

## Produção e avaliação de microfibras de celulose para aplicação em filmes de amido de mandioca produzidos por *tape-casting*

R. da SILVA SIMÃO<sup>1</sup>, P. P. de ALMEIDA<sup>1</sup>, N. B. PASCUAL<sup>1</sup> e J. B. LAURINDO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: raquelsimao@hotmail.com

**RESUMO** – Fibras de celulose de eucalipto foram submetidas a tratamentos ácido e mecânico em ultrassom para produção de micropartículas. De acordo com o seu tamanho e estabilidade, selecionaram-se duas microfibras de celulose para adição em filmes de amido: F1 - obtida por tratamento mecânico em ultrassom (tamanho  $\leq 600 \mu\text{m}$ ); e F2- obtida por tratamento ácido + mecânico em ultrassom (tamanho  $\leq 50 \mu\text{m}$ ). Para avaliação do efeito das microfibras de celulose nas propriedades de filmes de amido de mandioca produzidos por *tape-casting*, três formulações de suspensão filmogênica foram testadas: A0 = 5 g amido/100 mL de água + 20 g glicerol/ 100 g amido; A1 = A0 + 0,1 g F1/100 mL água; e A2 = 5 g amido/100 mL água + 30 g glicerol/ 100 g amido + 0,2 g F2/100 mL água. A adição de F1 reduziu à metade a solubilidades dos filmes em relação ao filme A0, sendo esta ainda menor com a adição de F2. A adição de F1 e F2 influenciaram as propriedades mecânicas dos filmes, pelo aumento da sua capacidade de alongamento em 30 vezes, apesar da redução nos valores de Tensão e Módulo de Elasticidade.

## 1. INTRODUÇÃO

Os filmes a base de amido apresentam características (biodegradáveis, transparentes e flexíveis) que os tornam interessantes para aplicação em embalagens de alimentos. Eles apresentam baixa permeabilidade a gases, porém possuem propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água inferiores às dos plásticos sintéticos. Sua higroscopicidade é a principal desvantagem associada ao seu uso, tornando necessária a melhora da sua resistência (Müller *et al.*, 2009).

A fim de suprir essas deficiências, os filmes de amido têm sido adicionados de compostos, tais como fibras de celulose, que apresentam grande compatibilidade com a matriz polimérica de amido, como resultado de interações intermoleculares entre os componentes (Wollerdorfer e Bader, 1998; Curvelo *et al.*, 2001; Follain *et al.*, 2006; Müller, 2007). Os tratamentos de fibras de celulose permitem a produção de micropartículas capazes de se integrar de maneira mais eficiente em estruturas poliméricas. Os tratamentos mais comuns incluem a hidrólise ácida/alcalina, que facilita a quebra das fibras originais em celulose microcristalina (Lu, Weng e Cao, 2005); e o tratamento mecânico em ultrassom, que produz oscilação devido à cavitação, e forças hidrodinâmicas para separar as fibras celulósicas em micro/nano escalas (Wang e Cheng, 2009). Vários estudos afirmam que o tamanho e a concentração de fibras na suspensão filmogênica podem levar a resultados diferentes.

Filmes a base de amido necessitam da adição de plastificantes, como o glicerol, capazes de reduzir as forças intermoleculares, aumentar a mobilidade das cadeias dos polímeros e a flexibilidade dos filmes (Standing *et al.*, 2001; Mali *et al.*, 2010).

O desenvolvimento de filmes pela técnica de *tape-casting* possibilita uma escala de produção industrial. Nesse processo, a suspensão filmogênica é colocada em um reservatório acoplado a uma lâmina niveladora, com abertura ajustada com parafusos micrométricos. A solução filmogênica é espalhada em uma camada fina sobre um suporte, devido ao movimento da lâmina (processo descontínuo). O filme formado é seco sobre o suporte por condução de calor e circulação de ar quente (convecção de calor) (Moraes *et al.*, 2013).

