxa de adsorção (h/(g água/ g sólidos)) e  $k_2$  é a capacidade de adsorção (g sólidos/ g água).

#### 4.2.6.7 Propriedades mecânicas dos revestimentos e bandejas

As propriedades mecânicas de tração foram determinadas em um texturômetro Stable Micro Systems (modelo TA-XT Plus, Inglaterra), seguindo as



normas da *American Society for Testing and Material* (ASTM D-882-02, 2002) com modificações.

Corpos de prova dos revestimentos (100 x 25 mm) foram condicionados sob umidade relativa (UR) de 58% por 48 h a 25°C. Foram analisados 7 corpos de prova de cada amostra, que foram ajustados às garras de tração do equipamento a uma distância inicial de 50 mm e tracionadas com uma velocidade de 0,8 mm/s. As propriedades determinadas foram resistência máxima à tração na ruptura (MPa), alongamento na ruptura (elongação) (%) e módulo de Young ou de elasticidade (MPa).

As amostras das bandejas (80 x 25 mm) foram condicionadas sob diferentes umidades relativas (UR) (58% e 85%) por 7 d a 25°C. Foram analisados 10 corpos de prova de cada amostra, que foram ajustados às garras de tração do equipamento a uma distância inicial de 35 mm e tracionados com uma velocidade de 2 mm/s. As propriedades determinadas foram resistência máxima à tração na ruptura (MPa) e alongamento na ruptura (elongação) (%).

#### 4.2.6.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos revestimentos e bandejas

As micrografias, da superfície e da fratura das amostras dos revestimentos e das bandejas, foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Quanta 200 (Oregon, EUA) do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise da Central Multisuária de Laboratórios de Pesquisa da Universidade Estadual de Londrina.

As amostras dos revestimentos foram secas em estufa com circulação e renovação de ar (Marconi, Brasil) a 40°C por 12 h e mantidas em dessecador com CaCl<sub>2</sub> anidro por 10 d. As amostras das bandejas foram secas em dessecador com CaCl<sub>2</sub> anidro por 15 d. Após esse período, as amostras foram fraturadas manualmente com nitrogênio líquido, fixadas sobre suportes de alumínio e revestidas com uma película de ouro (Sputter Coater Balzers SCD 050, Baltec, Áustria) (40-50 nm) sob pressão. As amostras foram analisadas utilizando-se um acelerador de voltagem (feixe de elétrons) de 30 kV. A magnitude da observação foi definida no momento da análise.

#### 4.2.6.9 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) dos revestimentos

As amostras dos revestimentos foram secas em estufa com circulação e renovação de ar (Marconi, Brasil) a 40°C por 12 h e mantidas em dessecador com CaCl<sub>2</sub> anidro por 15 d. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Shimadzu IR Prestige – 21 (Japão), com acessório para leitura de Refletância Total Atenuada (ATR), no Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com transformada de Fourier abrangendo a faixa espectral de 4.000 a 700 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e 100 varreduras de cada amostra.

#### 4.2.6.10 Difração de raios X dos revestimentos

A cristalinidade dos revestimentos foi investigada por difração de raios X. As amostras foram mantidas em dessecador com CaCl<sub>2</sub> anidro por 30 d. A análise foi realizada com um difratômetro Panalytical X'Pert PRO MRD (Holanda), no Laboratório de Difração de Raios X da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL, utilizando radiação K $\alpha$  de cobre ( $\lambda = 1.5418$  angstrom) e operando em 40 kV de voltagem e 30 mA de corrente. As medidas de intensidade de difração foram realizadas entre  $2\theta = 2$  e  $2\theta = 40^\circ$ , a temperatura ambiente, com passo de  $0,05^\circ$  e velocidade  $1^\circ/\text{min}$ , dotado de monocromador de feixe secundário de grafite.

#### 4.2.6.11 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos revestimentos

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um calorímetro Shimadzu DSC 60 no Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL. As amostras dos revestimentos foram secas em estufa com circulação e renovação de ar (Marconi, Brasil) a 40°C por 12 h e mantidas em dessecador com CaCl<sub>2</sub> anidro por 15 d. Cerca de 3,0 mg de amostra foram colocadas em recipientes de platina próprios do equipamento, e foram submetidas a temperaturas de - 30°C a 250°C, com taxa de

aquecimento de 5°C/min em atmosfera de hélio. Foram realizadas duas varreduras de aquecimento em cada amostra.

#### 4.2.6.12 Análise termogravimétrica (TGA) dos revestimentos

As amostras dos revestimentos foram secas em estufa com circulação e renovação de ar (Marconi, Brasil) a 40°C por 12 h e mantidas em dessecador com CaCl<sub>2</sub> anidro por 15 d. As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50 (Japão), sob atmosfera de N<sub>2</sub> (50 mL/min), no Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL. As amostras dos revestimentos (aproximadamente 10 mg) foram aquecidas de 30°C a 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A perda de peso (%) foi avaliada considerando o peso residual a 600°C.

#### 4.2.6.13 Ganho de massa com o tempo de armazenamento para as bandejas

As amostras foram pesadas em uma balança semi-analítica após os tempos de armazenamento (5 e 10 d). O ganho de massa foi determinado conforme Equação 6:

$$\% GM = \left( \frac{P_f - P_i}{P_f} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

onde GM é o ganho de massa, P<sub>f</sub> é o peso final da amostra e P<sub>i</sub> é o peso inicial.

#### 4.2.7 Análise Estatística

A análise estatística dos resultados obtidos foi realizada utilizando o programa computacional Statistica versão 7.0 (Statsoft, Oklahoma, EUA). Foi realizado teste de Tukey (nível de significância de 5%) para comparação das médias.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PRIMEIRA ETAPA: DESENVOLVIMENTO DOS REVESTIMENTOS

Durante os ensaios preliminares de preparo das soluções filmogênicas, optou-se inicialmente por empregar uma chapa aquecedora, e foram observados alguns detalhes que dificultaram o processo, tais como:

- houve perda de PVA que ficou aderido no fundo do béquer, pois neste ponto a temperatura era mais elevada;
- a homogeneização das soluções nas concentrações de 3% a 5% foi dificultada pela quantidade de PVA a ser dissolvida e, em todas, houve a formação de uma película na superfície da solução;

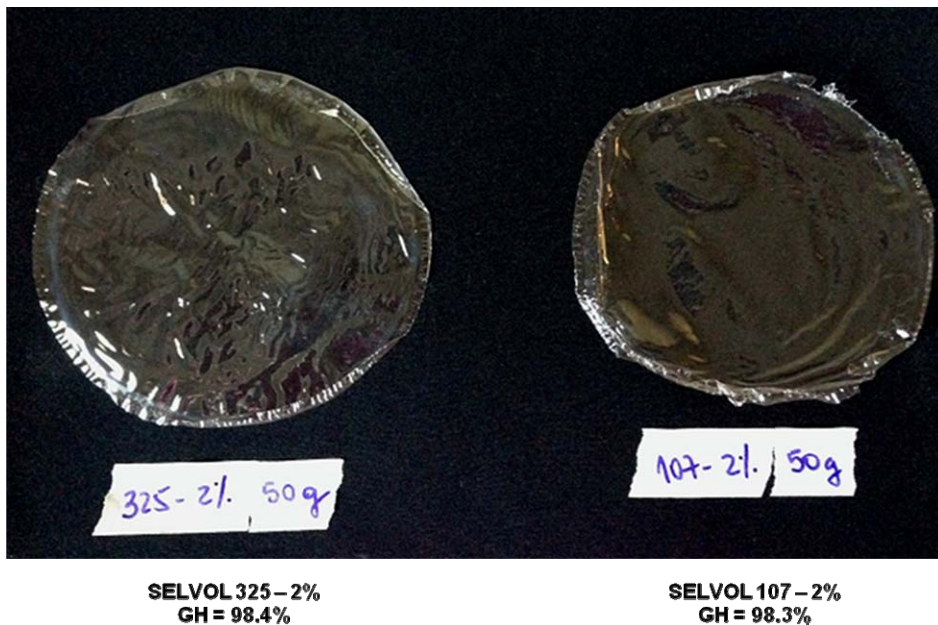
Com as dificuldades apresentadas utilizando-se a chapa aquecedora, o preparo das soluções filmogênicas passou a ser realizado em banho-maria, principalmente para minimizar as perdas durante a solubilização do polímero. Utilizou-se um bastão de vidro para homogeneizar a solução, a temperatura da água do banho-maria foi mantida em torno de  $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  e a temperatura da solução em torno de  $85^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Após padronização do processo de preparo das soluções filmogênicas, os revestimentos produzidos também foram avaliados e definiu-se que:

- a solução filmogênica com concentração de 1% foi descartada, pois os revestimentos formados ficaram muito finos devido à baixa quantidade de sólidos totais presente;
- as concentrações de 3%, 4% e 5% também foram descartadas devido à dificuldade de preparo das soluções filmogênicas, que ficaram muito viscosas, dificultando o manuseio;
- os PVAs SELVOL 203 (4,1 cP; GH = 88,1%) e SELVOL 107 (6,0 cP; GH = 98,3%) foram os mais fáceis de solubilizar e processar. Já o SELVOL 523 (24,5 cP; GH = 87,8%), SELVOL 325 (31,4 cP; GH = 98,4%) e SELVOL 540 (49,4 cP; GH = 88,0%), com viscosidades mais elevadas, foram os mais difíceis;
- o SELVOL 523 (24,5 cP; GH = 87,8%) foi descartado pois, entre todos os tipos testados, este foi o mais difícil de solubilizar em água, com presença de

grânulos ao final do preparo, e os revestimentos obtidos ficaram marcados pelos grânulos, dando a impressão de encolhimento após secagem.

Portanto, com base nos ensaios preliminares, definiu-se que a concentração dos revestimentos para as etapas seguintes, foi a de 2% e os tipos de álcool polivinílico utilizados foram os SELVOL 540, 203, 325 e 107. Padronizou-se ainda que a quantidade de solução filmogênica adicionada às placas de Petri (13,5 cm de diâmetro) seria de 50 g. A aparência dos revestimentos preparados nestas condições está apresentada nas figuras 15 e 16.

**Figura 15 -** Revestimentos produzidos com SELVOL 325 e 107 a 2%



Fonte: o próprio autor, 2014

**Figura 16** - Revestimentos produzidos com SELVOL 540 e 203 a 2%



Fonte: o próprio autor, 2014

## 5.2 SEGUNDA ETAPA: CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

### 5.2.1 Espessura e Solubilidade em Água

Os resultados das análises de espessura e de solubilidade em água dos revestimentos de álcool polivinílico encontram-se na Tabela 3.

**Tabela 3** - Espessura e solubilidade em água dos revestimentos de álcool polivinílico

AMOSTRAS	Espessura (mm)	Solubilidade em água (%)
SELVOL 540 (R <sub>1</sub> )	0,159 <sup>a</sup> (± 0,021)	100 <sup>a</sup>
SELVOL 203 (R <sub>2</sub> )	0,151 <sup>a</sup> (± 0,020)	100 <sup>a</sup>
SELVOL 325 (R <sub>3</sub> )	0,154 <sup>a</sup> (± 0,013)	32,84 <sup>c</sup> (± 5,2)
SELVOL 107 (R <sub>4</sub> )	0,152 <sup>a</sup> (± 0,018)	61,74 <sup>b</sup> (± 10,4)

<sup>a,b</sup>Médias com letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

Não houve diferença, ao nível de significância de 5%, entre as espessuras dos revestimentos produzidos com os diferentes tipos de PVAs, onde os resultados variaram de 0,151 a 0,159 mm (Tabela 3), o que é um bom indício, já que

a espessura é um parâmetro que influencia as propriedades dos revestimentos e quando controlada permite a uniformidade do material e a validade das comparações entre suas propriedades. De acordo com Sobral (2000), em filmes produzidos por *casting*, o controle da espessura depende largamente da viscosidade da solução filmogênica. No caso de soluções muito viscosas, que se comportam como fluídos de Bingham (não fluem sob a ação do seu próprio peso), a solução deve ser espalhada com um equipamento conveniente, mantendo-se uma espessura da solução no suporte que permitirá o conhecimento da espessura do filme depois de seco. Quando se trabalha com soluções diluídas, o controle da espessura ocorre através do conhecimento da gramatura do material obtido. Esta técnica exige um controle rigoroso da forma do suporte e do nível da estufa, para evitar diferenças na espessura provocadas por desníveis durante a secagem.

Moraes et al. (2008) avaliaram filmes de gelatina e PVA com diferentes graus de hidrólise (GH de 91,8% e 98,8%) plastificados com glicerol e observaram que o controle de parâmetros durante o preparo dos filmes foi eficiente, obtendo valores de espessura de 0,079 a 0,082 mm.

A solubilidade em água representa uma das características de barreira dos filmes e indica a integridade do filme em ambientes muito úmidos, sendo que o decréscimo em seu valor tem por consequência uma maior resistência à água (BUKZEM; SANTOS; ASCHERI, 2012).

Pode-se observar, nos resultados apresentados na Tabela 3, que o grau de hidrólise do PVA afetou a solubilidade dos revestimentos. Os revestimentos produzidos com SELVOL 540 e 203, com menor GH, foram mais higroscópicos e solúveis que os produzidos com o SELVOL 325 e 107. Moraes et al. (2008) observaram as mesmas características em filmes à base de gelatina e PVA com diferentes graus de hidrólise (GH de 91,8% e 98,8%) plastificados com glicerol.

Segundo Jang e Lee (2003), o aumento do GH do PVA diminui sua solubilidade em água, pois o maior número de grupamentos hidroxila livres aumenta o número de interações (ligações de hidrogênio) realizadas entre as cadeias do polímero, deixando menos hidroxilas livres para interagirem com a água, resultando em decréscimo da solubilidade destes materiais. Checchinato (2007) relata que para PVA com 98% de grau de hidrólise, a solubilidade aumenta com a diminuição do grau de polimerização, para PVA parcialmente hidrolisado (GH de 88%), a solubilidade é relativamente independente do grau de polimerização, e para o PVA

com GH de 80%, a solubilidade a baixa temperatura é muito maior que para o PVA com GH de 88%, mas decresce rapidamente a partir de 30°C. A diferença de solubilidade entre os PVAs SELVOL 325 e 107, que possuem o mesmo GH de 98%, pode ser explicada por este parâmetro, onde o GP afetou a solubilidade destes revestimentos. Foi possível observar na Tabela 3, que o SELVOL 325 (GP = 1000-1500) apresentou menor valor para solubilidade que o SELVOL 107 (GP = 350 – 650). O maior tamanho de cadeia do SELVOL 325 resultou em filmes menos solúveis, possivelmente pelo maior número de interações estabelecidas entre as cadeias, que ficaram menos susceptíveis à interação com a água.

## 5.2.2 Propriedades de Barreira

### 5.2.2.1 Permeabilidade ao vapor de água

Na Tabela 4 observa-se os valores das permeabilidades ao vapor de água dos revestimentos nos diferentes gradientes de umidade relativa.

**Tabela 4** - Permeabilidade ao vapor de água em função do gradiente de umidade relativa ( $\Delta UR$ )

AMOSTRAS	Permeabilidade ao vapor de água (g/m.s.Pa) x 10 <sup>10</sup>		
	$\Delta UR = (0 - 33\%)$	$\Delta UR = (33 - 64\%)$	$\Delta UR = (64 - 90\%)$
SELVOL 540 (R <sub>1</sub> )	0,413 <sup>a,B</sup> ( $\pm 0,012$ )	4,270 <sup>a,A</sup> ( $\pm 0,444$ )	3,522 <sup>a,A</sup> ( $\pm 0,143$ )
SELVOL 203 (R <sub>2</sub> )	0,212 <sup>a,b,B</sup> ( $\pm 0,077$ )	3,574 <sup>a,b,A</sup> ( $\pm 0,425$ )	3,436 <sup>a,b,A</sup> ( $\pm 0,205$ )
SELVOL 325 (R <sub>3</sub> )	0,114 <sup>b,B</sup> ( $\pm 0,104$ )	2,157 <sup>b,A</sup> ( $\pm 0,118$ )	2,647 <sup>b,A</sup> ( $\pm 0,248$ )
SELVOL 107 (R <sub>4</sub> )	0,129 <sup>b,B</sup> ( $\pm 0,009$ )	2,403 <sup>b,A</sup> ( $\pm 0,441$ )	3,032 <sup>a,b,A</sup> ( $\pm 0,240$ )

<sup>a,b</sup> Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma coluna (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

<sup>A,B</sup> Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma linha (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

Pode-se observar que os resultados apresentaram a mesma tendência nas  $\Delta UR = (0 - 33\%)$  e  $(33 - 64\%)$ , com o revestimento preparado com SELVOL 540 (GH = 88%), apresentando permeabilidade ao vapor de água significativamente maior que as amostras preparadas a partir do SELVOL 325 e SELVOL 107, ambos com grau de hidrólise de 98%, que apresentaram valores de permeabilidade sem diferença significativa entre si. O SELVOL 203 (GH = 88%)



apresentou valores de permeabilidade intermediários, não se diferenciando estatisticamente às outras amostras (Tabela 4).

Na  $\Delta UR = (64 - 90\%)$  o revestimento produzido a partir do SELVOL 540 (GH = 88%), apresentou o maior valor de permeabilidade ( $3,522 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa), e o preparado com SELVOL 325 (GH = 98%) o menor valor ( $2,647 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa) (Tabela 4).

Pode-se perceber uma tendência dos revestimentos produzidos com os PVAs de menor grau de hidrólise (SELVOL 540 e 203, GH = 88%) de apresentarem maiores valores de permeabilidade ao vapor de água (Tabela 4), dados estes que estão consistentes com os resultados de solubilidade em água (Tabela 3), uma vez que o processo de permeação depende da solubilidade dos materiais (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). De acordo com Jang e Lee (2003), o aumento do GH do PVA aumenta sua resistência à água, o que indica que uma diminuição do GH aumentaria sua higroscopicidade e hidrofiliçidade, como observado neste trabalho. O GP não afetou significativamente os valores de permeabilidade ao vapor de água das amostras (Tabela 4).

Comparando-se as permeabilidades nas diferentes faixas de umidade relativa, pode-se perceber que os valores foram significativamente menores na menor faixa de  $\Delta UR$  (0 - 33%), e aumentaram entre 8 e 23 vezes nas maiores faixas de  $\Delta UR$  (33 - 64% e 64 - 90%), não apresentando diferença significativa nestas condições (Tabela 4). Tendência similar pode ser observada por alguns autores, que relatam que apesar dos valores dos três gradientes de umidade relativa ( $\Delta UR$ ) serem semelhantes, com o aumento dos valores absolutos de UR houve um aumento da permeabilidade ao vapor de água (COSTA, 2007; SANTOS, 2010).

A permeabilidade ao vapor de água dos quatro tipos de álcool polivinílico é alta quando comparado a outro polímero biodegradável como o PLA (poli ácido láctico), cujo valor é de  $0,021 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa (0 – 50% UR) e em comparação ao polietileno de alta e baixa densidade, cujo valor é de  $0,005 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa (0 – 50% UR) (SHIRAI et al., 2013).

Scapim (2009) produziu filmes de PBAT e obteve valores semelhantes de permeabilidade ao vapor de água nos três gradientes de umidade relativa (0 – 33%, 33 – 64% e 64 – 97%); quando adicionou amido termoplástico com 25% de glicerol ao PBAT (40:60), observou que a permeabilidade aumentou

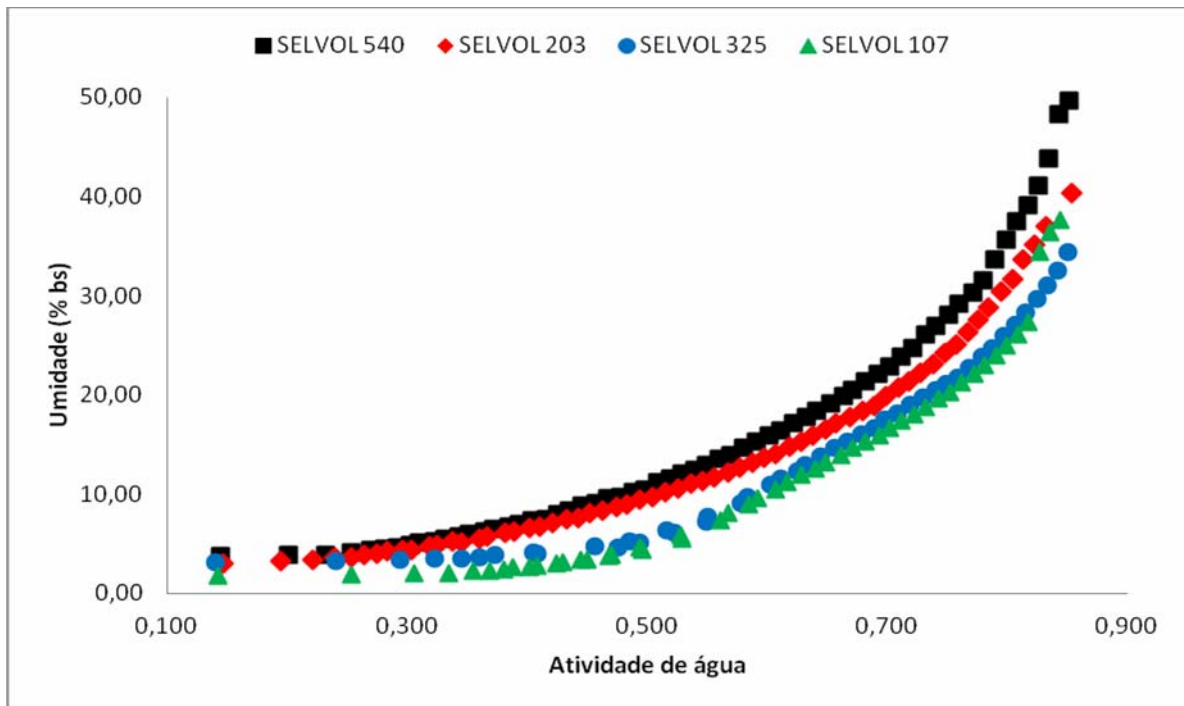
com o aumento dos valores absolutos de UR. Costa (2008) produziu filmes de amido termoplástico com 20% de glicerol e com adição de PBAT (70:30) e também observou que a permeabilidade ao vapor de água aumentou com os valores absolutos de UR.

Xianda, Anlai e Suqin (1987) produziram filmes de PVA puros por *casting* e com diferentes espessuras e obtiveram valores de permeabilidade para um filme com 30  $\mu\text{m}$  de espessura de  $0,377 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa, com um  $\Delta\text{UR}$  de 90%. Porém ao produzirem filmes nas mesmas condições, mas com a incorporação de 30% de glicerol (m/m), a permeabilidade passou para  $0,016 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa. Segundo os autores, o glicerol por ser higroscópico e reter água, promoveu um aumento da permeabilidade ao vapor de água dos filmes, quando a mesma atua como um plastificante.

#### 5.2.2.2 Isotermas de sorção de água

A Figura 17 apresenta as isotermas de sorção obtidas a 25°C, dos revestimentos produzidos a partir dos quatro tipos de PVAs plastificados com glicerol. Os dados experimentais de isotermas de sorção de água foram ajustados pelo modelo GAB, com os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) variando de 0,983 – 0,999.

**Figura 17** - Isotermas de sorção de água dos revestimentos de álcool polivinílico



Fonte: o próprio autor, 2014

O conteúdo de umidade das amostras aumentou proporcionalmente com o aumento da atividade de água ( $a_a$ ), sendo mais acentuado em valores de atividade de água acima de 0,70 (Figura 17).

Todas as curvas apresentaram, segundo Brunauer et al. (1940), isotermas do tipo III (em formato de “J”), que são características de materiais cristalinos, onde o ganho de umidade é muito baixo até o ponto onde os cristais começam a se dissolver na água absorvida na superfície do cristal. A água inicialmente só interage com a superfície dos cristais por meio de ligações de hidrogênio, eventualmente com o aumento da atividade de água ( $a_a$ ), a água começa a dissolver os cristais (deliqüescência) e nesse ponto há um grande aumento do conteúdo de umidade, promovendo a dissolução do cristal.

Foi possível observar (Figura 17) que as amostras de SELVOL 540 e 203, com menor GH (88%), apresentaram os maiores ganhos de umidade em função da variação de atividade de água, em toda a faixa de atividade de água estudada, confirmando a tendência dos PVAs de menores graus de hidrólise apresentarem maior hidroflicidade e higroscopicidade (JANG; LEE, 2003).

Zanela (2013) observou que as curvas do PVA puro apresentaram características de isothermas do tipo III e que os PVAs SELVOL 203 e 107 apresentaram os maiores ganhos de água. Já as blendas extrusadas de PVA/ amido plastificadas com glicerol apresentaram comportamento semelhante ao PVA puro, porém com maior ganho de água, provavelmente devido à presença de amido e glicerol nas blendas, que deixaram o material com uma hidrofiliçidade maior.

