



V SIMPÓSIO DE BIOQUÍMICA E BIOTECNOLOGIA 05 a 07 de agosto de 2015, Londrina – PR

Propriedades de Barreira e Sorção de Água de Filmes Biodegradáveis de Amido e Fibras Vegetais

Aline Merc¹, Renan Guilherme Marim¹ e Suzana Mali¹

¹Universidade Estadual de Londrina – Departamento de Bioquímica e Biotecnologia
Caixa Postal 6001 – CEP 860051-990 Londrina – PR - E-mail: aline_m_quimica@hotmail.com

RESUMO

Os objetivos deste trabalho foi a produção de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com a incorporação de casca de soja in natura (CS) e celulose microcristalina (CMC), e ainda, a sua caracterização quanto às suas propriedades de barreira e capacidade de sorção de água. Os filmes foram produzidos a partir da mistura de amido de mandioca e glicerol, com diferentes teores de CS ou CMC (0, 2,5 e 5,0%) pelo processo de extrusão. O filme adicionado de 2,5% da CS se mostrou menos higroscópico em comparação aos demais. A permeabilidade ao vapor de água dos filmes não foi afetada pela adição de CMC e apenas a adição de 5% de CS levou ao aumento da permeabilidade ao vapor de água.

Palavras-chave: Resíduos agroindustriais, permeabilidade ao vapor de água e isotermas de sorção de água.

INTRODUÇÃO

Os biopolímeros, tais como os amidos de diferentes fontes, tem sua aplicação restrita para a produção de embalagens biodegradáveis em função da sua higroscopicidade e baixa flexibilidade. Em função disto, e as fibras vegetais têm se destacado como reforço destes polímeros, devida as suas características, e também tem se mostrado efetivas para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira destes materiais (MERCURI et al., 2015; REIS et al., 2015).

Com base nisto, os objetivos deste trabalho foi a produção de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com a incorporação de casca de soja in natura (CS) e celulose microcristalina (CMC), e ainda, a sua caracterização quanto às suas propriedades de barreira e capacidade de sorção de água.

MATERIAL E MÉTODOS

Os filmes biodegradáveis de amido foram produzidos com amido de mandioca (Yoki, Paranaíba-PR), glicerol (Synth-Diadema-SP), e a casca de soja (CS) contendo 31,19% de celulose, que foi gentilmente doada pela SL Alimentos (Mauá da Serra – PR) ou celulose microcristalina (CMC) produzida a partir da CS (MERCURI et al., 2015) contendo 83,78% de celulose. Os filmes foram produzidos, em duas etapas, via extrusão, empregando-se extrusora monorosca (BGM EL-25). Na primeira etapa foram obtidos *pellets* cilíndricos, e as temperaturas utilizadas desde a zona de aquecimento até a matriz fora de 90/130/130/130 °C, com 30 rpm de velocidade do parafuso. Na segunda etapa, a extrusora foi alimentada com os *pellets* obtidos resultando em filmes tubulares produzidos por sopro, e as temperaturas utilizadas foram as

mesmas da peletização. As formulações empregadas para a elaboração dos filmes estão apresentadas na Tabela 1. O filme FC (controle) foi produzido pela mistura de amido e glicerol, sem a adição de CS ou CMC. Os filmes nomeados como F CMC e F CS foram obtidos com a adição da CMC, e com a casca de soja, respectivamente.

Tabela 1: Formulações empregadas para a produção dos filmes.

Filmes	Amido (%)	Glicerol (%)	CMC (%)	CS (%)
FC (controle)	75,0	25	_____	_____
F CMC 2,5%	72,5	25	2,5	_____
F CMC 5%	65,0	30	5	_____
F CS 2,5%	72,5	25	_____	2,5
F CS 5%	65,0	30	_____	5

_____ item não utilizado na formulação do filme

Nas análises de isotermas de sorção de água utilizou-se corpos de prova (2,0 x 2,0 cm que foram colocados em dessecadores por 7 dias contendo cloreto de cálcio anidro (dissecante), foram pesados e colocados em dessecadores contendo diferentes soluções saturadas de sais, que varreram a faixa de umidade relativa (UR) de 11 a 90%, a 25 °C, por 7 d. Então, as amostras foram pesadas e secas em estufa (Marconi MA 035) a 105 °C, por 5 h, sendo novamente mensurado seu peso. As isotermas foram obtidas pela plotagem da umidade no equilíbrio *versus* a atividade de água ($a_w = UR/100$). As isotermas foram ajustadas ao modelo de GAB (Bizot, XX), como segue: $M = (m_0CKa_w)/((1-Ka_w)(1-Ka_w+CKa_w))$, 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.

A solubilidade em água foi determinada de acordo com método proposto por Gontard, Guilbert e Cuq (1992). A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada por método gravimétrico de acordo com a Norma ASTM E 96-95 (1996). Para a análise estatística dos resultados obtidos empregou-se o programa computacional Statistica versão 7.0 (Statsoft, Oklahoma, USA), realizou-se teste de Tukey (nível de significância de 5%) para comparação de médias.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 encontram-se plotadas as isotermas de sorção de água dos filmes produzidos e na Tabela 2 estão os parâmetros calculados a partir do modelo de GAB e seus coeficientes de correlação. Observou-se que ao se aumentar a atividade de água (a_w) houve aumento da umidade de equilíbrio dos filmes, que apresentaram curvas de isotermas características de materiais hidrofílicos, sendo comum encontrar este tipo em filmes de amido (MERCÍ et al., 2015). As umidades de equilíbrio de todas as amostras estiveram próximas na faixa de a_w entre

0 e 0,58, mas de 0,75 a 0,90, as amostras formuladas com 5% de fibras (CS ou CMC) apresentaram as maiores umidades de equilíbrio (Figura 1).