Diante disso, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de microfibras de celulose obtidas com diferentes processos de redução de tamanho, sobre as propriedades de filmes de amido de mandioca produzidos por *tape-casting*.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

O amido de mandioca foi fornecido pela Companhia Lorenz (Indaial, Santa Catarina), contendo 17 a 20% de amilose e 80 a 83% de amilopectina. As fibras utilizadas foram fibras branqueadas de celulose de eucalipto, cedidas pela empresa CENIBRA S/A (Belo Horizonte, Minas Gerais). O glicerol de grau analítico e o ácido clorídrico foram fornecidos pela Vetec Química Fina (Distrito Industrial de Duque de Caxias, Rio de Janeiro).

### 2.2. Tratamentos para Redução do Tamanho das Fibras de Celulose

A Tabela 1 apresenta os métodos utilizados para tratamentos de fibras de celulose.

Tabela 1 – Condições de tratamento de fibras de eucalipto.

Concentração das Suspensões Filmogênicas (g fibras /100mL)	Pré-Tratamento (72 h)	Hidrólise Ácida (80°C) (min)	Tratamento em Ultrassom (min)
0,1	Água destilada	-	30, 60, 90, 120
	Ácido sulfúrico 0,1M	90	30, 60, 90
	Ácido clorídrico 2M	30	30, 60
		60, 90, 120	30
0,2		30, 60, 90	
0,5		30, 60, 90	

A hidrólise foi realizada sob agitação constante a 80 °C, em banho ultratermostático microprocessado com circulador (QUIMIS, Diadema, São Paulo). E para o tratamento de ultrassom, utilizou-se o ultrassom VCX 500 (Sonics & Materials, Inc., Newtown, EUA), com pulso de 59 s *on* e 10 s *off* e amplitude de 35%.

### 2.3. Caracterização das microfibras de celulose

A caracterização das microfibras de celulose foi realizada mediante análises de tamanho de partícula, morfologia e estabilidade (potencial zeta).

O tamanho das fibras foi determinado por difração de laser em Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, Reino Unido), e a morfologia foi analisada em Microscópio Ótico Leica DM4000M, câmera DC300 (Leica Microsystems, Alemanha).

A estabilidade da suspensão de microfibras de celulose foi avaliada pelo potencial zeta, através da medição da diferença de potencial elétrico entre o meio de dispersão e a fase estacionária de fluido ligado às microfibras dispersas em Zetasizer nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Reino Unido).

## **2.5. Elaboração dos filmes de amido e amido/microfibras de celulose por *tape-casting***

A Tabela 2 apresenta as formulações de suspensões de amido-glicerol e amido-glicerol-fibras testadas.

Tabela 2 – Formulações de filmes testadas.

Filme	g amido/100 mL água	g glicerol/100 g amido	g microfibras/100 mL água
1	5	20	0
2	5	22	0
3	5	23	0
4	5	24	0
5	5	25	0
6	5	30	0
7	3	15	0,1
8	4	15	0,1
9	5	15	0,1
10	5	20	0,1
11	5	25	0,1
12	5	30	0,1
14	5	30	0,2

As condições de processo do equipamento de *tape-casting* foram fixadas em: temperatura de espalhamento da suspensão filmogênica a 50 °C; abertura da lâmina niveladora em 3 mm, e velocidade de espalhamento da suspensão de 1,8 cm/s. A secagem dos filmes foi realizada sobre o próprio suporte de espalhamento, com o auxílio de um túnel de secagem. Os filmes resultantes foram condicionados a temperatura ambiente ( $21 \pm 1$  °C) e umidade relativa de 58% durante 2-4 dias antes da sua caracterização.

## **2.5. Caracterização dos Filmes de Amido**

A espessura dos filmes foi determinada em pontos aleatórios de cada amostra, utilizando-se um micrômetro digital MDC-Lite (Mitutoyo Corporation, Japão).

O teor de umidade dos filmes foi determinado em, no mínimo, triplicata, por secagem das amostras com aproximadamente 0,5 g, em estufa a 105 °C por 24 h, de acordo com Association of Official Analytical Chemists (A.O.A.C., 1995).