A Tabela 5 mostra os parâmetros calculados pelo modelo de GAB, que foi eficiente para descrever as isothermas de sorção dos PVAs ( $R^2 > 0,98$ ).

**Tabela 5 -** Parâmetros do modelo GAB\* para isothermas de sorção dos revestimentos de álcool polivinílico

AMOSTRAS	C	K	$m_0$ (g/100 g)	$R^2$
SELVOL 540 ( $R_1$ )	1,76	0,99	8,60	0,998
SELVOL 203 ( $R_2$ )	1,50	0,96	8,62	0,999
SELVOL 325 ( $R_3$ )	1,51	0,99	6,25	0,983
SELVOL 107 ( $R_4$ )	0,86	1,01	6,47	0,983

\* $M = m_0.C.K.a_a / (1-K.a_a + C.K.a_a)$ , onde M é o conteúdo de umidade no equilíbrio a uma atividade de água ( $a_a$ ),  $m_0$  é o valor da monocamada (g água / 100g de sólidos) e C e K são as constantes (parâmetros GAB).

Os revestimentos produzidos com SELVOL 325 e 107 apresentaram os menores valores de monocamada (6,25 e 6,47 respectivamente), enquanto os revestimentos de SELVOL 203 e 540 apresentaram os valores mais altos (8,62 e 8,60 respectivamente). O valor da monocamada indica a máxima quantidade de água que pode ser adsorvida em uma única camada por grama de matéria seca pelo material, e está relacionada com a higroscopicidade e hidrofiliçidade do material (MALI et al., 2005; SHIRAI, 2013), assim os revestimentos de SELVOL 325 e 107 adsorveram menor quantidade de água que os demais, confirmando a tendência dos PVAs com maiores GH apresentarem menor hidrofiliçidade. Não foi possível estabelecer uma relação entre o GP e o valor de monocamada das amostras de PVA estudadas.

A constante C está relacionada ao calor de sorção da monocamada (OLIVATO, 2013; SHIRAI et al., 2013). Os valores observados nos revestimentos produzidos (Tabela 5) foram baixos, onde a amostra de SELVOL 540 foi a que apresentou o maior calor de sorção da primeira camada e a amostra de SELVOL 107 o menor calor de sorção.

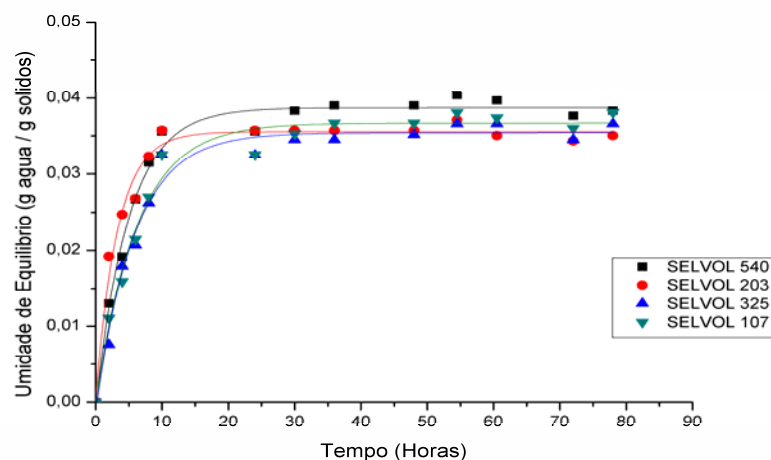
O parâmetro  $k$ , que indica a energia de sorção do vapor de água entre as multicamadas, não apresentou diferença entre os quatro tipos de revestimentos. Segundo Brandelero, Grossmann e Yamashita (2013), quando  $k = 1$  admite-se que não há interações do vapor de água nas multicamadas ou que não há variação da energia de sorção nas multicamadas, o que ocorre num sólido homogêneo.

### 5.2.2.3 Cinéticas de sorção de água

As curvas de sorção de umidade dos quatro revestimentos produzidos com os diferentes tipos de PVA plastificados com glicerol, em diferentes URs, estão apresentadas nas Figuras 18, 19 e 20.

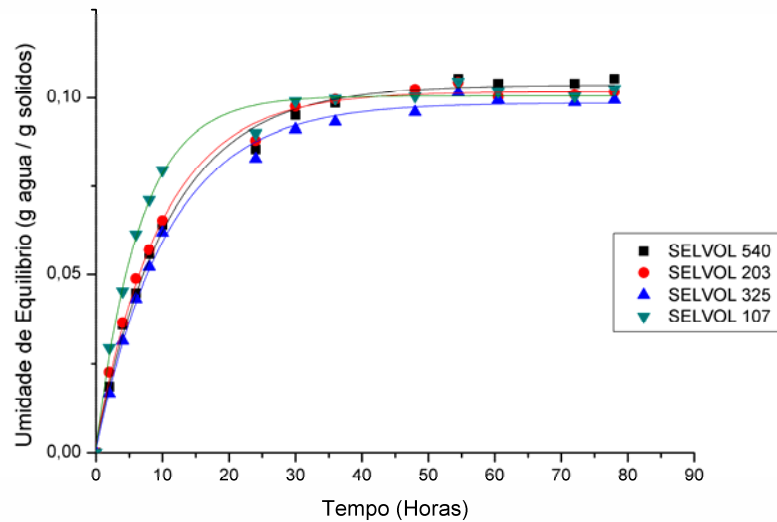
Na Figura 18, com UR de 33%, observou-se que a sorção de umidade dos revestimentos mostrou-se mais rápida nas primeiras 10 h, e após 30 h de condicionamento, as amostras atingiram o equilíbrio. O mesmo pode ser observado na Figura 19, com UR de 58%. O tempo para que a umidade de equilíbrio fosse atingida foi influenciado pela UR de armazenamento; sob UR de 90% as amostras não atingiram o equilíbrio, e absorveram mais água que as amostras condicionadas a 33% e 58% de UR, como mostrado na Figura 20.

**Figura 18 -** Cinética de sorção de água dos revestimentos de álcool polivinílico sob 33% de UR a 25°C



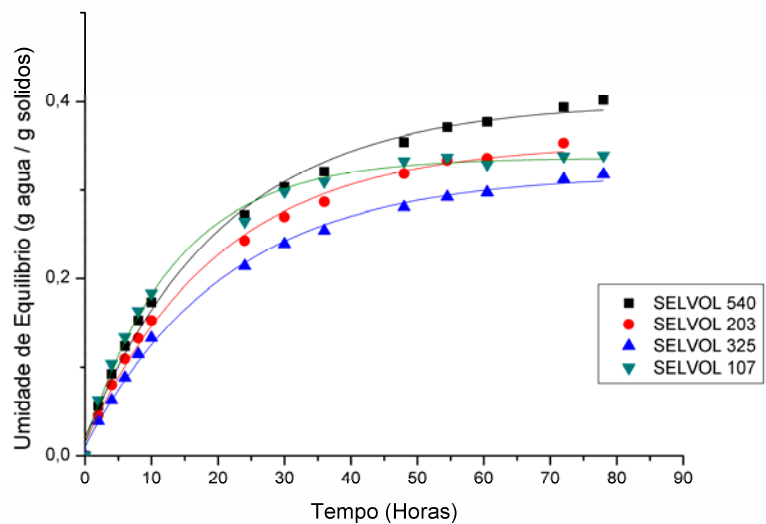
Fonte: o próprio autor, 2014

**Figura 19** - Cinética de sorção de água dos revestimentos de álcool polivinílico sob 58% de UR a 25°C



Fonte: o próprio autor, 2014

**Figura 20** - Cinética de sorção de água dos revestimentos de álcool polivinílico sob 90% de UR a 25°C



Fonte: o próprio autor, 2014

Para facilitar o estudo das cinéticas de sorção de umidade e relacionar os resultados aos diferentes tipos de PVAs empregados, os dados obtidos nos diferentes tempos foram ajustados empregando-se o modelo de Peleg (PELEG, 1988). Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 6, e as constantes

de Peleg ( $k_1$  e  $k_2$ ) foram calculadas a partir dos dados experimentais;  $k_1$  está relacionada com a transferência de massa, e quanto menor seu valor, maior é a velocidade inicial de adsorção de água e  $k_2$  está relacionada à capacidade máxima de adsorção de água e, quanto menor seu valor, maior é a capacidade total de adsorção (MALI et al., 2005).

**Tabela 6** - Valores dos parâmetros  $k_1$  e  $k_2$ , para os dados de cinética de sorção de água ajustados pelo modelo de Peleg<sup>a,b</sup> dos revestimentos de álcool polivinílico, sob diferentes URs

AMOSTRAS	33% UR		58% UR		90% UR	
	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$
SELVOL 540 (R <sub>1</sub> )	78,55	23,35	74,31	8,19	39,40	2,04
SELVOL 203 (R <sub>2</sub> )	46,35	26,71	66,24	8,48	29,16	2,75
SELVOL 325 (R <sub>3</sub> )	104,70	24,71	77,32	8,53	51,74	2,50
SELVOL 107 (R <sub>4</sub> )	108,83	24,26	42,27	8,87	28,42	2,51

<sup>a</sup>  $M_{(t)} = M_o + (t/(k_1 + k_2t))$ , onde  $k_1$  está em h/(g água / g sólidos) e  $k_2$  em g sólidos / g água.

<sup>b</sup> Os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) variaram de 0,984 – 0,999.

A umidade relativa influenciou os valores de  $k_1$  e  $k_2$ , que em geral diminuíram com o aumento da UR (Tabela 6). Os resultados mostram que estes revestimentos tendem a adsorver água rapidamente e em maiores quantidades sob maiores UR.

O revestimento produzido com SELVOL 325 apresentou os melhores resultados com relação ao parâmetro  $k_1$  nas UR de 58% e 90%, isto é, os maiores valores de  $k_1$ , indicando ser um revestimento que apresentará uma menor velocidade inicial de adsorção de água, podendo ser utilizado para armazenamento de alimentos perecíveis com uma  $a_a$  mais elevada.

Com relação à  $k_2$ , não houve diferença entre os resultados para cada tipo PVA em cada UR. Apenas observou-se que os valores diminuíram com o aumento da UR e que todos têm alta capacidade de adsorção de água em elevadas umidades relativas (Tabela 6).

### 5.2.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos revestimentos de PVA plastificados

com glicerol estão apresentadas na Tabela 7.

**Tabela 7** - Propriedades mecânicas dos revestimentos de álcool polivinílico sob UR de 58%

<b>Amostra</b>	<b>RMT* (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>
SELVOL 540 (R <sub>1</sub> )	10,51 <sup>a</sup> (± 2,81)	262,25 <sup>a</sup> (± 65,33)	7,79 <sup>c</sup> (± 1,78)
SELVOL 203 (R <sub>2</sub> )	3,99 <sup>b</sup> (± 0,80)	96,61 <sup>d</sup> (± 31,73)	7,56 <sup>c</sup> (± 0,77)
SELVOL 325 (R <sub>3</sub> )	10,05 <sup>a</sup> (± 1,40)	198,08 <sup>a,b</sup> (± 52,44)	15,29 <sup>b</sup> (± 1,00)
SELVOL 107 (R <sub>4</sub> )	10,23 <sup>a</sup> (± 2,24)	163,29 <sup>b,c</sup> (± 54,51)	21,58 <sup>a</sup> (± 2,24)

<sup>a,b</sup> Médias com letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

\* Resistência máxima à tração.

Os revestimentos que apresentaram maior RMT foram os produzidos com SELVOL 540, 325 e 107, e os resultados não apresentaram diferença significativa entre si (Tabela 7). A RMT indica a resistência oferecida pelo material no ponto da ruptura durante o teste de tração (PELLISSARI, 2009). Não foi possível estabelecer uma relação da RMT com o GH ou GP dos PVAs utilizados.

Zanela (2013) produziu filmes de amido/PVA e glicerol por extrusão e a RMT obtida foi de 1,85 MPa, valor inferior ao observado neste trabalho. Foi avaliado o comportamento do aumento do teor de PVA e observou-se que este promoveu um aumento na tensão de ruptura, mas que o aumento do teor de glicerol promoveu uma redução da resistência, devido ao efeito plastificante do glicerol sobre o amido e o PVA, levando a uma redução das interações intermoleculares entre as cadeias de polímeros, promovendo uma redução na tensão de ruptura dos filmes.

Analisando-se os resultados obtidos de alongamento na ruptura (Tabela 7), observou-se que os revestimentos produzidos com SELVOL 540 e 325, com maior GP, apresentaram os maiores valores em relação aos outros (262% e 198% respectivamente). Possivelmente, por apresentarem maior tamanho de cadeia e maior viscosidade, estes polímeros resultem em materiais deformáveis e mais flexíveis. Galdeano et al. (2009) observaram um valor de 137% no alongamento na ruptura de filmes de amido de aveia plastificados com sacarose em UR de 76%. Os polímeros sintéticos PEBD e PEAD apresentam, respectivamente, valores de 500% e 300% em UR de 50%. O alongamento na ruptura é a medida da maleabilidade do filme e pode ser considerada como uma característica que define a habilidade do filme em deformar antes de ocorrer sua ruptura (GALDEANO, 2007).



O módulo de Young mede a rigidez dos filmes; quanto maior o seu valor, maior a rigidez do material (MALI et al., 2005). Foi possível observar (Tabela 7) que os revestimentos produzidos com os PVAs de maior GH (SELVOL 325 e 107) apresentaram maior rigidez (módulo de Young) que os produzidos com os PVAs de menor GH (SELVOL 540 e 203), e isto está relacionado ao maior número de interações entre as cadeias do polímero, com menor mobilidade molecular e maior rigidez. Os valores obtidos foram inferiores aos observados por Galdeano et al. (2009) em filmes de amido de aveia plastificados com sacarose em UR de 57% (570 MPa) e por Mali et al. (2005) em filmes de amido de inhame plastificados com glicerol (201 MPa), armazenados sob UR de 58%. Liu et al. (2012) produziram filmes de PVA (GP 1750, GH não informado)/amido de milho plastificados com glicerol, por *casting*, e obtiveram o resultado de 14,28 MPa para o módulo de Young; valor bem próximo ao obtido para o revestimento produzido com SELVOL 325 (GP 1000-1500).

Moraes et al. (2008) produziram filmes à base de gelatina com dois tipos de PVA (GH = 91,8% e GH = 98,8%) e observaram que o filme com PVA de maior GH apresentou maior resistência à tração (8,7 MPa) e maior alongamento na ruptura (47,6%), mas não houve efeitos do tipo de PVA na rigidez dos filmes, pois os valores do módulo de Young permaneceram similares. Desta forma, os autores sugerem que o GH do PVA pode afetar as propriedades mecânicas de filmes plastificados com glicerol, sendo que maiores GH proporcionariam filmes mais resistentes.

Silva et al. (2008) produziram filmes à base de gelatina com cinco tipos de PVA (GH variando de 88% a 99,7%) e observaram que o filme que apresentou maior resistência máxima à tração foi o produzido com PVA de GH = 91,8% (82,3 MPa). Com relação ao módulo de Young, resultados similares foram obtidos para os filmes produzidos com PVAs de GH de 91,8% (27,4 MPa), 98% (27,7 MPa) e 99,7% (28,0 MPa); e nenhum efeito do tipo de PVA foi observado nos valores do alongamento na ruptura. Os autores citam que, embora os tipos de PVA afetem algumas propriedades mecânicas, não foi possível estabelecer uma relação entre o grau de hidrólise do PVA e as propriedades mecânicas destes filmes. Este comportamento pode ser devido à complexidade das forças estruturais envolvidas na formação da matriz polimérica.

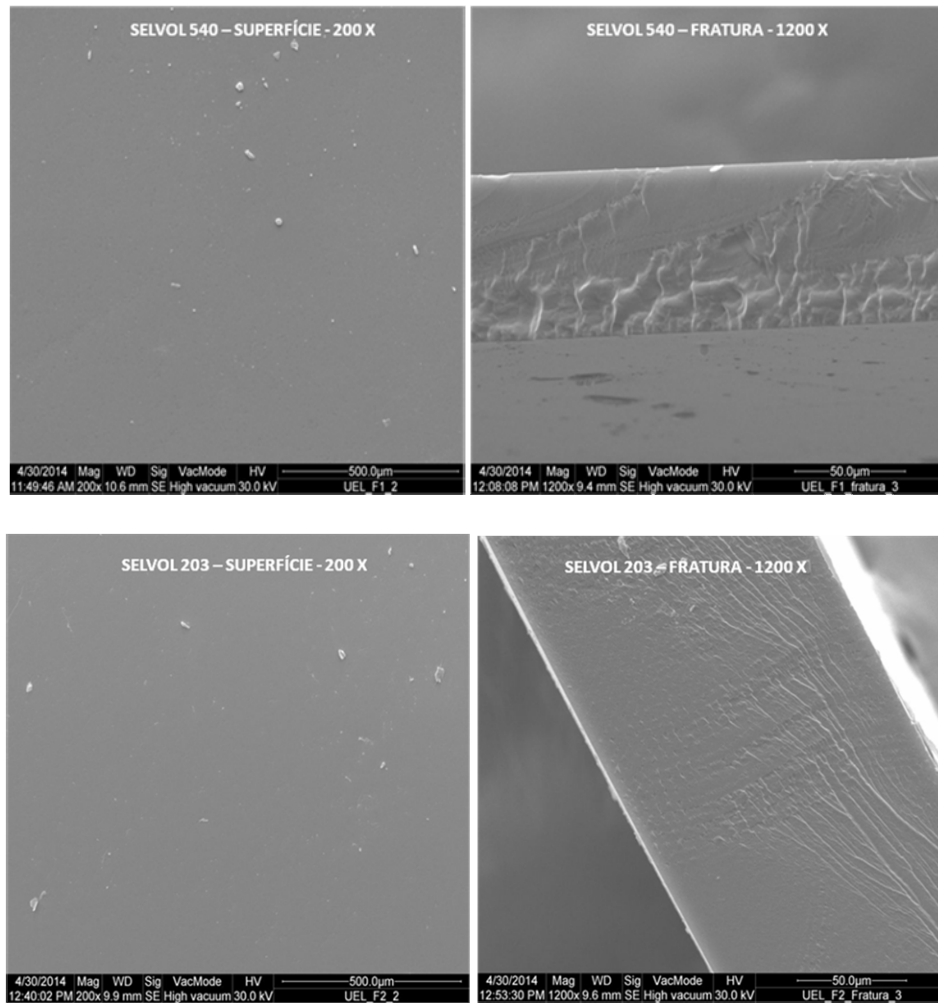
## 5.2.4 Propriedades de Microestrutura

### 5.2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas das superfícies e fraturas dos revestimentos de PVA plastificados com glicerol estão descritas nas Figuras 21 e 22. Pode-se observar que todos os revestimentos apresentaram superfície contínua, lisa e sem a presença de rugosidades ou imperfeições, e fratura coesa, sem poros ou fissuras, sendo consideradas homogêneas. Segundo Galdeano (2007), uma matriz homogênea é um bom indicador de integridade estrutural dos filmes e, conseqüentemente, de boas propriedades mecânicas e de permeabilidade. Observou-se alguns grânulos na superfície que podem indicar possível contaminação por sujidades presentes nas placas de Petri ou durante o preparo das amostras.

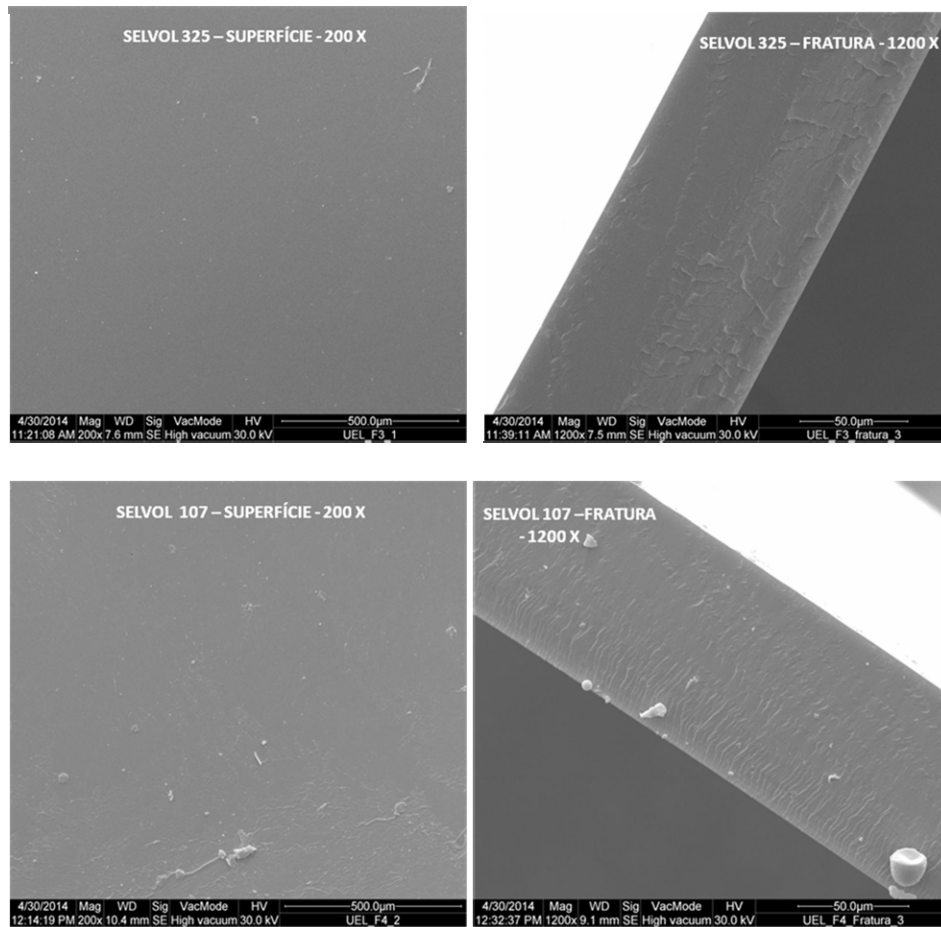
Zanela (2013) produziu filmes de PVA/amido plastificados com glicerol por extrusão e observou nas micrografias superfícies contínuas, sem a presença de domínios ou separação entre as fases. Nas fraturas dos filmes observou que eram uniformes e coesas, sem a presença de poros ou rachaduras.

**Figura 21** - Micrografias eletrônicas das superfícies e fraturas dos revestimentos de álcool polivinílico de GH = 88%



Fonte: o próprio autor, 2014

**Figura 22** - Micrografias eletrônicas das superfícies e fraturas dos revestimentos de álcool polivinílico de GH = 98%

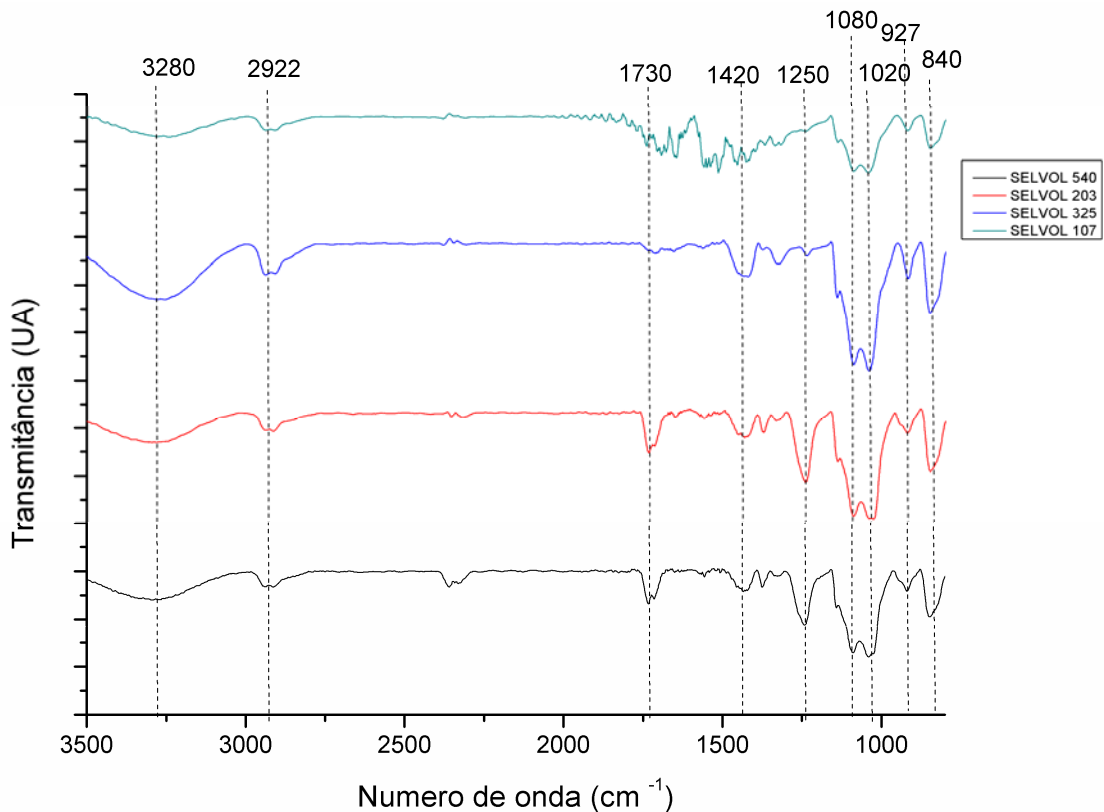


**Fonte:** o próprio autor, 2014

#### 5.2.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros no infravermelho dos revestimentos de PVA plastificados com glicerol estão ilustrados na Figura 23.