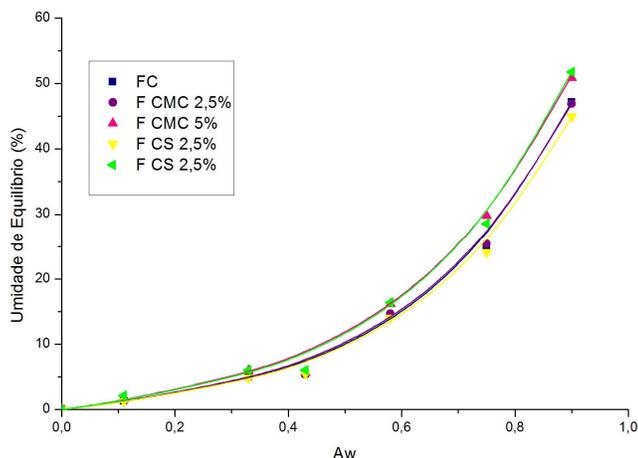


Figura 1: Isotermas de sorção de umidade das amostras dos filmes produzidos. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de GAB. FC- Filme controle; F CMC 2,5%- incorporação de 2,5% de CMC; F CMC 5%- incorporação de 5% de CMC; F CS 2,5%- incorporação de 2,5% de CS; F CS 5%- incorporação de 5% de CS.

Os coeficientes de correlação (R^2) calculados a partir ajuste do modelo de GAB foram satisfatórios ($R^2 = 0,99$) (Tabela 2). O valor de monocamada (m_0) para o filme controle (FC) foi de 15,550 g/100 g e, após a incorporação de 2,5% de fibras (CS ou CMC) observou-se uma pequena diminuição no valor de m_0 para estes filmes; isto indica que após a incorporação destas fibras houve uma diminuição dos sítios de sorção de água destas amostras (ALMEIDA, 2010); e embora essa diminuição seja pequena, pode ser um indicativo de decréscimo na sua higroscopicidade. Para os filmes com uma maior incorporação de fibras (5%) e glicerol (30%), foi verificado um aumento na m_0 que pode ser relacionado ao aumento na concentração de glicerol nestes filmes, que é um plastificante hidrofílico (MERCÍ et al., 2015).

De acordo com a Tabela 3, o filme que apresentou solubilidade significativamente menor (Teste Tukey, $p \leq 0,05$) em relação aos demais foi o F CS 2,5%. Esta diminuição na solubilidade de filmes biodegradáveis devida à incorporação de fibras vegetais foi também verificada por outros autores (REIS et al., 2015). Os filmes que apresentaram os maiores valores de solubilidade foram aqueles incorporados com 5% fibras, isto pode ser justificado devido à maior concentração de glicerol empregada nas formulações destes filmes. Ao comparar os resultados obtidos para a PVA dos filmes pode-se perceber que incorporação de fibras na forma da CS ou CMC não afetou de forma significativa esta propriedade (Tabela 3), exceto para o filme FC CS 5%, que apresentou valor de permeabilidade significativamente maior que as outras amostras. Reis et al. (2015) também não observaram efeito significativo quando adicionaram celulose microcristalina às matrizes de amido e poli (butileno adipato co-tereftalato).

Tabela 2: Parâmetros do modelo de GAB para as amostras de filmes produzidos.

Amostra	C	K	m ₀	R ²
FC	0,867	15,555	15,550	0,990
F CMC 2,5%	0,839	0,953	15,360	0,990
F CMC 5%	0,504	0,740	33,690	0,990
F CS 2,5%	0,894	0,836	15,010	0,990
F CS 5%	0,965	0,830	17,600	0,990

Média ± desvio padrão. Valores em letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste Tukey, $p \leq 0,05$).

Tabela 3: Solubilidade em água dos filmes e permeabilidade ao vapor de água (PVA) sob gradiente de 0-75% de umidade relativa (UR).

Amostra	Solubilidade (%)	PVA (10^{-10}) (g. Pa ⁻¹ . s ⁻¹ . m ⁻¹)
FC	26,26 ± 0,16 ^b	4,05 ± 0,61 ^b
F CMC 2,5%	26,89 ± 0,43 ^b	3,55 ± 0,09 ^b
F CMC 5%	31,36 ± 0,11 ^a	4,08 ± 0,18 ^b
F CS 2,5%	23,59 ± 0,05 ^c	3,73 ± 0,13 ^b
F CS 5%	32,04 ± 0,79 ^a	8,68 ± 1,96 ^a

Média ± desvio padrão. Valores em letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste Tukey, $p \leq 0,05$).

CONCLUSÕES

A amostra F CS 2,5% (com a adição de 2,5% de CA) se mostrou menos higroscópica em comparação às outras formulações de filmes. As amostras incorporadas com 5% de fibras (CS ou CMC) e 30% de glicerol foram as mais higroscópicas. A permeabilidade ao vapor de água dos filmes não foi afetada pela adição de CMC e apenas a adição de 5% de CS levou ao aumento da PVA dos filmes.

Agências de Fomento: Capes e CNPq.

REFERÊNCIAS.

- ALMEIDA, D. M. **Biofilme de blenda de fécula de batata e celulose bacteriana na conservação de fruta minimamente processada**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Brasil, 2010.
- 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.
- 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.
- 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.
- MERCI, A.; URBANO, A.; GROSSMANN, M. V. E.; TISCHER, C. A.; MALI, S. Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion. **Food Research International**,
- REIS, M.O., ZANELA, J., OLIVATO, J., GARCIA, P.S., YAMASHITA, F., GROSSMANN, M.V.E. Microcrystalline cellulose as reinforcement in thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. **Journal of Polymers and Environment**, v.22, p.545-552, 2014.