Determinou-se a solubilidade dos filmes em água conforme proposto em Núñez-Flores *et al.* (2012). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

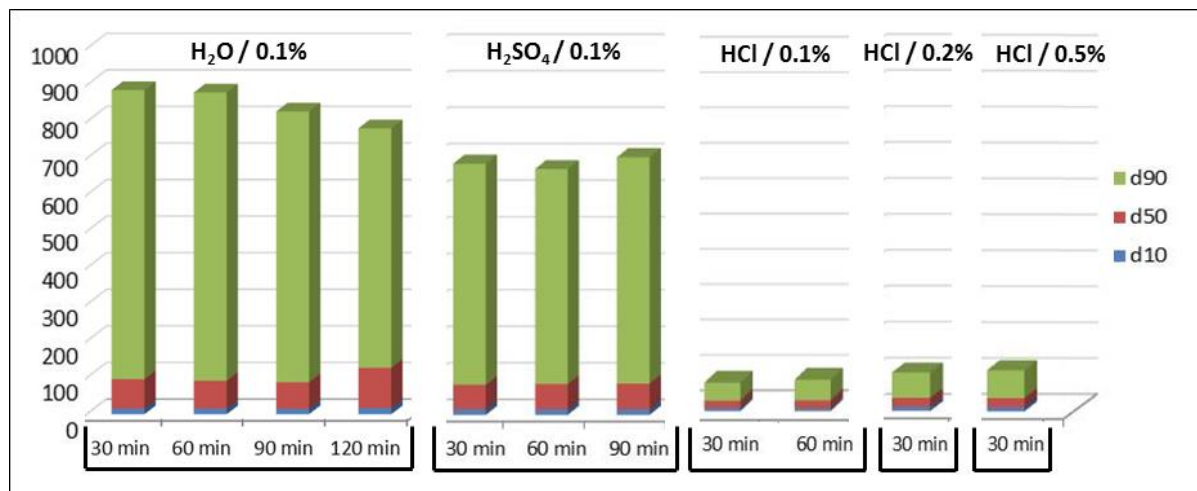
Os testes de tração foram realizados em Texturômetro TA-XT2i (Stable Micro System, Surrey, Reino Unido), conforme proposto em Núñez-Flores *et al.* (2012). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Microfibras de Celulose

As fibras apresentaram uma distribuição de tamanho de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$ , variando entre 6,9-16,4; 17,5-40,6 e 110,4-790,4  $\mu\text{m}$ , respectivamente, confirmando a eficácia dos tratamentos para a produção de microfibras. Tratamentos de HCl + ultrassom resultaram em tamanhos menores ( $d_{90} = 40,63\text{-}77,76 \mu\text{m}$ ), enquanto os tratamentos de  $\text{H}_2\text{O}$  + ultrassom e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + ultrassom resultaram em maiores tamanhos ( $d_{90} = 589,60\text{-}790,42 \mu\text{m}$ ). O tempo de tratamento de ultrassom reduziu proporcionalmente o tamanho da fibra em  $\text{H}_2\text{O}$ , e não afetou as tratadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 1).

Figura 1 – Tamanhos ( $\mu\text{m}$ ) de microfibras produzidas a partir de diferentes tempos (min) de tratamentos em ultrassom ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  + ultrassom e HCl + ultrassom com hidrólise de 90 min).



O potencial zeta (Tabela 3) pode ser utilizado como uma medida das forças eletrostáticas repulsivas e indicação da estabilidade da suspensão de fibras durante o desenvolvimento dos filmes. Enquanto o valor do potencial zeta das fibras sem tratamento foi de  $-5,27 \pm 0,11 \text{ mV}$ , os valores de potencial zeta após os tratamentos variaram entre  $-13,80$  e  $-37,7 \text{ mV}$ . Um valor absoluto menor ou maior do que  $25 \text{ mV}$  é indicativo da capacidade de floculação das fibras ou não, respectivamente. Apesar do tratamento com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + ultrassom reduzir ligeiramente o tamanho das fibras em comparação com o tratamento de  $\text{H}_2\text{O}$  + ultrassom, os resultados dos potenciais zeta de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + ultrassom ( $-13,80$  a  $-18,84 \text{ mV}$ )

indicaram que este não produziu suspensões estáveis, enquanto que o tratamento de H<sub>2</sub>O + ultrassom (-28,77 a -32,25 mV) resultou em suspensões estáveis. Uma vez que o tempo de ultrassom (30 e 60 min) não afetou negativamente o potencial zeta das fibras tratadas com HCl + ultrassom (-33,47 e -37,57 mV, respectivamente), nem o tamanho da fibra (45,08 e 58,16  $\mu$ m, respectivamente), tempos de hidrólise e concentrações de fibras maiores foram testados.