**Figura 23** - Espectro no infravermelho dos revestimentos de álcool polivinílico



**Fonte:** o próprio autor, 2014

Foi possível observar a presença de bandas importantes em todas as amostras (Figura 23): a banda na região de  $3280 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída às hidroxilas que participam de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares presentes na estrutura do PVA; a banda na região de  $2922 \text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações do estiramento dos grupos CH e  $\text{CH}_2$ , e na região  $1420 \text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular dos grupamentos CH e  $\text{CH}_2$ ; a banda na região de  $1080 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento do grupo C – O e as bandas nas regiões 1020, 927 e  $840 \text{ cm}^{-1}$  referente às ligações C – C fracas.

A banda na região de  $1730 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento dos grupos carbonila presentes nos grupos acetatos residuais do PVA, apareceu com maiores intensidades nos revestimentos produzidos com SELVOL 540 e 203, o que pode ter ocorrido devido ao menor grau de hidrólise destes materiais, que possuem elevado número de grupos acetatos residuais; assim como a banda na região de  $1250 \text{ cm}^{-1}$  referente à presença de alcoóis secundários presentes nos grupos acetatos residuais na molécula do PVA.

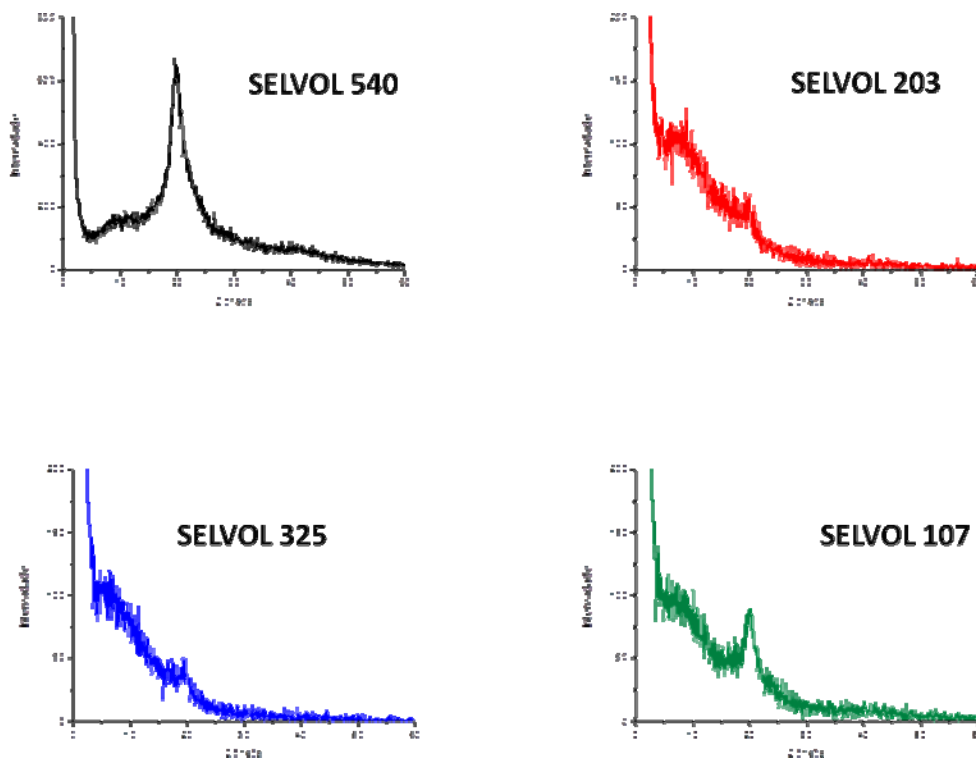
Segundo Jayasekara et al. (2004), bandas na região  $2361\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de dióxido de carbono atmosférico e bandas na região  $1642\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de água nos filmes.

Resultados similares foram obtidos por Sin et al. (2010) para PVA puro e por Zanela (2013) para PVA puro e filmes extrusados de PVA/amido plastificados com glicerol.

#### 5.2.4.3 Difração de raios X (DRX)

O perfil de difração de raios X dos revestimentos de PVA plastificados com glicerol estão ilustrados na Figura 24.

**Figura 24-** Difrátogramas de Raios X dos revestimentos de álcool polivinílico



**Fonte:** o próprio autor, 2014

Analisando-se os difratogramas dos revestimentos, observou-se um pico agudo e principal de difração no ângulo  $2\theta = 20^\circ$  para os revestimentos de SELVOL 540 e SELVOL 107, podendo ser atribuído a um arranjo ordenado das moléculas de PVA no revestimento produzido. Não foram detectados picos agudos e principais nos revestimentos de SELVOL 203 e 325, e sim um pico discreto no ângulo  $2\theta = 20^\circ$ , indicando que estes apresentaram estruturas mais amorfas após o processamento.

Zanela (2013) observou um perfil semelhante de difração para filmes extrusados de PVA/amido e glicerol, com um pico agudo em  $2\theta = 19,7^\circ$ ; já para PVAs puros, o autor observou picos característicos em  $2\theta = 19,6^\circ$ ;  $22,5^\circ$  e  $40,2^\circ$ . Resultados semelhantes foram observados por Das et al. (2010) para filme de PVA plastificado com glicerol e obtido por *casting*, onde obtiveram picos de difração nos ângulos:  $19,8^\circ$ ;  $22,6^\circ$  e  $40,6^\circ$ . Kaczmarek e Podgórski (2007) e Jayasekara et al. (2004) produziram filmes de PVA puros sem plastificantes e observaram pico somente em  $2\theta = 19^\circ$ . Segundo Li e Xie (2004), a análise de difração de raios X é um importante método para caracterizar a miscibilidade de uma blenda polimérica, pois geralmente quando um componente cristalino e um componente não cristalino em um compósito apresentam boa miscibilidade, a cristalinidade resultante é menor que a do componente cristalino individual.

## 5.2.5 Propriedades Térmicas

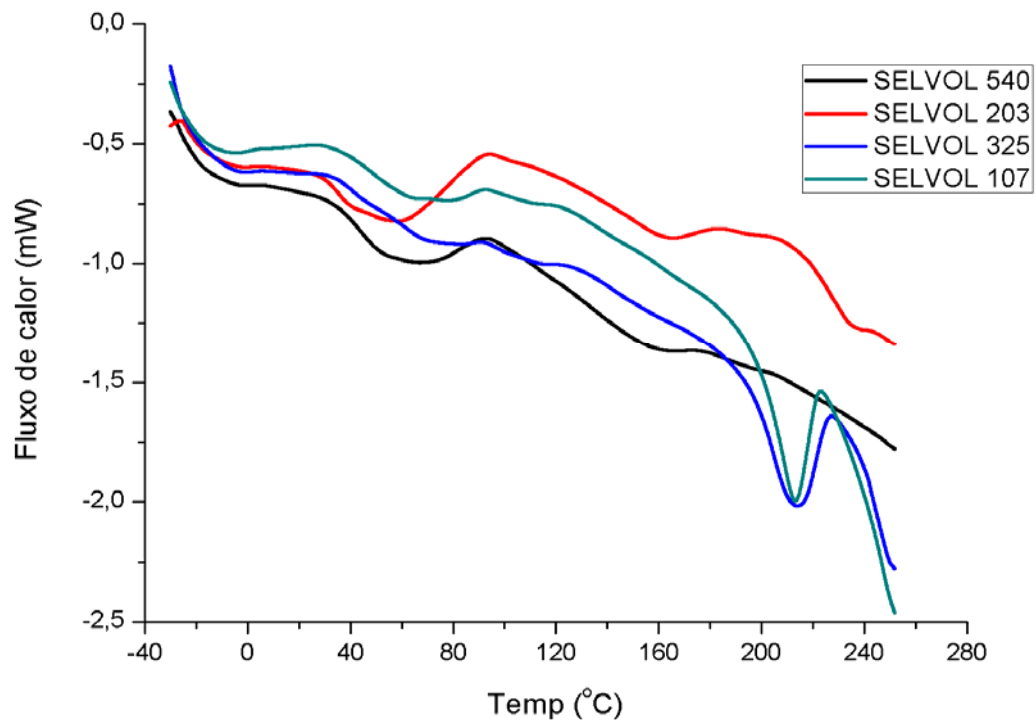
### 5.2.5.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 25 apresenta os termogramas da 2ª varredura de aquecimento dos revestimentos de PVA plastificados com glicerol, e a Tabela 8 as propriedades térmicas ( $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$ ) dos revestimentos analisados.

O conhecimento da  $T_g$  dos filmes é uma ferramenta usada para selecionar as melhores condições de armazenamento dos mesmos, uma vez que as propriedades de barreira e mecânicas dos polímeros sofrem grande influência da  $T_g$ . Quando submetidos a uma temperatura acima de  $T_g$ , os materiais estão no estado elastomérico e abaixo de  $T_g$ , os mesmos se encontram no estado vítreo. As cadeias têm mobilidade aumentada no estado elastomérico e as propriedades físicas e

mecânicas sofrem forte mudança de comportamento (GALDEANO, 2007; SHIRAI, 2013).

**Figura 25** - Termogramas DSC dos revestimentos de álcool polivinílico



Fonte: o próprio autor, 2014

**Tabela 8** - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_c$ ) e de fusão ( $T_m$ ) dos revestimentos de álcool polivinílico

Amostra	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
SELVOL 540 (R <sub>1</sub> )	32,7	92,1	167,2
SELVOL 203 (R <sub>2</sub> )	31,0	93,6	165,7
SELVOL 325 (R <sub>3</sub> )	49,2	92,3	213,9
SELVOL 107 (R <sub>4</sub> )	49,4	91,4	213,3

Observou-se que as temperaturas de transição vítrea e de fusão (Tabela 8) dos revestimentos de SELVOL 325 e 107 foram mais elevadas que dos revestimentos de SELVOL 540 e 203 e os resultados mostraram que todos os revestimentos apresentam boa resistência a altas temperaturas. Os revestimentos de PVAs com maior grau de hidrólise (SELVOL 325 e 107) apresentaram os maiores



valores de Tg e Tm, pois estes PVAs geraram materiais com maiores interações entre as cadeias dos polímeros, apresentando menor mobilidade molecular, resultando em maiores valores de Tg e Tm, que por sua vez não foram afetadas pelo GP dos PVAs.

Moraes et al. (2008) observaram o mesmo efeito do grau de hidrólise sobre a Tm dos filmes de PVA, gelatina e glicerol, com aumento de 125,6° para 145,0°C, quando o GH aumentou de 91,8% para 98,8%, respectivamente.

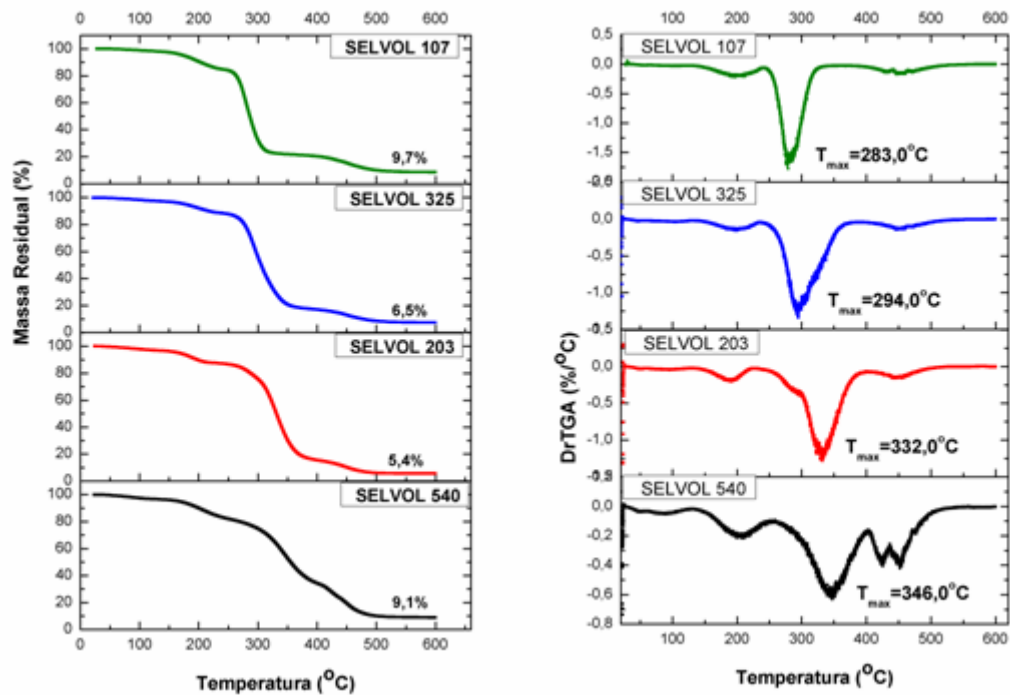
Sudhamani et al. (2003) produziram filmes de gelatina e PVA e observaram que o PVA puro apresentou Tm de 202,7°C, a gelatina Tm de 115,5°C e as blendas Tm entre 124,7° a 168,1°C com o aumento da quantidade de PVA. Young, Su e Seon (1996) produziram blendas de PVA e quitina e observaram que o pico da Tm do PVA diminuiu com o aumento da quantidade de quitina devido a interação molecular.

#### 5.2.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos revestimentos de PVA plastificados com glicerol foi analisada através da análise termogravimétrica. As curvas termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTGA) são apresentadas na Figura 26.

A degradação térmica de materiais poliméricos é uma consequência das moléculas orgânicas dentro da matriz polimérica e das moléculas de baixo peso molecular serem estáveis somente até certo intervalo de temperatura. Sua estabilidade depende de características inerentes da amostra, bem como de interações específicas entre as moléculas presentes no polímero, como as dipolo-dipolo, van der Waals e ligações de hidrogênio. As moléculas consistem de átomos ligados entre si por ligações covalentes e a força dessas ligações é limitada; uma alta estabilidade térmica pode ser explicada a nível molecular devido à menor quebra das ligações químicas sob influência do calor. A cisão de cadeias ou dissociação das ligações acontece quando a energia térmica fornecida excede a energia de dissociação de ligação dos átomos (MOHSIN; HOSSIN; HAIK, 2011).

**Figura 26** - Curvas termogravimétricas dos revestimentos de álcool polivinílico



Fonte: o próprio autor, 2014

Analisando a Figura 26, as temperaturas de máxima degradação dos revestimentos variaram de 283,0 a 346,0°C e os produzidos com PVAs de menor grau de hidrólise (SELVOL 540 e 203) apresentaram as maiores temperaturas de máxima degradação, o que provavelmente está relacionado ao elevado número de grupos acetato residuais, que possuem uma elevada energia de dissociação de ligação, sendo assim necessária uma maior temperatura para degradação da estrutura polimérica.

Observou-se que a degradação térmica dos revestimentos pode ser dividida em três regiões (região I: abaixo de 200°C, região II: de 200 - 450°C e região III: acima de 450°C). Todos os revestimentos apresentaram pequena perda de massa na região I (entre 4 e 8%), devido a vaporização dos voláteis e de moléculas de água.

A região II abrange uma ampla faixa de temperatura (200 a 450°C) e observa-se uma maior perda de massa em todos os revestimentos (30 a 80%), indicando a existência de um processo de degradação química resultante da quebra da estrutura polimérica. Nesta fase de degradação há produção de pequenas quantidades de hidrocarbonetos (alcenos, alcanos e compostos aromáticos). O

glicerol foi totalmente vaporizado quando a temperatura excedeu seu ponto de ebulição (290°C). Segundo Rahman et al. (2010 apud TUBBS; TING, 1973) “a decomposição do PVA começa em 200°C e envolve principalmente a desidratação dos grupos OH, seguido pela formação de compostos orgânicos voláteis que produzem estruturas conjugadas de polieno insaturadas. A formação destes compostos orgânicos voláteis ocorre devido à quebra das ligações carbono-carbono que leva a geração de grupos funcionais carbonil.”

Na região III (temperatura acima de 450°C) houve 85% ou mais de perda de massa dos revestimentos e estas perdas tornaram-se constantes após 500°C, indicando que resíduos carbonáceos estáveis foram formados neste nível. Os revestimentos de SELVOL 540 e 107 apresentaram maiores teores de resíduos carbonáceos que os de SELVOL 325 e 203 (Figura 26).

Comportamento similar foi observado por outros autores, como Rahman et al. (2010) para filmes de PVA (GH de 99,5%)/ amido de mandioca plastificados com glicerol; Abd El-Kader et al. (2010) para filmes de PVA (GH de 97%) e gelatina, e Mohsin, Hossin e Haik (2011) para filmes de PVA (GH de 99%) plastificados com glicerol.

#### **5.2.6 Seleção dos Revestimentos para Aplicação nas Bandejas**

Após a caracterização dos revestimentos produzidos com os 4 tipos de PVA, foram avaliados os resultados obtidos nas análises de solubilidade em água e nas propriedades de barreira, para selecionar os revestimentos que seriam aplicados nas bandejas biodegradáveis, pois o objetivo de desenvolver estes revestimentos é proteger as bandejas da exsudação de água dos alimentos durante o seu armazenamento, mantendo sua integridade física e não alterando a qualidade do alimento armazenado.

Os revestimentos que apresentaram menor solubilidade em água foram os produzidos com SELVOL 325 e 107, com 32,84% e 61,74% respectivamente (Tabela 3). As menores permeabilidades ao vapor de água também foram obtidas para os revestimentos com SELVOL 325 e 107 (Tabela 4), que também apresentaram o menor ganho de água nas isotermas de sorção (Figura 17 e Tabela 5).

Sendo assim, SELVOL 325 (R<sub>3</sub>) e 107 (R<sub>4</sub>) foram os selecionados para serem empregados como revestimentos das bandejas biodegradáveis que foram caracterizadas e utilizadas para armazenamento de alimentos.

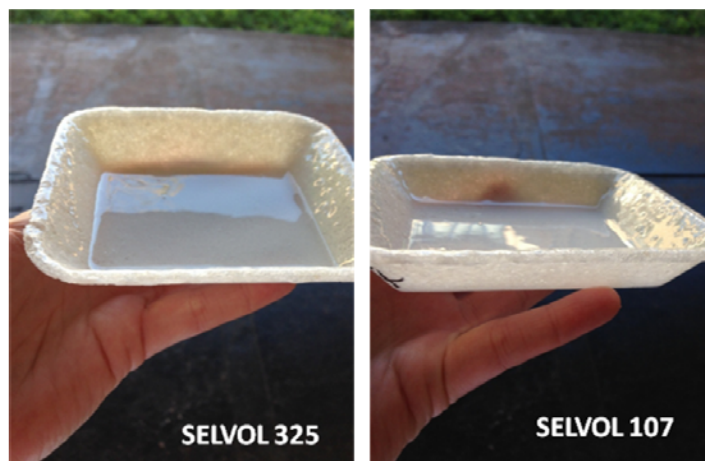
### 5.3 TERCEIRA ETAPA: APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS E CARACTERIZAÇÃO DAS BANDEJAS REVESTIDAS

#### 5.3.1 Aplicação dos Revestimentos nas Bandejas Biodegradáveis

Entre as técnicas empregadas para aplicar os revestimentos nas bandejas, o método que apresentou menor perda durante a aplicação foi o pincelamento. O percentual de perda dos revestimentos durante a aplicação variou de 10,5 e 10,9%.

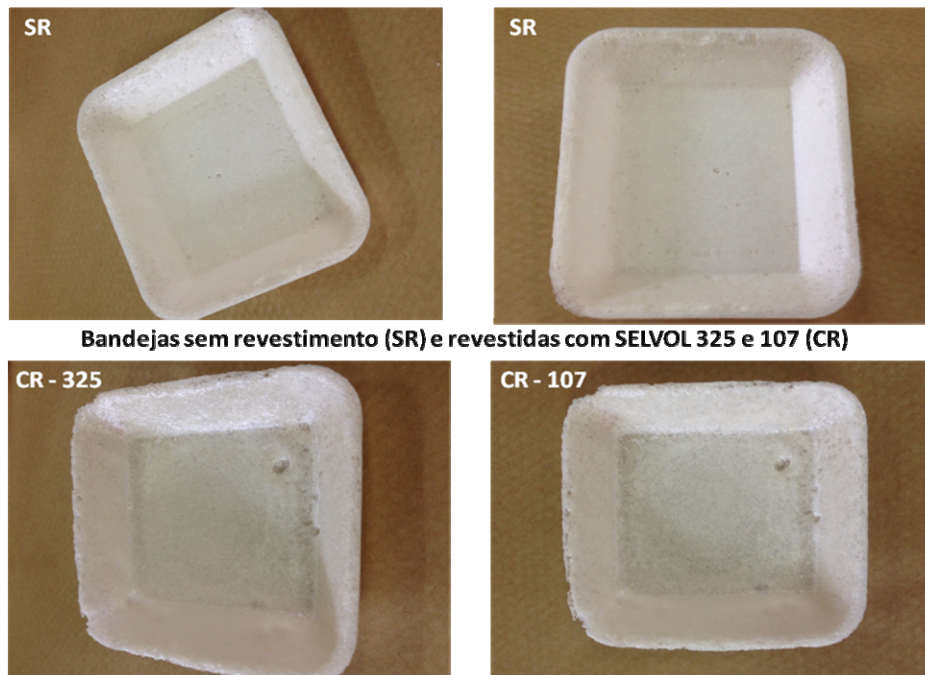
Na Figura 27 estão apresentadas as bandejas de amido de mandioca/PVA após aplicação por pincelamento dos revestimentos e antes da secagem, e na Figura 28 as bandejas antes da aplicação dos revestimentos e após a completa secagem dos revestimentos na superfície.

**Figura 27** - Bandejas de amido de mandioca e PVA após aplicação dos revestimentos de SELVOL 325 e 107, antes da secagem.



Fonte: o próprio autor, 2014

**Figura 28** - Bandejas de amido de mandioca e PVA sem aplicação dos revestimentos e revestidas com SELVOL 325 e 107



Fonte: o próprio autor, 2014

Algumas outras técnicas foram testadas para a aplicação dos revestimentos às bandejas, mas foram observadas algumas desvantagens, tais como:

- **Spray:** este método não foi viável pois, com a redução do teor de água da solução filmogênica, esta adquiriu característica de gel, não sendo possível assim pulverizar a solução na superfície da bandeja;
- **Imersão:** dificuldade em calcular e aplicar a quantidade de revestimento necessária na bandeja, além do gasto extra de PVA, pois era aplicado em ambos os lados;
- **Adesão do revestimento pronto diretamente na bandeja:** esta técnica apresentou bons resultados em corpos de prova das bandejas, mas quando tentou-se aumentar a escala de produção dos revestimentos pela técnica de *casting* não foi possível dar continuidade a esta forma de aplicação.

### 5.3.2 Caracterização das Bandejas Revestidas

#### 5.3.2.1 Espessura e densidade

Os resultados da análise de espessura e densidade das bandejas de amido de mandioca e PVA, revestidas com álcool polivinílico estão na Tabela 9.

**Tabela 9** - Espessura e densidade das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107

Formulação	Espessura (mm)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
CONTROLE	2,97 <sup>a</sup> (± 0,34)	0,26 <sup>b</sup> (± 0,03)
RB3_325	2,95 <sup>a</sup> (± 0,63)	0,34 <sup>a</sup> (± 0,06)
RB4_107	2,92 <sup>a</sup> (± 0,48)	0,35 <sup>a</sup> (± 0,09)

\* Médias com letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

A espessura das bandejas sem revestimento (controle) e com revestimento (RB3\_325 e RB4\_107) variou de 2,92 a 2,97 mm, e não foram observadas diferenças significativas entre as amostras (Tabela 9), indicando uniformidade nas condições de processo.

Debiagi, Marim e Mali (2014) obtiveram espessuras variando de 1,62 a 2,04 mm em bandejas de bagaço de mandioca sem e com PVA (GH de 86,5 a 89,5%), e observaram que o aumento da proporção de PVA aumentou a espessura das bandejas, melhorando a capacidade de formação de espuma e resultando em materiais mais expansíveis. Marengo, Vercelheze e Mali (2013) produziram bandejas sem fibras e com a adição de farelo de soja, fibras do bagaço de cana de açúcar e do coco e observaram espessuras entre 2,12 a 3,02 mm; a adição dos resíduos levou a um aumento das espessuras das bandejas, quando comparadas ao controle.