Tabela 3 – Potencial zeta das microfibras obtidas com diferentes tratamentos.

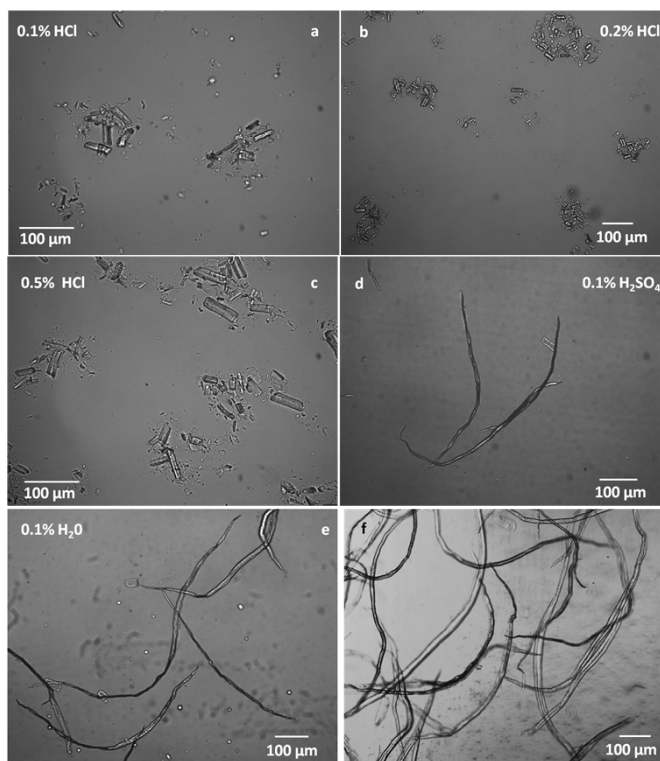
Amostra	g fibras/100mL água	Pré-tratamento (72 h)	Hidrólise 80°C (min)	Tratamento ultrassom (min)	Potencial zeta (mV)	
0	0,5	Água destilada	NO	NO	-5,27 ± 0,11	
1	0,1			30	-32,05 ± 0,21	
2				60	-31,70 ± 0,05	
3				90	-32,25 ± 1,06	
4				120	-28,77 ± 1,25	
5	0,1	Ácido sulfúrico 0,1M	90	30	-13,80 ± 0,71	
6				60	-15,90 ± 0,99	
7				90	-18,84 ± 1,22	
8	0,1	Ácido clorídrico 2 M	30	30	-30,87 ± 1,29	
9			60		-29,20 ± 0,36	
10			90		-27,70 ± 0,56	
11			120		-33,47 ± 0,32	
12	0,2		60	-37,67 ± 1,01		
13			30	-28,07 ± 1,06		
14				60	-28,97 ± 0,25	
15				90	-30,87 ± 0,90	
16	0,5			30	-18,90 ± 0,26	
17				60	-30,83 ± 0,64	
18				90	-27,47 ± 0,15	

Todos os tratamentos de HCl + ultrassom com concentrações de fibras menores (0,1 e 0,2%) resultaram em suspensões estáveis (-27,70 a -37,67 mV), enquanto que a concentração mais elevada de fibra (0,5%) necessitou de tempos de hidrólise maiores ou iguais a 60 minutos para se obter suspensões estáveis.

A microscopia ótica confirmou os tamanhos de fibras de cada tratamento e mostrou que os tratamentos com H<sub>2</sub>O + ultrassom e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + ultrassom resultaram em microfibras maiores e cilíndricas, enquanto que nos tratamentos com HCl + ultrassom, as fibras apresentaram-se sob a forma de fragmentos pequenos com tendência a se agregar em pequenos grupos (Figura 2).