Salgado et al. (2008) produziram bandejas de amido de mandioca, fibras de celulose e isolado proteico de girassol e as espessuras variaram entre 1,55 e 1,76 mm. Matsuda et al. (2013) produziram bandejas de amido e nanoargilas organicamente modificadas e a espessura variou de 2,12 a 2,76 mm, com a amostra controle (sem nanoargila) apresentando o valor mais baixo. Vercelheze et al. (2013) produziram bandejas de amido de mandioca, bagaço de cana de açúcar e

nanoargila e os resultados variaram entre 2,12 a 2,37 mm e as formulações não afetaram significativamente a espessura, indicando uniformidade de processo. A espessura das embalagens biodegradáveis é uma característica importante, que pode refletir em algumas propriedades destes materiais.

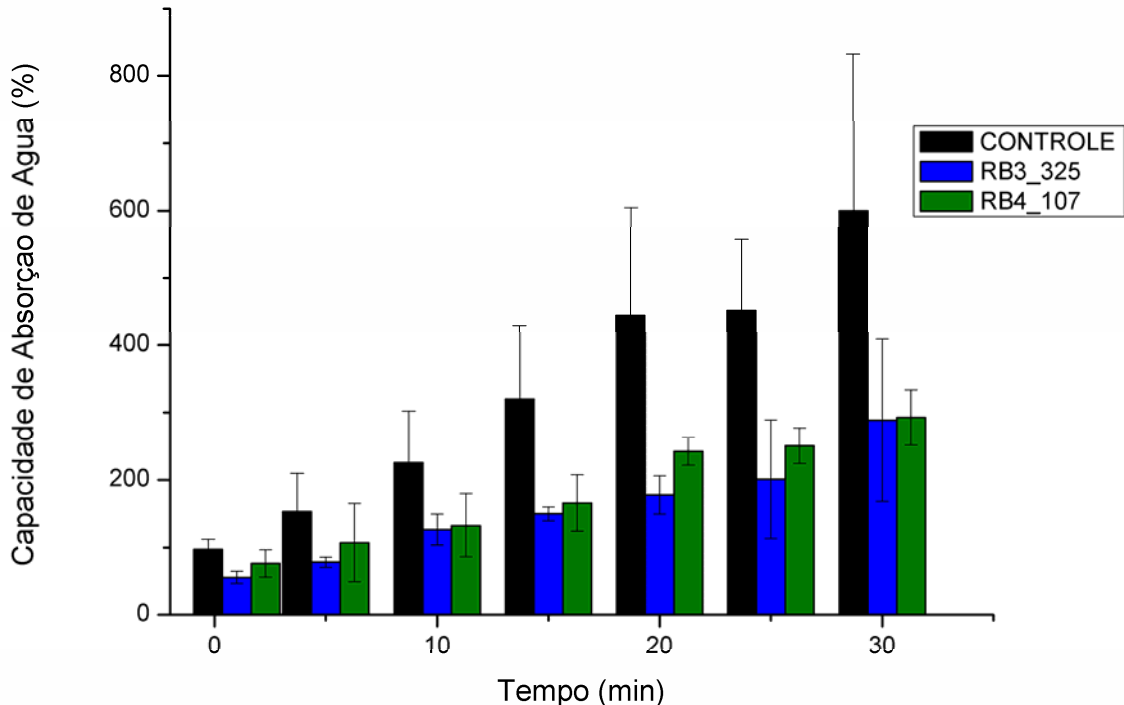
A densidade das bandejas variou de 0,26 a 0,35 g/cm<sup>3</sup> (Tabela 8) e a aplicação do revestimento aumentou a densidade das bandejas quando comparado ao controle. Segundo Xu e Hanna (2005) a densidade é uma importante propriedade das espumas. A baixa densidade é ideal para esses materiais e pode interferir nos custos dos mesmos. Chiellini, Cinelli e Iliava (2009) produziram bandejas de amido de batata, fibra de milho e PVA (GH de 88%) e os resultados de densidade variaram de 0,14 a 0,21 g/cm<sup>3</sup>; observaram que a densidade aumentou com o aumento do conteúdo de fibras, enquanto este efeito foi muito leve quando o PVA foi adicionado nas formulações; valores estes similares aos relatados por Vercelheze et al. (2013), que ao analisar bandejas de amido com bagaço da cana de açúcar e nanoargila observaram valores de densidade entre 0,19 a 0,30 g/cm<sup>3</sup>.

Debiagi, Marim e Mali (2014) obtiveram valores mais elevados de densidade nas bandejas de bagaço de mandioca e PVA (GH de 86,5 a 89,5%) que variaram de 0,52 a 0,82 g/cm<sup>3</sup>, como também Salgado et al. (2008), em bandejas de amido de mandioca, fibras de celulose e isolado proteico de girassol e os resultados foram de 0,46 a 0,58 g/cm<sup>3</sup>.

#### 5.3.2.2 Capacidade de absorção de água

Os resultados da análise de capacidade de absorção de água (CAA) para as amostras de bandejas revestidas e controle em diversos tempos (1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos) encontram-se na Figura 29. Todas as amostras apresentaram comportamento similar, com aumento da absorção de água em função do tempo.

**Figura 29** - Capacidade de absorção de água das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107



**Fonte:** o próprio autor, 2014

A bandeja controle apresentou maiores valores de absorção de água em todos os tempos de armazenamento (Figura 29). A bandeja RB3\_325 (revestida com SELVOL 325) apresentou os menores valores da capacidade de absorção de água quando comparada à formulação RB4\_107 (revestida com SELVOL 107). Como o revestimento foi aplicado somente no lado interno das bandejas, o lado não revestido provavelmente foi o que mais absorveu água, mas observou-se que houve uma redução importante na CAA com a aplicação dos revestimentos. A amostra controle apresentou ao final do experimento (30 min) CAA de 600 g água /100 g amostra, e as amostras revestidas apresentaram redução de cerca de 50% na CAA no mesmo tempo: RB3\_325 com CAA de 288 g água /100 g amostra e RB4\_107 com CAA de 293 g água /100 g amostra.

Debiagi, Marim e Mali (2014) produziram bandejas de bagaço de mandioca sem e com PVA (GH de 86,5 a 89,5%) e observaram que houve um aumento da CAA de 1 para 30 min e que a amostra de bandeja sem PVA apresentou maiores valores de CAA que as amostras com incorporação de PVA,



indicando que a presença do PVA modificou a sensibilidade à água da matriz de amido.

O comportamento de sorção apresentado pelas bandejas pode ser atribuído ao mecanismo de capilaridade que envolve o fluxo da água para os espaços internos (células de ar) formados durante o processamento do material. De acordo com Sjöqvist, Boldizar e Rigdahl (2010) e Bouchonneau et al. (2010), o aumento da porosidade de um material faz com que tenha maior capacidade de sorção através do processo de entrada da água nos espaços vazios, ou seja, o aumento da área de contato eleva as possibilidades de sorção de água pelo material. Podemos observar neste estudo que, com a aplicação dos revestimentos em um lado da bandeja houve a redução da porosidade do material e do processo de entrada de água nos espaços vazios.

É importante ressaltar que durante os ensaios da CAA não se pôde distinguir entre absorção de poros e absorção do material à base de amido em si. Provavelmente ambos os processos ocorreram de forma simultânea e com uma taxa elevada de absorção de água.

### 5.3.2.3 Propriedades mecânicas

Os resultados das propriedades mecânicas das bandejas de amido de mandioca e PVA, revestidas com álcool polivinílico estão na Tabela 10.

**Tabela 10** - Propriedades mecânicas das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107

Formulação	RMT (MPa)		Alongamento na ruptura (%)	
	58% UR	85% UR	58% UR	85% UR
CONTROLE	0,58 <sup>a, A</sup> (± 0,19)	0,10 <sup>b, B</sup> (± 0,01)	1,94 <sup>a, B</sup> (± 0,67)	36,12 <sup>a, A</sup> (± 15,33)
RB3_325	0,84 <sup>a, A</sup> (± 0,20)	0,27 <sup>a, B</sup> (± 0,12)	5,01 <sup>a, A</sup> (± 1,97)	45,52 <sup>a, A</sup> (± 39,55)
RB4_107	0,77 <sup>a, A</sup> (± 0,10)	0,22 <sup>a, B</sup> (± 0,07)	7,94 <sup>a, B</sup> (± 7,83)	43,82 <sup>a, A</sup> (± 15,85)

<sup>a, b</sup> Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma coluna (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

<sup>A, B</sup> Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma linha (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

Analisando-se os resultados de RMT em cada UR, observou-se que não houve diferença significativa na UR 58%, e a RMT aumentou com a aplicação

do revestimento; na UR 85% houve diferença significativa entre as bandejas revestidas e o controle ( $p \leq 0,05$ ) e a RMT também aumentou com a aplicação do revestimento (Tabela 10). Com relação ao alongamento na ruptura, a variação de UR não afetou significativamente os resultados obtidos, e foi possível observar um leve aumento da flexibilidade da bandeja com a aplicação dos revestimentos.

Para cada formulação houve diferença significativa entre os resultados nas diferentes URs, indicando que, com o aumento da umidade relativa houve uma redução da RMT e um aumento da flexibilidade (Tabela 10), exceto para a formulação RB3\_325 (revestida com SELVOL 325), onde não houve diferença significativa no alongamento na ruptura com a variação de umidade.

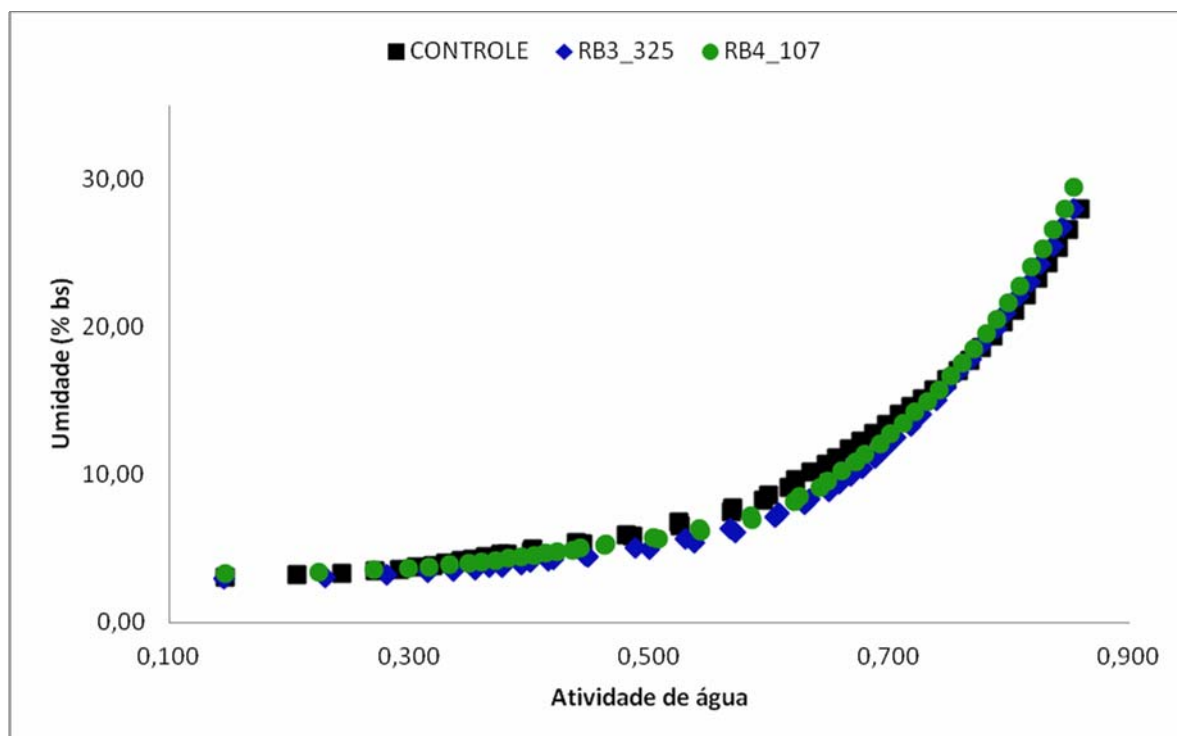
De acordo com Tang e Alavi (2011) blendas de amido e PVA apresentaram melhores propriedades mecânicas, em virtude da alta compatibilidade entre o amido e o PVA. Tanto materiais à base de amido e o álcool polivinílico, possuem vários grupamentos OH em sua estrutura, os quais podem formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, que melhoram a integridade das embalagens biodegradáveis.

Debiagi, Marim e Mali (2014) observaram comportamento similar em bandejas de bagaço de mandioca e PVA (GH de 86,5 a 89,5%) com relação a RMT, onde os resultados aumentaram com o aumento do percentual de PVA e diminuíram com o aumento da UR. Com relação ao alongamento na ruptura, este aumentou com o aumento da UR e com a adição de PVA, tornando-as mais flexíveis. Segundo Mali et al. (2005) a água atua como plastificante, aumentando a mobilidade entre as cadeias dos polímeros, originando materiais menos resistentes e mais flexíveis em ambientes com elevada umidade relativa.

#### 5.3.2.4 Isotermas de sorção de água

Os dados experimentais das isotermas de sorção foram ajustados pelo modelo GAB, com os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) variando de 0,989 – 0,995. A Figura 30 apresenta as isotermas de sorção obtidas a 25°C, das bandejas controle e revestidas.

**Figura 30** - Isotermas de sorção de água das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107



**Fonte:** o próprio autor, 2014

Analisando-se a Figura 30, observou-se que as amostras apresentaram perfis similares em suas isotermas de sorção, sendo classificadas como sigmoidais do tipo II, que são características de materiais hidrofílicos, onde em geral, a umidade de equilíbrio aumenta com o aumento da atividade de água (BRUNAUER et al., 1940).

O comportamento entre as bandejas revestidas com SELVOL 325 (RB3\_325) e SELVOL 107 (RB4\_107) foi similar (Figura 30) e observou-se que após  $a_a$  de 0,75, a presença do revestimento pode ter alterado a higroscopicidade do material. No intervalo de maior estabilidade das amostras ( $a_a$  entre 0,3 e 0,6), o conteúdo de umidade de equilíbrio variou entre 4,0 e 8,0%, indicando um comportamento interessante, que relaciona a estabilidade desses materiais nas condições estudadas, uma vez que o principal problema com as embalagens biodegradáveis é a sua sensibilidade a umidade.

A Tabela 11 mostra que o modelo GAB foi eficiente para descrever as isotermas de sorção das bandejas controle e revestidas ( $R^2 > 0,98$ ).

**Tabela 11** - Parâmetros do modelo GAB\* para isotermas de sorção das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107

Formulações	C	K	m <sub>0</sub> (g/100g)	R <sup>2</sup>
CONTROLE	3,10	0,99	4,53	0,995
RB3_325	2,12	1,02	3,98	0,989
RB4_107	2,94	1,03	3,99	0,992

\*M = m<sub>0</sub>. C.K.a<sub>a</sub> / (1-K.a<sub>a</sub>) (1-K.a<sub>a</sub> + C.K.a<sub>a</sub>), onde M é o conteúdo de umidade no equilíbrio a uma atividade de água (a<sub>a</sub>), m<sub>0</sub> é o valor da monocamada (g água / 100g de sólidos) e C e K são as constantes (parâmetros GAB).

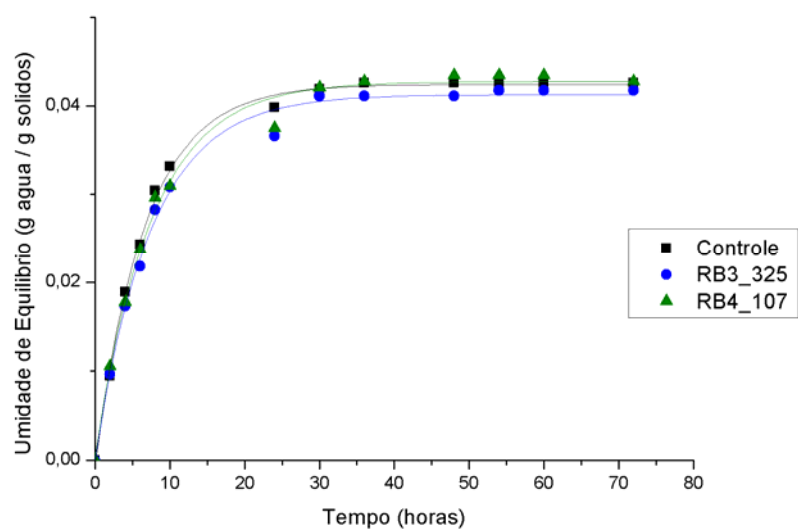
As bandejas revestidas RB3\_325 e RB4\_107 apresentaram os menores valores de monocamada (3,98 e 3,99, respectivamente) quando comparadas ao controle (4,53). O valor da monocamada indica a máxima quantidade de água que pode ser adsorvida em uma única camada por grama de matéria seca; assim a aplicação do revestimento em um lado da bandeja resultou em menor quantidade de água adsorvida.

A constante C está relacionada ao calor de sorção da monocamada e observou-se que o valor da constante diminuiu quando comparado ao controle. Mello e Mali (2014) obtiveram comportamento similar com o uso do bagaço de malte nas bandejas de amido.

### 5.3.2.5 Cinéticas de sorção de água

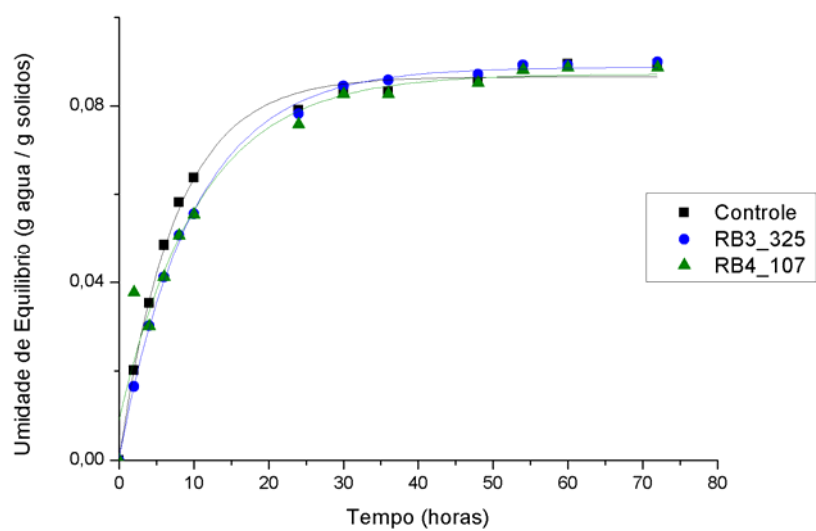
As curvas de cinética de sorção de umidade das bandejas controle e revestidas, armazenadas sob diferentes URs estão apresentadas nas Figuras 31, 32 e 33.

**Figura 31 -** Cinética de sorção de água das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107 sob 33% de UR a 25°C



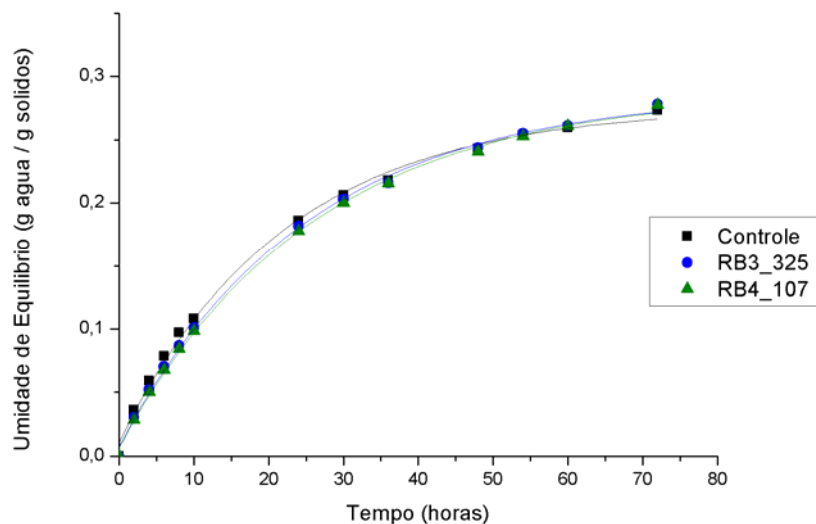
Fonte: o próprio autor, 2014

**Figura 32 -** Cinética de sorção de água das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107 sob 58% de UR a 25°C



Fonte: o próprio autor, 2014

**Figura 33** - Cinética de sorção de água das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107 sob 90% de UR a 25°C



**Fonte:** o próprio autor, 2014

Na Figura 31, sob UR de 33%, observou-se que a sorção de umidade das bandejas mostrou-se mais rápida nos estágios iniciais, e após 30 h de condicionamento, as amostras atingiram o equilíbrio. O mesmo pode ser observado na Figura 32, com UR de 58%. O tempo de equilíbrio foi influenciado pela UR do condicionamento das amostras; sob UR de 90% as amostras não atingiram o equilíbrio e absorveram mais água que as amostras condicionadas a 33 e 58% de UR, como mostrado na Figura 33. Mello e Mali (2014) observaram o mesmo comportamento em bandejas biodegradáveis de amido e bagaço de malte.

Para facilitar o estudo do comportamento da sorção de umidade, os dados de umidade obtidos nos diferentes tempos foram ajustados usando o modelo de Peleg (PELEG, 1988). Os resultados dos parâmetros  $k_1$  e  $k_2$  podem ser visualizados na Tabela 12.

**Tabela 12** - Valores dos parâmetros  $k_1$  e  $k_2$ , para os dados de cinética de sorção de água ajustados pelo modelo de Peleg<sup>a,b</sup> das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107, sob diferentes URs

Formulações	33% UR		58% UR		90% UR	
	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$
CONTROLE	103,91	20,40	59,34	9,98	63,91	2,84
RB3_325	122,50	20,96	79,20	9,46	71,69	2,63
RB4_107	118,04	20,34	87,40	10,53	74,57	2,60

<sup>a</sup>  $M_{(t)} = M_o + (t/(k_1 + k_2t))$ , onde  $k_1$  está em h/(g água / g sólidos) e  $k_2$  em g sólidos / g água.

<sup>b</sup> Os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) variaram de 0,985 – 0,999.

A umidade relativa de armazenamento influenciou os valores de  $k_1$  e  $k_2$ , que diminuíram com o aumento da UR (Tabela 12). Mello e Mali (2014) observaram o mesmo comportamento para bandejas biodegradáveis de amido e bagaço de malte.

Com a aplicação dos revestimentos, observou-se que os valores de  $k_1$  aumentaram, quando comparado ao controle, indicando a redução da velocidade inicial de adsorção de água. Com relação à  $k_2$ , não houve diferença entre os resultados das formulações em cada UR (Tabela 12). Apenas observou-se que os valores diminuíram com o aumento da UR e que todos tiveram alta capacidade de adsorção de água em elevadas umidades relativas.

### 5.3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas das superfícies e fraturas das bandejas controle e revestidas estão apresentadas na Figura 34.

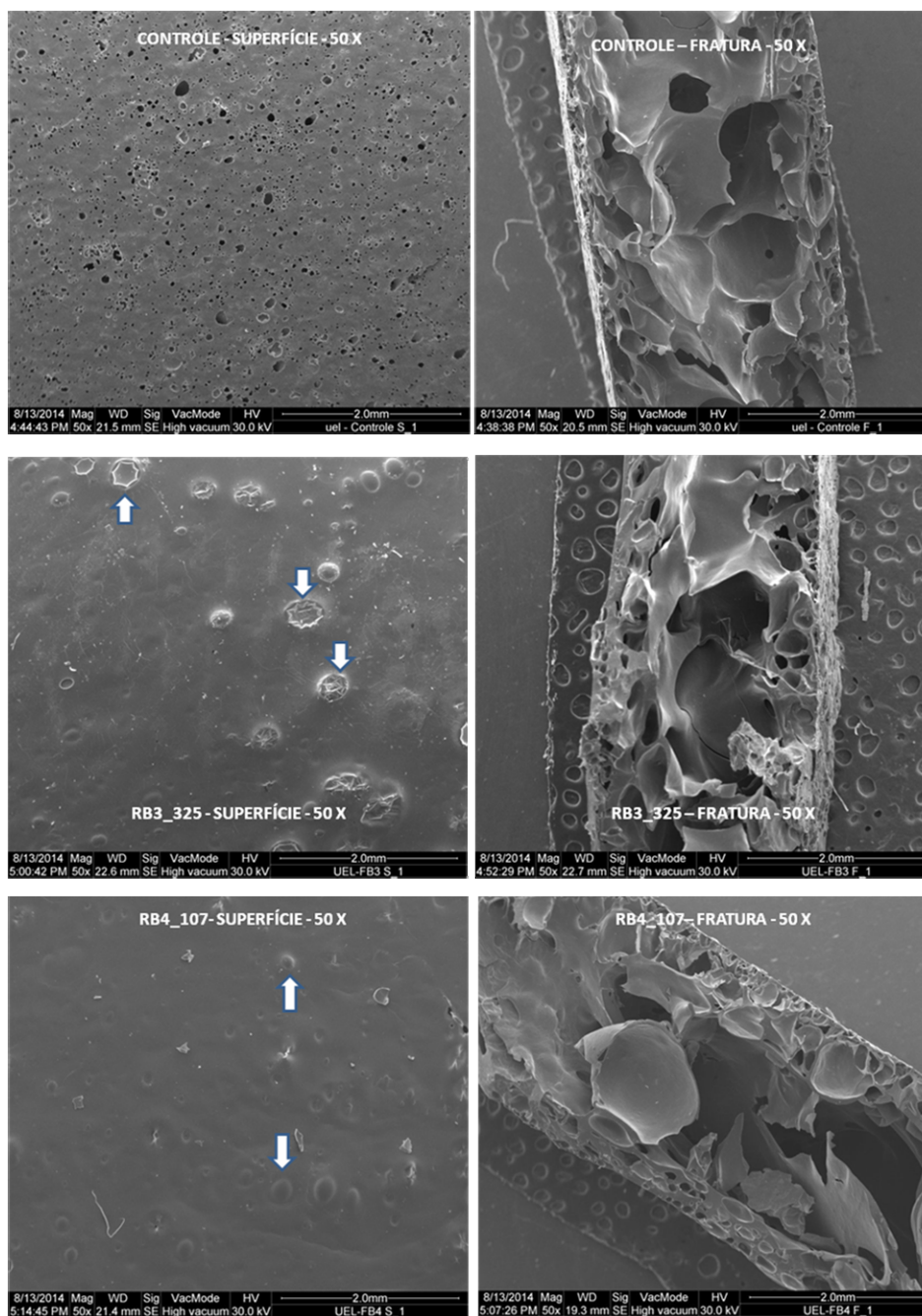
Pode-se observar que as bandejas apresentaram uma estrutura tipo sanduíche, também observada por Chiellini, Cinelli e Ilieva (2009); Debiagi, Marim e Mali (2014); Marengo, Vercelheze e Mali (2013); Matsuda et al. (2013); Mello e Mali (2014), com camadas mais densas contendo pequenas células de ar que compõem a superfície das bandejas, e a parte interna formada por paredes finas compostas por grandes células de ar, formadas pela evaporação da água durante o processo de termoformagem, comprovando a expansão do material.

O controle apresentou superfície com poros, presença de

rugosidades ou imperfeições, e fratura com presença de alvéolos em grande quantidade. Nas bandejas revestidas com álcool polivinílico, as superfícies se mostraram mais homogêneas, com poros recobertos pelos revestimentos, apresentando pequenas rachaduras e imperfeições. A superfície da bandeja RB4\_107 mostrou-se mais uniforme que a da bandeja RB3\_325 (Figura 34). Com relação as fraturas das bandejas revestidas, observou-se a presença dos alvéolos, mas como a espessura do revestimento é cerca de 20 vezes menor, não foi possível visualizar nitidamente o mesmo.



**Figura 34** - Micrografias eletrônicas das superfícies e fraturas das bandejas de amido de mandioca e PVA revestidas com SELVOL 325 e 107



Fonte: o próprio autor, 2014

[...] as setas na Figura 34 indicam os poros das superfícies recobertas com os revestimentos aplicados (SELVOL 325 e 107).

### **5.3.3 Seleção da Bandeja Revestida para Testes Preliminares de Armazenamento de Alimentos**

Após toda caracterização das bandejas revestidas, foram avaliados os resultados obtidos nas análises de capacidade de absorção de água, nas propriedades mecânicas e nas propriedades de barreira, para selecionar a melhor formulação que seria aplicada no armazenamento de alimentos, pois o objetivo de desenvolver estes revestimentos é proteger as bandejas da exsudação de água dos alimentos durante o armazenamento, mantendo sua integridade física e não alterando a qualidade do alimento armazenado.

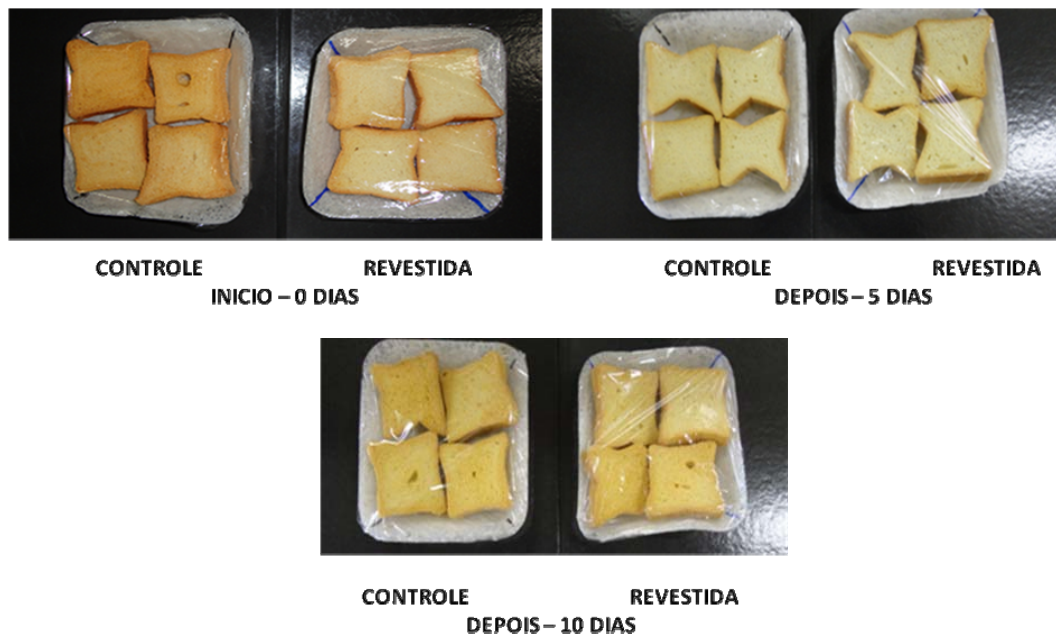
A formulação que apresentou a menor capacidade de absorção de água (Figura 29), o menor ganho de água nas isotermas de sorção (Figura 30) e a melhor resistência à tração, com boa flexibilidade (Tabela 10) foi a RB3\_325 (revestida com SELVOL 325). Sendo assim, esta formulação foi a selecionada para os testes preliminares de armazenamento de alimentos.

## **5.4 QUARTA ETAPA: APLICAÇÃO DAS BANDEJAS REVESTIDAS NO ARMAZENAMENTO DE ALIMENTOS E CARACTERIZAÇÃO**

### **5.4.1 Aparência dos Conjuntos (Bandejas e Produtos)**

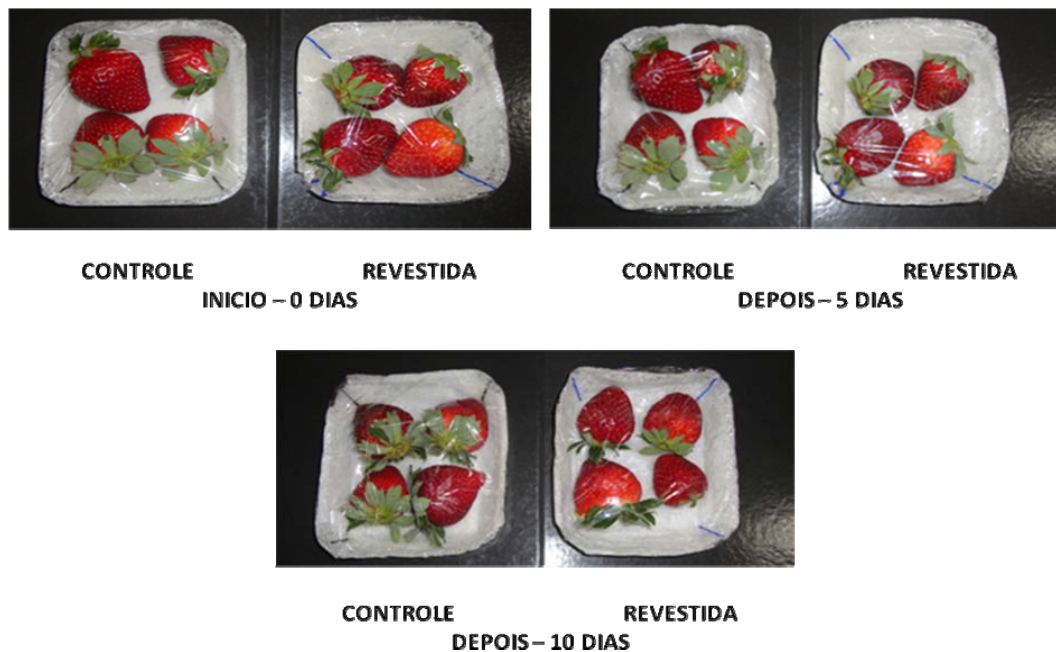
As bandejas revestidas foram empregadas no armazenamento de torradas, morangos e tomates cereja. As Figuras 35, 36 e 37 mostram a aparência das bandejas contendo os produtos (conjuntos) no início dos ensaios (0 dias) e após condicionamento de 5 e 10 d. Observou-se que as bandejas de torradas, armazenadas sob UR de 58%, não apresentaram alteração de formato e elas permaneceram firmes e secas. As bandejas de morangos e tomates cereja, que foram armazenadas sob UR de 85% apresentaram pequena redução de tamanho e não estavam tão firmes como no início. Observou-se que o revestimento em contato com o alimento estava em boas condições após os 10 d, mas a bandeja absorveu umidade pelo lado que não havia sido revestido, mesmo estando protegida pelo filme de PVC.

**Figura 35** - Bandejas revestida e controle no início, após 5 e 10 dias de armazenamento de torradas sob UR de 58% a 25°C em estufa B.O.D.



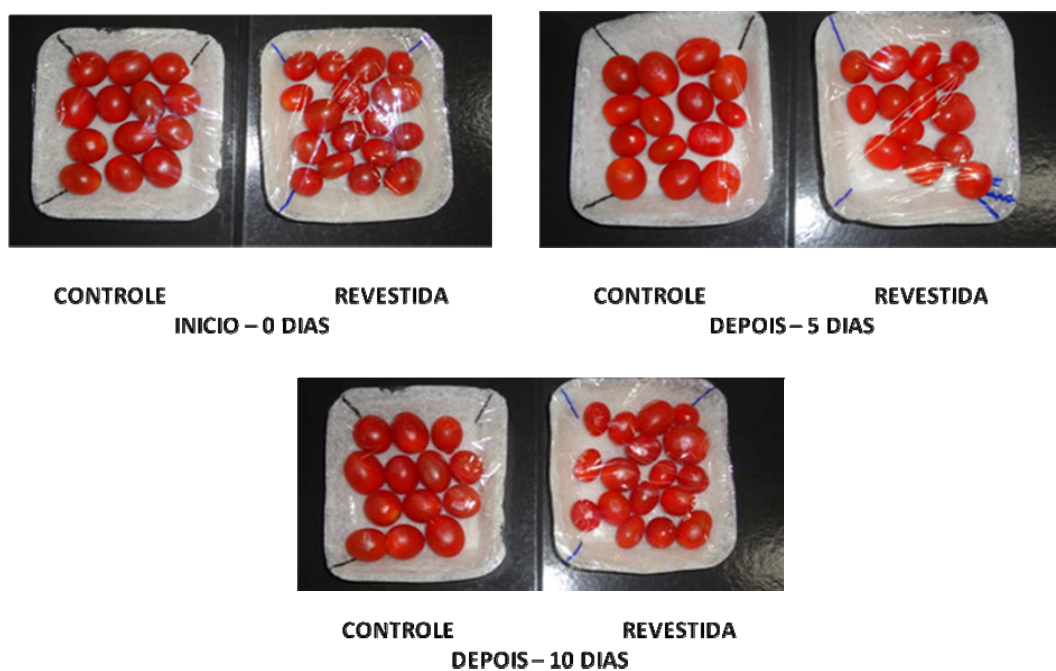
**Fonte:** o próprio autor, 2014

**Figura 36** - Bandejas revestida e controle no início, após 5 e 10 dias de armazenamento de morangos sob UR de 85% a 4°C em câmara fria



Fonte: o próprio autor, 2014

**Figura 37** - Bandejas revestida e controle no início, após 5 e 10 dias de armazenamento de tomates cereja sob UR de 85% a 4°C em câmara fria



Fonte: o próprio autor, 2014

### 5.4.2 Alterações de Massa das Bandejas no Armazenamento

As bandejas foram pesadas no tempo 0 e após 5 e 10 d de armazenamento dos alimentos, e as alterações de massa das bandejas em função da massa inicial foram registradas, conforme apresentado na Tabela 13.

**Tabela 13** - Valores do ganho de massa (%) das bandejas durante o armazenamento de alimentos por 5 d e 10 d

Formulações	Torradas (UR 58%)		Morangos (UR 85%)		Tomates Cereja (UR 85%)	
	5d	10d	5d	10d	5d	10d
CONTROLE	1,22 <sup>b, C</sup> (± 0,09)	1,18 <sup>a, C</sup> (± 0,53)	27,12 <sup>a, A</sup> (± 2,03)		32,62 <sup>a, A</sup> (± 0,63)	11,83 <sup>a, B</sup> (± 0,66)
RB3_325	2,61 <sup>a, A</sup> (± 0,41)	1,74 <sup>a, C</sup> (± 0,22)	37,84 <sup>b, B</sup> (± 10,85)	32,92 <sup>a, A</sup> (± 1,16)	12,04 <sup>a, A</sup> (± 0,23)	16,16 <sup>a, B</sup> (± 0,25)

<sup>a, b</sup> Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma coluna (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

<sup>A, B</sup> Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma linha (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

Pode-se observar que, em todos os tempos e para todos os produtos (Tabela 13), os ganhos de massa foram menores para as bandejas controle. Isto pode ser explicado pela presença do revestimento, pois as bandejas apresentam estrutura porosa, com grande capacidade de sorção de água e, possivelmente, na bandeja revestida o revestimento tenha impedido a saída de água retida nos poros do material. Uma alternativa seria revestir os dois lados da bandeja.

As bandejas revestidas empregadas para embalar torradas tiveram um ganho médio de massa de 2,61% após 5 d e 1,74% após 10 d. Já no armazenamento dos morangos, as bandejas revestidas apresentaram ganho médio de 37,84% de massa após 5 d e de 32,92% após 10 d. Com relação ao armazenamento do tomate cereja, o ganho médio das bandejas revestidas foi de 12,04% de massa com 5 d e de 16,16% após 10 d (Tabela 13).

Dentre os produtos armazenados, o maior ganho de massa foi observado nas bandejas que armazenaram os morangos, pois este é um produto

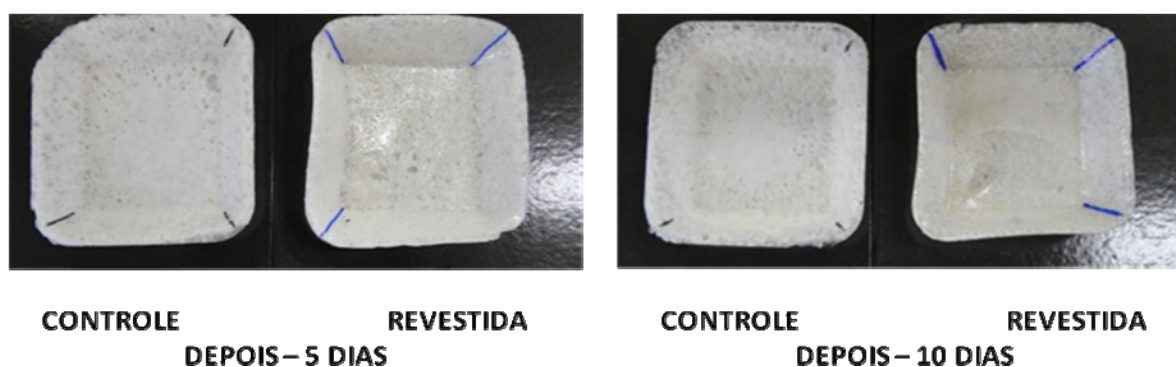
que apresenta maior exsudação de água. Mali e Marim (2013) estudaram o emprego de bandejas biodegradáveis de bagaço de mandioca e álcool polivinílico no armazenamento de torradas, queijo e presunto, e observaram que o maior ganho de massa ocorreu no armazenamento do presunto, com 35% de ganho médio.

#### 5.4.3 Aparência das Bandejas após Armazenamento

Avaliando a aparência das bandejas, percebeu-se que as utilizadas para armazenar torradas não sofreram alterações ao longo do período de armazenamento sob UR de 58%, conforme Figura 38. O mesmo acontecendo com as bandejas que armazenaram os tomates cereja, conforme Figura 40. Já as bandejas empregadas para embalar morangos apresentaram pequenas deformações ao longo do período de armazenamento, quando comparadas a controle, conforme Figura 39. Observou-se que o revestimento em contato com o alimento estava em boas condições após os 10 d. O revestimento das bandejas que armazenaram morangos apresentaram algumas manchas provenientes dos morangos, mas mesmo assim tinham boas condições. A bandeja absorveu umidade pelo lado que não havia sido revestido, mesmo estando protegida pelo filme de PVC.

Mali e Marim (2013) observaram que as bandejas biodegradáveis de bagaço de mandioca e álcool polivinílico empregadas na embalagem de queijo e de presunto aumentaram em média 5% da sua largura ao final de 10 d de armazenamento, mostrando que estas bandejas não foram uma embalagem adequada para estes produtos.

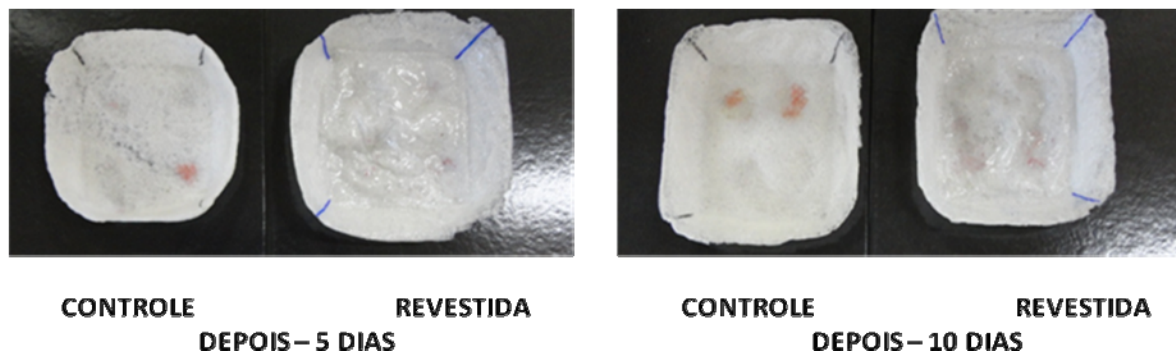
**Figura 38** - Aparência das bandejas revestida e controle após 5 e 10 d de armazenamento de torradas sob UR de 58% a 25°C em estufa B.O.D.



Fonte: o próprio autor, 2014

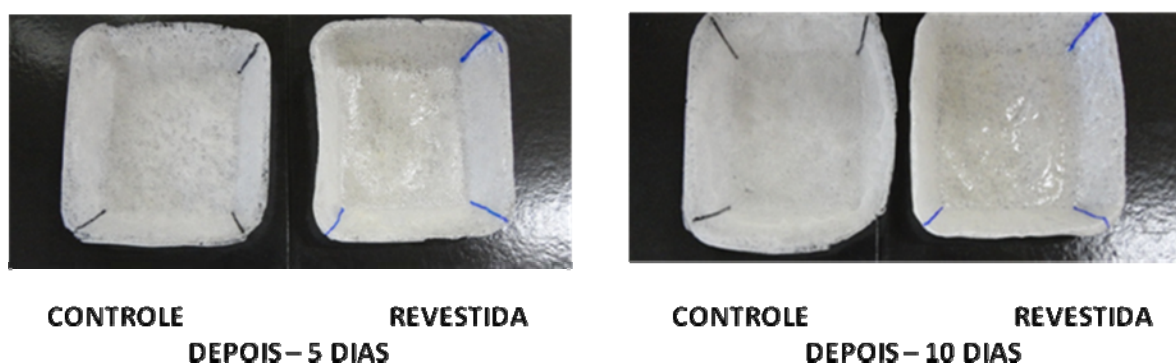


**Figura 39** - Aparência das bandejas revestida e controle após 5 e 10 d de armazenamento de morangos sob UR de 85% a 4°C em câmara fria



Fonte: o próprio autor, 2014

**Figura 40** - Aparência das bandejas revestida e controle após 5 e 10 d de armazenamento de tomates cereja sob UR de 85% a 4°C em câmara fria



Fonte: o próprio autor, 2014

#### 5.4.4 Propriedades Mecânicas de Tração das Bandejas após Armazenamento

Os resultados das propriedades mecânicas (resistência máxima à tração (RMT) e alongamento na ruptura) após 5 e 10 d de armazenamento estão apresentados nas Tabelas 14, 15, 16 e 17.

Após 5 d de armazenamento, com relação à resistência à tração, observou-se que as bandejas revestidas de torradas e morangos apresentaram diferença significativa em relação à bandeja controle. Ambas aumentaram a resistência à tração com a aplicação do revestimento. Houve aumento da resistência à tração da bandeja que embalou o tomate cereja, mas sem diferença significativa (Tabela 14).

Com relação aos resultados das bandejas que embalaram os diferentes alimentos, houve diferença significativa entre as bandejas controle que armazenaram alimentos com menor  $a_a$  (torradas e tomates cereja) e com maior  $a_a$  (morangos), que exsudou mais água durante o armazenamento. Já as bandejas revestidas apresentaram maior resistência que as controle, e não houve diferença significativa entre os alimentos embalados (Tabela 14).

Ainda após 5 d de armazenamento, e com relação ao alongamento na ruptura, as bandejas usadas para a embalagem dos morangos e tomates cereja, que foram armazenadas sob UR de 85%, apresentaram um alongamento superior devido ao revestimento aplicado, com diferença significativa entre a bandeja controle e a revestida (Tabela 15). Analisando os resultados das bandejas revestidas que embalaram diferentes produtos, as que armazenaram morangos e tomates cereja apresentaram maior alongamento na ruptura que a de torrada, possivelmente pela absorção de água pelas bandejas, que ficaram mais flexíveis.

**Tabela 14** - Resistência à tração (MPa) das bandejas após 5 d de armazenamento de torradas, morangos e tomates cereja

Formulação	Torradas (UR 58%)	Morangos (UR 85%)	Tomates cereja (UR 85%)
CONTROLE	0,55 <sup>b, A</sup> ( $\pm$ 0,13)	0,19 <sup>b, B</sup> ( $\pm$ 0,02)	0,66 <sup>a, A</sup> ( $\pm$ 0,12)
RB3_325	1,28 <sup>a, A</sup> ( $\pm$ 0,54)	0,80 <sup>a, A</sup> ( $\pm$ 0,23)	0,80 <sup>a, A</sup> ( $\pm$ 0,12)

<sup>a,b</sup> Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma coluna (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

<sup>A,B</sup> Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma linha (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

**Tabela 15** - Alongamento na ruptura (%) das bandejas após 5 d de armazenamento de torradas, morangos e tomates cereja

Formulação	Torradas (UR 58%)	Morangos (UR 85%)	Tomates cereja (UR 85%)
CONTROLE	1,68 <sup>a, B</sup> ( $\pm$ 0,54)	19,80 <sup>b, A</sup> ( $\pm$ 20,09)	1,68 <sup>b, B</sup> ( $\pm$ 0,54)
RB3_325	3,16 <sup>a, B</sup> ( $\pm$ 2,36)	198,01 <sup>a, A</sup> ( $\pm$ 56,56)	130,87 <sup>a, A</sup> ( $\pm$ 71,82)

<sup>a,b</sup> Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma coluna (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

<sup>A,B</sup> Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma linha (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

Após 10 d de armazenamento, os resultados de resistência à tração das bandejas controle e revestida não apresentaram diferença significativa entre si (Tabela 16) e houve um leve aumento com a aplicação do revestimento. O alongamento na ruptura após 10 d apresentou a mesma tendência que aos 5 d, isto



é, as bandejas que armazenaram alimentos com maior  $a_a$  (morangos e tomates cereja) e ficaram condicionadas sob UR de 85%, apresentaram maior flexibilidade, com diferença significativa entre os resultados (Tabela 17).

**Tabela 16** - Resistência à tração (MPa) das bandejas após 10 d de armazenamento de torradas, morangos e tomates cereja

Formulação	Torradas (UR 58%)	Morangos (UR 85%)	Tomates cereja (UR 85%)
CONTROLE	1,03 <sup>A</sup> ( $\pm$ 0,24)	0,29 <sup>a, B</sup> ( $\pm$ 0,05)	1,00 <sup>a, A</sup> ( $\pm$ 0,37)
RB3_325	-	0,48 <sup>a, B</sup> ( $\pm$ 0,19)	1,16 <sup>a, A</sup> ( $\pm$ 0,20)

<sup>a, b</sup> Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma coluna (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

<sup>A, B</sup> Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma linha (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

**Tabela 17** - Alongamento na ruptura (%) das bandejas após 10 d de armazenamento de torradas, morangos e tomates cereja.

Formulação	Torradas (UR 58%)	Morangos (UR 85%)	Tomates cereja (UR 85%)
CONTROLE	2,00 <sup>B</sup> ( $\pm$ 0,57)	10,22 <sup>b, A</sup> ( $\pm$ 2,27)	3,06 <sup>b, B</sup> ( $\pm$ 0,93)
RB3_325	-	181,85 <sup>a, B</sup> ( $\pm$ 91,41)	150,00 <sup>a, B</sup> ( $\pm$ 150,00)

<sup>a, b</sup> Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma coluna (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

<sup>A, B</sup> Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma linha (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

Em ambos os períodos de armazenamento, as bandejas empregadas apresentaram um aumento na resistência à tração e no alongamento na ruptura, com a aplicação do revestimento, indicando que o revestimento melhorou essas propriedades da bandeja durante o armazenamento dos alimentos.

Mali e Marim (2013) observaram que as bandejas biodegradáveis de bagaço de mandioca e álcool polivinílico empregadas na embalagem de queijo e de presunto apresentaram decréscimo significativo na resistência à tração e aumento na elongação após 10 d de armazenamento, com maior efeito nas bandejas que armazenaram presunto. Já as que embalaram torradas não apresentaram alterações nas propriedades mecânicas, e isto pode estar relacionado à baixa umidade do produto.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1 CONCLUSÕES

Os revestimentos produzidos com álcool polivinílico de menor grau de hidrólise (SELVOL 540 e 203) apresentaram maior solubilidade em água, maior permeabilidade de vapor de água e maior ganho de água nas isotermas de sorção, quando comparados aos revestimentos produzidos com álcool polivinílico de maior grau de hidrólise (SELVOL 325 e 107).

Avaliando as propriedades mecânicas dos revestimentos, foi possível observar que os produzidos com álcool polivinílico de maior grau de hidrólise (SELVOL 325 e 107) apresentaram maior rigidez (módulo de Young) que os produzidos com álcool polivinílico de menor grau de hidrólise (SELVOL 540 e 203), e isto está relacionado ao maior número de interações entre as cadeias do polímero.

As micrografias eletrônicas dos revestimentos apresentaram superfície contínua, lisa e sem a presença de rugosidades ou imperfeições, e fratura coesa, sem poros ou fissuras, sendo consideradas homogêneas.

As bandejas biodegradáveis foram revestidas com os revestimentos produzidos com SELVOL 325 e 107 (menos higroscópicos e hidrofílicos). A incorporação destes revestimentos nas bandejas biodegradáveis foi realizada pela técnica de pincelamento, resultando em bandejas com ótima aparência, com espessuras similares, indicando uniformidade de processo na aplicação dos revestimentos.

As bandejas revestidas apresentaram superfícies mais homogêneas, com poros recobertos e pequenas rachaduras e imperfeições. Houve redução de cerca de 50% da capacidade de absorção de água das bandejas revestidas quando comparadas ao controle. A resistência máxima à tração aumentou com a aplicação do revestimento, assim como houve um ligeiro aumento da flexibilidade da bandeja.

A bandeja revestida com SELVOL 325 (formulação RB3\_325) foi a selecionada para o armazenamento de alimentos, pois apresentou a menor capacidade de sorção de água e melhor resistência à tração.

Durante os testes de armazenamento dos alimentos (torradas, morangos e tomates cereja) as bandejas revestidas apresentaram pouca redução de tamanho, pequenas deformações ao longo do período de armazenamento, mas sem

perder o formato, e maior ganho de massa quando armazenaram morangos, pois este é um produto que apresenta maior exsudação de água. Com relação às propriedades mecânicas, houve um aumento na resistência à tração e no alongamento na ruptura.

As bandejas biodegradáveis de amido de mandioca e PVA, revestidas com álcool polivinílico SELVOL 325, produzidas neste trabalho, podem ser utilizadas no armazenamento de produtos perecíveis, como frutas, hortaliças e frios, mas ainda sofrem alterações quando em contato com produtos com elevada exsudação de água, como os morangos, e com alta umidade relativa de armazenamento (UR 85%). Os melhores resultados foram obtidos para produtos com menor exsudação de água e em ambientes com menores umidades relativas.

## **6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- a) Revestir os dois lados da bandejas com o revestimento SELVOL 325;
- b) Adicionar um componente mais hidrofóbico ao revestimento de PVA.

## REFERÊNCIAS

ABD EL-KADER, F. H.; GAFER, S. A.; BASHA, A. F.; BANNAN, S. I.; BASHA, M. A. F. Thermal and optical properties of gelatin/poly (vinyl alcohol) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 413-420, 2010.

ABNT – Associação Brasileira de normas Técnicas. NBR NM ISO 535. **Papel e cartão. Determinação da capacidade de absorção de água. Método de Cobb**, 1999.

ABNT – Associação Brasileira de normas Técnicas. NBR 15448-1:2008. **Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis. Parte 1: Terminologia**, 2008.

ABRAPEX – Associação Brasileira de Poliestireno Expandido. Disponível em: <http://www.abrapex.com.br/Geral.html>. Acesso em 10 set. 2014.

ABRE – Associação Brasileira de Embalagem. Disponível em: <http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/>. Acesso em 01 abr. 2015.

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Disponível em: <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2013.pdf>. Acesso em 10 set. 2014.

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Disponível em: [http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/perfil2013\\_abiplast\\_final\\_web.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/perfil2013_abiplast_final_web.pdf) e [http://file.abiplast.org.br/download/links/abiplast\\_coletiva\\_de\\_imprensa\\_2013.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/links/abiplast_coletiva_de_imprensa_2013.pdf). Acesso em 10 set. 2014.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Manole, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test method for water vapor transmission of material – E96-00. **Annual book of ASTM Standards**. Philadelphia: ASTM, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM . Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting – D882-02. **Annual Book of ASTM Standards**: Philadelphia: ASTM, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM . Standard terminology of environmental labeling of packaging materials and packages – D5488-94d-02. **Annual Book of ASTM Standards**: Philadelphia: ASTM, 2002.

ANDERSEN, P. J.; HODSON, S. **Foamed starch compositions, articles and method**. EP 0 960 711 A2. 1999.

ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli (álcool vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 11, n. 4, p. 174 – 181, 2001.

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

AVEROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. **Journal of macromolecular Science**. V. C44, n. 03, p. 231-274, 2004.

BARBAROTO, P. R. Microscópio eletrônico de varredura: Medidas para caracterização e análise de materiais. Disponível em: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/SEM.pdf>. Acesso em 26 set. 2014.

BERTAN, L. C. **Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco**. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição). Universidade Estadual de Campinas, 2003.

BILCK, A. P. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis para cobertura de solo, ensacamento de frutos e sacos para mudas**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2010.

BOUCHONNEAU, N.; CARVALHO, A. R.; MACÊDO, A. R. L.; VIANA, L. U.; NASCIMENTO, A. P.; DUARTE, J. B. F. Análise de absorção de água em dois polímeros expandidos: Desenvolvimento do módulo de fluabilidade de um mini-robô submarino. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 181-187, 2010.

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de filmes de amido/poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) adicionados de tween 80 e óleo de soja. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 270-275, 2013.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; E. M. ARAÚJO, E. M. T.; MÉLO, J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6, n. 2, p.127-139, 2011.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

BUKZEM, A. L.; SANTOS, D. M.; ASCHERI, D. P. R. Biofilms based on cassava starch and barley bagasse obtained by thermoplastic extrusion. **Revista Agrotecnologia**, v. 3, n. 2, p. 89–107, 2012.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85–112, 1998.

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

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1ª ed. São Carlos: Artliber Editora, 2004.

CARVALHO, F. A. **Potencial de aplicação de nanocompósitos na produção de embalagens biodegradáveis para alimentos**. 2010. Monografia (Especialização em Bioquímica Aplicada) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2010.

CEREDA, M. P.; FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, É. R.; DEMIATE, I. M. CARVALHO, I. C. B.; LEONEL, M.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. Propriedades gerais do amido. Série Cultura de Tubérculos Amiláceas Latino Americanas, v. 1. São Paulo: **Fundação Cargill**, p. 204, 2002.

CHECCHINATO, F. **Síntese, caracterização e incorporação via polimerização em suspensão do poliestireno de materiais bactericidas obtidos a partir da modificação estrutural do poliestireno e do poli (álcool vinílico)**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.

CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; ILIEVA, V. I. Environmentally Compatible Foamed Articles Based on Potato Starch, Corn Fiber, and Poly(Vinyl Alcohol). **Journal of Cellular Plastics**. v.45, n. 1, p. 17-32, 2009

CORRADINI, E.; LOTTI C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n.4, p. 268-273, 2005.

COSTA JR, E.S.; MANSUR, H.S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana / poli (álcool vinílico) reticulados quimicamente com gluteraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**. v. 31, n.6, p. 1460 – 1466, 2008.

COSTA, D. L. M. G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2007.

DAS, K.; RAY, D.; BANDYOPADHYAY, N. R.; GUPTA, A.; SENGUPTA, S.; SAHOO, S.; MOHANTY, A.; MISRA, M. Preparation and characterization of cross-linked starch/poly (vinyl alcohol) green films with low moisture absorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 5, p. 2176-2185, 2010.

DASH, S.; SWAIN, S. K. Synthesis of thermal and chemical resistant oxygen barrier starch with reinforcement of nano silicon carbide. **Carbohydrate Polymers**. v. 97, p. 758-763, 2013.

DEBIAGI, F. **Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis de amido, bagaço de mandioca e álcool polivinílico com a incorporação de agentes antimicrobianos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2013.

DEBIAGI, F.; MARIM, B. M.; MALI, S. Properties of cassava bagasse and poly vinyl alcohol biodegradable foams. **Journal of Polymers and the Environment**, 2014.

FARIA, F. O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 487-492, 2012.

GALDEANO, M. C. **Filmes e laminados biodegradáveis de aveia com diferentes plastificantes, produzidos por casting e extrusão**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2007.

GALDEANO, M. C.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; GARCÍA, M.A. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 532-538, 2009.

GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. **Starch/Stärke**, v. 52, n. 4, p. 118-124, 2000.

GENNADIOS, A. **Protein – Based films and coatings**. London: CRC Press, 2002.

GIROTO, A. S. **Nanocompósitos para a liberação controlada de compostos triazínicos aplicados como defensivos agrícolas**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2013.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190-195, 1992.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.

GOODSHIP, V. Polyvinyl alcohol: materials, processing and applications. **Shrewsbury: Smithers Rapra Press**, 2009.

GUAN, J.; HANNA, M. A. Selected morphological and functional properties of extruded acetylated starch–cellulose foams. **Bioresour. Technol.** 97 (14), 1716–1726, 2006.

GUILBERT, S.; GONTARD, N. Agro-polymers for edible and biodegradable films: review of agricultural polymeric materials, physical and mechanical characteristics. In: HAN, J.H. **Innovations in Food Packaging**. Londres: Elsevier, p. 263 – 276, 2005.

HOFMANN, T.; LINKE, L.; TSIAPOURIS, A.; ZIEMS, A. Porous Materials Made from Starch. **Chemical Engineering Technology**, v.21, n. 7, p. 580-584, 1998.

JANG, J.; LEE, D. K. Plasticizer effect on the melting and crystallization behavior of polyvinyl alcohol. **Polymer**, v. 44, n. 26, p. 8139-8146, 2003.



JAYASEKARA, R.; HARDING, I.; BOWATER, I.; CHRISTIE, G. B. Y.; LONERGAN G.T. Preparation, surface modification and characterization of solution cast starch PVA blended films. **Polymer Testing**, v. 23, n. 1, p. 17-27, 2004.

KACZMAREK, H.; PODGÓRSKI, A. The effect of UV-irradiation on poly (vinyl alcohol) composites with montmorillonite. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**, v. 191, n. 2-3, p. 209-215, 2007.

LAWTON, J. W., SHOGREN, R. L., TIEFENBACHER, K. F. Aspen fiber addition improves the mechanical properties of baked cornstarch foams. **Ind. Crops Prod.** 19 (1), 41–48, 2004.

LI, B.; XIE, B. Synthesis and characterization of Konjac glucomannan/poly (vinyl alcohol) interpenetrating polymer networks. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 6, p. 2775-2780, 2004.

LIU, H.; XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1348-1368, 2009.

LIU, Z.; DONG, Y.; MEN, H.; JIANG, M.; TONG, J.; ZHOU, J. Post-crosslinking modification of thermoplastic starch/PVA blend films by using sodium hexametaphosphate. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 473-477, 2012.

LOURDIN, D.; RING, G.S.; COLONNA, P. Study of plasticizer-oligomer and plasticizer-polymer interactions by dielectric analysis: maltose-glycerol and amylose-glycerol-water systems. **Carbohydrate Research**, v.306, p.551-558, 1998.

MAIA, G. A; SOUSA, P. H. M.; LIMA, A. S. **Processamento de frutas tropicais**. Fortaleza: Editora UFC, 2007. 320 p.

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

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.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 453-460, 2006.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, jan./mar. 2010.

MALI, S.; MARIM, B. M. Emprego de bandejas biodegradáveis de bagaço de mandioca e álcool polivinílico como embalagem de alimentos. In: Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia, n. 3, 2013, Londrina. **Anais do III Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia**, Londrina: BBR, v. 2, 2013. p.343-346.

MANCINELLI, K. C. B. **Micro e nanocompósitos de poli (álcool vinílico) contendo 2H-MoS<sub>2</sub> e Li<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)MoS<sub>2</sub>**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2013.

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**. v. 36, n. 5, p. 680-685, 2013.

MATSUDA, D. K. M.; VERCELHEZE, A. E. S.; CARVALHO, G. M.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 705-711, 2013.

MELLO, L. R. P. F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce niodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 187-193, 2014.

MORAES, I. C.; SILVA, G. G. D.; CARVALHO, R. A.; HABITANTE, A. M. Q. B.; BERGO, P. V. A.; SOBRAL, P. J. A. Influência do grau de hidrólise do poli(vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli(vinil álcool) plastificados com glicerol. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas , 28(3): 738-745, jul.-set. 2008.

MOHSIN, M.; HOSSIN, A.; HAIK, Y. Thermal and mechanical properties of poly (vinyl alcohol) plasticized with glycerol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p. 3102-3109, 2013.

OCTAVIANO, C. Mudança de petróleo para biomassa impulsiona a química verde. **ComCiência**, n. 130, 2011. Disponível em: <http://comciencia.scielo.br/cgi-bin/wxis.exe/iah/> Acesso em 06 nov. 2014.

OLIVATO, J. B. **Blendas de amido termoplástico e poliéster: estudo da influência de compatibilizantes e agentes de reforço. 2013.** Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

OLIVEIRA, L. S. **Reaproveitamento de resíduos de poliestireno expandido (ISOPOR®) em compósitos cimentícios. 2013.** Dissertação (Mestrado em Materiais e Processos de Fabricação) - Universidade Federal de São João del-Rei, São João Del Rei. 2013.

PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal Food Science**, v. 53, p. 1216–1219, 1988.

PELISSARI, F. M. **Produção e caracterização de filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano. 2009.** Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2009.

RAHMAN, W. A. W. A.; SIN, L. T.; RAHMAT, A. R.; SAMAD, A. A. Thermal behavior and interactions of cassava starch filled with glycerol plasticized polyvinyl alcohol blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 805-810, 2010.

RIBEIRO, W. X. **Caracterização de biofilme à base de zeína e ácido oléico adicionado de nanocarbonato. 2014.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto. 2014.

SALGADO, P. R.; SCHMIDT, V. C. R.; ORTIZ, S. E. M.; MAURI, A. N.; LAURINDO, J. B. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 3, p. 435–443, 2008.

SANTOS, R. A. L. Aplicação de nanoargilas no desenvolvimento de filmes biodegradáveis. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2010.

SARANTOPOULOS, C. 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.** Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

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

SCHMIDT, V. C. R.; LAURINDO, J. B. Characterization of foams obtained from cassava starch, cellulose fibres and dolomitic limestone by a thermopressing process. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, n. 1, p. 185-192, 2010.

SHIRAI, M. A. **Desenvolvimento de materiais biodegradáveis a base de amido e poli (ácido láctico) produzidos por extrusão termoplástica**. 2013. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2013.

SHIRAI, M. A.; OLIVATO, J. B.; GARCIA, P. S.; MULLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Thermoplastic starch/polyester films: Effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 4112-4117, 2013.

SILVA, G. G. D.; SOBRAL, P. J. A.; CARVALHO, R. A.; BERGO, P. V. A.; MENDIETA-TABOADA, O.; HABITANTE, A. M. Q. B. Biodegradable films based on blends of gelatin and poly (vinyl alcohol): effect of PVA type or concentration on some physical properties of films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 16, n. 4, p. 276-285, 2008.

SIN, L. T.; RAHMAN, W. A. W. A.; RAHMAT, A. R.; SAMAD, A. A. Computational modeling and experimental infrared spectroscopy of hydrogen bonding interactions in polyvinyl alcohol – starch blends. **Polymer**, v. 51, n. 5, p. 1206-1211, 2010.

SJÖQVIST, M.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Processing and water absorption behavior of foamed potato starch. **Journal of Cellular Plastics**, v. 46, n. 6, p. 497-517, 2010.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 6, p. 1-14, 2000.

SOBRAL, P. J. A.; OCUNO, D. Water vapor permeability of myofibrillar protein based biofilms. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 3, p. 11-16, 2000.

SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; HUBINGER, M. D.; ROQUES, M. A. Mechanical water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 423-432, 2001.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química orgânica**. v. 1, 7 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2001.

SOUSA, G. M. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos e aplicação na conservação de massa alimentícia fresca**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia. 2012.

SUDHAMANI, S. R.; PRASAD, M. S.; SANKAR, K.U. DSC and FTIR studies on gellan and polyvinyl alcohol (PVA) blend films. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 3, p. 245-250, 2003.

TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. **Carbohydrate Polymers**. v. 85, p. 7 – 16, 2011.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch—composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 151–165, 2004.

VIVANCO, M. L. M. **Desidratação osmótica em soluções ternárias, secagem e transições térmicas de filé de tilápia (*Oreochromis niloticus*)**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2003.

VERCELHEZE, A. E. S.; OLIVEIRA, A. L. M.; REZENDE, M. I.; MULLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Physical properties, photo- and bio- degradation of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 266-274, 2013.

XIANDA, Y.; ANLAI, W.; SUQIN, C. Water-vapour permeability of polyvinyl alcohol films. **Desalination**. v. 62, p. 293 – 297, 1987.

XU, Y.; HANNA, M. A. Preparation and properties of biodegradable foams from starch acetate and poly (tetramethylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 4, p. 521-529, 2005.

YOUNG, M. L.; SU, H. K.; SEON, J. K. Preparation and characteristics of  $\beta$ -chitin and poly (vinyl alcohol) blend. **Polymer**, v. 37, n. 26, p. 5897-5905, 1996.

WITT, M. A. **Quitosana enxertada com anidrido ftálico e blendas de quitosana/poli (vinil álcool)/ácido sulfossuccínico para aplicação como condutores protônicos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2008.

ZANELA, J. **Desenvolvimento e caracterização de material biodegradável a base de amido e poli (vinil álcool)**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2013.

## **ANEXOS**

## ANEXO A

Polímeros - ISSN 1678-51694

Type of article: Scientific-Technical

**FILMES DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO COM DIFERENTES GRAUS DE HIDRÓLISE E DE POLIMERIZAÇÃO**Fabíola Azanha de Carvalho<sup>1</sup>, Ana Paula Bilck<sup>2</sup>, Fábio Yamashita<sup>2</sup> e Suzana Mali<sup>1\*</sup><sup>1</sup> *Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, Universidade Estadual de Londrina – UEL, Londrina, Paraná, Brasil*<sup>2</sup> *Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina – UEL, Londrina, Paraná, Brasil*

\*smali@uel.br

**Resumo**

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de álcool polivinílico (PVA) e a avaliação do efeito dos diferentes graus de hidrólise (GH) e graus de polimerização (GP) sobre as propriedades dos filmes obtidos, com vistas à sua aplicação como revestimentos de embalagens biodegradáveis de amido, que são hidrofílicas. Quatro tipos de PVA (GH entre 88,0 e 98,4% e GP entre 150 e 2000) foram usados para produzir filmes pela técnica de *casting* empregando-se glicerol como plastificante. O efeito do GH foi mais importante sobre as propriedades dos filmes que o GP. Os filmes de PVA com menor GH (SELVOL 540 e 203) apresentaram maior solubilidade, maior permeabilidade ao vapor de água e capacidade de sorção de água, foram menos rígidos e apresentaram maiores temperaturas de transição vítrea e de fusão quando comparados aos filmes de PVA com maior GH (SELVOL 325 e 107).

**Palavras-chaves:** álcool polivinílico, filme biodegradável, *casting*.**Abstract**

This study aimed to develop biodegradable films based on polyvinyl alcohol (PVA) and the evaluation of the effect of different degrees of hydrolysis (DH) e degrees of polymerization (DP) on the properties of films obtained with a view to its application as biodegradable starch packaging coatings which are hydrophilic. Four types of PVA (DH between 88.0 and 98.4% and DP between 150 and 2000) were used to produce films by the casting technique employing glycerol as plasticizer. The effect of DH was most important for films properties than DP effect. PVA films with lower DH (SELVOL 540 and 203) showed higher solubility, water vapor permeability and water sorption capacity, and also were less rigid, and had higher glass transition and melting temperatures when compared to PVA films with higher GH (SELVOL 325 and 107).

**Keywords:** polyvinyl alcohol, biodegradable packaging, casting.



## 1. Introdução

Embalagens são recipientes que armazenam produtos temporariamente, individualmente ou agrupando unidades, tendo como principal função protegê-lo e estender seu prazo de validade (*shelf life*), viabilizando sua distribuição, identificação e consumo<sup>(1)</sup>. O consumidor está cada vez mais à procura por produtos diversificados e de alta qualidade, mas os produtos alimentícios se degradam com muita rapidez e uma das ferramentas para proteger os produtos são as embalagens, que podem retardar sua degradação, estender sua vida útil, conservar os efeitos benéficos do processamento, e manter a qualidade e segurança do alimento ao consumidor<sup>(2)</sup>. As embalagens convencionais, constituídas por polímeros sintéticos provenientes do petróleo, mais utilizadas são: polietilenos (PE), polipropilenos (PP), poliésteres (PET), poliestirenos (PS) e policloreto de vinila (PVC)<sup>(3)</sup>. As vantagens do uso destes materiais poliméricos são inúmeras, mas a maior desvantagem é que não são biodegradáveis e têm fonte não renovável. Sendo assim, seu uso deveria ser restrito e novas alternativas deveriam ser estudadas para minimizar os problemas ambientais<sup>(4)</sup>.

O álcool polivinílico (PVA) é um polímero sintético, não tóxico, biodegradável, biocompatível e promissor para a produção de embalagens biodegradáveis, deixando-as tão resistentes quanto as embalagens plásticas convencionais, apresentando elevada resistência mecânica, propriedade de adesão, alta resistência à tração e compressão, boa flexibilidade, barreira ao oxigênio, aromas, óleos e solventes. Possui diversas aplicações comerciais, como: revestimento de papel, estabilizante de emulsão, filmes para embalagens<sup>(5-7)</sup>, na forma de adesivos, emulsificantes, protetores de colóides na indústria têxtil, de papel, médica e na obtenção de membranas anfífilas para imobilização de enzimas<sup>8</sup>.

Em escala industrial, o PVA é um polímero obtido a partir da reação de modificação química do poli (acetato de vinila), ou seja, inicialmente pela polimerização do acetato de vinila seguida da reação de hidrólise alcalina em solução alcoólica do poli (acetato

de vinila) em álcool polivinílico. A relação entre o percentual de hidroxilas e o número inicial de radicais acetato no copolímero final representa o grau de hidrólise (GH) do PVA. As propriedades do álcool polivinílico dependem do seu grau de polimerização e do grau de hidrólise<sup>(8)</sup>. Industrialmente são produzidos diversos tipos de PVA, com diferentes GH e graus de polimerização (GP). Quanto ao GH, são classificados em parcialmente hidrolisados (acima de 88%) ou altamente hidrolisados (98-99%), e quanto ao grau de polimerização, em muito baixa viscosidade (viscosidade = 3 - 4 cP; GP = 150 - 300), baixa viscosidade (viscosidade = 5 - 6 cP; GP = 350 - 650), média viscosidade (viscosidade = 22 - 30 cP; GP = 1000 - 1500) e alta viscosidade (viscosidade = 45 - 72 cP; GP = 1600 - 2200)<sup>(8-11)</sup>.

Na técnica de *casting*, muito utilizada para produção de materiais biodegradáveis, o polímero é dissolvido em um solvente e aquecido (solução filmogênica). Esta solução é colocada sobre um suporte e levada para secar até que todo o solvente evapore. A vantagem desta técnica é que os filmes produzidos podem ser sujeitos a diversos testes, mas este processo não pode ser usado em escala industrial, devido ao alto custo no preparo das soluções<sup>(11,12)</sup>. Alguns parâmetros devem ser controlados, como a espessura, que pode influenciar nas propriedades mecânicas e na permeabilidade ao vapor de água de filmes hidrofílicos. O controle da espessura depende largamente da viscosidade da solução filmogênica<sup>(13)</sup>.

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de álcool polivinílico e a avaliação do efeito dos diferentes graus de hidrólise e de polimerização sobre as propriedades dos filmes obtidos, com vistas à aplicação destes filmes como revestimentos de embalagens de alimentos biodegradáveis constituindo uma alternativa para a redução de resíduos sólidos no ambiente e da dependência de uso dos produtos plásticos derivados de petróleo.

## 2. Experimental

### 2.1 Material

Os álcoois polivinílicos, com diferentes graus de hidrólise (GH) e de polimerização (GP), utilizados neste trabalho foram adquiridos da Sekisui Specialty Chemicals America. Os tipos testados foram os: SELVOL 203 (GH = 88,1%, GP = 150 - 300), SELVOL 540 (GH = 88,0%, GP = 1600-2000), SELVOL 107 (GH = 98,3%, GP = 350 - 650 ) e SELVOL 325 (GH = 98,4%, GP = 1000 - 1500). O glicerol, usado como plastificante, de grau técnico, foi adquirido da Dinâmica Ltda.

### 2.2 Preparo dos filmes

Os filmes foram produzidos pela técnica de *casting* e para cada tipo de PVA foram preparados 500 mL de solução filmogênica na concentração de 2% (p/v), com a adição de 0,25 g de glicerol/ g de PVA. O PVA e o glicerol foram homogeneizados em béquer de vidro com auxílio de água destilada fervente e bastão de vidro. A solução foi levada para banho-maria a  $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , com agitação manual constante por 30 min, onde a temperatura da solução ficou em torno de  $85^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Após o preparo, a solução foi sonicada por 10 min sob temperatura ambiente para retirada de bolhas de ar. As soluções filmogênicas foram vertidas em placas de vidro ( $0,35 \text{ g de solução filmogênica/cm}^2$ ), que foram secas em estufa com circulação e renovação de ar a  $30^{\circ}\text{C} / 24 \text{ h}$  para obtenção dos filmes. Após secagem, os filmes foram retirados das placas e condicionados sob umidade relativa (UR) de 58% em estufa incubadora tipo B.O.D. contendo solução saturada de brometo de sódio a  $25^{\circ}\text{C}$ , para posterior caracterização.

## **2.3 Caracterização dos filmes**

### **2.3.1 Espessura**

A espessura dos filmes foi determinada utilizando um micrômetro digital Digimess IP 54 (Brasil) com resolução de 1  $\mu\text{m}$ . Foi realizada uma média aritmética de três pontos em seis corpos de prova para cada amostra.

### **2.3.2 Solubilidade em água**

As amostras (3 x 3cm) foram secas em estufa com circulação e renovação de ar a 60°C por 24 h e pesadas (peso inicial em base seca). Foram então mergulhadas em erlenmeyers de 250 mL contendo 80 mL de água destilada, fechados com folha de alumínio e agitados lentamente por 24 h a 25°C em incubadora orbital. Após este período, as amostras foram removidas e secas em estufa com circulação e renovação de ar (60°C por 24 h) para determinar a massa do material que não foi solubilizado (peso final). A solubilidade foi expressa pela porcentagem de material seco solubilizado<sup>(14)</sup>. As análises foram realizadas em triplicata.

### **2.3.3 Permeabilidade ao vapor de água**

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada pelo método gravimétrico de acordo com a ASTM E-96-00<sup>(15)</sup> sob temperatura de 25°C. Corpos de prova de cada amostra foram fixados na abertura circular (60 cm) da cápsula de permeabilidade, com o emprego de graxa de silicone, para garantir que a migração de umidade ocorresse exclusivamente através do revestimento. Os ensaios de cada formulação foram feitos em três diferentes gradientes ( $\Delta$ ) de umidade relativa (UR) : ( $\Delta = 0\text{-}33\%$  UR) - com a cápsula de permeabilidade preenchida com cloreto de cálcio anidro (0% UR) e o dessecador contendo solução saturada de cloreto de magnésio (33% UR); ( $\Delta = 33\text{-}64\%$  UR) - com a cápsula de permeabilidade preenchida com cloreto de magnésio (33% UR) e o dessecador contendo

solução saturada de nitrato de sódio (64% UR) e ( $\Delta = 64-90\%$  UR) – com a cápsula de permeabilidade preenchida com solução saturada de nitrato de sódio (64% UR) e dessecador contendo solução saturada de cloreto de bário (90% UR). As cápsulas foram pesadas após 4 h de estabilização do sistema, com posteriores pesagens a cada 3 h por um período total de 48 h. O ganho de massa de cada cápsula foi plotado em função do tempo, e a taxa de permeabilidade ao vapor de água ( $TPermA$ ) calculada como o coeficiente angular da reta obtida. A permeabilidade foi calculada de acordo com a equação (1):

$$PermA = \left[ \frac{TPermA * e}{\left( Ps * \frac{URd - URc}{100} \right)} \right] \quad (1)$$

Onde  $PermA$  é a permeabilidade ao vapor de água (g/msPa), a  $TPermA$  é a taxa de permeabilidade ao vapor de água (g/m<sup>2</sup>s),  $e$  é a espessura do filme,  $Ps$  é a pressão de saturação do vapor de água sob 25°C,  $URd$  e  $URc$  são as umidades relativas no dessecador e na cápsula, respectivamente. As análises foram realizadas em triplicata.

### 2.3.4 Isotermas de sorção de água

As amostras foram desidratadas por 15 d em dessecador contendo CaCl<sub>2</sub> anidro, que manteve a umidade relativa (UR) próxima a 0%. Após este período, as amostras foram colocadas individualmente em um equipamento gerador de isotermas AquaSorp (Decagon Devices, EUA) que opera pelo método de isotermas por ponto de orvalho dinâmico. Uma quantidade de 500 a 800 mg de cada amostra foi colocada no compartimento específico. Um ciclo de dessorção inicial foi programado para que se atingisse a atividade de água mínima para o início do ensaio de adsorção. A varredura no ciclo de adsorção foi realizada na faixa de 0,15 a 0,85 de atividade de água ( $a_w$ ) sob temperatura de 25°C. Após a adsorção, um novo ciclo de dessorção foi realizado para determinação do peso seco da amostra, empregado nos cálculos das umidades de equilíbrios das amostras. As isotermas foram ajustadas ao

modelo de GAB<sup>(16)</sup>, utilizando o software Sorptrack 1.14 (Decagon Devices, EUA) que acompanha o equipamento. O modelo de GAB<sup>(16)</sup> pode ser descrito pela equação (2):

$$M = \frac{m_0 C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (2)$$

Onde  $M$  é a umidade de equilíbrio (g/100 g) das amostras a uma dada atividade de água ( $a_w$ ),  $m_0$  é o teor de água na momocamada (g water/100 g solids),  $C$  e  $K$  são constantes do modelo de GAB. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

### 2.3.5 Cinéticas de sorção de água

As amostras foram finamente cortadas, pesadas (500 mg) e desidratadas por 15 d em dessecador contendo  $\text{CaCl}_2$  anidro, que manteve a umidade relativa (UR) próxima a 0%. As amostras foram então condicionadas em dessecadores contendo diferentes soluções saturadas: cloreto de magnésio (33% UR), brometo de sódio (58% UR) e cloreto de bário (90% UR) a 25°C. As amostras foram pesadas a cada 2 h no 1º dia de análise (2, 4, 6, 8 e 10 h após condicionamento nos dessecadores), e depois, após 24, 30, 36, 48, 54 e 60 h. Todos os testes foram realizados em triplicata. Os dados experimentais foram ajustados para o modelo matemático sugerido por Peleg<sup>(17)</sup> conforme equação (3):

$$M(t) = M_0 + \left( \frac{t}{k_1 + k_2 t} \right) \quad (3)$$

Onde  $M(t)$  é a umidade no tempo  $t$ ,  $M_0$  é a umidade no tempo inicial,  $k_1$  é a taxa de adsorção de água (h/(g água/ g sólidos)) e  $k_2$  é a capacidade de adsorção de água (g sólidos/ g água).

### 2.3.6 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de tração foram determinadas em um texturômetro Stable Micro Systems (modelo TA-XT Plus, Inglaterra), seguindo as normas da ASTM D-882-02<sup>(18)</sup>. Corpos de prova (100 x 25 mm) foram condicionados sob umidade

relativa (UR) de 58% por 48 h a 25°C. Foram analisados 7 corpos de prova de cada amostra, que foram ajustados às garras de tração do equipamento a uma distância inicial de 50 mm e tracionadas com uma velocidade de 0,8 mm/s. As propriedades determinadas foram resistência máxima à tração na ruptura (MPa), alongamento na ruptura (alongação) (%) e módulo de Young ou de elasticidade (MPa).

### **2.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As micrografias da superfície e da fratura das amostras foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Quanta 200 (Oregon, EUA). As amostras foram secas em estufa com circulação e renovação de ar a 40°C por 12 h e mantidas em dessecador com CaCl<sub>2</sub> anidro por 10 d. Após esse período, foram fraturadas manualmente com nitrogênio líquido, fixadas sobre suportes de alumínio e revestidas com uma película de ouro sob pressão. As amostras foram analisadas utilizando-se um acelerador de voltagem de 30 kV.

### **2.3.8 Calorimetria Diferencial de varredura (DSC)**

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um calorímetro Shimadzu DSC 60 no Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL. As amostras dos revestimentos foram secas em estufa com circulação de ar (Marconi, Brasil) a 40°C por 12 h e mantidas em dessecador com CaCl<sub>2</sub> por 15 d. Cerca de 3,0 mg de amostra foram colocadas em recipientes de platina próprios do equipamento, e foram aquecidas de -30°C a 250°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera de hélio. Foram realizadas duas varreduras em cada amostra. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi calculada como o ponto de inflexão da linha de base e a temperatura de fusão ( $T_m$ ), como o pico endotérmico na curva de fluxo do termograma.

### 2.3.9 Análise estatística

A análise estatística dos resultados obtidos foi realizada utilizando o programa computacional Statistica versão 7.0 (Statsoft, Oklahoma, EUA). Foi realizado teste de Tukey (nível de significância de 5%) para comparação das médias.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 Espessura e Solubilidade em água

Os resultados referentes à espessura e solubilidade dos filmes estão apresentados na Tabela 1, e pode-se observar que não houve diferença ( $p \leq 0,05$ ) entre as espessuras dos filmes produzidos com os diferentes tipos de PVAs, e os resultados variaram de 0,151 a 0,159 mm (Tabela 1), o que é um bom indício, já que a espessura é um parâmetro que influencia as propriedades dos filmes e quando controlada permite a uniformidade do material e a validade das comparações entre suas propriedades. De acordo com Sobral<sup>(19)</sup>, em filmes produzidos por *casting*, o controle da espessura depende largamente da viscosidade e do teor de sólidos da solução filmogênica.

Quanto à solubilidade em água, pode-se observar que o GH do PVA afetou a solubilidade dos filmes, assim como o GP (Tabela 1). Os filmes produzidos com SELVOL 540 e 203 (~88% GH), com menor GH, foram mais solúveis que os produzidos com o SELVOL 325 e 107 (~98% GH). Moraes et al.<sup>(20)</sup> observaram as mesmas características em filmes a base de gelatina e PVA com diferentes GH plastificados com glicerol. Segundo Jang e Lee<sup>(21)</sup>, o aumento do GH do PVA diminui a sua solubilidade em água, pois o maior número de grupamentos hidroxila livres aumenta o número de interações (ligações de hidrogênio) realizadas entre as cadeias do polímero, deixando menos hidroxilas livres para interagirem com a água, resultando em decréscimo da solubilidade destes materiais.



O GP afetou apenas a solubilidade dos filmes produzidos com PVAs de maior GH (Tabela 1), o SELVOL 325 (GP = 1000-1500) apresentou menor valor para solubilidade que o SELVOL 107 (GP = 350 – 650). O maior tamanho de cadeia do SELVOL 325 resultou em filmes menos solúveis, possivelmente pelo maior número de interações estabelecidas entre as cadeias, que ficaram menos susceptíveis à interação com a água.

**Tabela 1.** Espessura e solubilidade em água dos filmes de álcool polivinílico

AMOSTRAS	Espessura (mm)	Solubilidade em água (%)
SELVOL 540 (F1)	0,159 <sup>a</sup> (± 0,021)	100 <sup>a</sup> (± 0)
SELVOL 203 (F2)	0,151 <sup>a</sup> (± 0,020)	100 <sup>a</sup> (± 0)
SELVOL 325 (F3)	0,154 <sup>a</sup> (± 0,013)	32,84 <sup>c</sup> (± 5,2)
SELVOL 107 (F4)	0,152 <sup>a</sup> (± 0,018)	61,74 <sup>b</sup> (± 10,4)

<sup>a,b</sup> Médias com letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

### 3.2 Permeabilidade ao vapor de água

Os resultados dos valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes em diferentes gradientes de umidade relativa encontram-se na Tabela 2. A permeabilidade ao vapor de água foi significativamente menor nos filmes produzidos com SELVOL 325 e 107 (~98% GH) que nos filmes produzidos com selvol 540 e 203 (~88% GH), para os gradientes de 0-33% UR e 33-64% UR, enquanto que para o gradiente na maior faixa da UR, o SELVOL 325 apresentou o menor valor (Tabela 2). Pode-se perceber uma tendência dos filmes produzidos com os PVAs de menor grau de apresentarem maiores valores de permeabilidade ao vapor de água, dados estes que estão consistentes com os resultados de solubilidade em água (Tabela 1), uma vez que o processo de permeação depende da solubilidade dos materiais<sup>(13)</sup>. De acordo com Jang e Lee<sup>(21)</sup>, o aumento do GH do PVA aumenta sua resistência à água, o que indica que uma diminuição do GH aumentaria sua higroscopicidade e hidrofiliidade, como observado neste trabalho.

O GP não afetou significativamente os valores de permeabilidade ao vapor de água das amostras (Tabela 2).

Analisando as permeabilidades nas diferentes faixas de umidade relativa, pode-se perceber que os valores foram significativamente menores na menor faixa de  $\Delta UR$  (0 - 33%), e aumentaram entre 8 e 23 vezes nas maiores faixas de  $\Delta UR$  (33 - 64% e 64 - 90%), não apresentando diferença significativa nestas condições (Tabela 2). Tendência similar pode ser observada por alguns autores, que relatam que apesar dos valores dos três gradientes de umidade relativa ( $\Delta UR$ ) serem semelhantes, com o aumento dos valores absolutos de UR houve um aumento da permeabilidade ao vapor de água<sup>(2,22)</sup>.

**Tabela 2** - Permeabilidade ao vapor de água em função do gradiente de umidade relativa ( $\Delta UR$ )

AMOSTRAS	Permeabilidade ao vapor de água (g/m.s.Pa) x 10 <sup>10</sup>		
	$\Delta UR = (0 - 33\%)$	$\Delta UR = (33 - 64\%)$	$\Delta UR = (64 - 90\%)$
SELVOL 540 (F1)	0,413 <sup>a,B</sup> ( $\pm 0,012$ )	4,270 <sup>a,A</sup> ( $\pm 0,444$ )	3,522 <sup>a,A</sup> ( $\pm 0,143$ )
SELVOL 203 (F2)	0,212 <sup>a,b,B</sup> ( $\pm 0,077$ )	3,574 <sup>a,b,A</sup> ( $\pm 0,425$ )	3,436 <sup>a,b,A</sup> ( $\pm 0,205$ )
SELVOL 325 (F3)	0,114 <sup>b,B</sup> ( $\pm 0,104$ )	2,157 <sup>b,A</sup> ( $\pm 0,118$ )	2,647 <sup>b,A</sup> ( $\pm 0,248$ )
SELVOL 107 (F4)	0,129 <sup>b,B</sup> ( $\pm 0,009$ )	2,403 <sup>b,A</sup> ( $\pm 0,441$ )	3,032 <sup>a,b,A</sup> ( $\pm 0,240$ )

<sup>a,b</sup> Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma coluna (teste de Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

<sup>A,B</sup> Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma linha (teste de Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

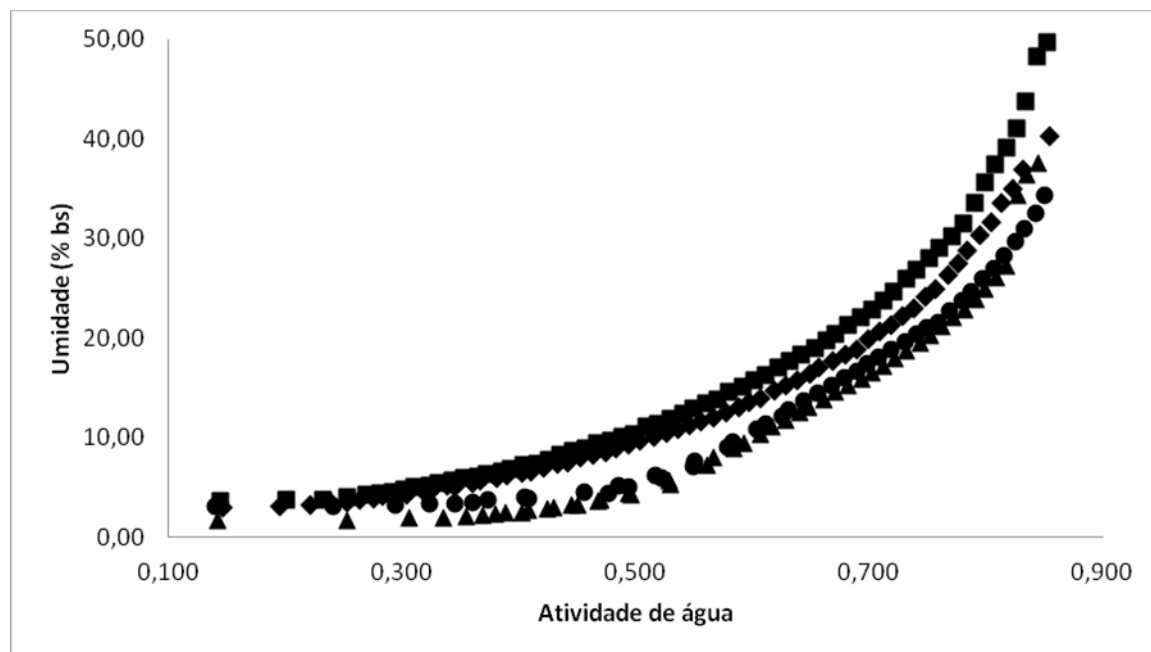
### 3.3 Isotermas de sorção de água

Os dados experimentais das isotermas de sorção dos filmes estão apresentados na Figura 1. Foi possível observar que as amostras SELVOL 540 e 203, com menor GH (88%), apresentaram os maiores ganhos de umidade em função da variação de atividade de água, em toda a faixa de atividade de água estudada, confirmando a tendência dos PVAs de menores graus de hidrólise apresentarem maior hidrofiliabilidade e higroscopicidade<sup>(21)</sup>. Todas as curvas apresentaram isotermas do tipo III (em formato de

“J”<sup>(23)</sup>, que são características de materiais cristalinos, onde o ganho de umidade é muito baixo até o ponto onde os cristais começam a se dissolver na água absorvida na superfície do cristal. Zanela<sup>(8)</sup> observou que as curvas do PVA puro apresentaram características de isotermas do tipo III.

A Tabela 3 mostra os parâmetros calculados pelo modelo de GAB, que foi eficiente para descrever as isotermas de sorção dos PVAs ( $R^2 > 0,98$ ). Os filmes de SELVOL 325 e 107 apresentaram os menores valores de monocamada (6,25 e 6,47 respectivamente), enquanto os de SELVOL 203 e 540 apresentaram os valores mais altos (8,62 e 8,60 respectivamente). O valor da monocamada indica a máxima quantidade de água que pode ser adsorvida em uma única camada por grama de matéria seca pelo material, e está relacionada com a higroscopicidade e hidrofiliabilidade do material<sup>(24,25)</sup>, assim os com maior GH adsorveram menor quantidade de água que os demais. Não foi possível estabelecer uma relação entre o GP e o valor de monocamada das amostras de PVA estudadas.

A constante C está relacionada ao calor de sorção da monocamada<sup>(24-26)</sup>. Os valores apresentados pelos filmes (Tabela 3) foram baixos, onde o SELVOL 540 foi o que apresentou maior calor de sorção da primeira camada e o SELVOL 107 o menor calor de sorção. O parâmetro k, que indica a energia de sorção do vapor de água entre as multicamadas, não apresentou diferença entre os quatro tipos de PVAs. Segundo Brandelero, Grossmann e Yamashita<sup>(27)</sup>, quando  $k = 1$  admite-se que não há interações do vapor de água nas multicamadas ou que não há variação da energia de sorção nas multicamadas, o que ocorre num sólido homogêneo.



**Figura 1.** Isotermas de sorção de água dos filmes de PVAs plastificados com glicerol. ■ SELVOL 540, ◆ SELVOL 203, ▲ SELVOL 325 e ▼ SELVOL 107.

**Tabela 3 -** Parâmetros do modelo GAB para isotermas de sorção dos filmes produzidos

AMOSTRAS	C	K	$m_0$ (g/100 g)	$R^2$
SELVOL 540 (F1)	1,76	0,99	8,60	0,998
SELVOL 203 (F2)	1,50	0,96	8,62	0,999
SELVOL 325 (F3)	1,51	0,99	6,25	0,983
SELVOL 107 (F4)	0,86	1,01	6,47	0,983

\* $M = m_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w / (1 - K \cdot a_w) (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)$ , onde  $M$  é o conteúdo de umidade no equilíbrio a uma atividade de água ( $a_w$ ),  $m_0$  é o valor da monocamada (g água / 100g de sólidos),  $C$  e  $K$  são as constantes (parâmetros GAB).

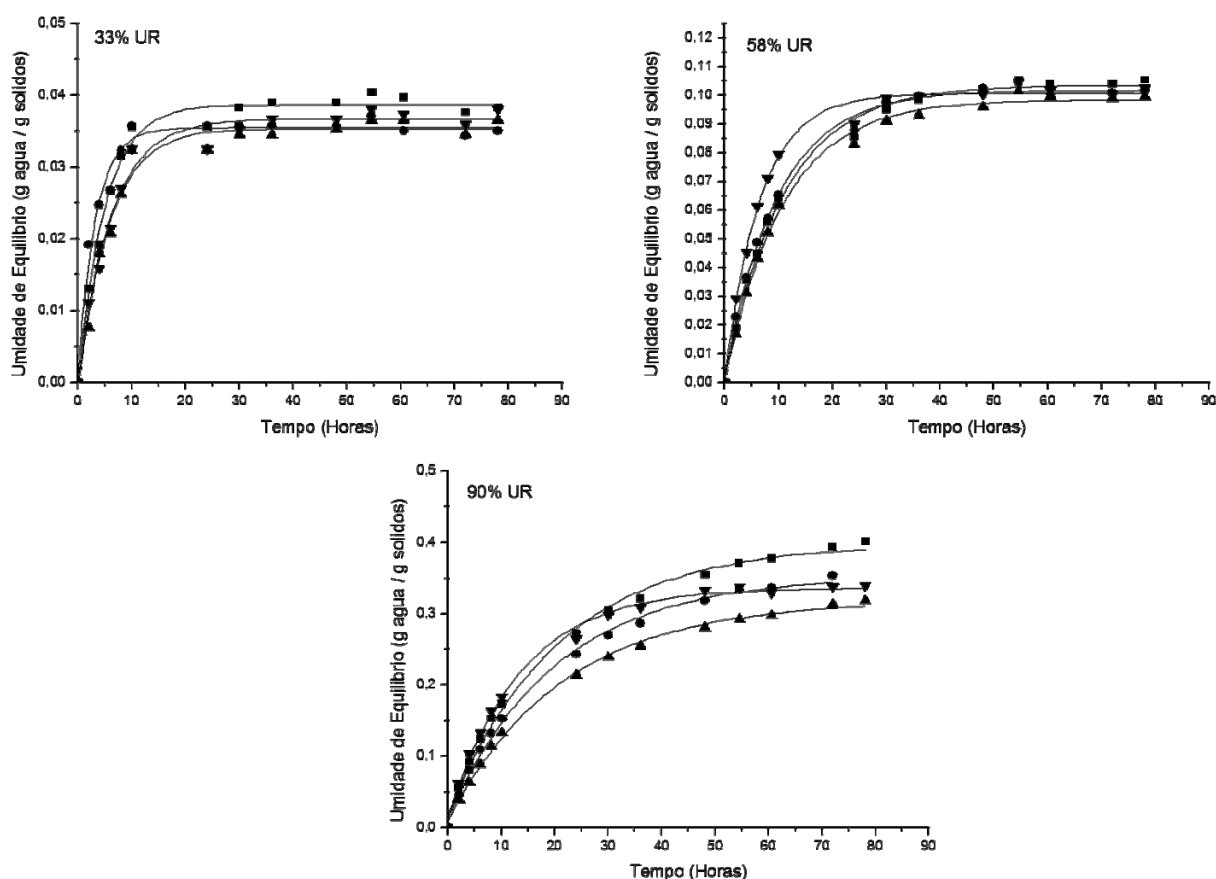
### 3.4 Cinéticas de sorção de água

As curvas de sorção de umidade dos filmes produzidos com os diferentes tipos de PVAs, em diferentes URs, estão apresentadas na Figura 2. Analisando-se a Figura 2 (UR de 33% e UR de 58%), foi possível diferenciar nos estágios iniciais uma região de sorção de umidade mais rápida (primeiras 10 horas) e, após 30 horas de condicionamento, as amostras atingiram o equilíbrio.

O tempo para que as amostras atingissem o equilíbrio foi influenciado pela UR de armazenamento; sob UR de 90% as amostras não atingiram o equilíbrio, e em todos os tempos testados absorveram mais água que as amostras condicionadas a 33 e 58% de UR (Figura 2).

Para facilitar o estudo das cinéticas de sorção de umidade e relacionar os resultados aos diferentes tipos de PVAs empregados, os dados obtidos nos diferentes tempos foram ajustados empregando-se o modelo de Peleg<sup>(17)</sup>. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 4. Neste modelo, a constante  $k_1$  está relacionada com a transferência de massa, e quanto menor seu valor, maior é a velocidade inicial de adsorção de água, e a constante  $k_2$  está relacionada à capacidade máxima de adsorção de água e, quanto menor seu valor, maior é a capacidade total de adsorção<sup>(17,24)</sup>. A umidade relativa influenciou os valores de  $k_1$  e  $k_2$ , que diminuíram com o aumento da UR (Tabela 4). Os resultados mostram que estes filmes tendem a adsorver água rapidamente e em maiores quantidades sob maiores UR.

O SELVOL 325 apresentou os melhores resultados com relação ao parâmetro  $k_1$  nas UR de 58% e 90%, isto é, os maiores valores de  $k_1$ , indicando ser um filme com menor velocidade inicial de adsorção de água, podendo ser utilizado para armazenamento de alimentos perecíveis em maiores UR. Com relação à  $k_2$ , não houve diferença entre os resultados para cada tipo PVA em cada UR. Apenas observou-se que os valores diminuíram com o aumento da UR e que todos têm alta capacidade de adsorção de água em elevadas umidades relativas (Tabela 4).



**Figura 2.** Cinética de sorção de água dos filmes de PVA plastificados com glicerol sob diferentes URs: (a) 33%, (b) 58% e (c) 90%. ■ SELVOL 540, ◆ SELVOL 203, ▲ SELVOL 325 e ▼ SELVOL 107.

**Tabela 4** - Valores dos parâmetros  $k_1$  e  $k_2$ , para os dados de sorção de água ajustados pelo modelo de Peleg\* dos filmes de PVA plastificados com glicerol, sob diferentes URs.

AMOSTRAS	33% UR		58% UR		90% UR	
	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$
SELVOL 540 (F1)	78,55	23,35	74,31	8,19	39,40	2,04
SELVOL 203 (F2)	46,35	26,71	66,24	8,48	29,16	2,75
SELVOL 325 (F3)	104,70	24,71	77,32	8,53	51,74	2,50
SELVOL 107 (F4)	108,83	24,26	42,27	8,87	28,42	2,51

\* $M_{(t)} = M_0 + (t/(k_1 + k_2t))$ , onde  $k_1$  está em h/(g água / g sólidos) e  $k_2$  em g sólidos / g água. Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) em todas as amostras foram maiores que 0,99.

### 3.5 Propriedades mecânicas

Os filmes que apresentaram maior RMT foram os produzidos com SELVOL 540, 325 e 107, e os resultados não apresentaram diferença significativa entre si (Tabela 5). A RMT indica a resistência oferecida pelo material no ponto da ruptura durante o teste de tração<sup>(28)</sup>, e neste trabalho não foi possível fazer uma relação da RMT com o GH ou GP dos PVAs empregados.

Analisando-se os resultados obtidos de alongamento na ruptura (Tabela 5), observou-se que os filmes produzidos com SELVOL 540 e 325, com maior GP, apresentaram os maiores valores em relação aos outros, 262% e 198%, respectivamente. Possivelmente, por apresentarem maior tamanho de cadeia e maior viscosidade, estes polímeros resultem em materiais deformáveis e mais flexíveis.

O módulo de Young é um indicativo da rigidez dos filmes; quanto maior o seu valor, maior a rigidez do material<sup>(22)</sup>. Foi possível observar (Tabela 5) que os filmes produzidos com os PVAs de maior GH (SELVOL 325 e 107) apresentaram maior rigidez (módulo de Young) que os produzidos com os PVAs de menor GH (SELVOL 540 e 203), e isto está relacionado ao maior número de interações entre as cadeias do polímero, com menor mobilidade molecular e maior rigidez. Os valores obtidos foram inferiores aos observados por Galdeano et al.<sup>(29)</sup> em filmes de amido de aveia plastificados com sacarose em UR de 57% (570 MPa) e por Mali et al.<sup>(24)</sup> em filmes de amido de inhame plastificados com glicerol (201 MPa), armazenados sob UR de 58%. Liu et al.<sup>(30)</sup> produziram filmes de PVA / amido de milho plastificados com glicerol, por *casting*, e obtiveram o resultado de 14,28 MPa para o módulo de Young; valor bem próximo ao obtido para o SELVOL 325. Silva et al.<sup>(31)</sup> produziram filmes à base de gelatina com cinco tipos de PVA (GH variando de 88 a 99,7%) e observaram que o filme que apresentou maior resistência máxima à tração foi o produzido com PVA de GH = 91,8% (82,3 MPa).

**Tabela 5** - Propriedades mecânicas dos filmes de PVA plastificados com glicerol sob UR de 58%

<b>Amostra</b>	<b>RMT* (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>
SELVOL 540 (F1)	10,51 <sup>a</sup> (± 2,81)	262,25 <sup>a</sup> (± 65,33)	7,79 <sup>c</sup> (± 1,78)
SELVOL 203 (F2)	3,99 <sup>b</sup> (± 0,80)	96,61 <sup>d</sup> (± 31,73)	7,56 <sup>c</sup> (± 0,77)
SELVOL 325 (F3)	10,05 <sup>a</sup> (± 1,40)	198,08 <sup>a,b</sup> (± 52,44)	15,29 <sup>b</sup> (± 1,00)
SELVOL 107 (F4)	10,23 <sup>a</sup> (± 2,24)	163,29 <sup>b,c</sup> (± 54,51)	21,58 <sup>a</sup> (± 2,24)

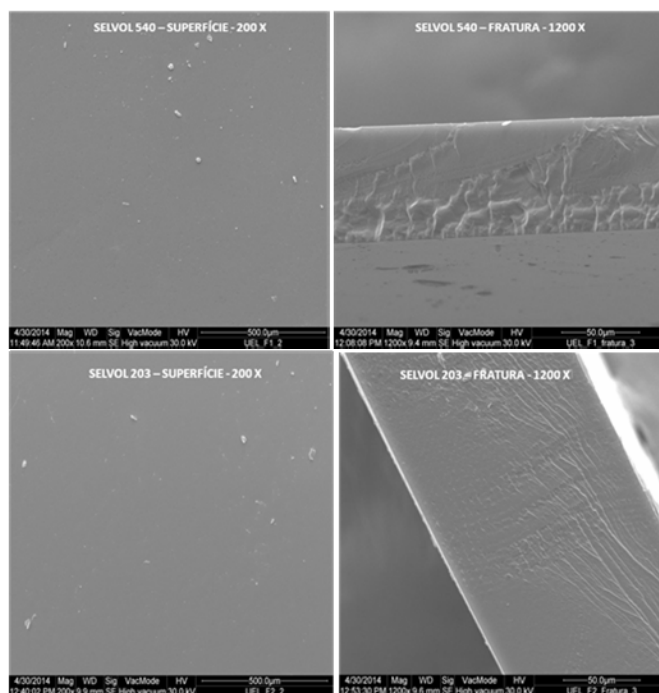
<sup>a,b</sup> Médias com letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

\* Resistência máxima à tração.

### 3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

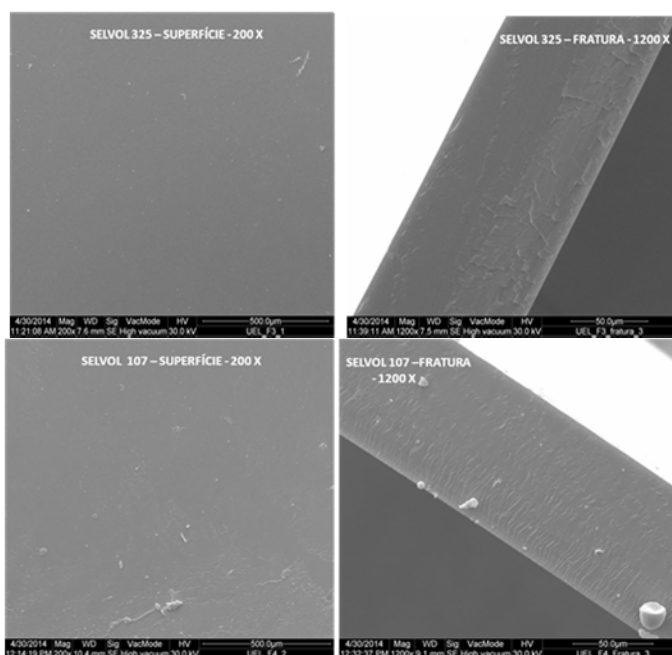
As micrografias das superfícies e fraturas dos filmes de PVA plastificados com glicerol estão apresentadas na Figura 3. Pode-se observar que todos os filmes apresentaram superfície contínua, lisa e sem a presença de rugosidades ou imperfeições, e fratura coesa, sem poros ou fissuras, sendo consideradas homogêneas. Segundo Galdeano et al.<sup>(12)</sup>, uma matriz homogênea é um bom indicador de integridade estrutural dos filmes e, conseqüentemente, de boas propriedades mecânicas e de permeabilidade. Observou-se alguns grânulos na superfície que podem indicar possível contaminação por sujidades presentes nas placas de Petri ou durante o preparo das amostras. Zanela<sup>(8)</sup> produziu filmes de PVA/amido plastificados com glicerol e observou nas micrografias superfícies contínuas, sem a presença de domínios ou separação entre as fases. Nas fraturas dos filmes observou que eram coesas, sem a presença de domínios, poros ou rachaduras.





(a)

(b)



(c)

(d)

**Figura 3.** Microscopia eletrônica de varredura das superfícies e fraturas dos filmes produzidos com PVAs de diferentes graus de hidrólise: (a) SELVOL 540, (b) SELVOL 203, (c) SELVOL 325 e (d) SELVOL 107.

### 3.7 Calorimetria Diferencial de Varredura

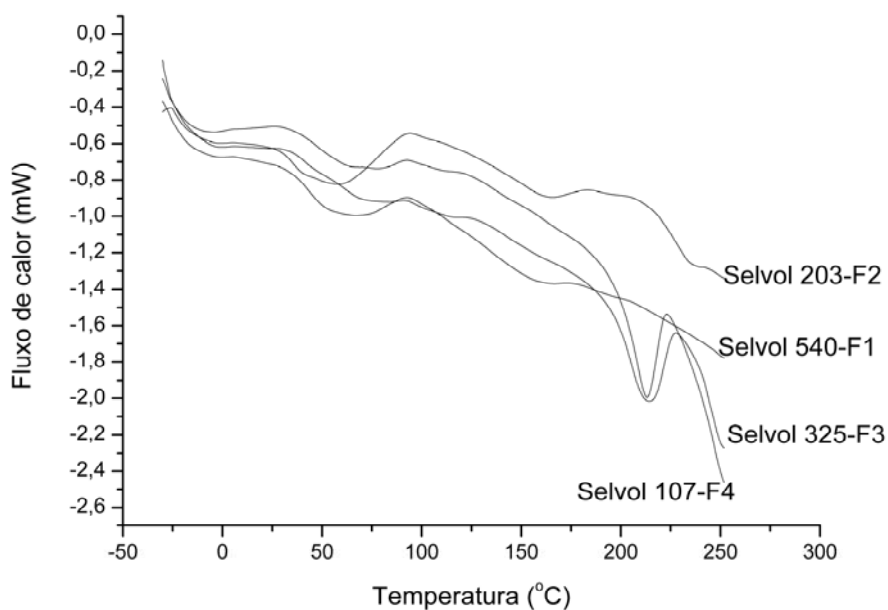
A Figura 4 apresenta os termogramas da 2ª varredura dos filmes de PVA plastificados com glicerol, e a Tabela 6 as propriedades térmicas (temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_m$ )) dos filmes analisados.

As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dos filmes de SELVOL 325 e SELVOL 107 (maior GH) foram mais elevadas que dos revestimentos de SELVOL 540 e SELVOL 203 (menor GH) (Tabela 6). O conhecimento da  $T_g$  dos filmes é uma ferramenta usada para selecionar as melhores condições de armazenamento dos mesmos, uma vez que as propriedades de barreira e mecânicas dos polímeros sofrem grande influência da  $T_g$ . Quando submetidos à uma temperatura acima de  $T_g$ , os materiais estão no estado elastomérico e abaixo de  $T_g$ , os mesmos se encontram no estado vítreo. As cadeias têm mobilidade aumentada no estado elastomérico, e as propriedades físicas e mecânicas sofrem forte mudança de comportamento<sup>(25,28)</sup>. Possivelmente, os filmes produzidos com os PVAs de maior GH, por estabelecerem maiores interações entre as cadeias do polímero, apresentem uma menor mobilidade molecular, o que resultou em maiores valores de  $T_g$ , que por sua vez não foi afetada pelo GP dos PVAs.

As temperaturas de fusão ( $T_m$ ) dos revestimentos de SELVOL 325 e 107 (maior GH) também foram mais elevadas que as dos revestimentos de SELVOL 540 e 203 (Tabela 6), o que possivelmente se explica pelo maior número de interações entre as cadeias do polímero, resultando em filmes com maior  $T_m$ . A  $T_m$  também não foi afetada pelo GP do PVA.

Moraes et al.<sup>(20)</sup> avaliaram filmes de gelatina com PVA de diferentes graus de hidrólise; a  $T_g$  variou de 28,5 a 33,7°C e a  $T_m$  variou de 125,6 a 145,0°C, dados estes que diferiram do presente trabalho onde a  $T_g$  variou de 31,0 a 49,4°C e a  $T_m$  variou de 165,7 a 213,9°C.

Sudhamani et al.<sup>(32)</sup> produziram filmes de gelana e PVA e observaram que o PVA puro apresentou  $T_m$  de 202,7°C, a gelana  $T_m$  de 115,5°C e as blendas  $T_m$  entre 124,7 a 168,1°C com o aumento da quantidade de PVA. Young, Su e Seon<sup>(33)</sup> produziram blendas de PVA e quitina e observaram que o pico da  $T_m$  do PVA diminuiu com o aumento da quantidade de quitina devido a interação molecular.



**Figura 4.** Termogramas obtidos por DSC dos filmes produzidos com PVAs de diferentes graus de hidrólise.

**Tabela 7** - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_m$ ) dos filmes de PVA plastificados com glicerol

<b>Amostra</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>
SELVOL 540 (F1)	32,70	167,20
SELVOL 203 (F2)	31,00	165,70
SELVOL 325 (F3)	49,20	213,95
SELVOL 107 (F4)	49,42	213,33

#### 4. Conclusões

Os filmes biodegradáveis à base de álcool polivinílico foram produzidos pela técnica de *casting*, apresentando boa processabilidade e manuseabilidade, com espessuras similares, indicando uniformidade do material, e o efeito dos diferentes GH foram mais importantes sobre as propriedades dos filmes do que o efeito do GP. Os filmes produzidos com álcool polivinílico de menor grau de hidrólise (SELVOL 540 e 203) apresentaram maior solubilidade em água, maior permeabilidade de vapor de água e maior ganho de água nas isotermas de sorção, quando comparados aos filmes produzidos com álcool polivinílico de maior grau de hidrólise (SELVOL 325 e 107). As micrografias eletrônicas dos filmes apresentaram superfície contínua, lisa e sem a presença de rugosidades ou imperfeições, e fratura coesa, sem poros ou fissuras, sendo consideradas homogêneas, independente do GH ou GP.

As propriedades térmicas foram afetadas pelo GH, os filmes com maior GH (SELVOL 325 e 107) apresentaram maiores temperaturas de transição vítrea e de fusão. O GP afetou a solubilidade dos filmes produzidos com os PVAs de maior GH, neste caso, o maior GP resultou em filmes menos solúveis. O GP também afetou a propriedade mecânica de alongamento na ruptura, maiores GP resultaram em filmes mais flexíveis.

O filme que apresentou a melhor combinação de propriedades de barreira e mecânicas foi produzido com SELVOL 325 (GH 98,4%), sendo considerado o filme de escolha para aplicações futuras em combinação com embalagens de amido.

#### 5. Agradecimentos

À Central Multiusuária de Laboratórios da Universidade Estadual de Londrina (Laboratórios de Microscopia Eletônica e Microanálise e Laboratório de Espectroscopia). Ao CNPq pelo auxílio financeiro (Processo 479768/2012-9) e CAPES (Bolsa de Mestrado).

## 6. Referências

1. ABRE – Associação Brasileira de Embalagem. Acesso em 10 set. 2014. Disponível em: <http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/>.
2. Costa, D. L. M. G. (2007). *Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
3. Debiagi, F., Kobayashi, R.K.T., Nakazato, G., Panagio, L.A., & Mali, S. (2014). Biodegradable active packaging based on cassava bagasse, polyvinyl alcohol and essential oils. *Industrial Crops and Products*, 52, 664 – 670. doi: 10.1016/j.indcrop.2013.11.032.
4. Mello, L. R. P. F., & Mali, S. (2014). Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. *Industrial Crops and Products*, 55, 187 – 193. doi: 10.1016/j.indcrop.2014.02.015.
5. Checchinato, F. (2007). *Síntese, caracterização e incorporação via polimerização em suspensão do poliestireno de materiais bactericidas obtidos a partir da modificação estrutural do poliestireno e do poli (álcool vinílico)*. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
6. Faria, F. O., Vercelheze, A. E. S., & Mali, S. (2012). Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. *Química Nova*, 35 (3), 487-492. doi: 10.1590/S01040422012000300009.
7. Mancinelli, K. C. B. (2013). *Micro e nanocompósitos de poli (álcool vinílico) contendo 2H-MoS<sub>2</sub> e Li<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)MoS<sub>2</sub>*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
8. Zanela, J. (2013). *Desenvolvimento e caracterização de material biodegradável a base de amido e poli (vinil álcool)*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
9. Goodship, V. (2009). *Polyvinyl alcohol: materials, processing and applications*. Shrewsbury: Smithers Rapra Press.
10. Tang, X., & Alavi, S. (2011). Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydrate Polymers*. 85 (1), 7 – 16. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.01.030.
11. Sobral, P. J. A., Menegalli, F. C., Hubinger, M. D., & Roques, M. A. (2001). Mechanical water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, 15 (4), 423-432. doi:10.1016/S0268-005X(01)00061-3.
12. Galdeano, M.C., Wilhelm, A.E., Mali, S., & Grossmann, M.V.E. (2013). Influence of thickness on properties of plasticized oat starch films. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 56 (4), 637 - 644. doi: 10.1590/S1516-89132013000400014.

13. Mali, S., Grossmann, M. V. E., & Yamashita, F. (2010). Starch films: production, properties and potential of utilization. *Semina*, Londrina, 31 (1), 137-156.
14. Gontard, N., Guilbert, S., & Cuq, J. L. (1992). Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, 57 (1), 190-195. doi: 10.1111/j.1365-2621.1992.tb05453.x.
15. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test method for water vapor transmission of material – E96-00. *Annual book of ASTM Standards*. Philadelphia: ASTM, 2000.
16. Bizot, H. (1984). Using the GAB model to construct sorption isotherms. In Jowitt, R., Escher, F., Hallstrom, B., Meffert, H.F.T., & Spiess, W.E.L., Vos, G. (Eds.), *Physical Properties of Foods* (pp 27-41). London: Applied Science Publishers.
17. Peleg, M. (1988). An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal Food Science*, 53, 1216–1219.
18. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM . Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting – D882-02. *Annual Book of ASTM Standards*: Philadelphia: ASTM, 2002.
19. Sobral, P. J. A. (2000). Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 35 (6), 1-14.
20. Moraes, I. C., Silva, G. G. D., Carvalho, R. A., Habitante, A. M. Q. B., Bergo, P. V. A., & Sobral, P. J. A. (2008). Influência do grau de hidrólise do poli(vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli(vinil álcool) plastificados com glicerol. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas , 28(3): 738-745.
21. Jang, J., & Lee, D. K. (2003). Plasticizer effect on the melting and crystallization behavior of polyvinyl alcohol. *Polymer*, 44 (26), 8139-8146. doi:10.1016/j.polymer.2003.10.015.
22. Santos, R.A.L., Müller, Carmen M. O., Grossmann, M.V.E., Mali, S., & Yamashita, F. (2014). Starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/montmorillonite films produced by blow extrusion. *Química Nova*, 37 (6), 937 - 942. doi: 10.5935/0100-4042.20140170.
23. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62 (7), 1723-1732.
24. Mali, S., Sakanaka, L. S., Yamashita, F , & Grossmann, M. V. E. (2005). Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, 60 (3), 283-289. doi:10.1016/j.carbpol.2005.01.003.
25. Shirai, M.A., Grossmann, M.V.E., Mali, S., Yamashita, F., Garcia, P.S., & Müller, C.M.O. (2013) Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. *Carbohydrate Polymers*, 92 (1), 19 – 22. doi:10.1016/j.carbpol.2012.09.038.

26. Shirai, M. A., Olivato, J. B., Garcia, P. S., Muller, C. M. O., Grossmann, M. V. E., & Yamashita, F. (2013). Thermoplastic starch/polyester films: effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition. *Materials Science and Engineering C*, 33 (1), 4112-4117. doi:10.1016/j.msec.2013.05.054.
27. Brandelero, R. P. H., Grossmann, M. V., & Yamashita, F. (2013). Hidrofilicidade de filmes de amido/poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) adicionados de tween 80 e óleo de soja. *Polímeros*, 23 (2), 270-275. Doi: 10.4322/S0104-14282013005000011.
28. Olivato, J. B., Grossmann, M. V. E., Bilck, A. P., Yamashita, F., & Oliveira, L. M. (2013). Starch/polyester films: simultaneous optimisation of the properties for the production of biodegradable plastic bags. *Polímeros*, 23(1), 32-36. doi: 10.1590/S0104-14282013005000017.
29. Galdeano, M. C., Mali, S., Grossmann, M. V. E., Yamashita, F., & García, M.A. (2009). Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. *Materials Science and Engineering C*, 29 (2), 532-538. doi:10.1016/j.msec.2008.09.034.
30. Liu, Z., Dong, Y., Men, H., Jiang, M., Tong, J., & Zhou, J. (2012). Post-crosslinking modification of thermoplastic starch/PVA blend films by using sodium hexametaphosphate. *Carbohydrate Polymers*, 89, 473-477. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.02.076.
31. Silva, G. G. D., Sobral, P. J. A., Carvalho, R. A., Bergo, P. V. A., Mendieta-Taboada, O., & Habitante, A. M. Q. B. (2008). Biodegradable films based on blends of gelatin and poly (vinyl alcohol): effect of PVA type or concentration on some physical properties of films. *Journal of Polymers and the Environment*, 16 (4), 276-285. doi: 10.1007/s10924-008-0112-9.
32. Sudhamani, S. R., Prasad, M. S., & Sankar, K.U. (2003). DSC and FTIR studies on gellan and polyvinyl alcohol (PVA) blend films. *Food Hydrocolloids*, 17 (3), 245-250. doi:10.1016/S0268-005X(02)00057-7.
33. Young, M. L., Su, H. K., & Seon, J. K. (1996). Preparation and characteristics of  $\beta$ -chitin and poly (vinyl alcohol) blend. *Polymer*, 37 (26), 5897-590. doi:10.1016/S0032-3861(96)00449-1.