Diante disso, duas microfibras foram selecionadas para o desenvolvimento de filmes de amido com celulose: F1 = 0,1% e tratamento em H<sub>2</sub>O + ultrassom por 90 min; e F2 = 0,5% e tratamento em HCl 60 min + ultrassom 30 min.

Figura 2 – Efeito dos tratamentos sobre a morfologia e o tamanho das fibras (Letras "a", "b", "c" e "d" referem-se aos tratamentos com ácidos nas mesmas condições: 90 min de hidrólise e 30 min de tratamento ultrassônico; letra "e" refere-se ao tratamento de H<sub>2</sub>O e 30 minutos de tratamento com ultrassom e a letra "f" as fibras de celulose sem tratamento).



### 3.2. Filmes de Amido

As formulações com 3 e 4% de amido (Tabela 4) resultaram em suspensões pouco viscosas e difíceis de serem espalhadas. Com 15% de glicerol, os filmes resultantes apresentaram-se quebradiços, bem como os filmes com concentrações de glicerol de 25% ou menores, e os filmes com adição das F2 foram quebradiços. Com 30% de glicerol, os filmes de amido sem fibras e os filmes com adição das F1 e F2 0,1% resultaram excessivamente pegajosos. Assim, as formulações que resultaram em melhores filmes foram: 5% de amido e 20% de glicerol para os filmes de amido sem fibras e com adição das F1 (0,1%), e 30% de glicerol para os filmes com adição das F2 (0,2%).



Tabela 4 – Formulações de filmes testadas

Filme	g amido/100 mL água	g glicerol/100 g amido	g F1/100 mL água	g F2/100 mL água	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
1	5	20	0	0	$94,14 \pm 14,06$
3	5	23	0	0	$111,50 \pm 5,80$
4	5	24	0	0	$94,50 \pm 13,03$
5	5	25	0	0	$100,76 \pm 8,69$
6	3	15	0,1	0	$82,8 \pm 9,1$
7	4	15	0,1	0	$86,0 \pm 4,8$
8	5	15	0,1	0	$104,7 \pm 4,7$
9	5	20	0,1	0	$116,0 \pm 3,9$
10	5	30	0,1	0	$149,4 \pm 5,4$
11	5	20	0	0,1	$105,38 \pm 6,65$
12	5	25	0	0,1	$117,60 \pm 8,68$
13	5	30	0	0,1	$98,00 \pm 12,06$
15	5	30	0	0,2	$99,41 \pm 11,25$

A Tabela 5 apresenta as propriedades físico-químicas, mecânicas e de barreira de água.

Tabela 5 – Espessura (E), Umidade (U), Solubilidade (S), Tensão (T), Alongamento (E) e Módulo de elasticidade Young (Y) dos filmes (A) desenvolvidos com 5 g amido/100 mL água + 20 g glicerol/100 g amido (A0), F0 + 0,1 g F1/100 mL água (A1) e 5 g amido/100 mL água + 30 g glicerol/100 g amido + 0,2 g F2/100 mL água (A2).

A	E ( $\mu\text{m}$ )	U (%)	S (%)	T (MPa)	E (%)	Y (MPa)
A0	$94,14 \pm 14,06^a$	$10.66 \pm 0.16^a$	$21.40 \pm 5.89^a$	$15.78 \pm 4.18^a$	$2.49 \pm 0.64^a$	$5.96 \pm 1.02^a$
A1	$116.0 \pm 3.9^a$	$10.46 \pm 0.25^a$	$8.93 \pm 2.13^b$	$6.04 \pm 0.91^b$	$60.34 \pm 8.80^b$	$0.97 \pm 0.19^b$
A2	$99.41 \pm 11.25^a$	$17.28 \pm 0.50^b$	$6.71 \pm 0.34^c$	$2.85 \pm 0.09^c$	$63.97 \pm 16.10^b$	$0.92 \pm 0.08^b$

Os resultados são a média  $\pm$  desvio padrão. ANOVA: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre os diferentes filmes ( $p \leq 0,05$ ).

Não houve diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) na espessura dos filmes desenvolvidos, mas o filme A2 apresentou um teor de umidade maior, devido à maior quantidade de glicerol utilizada. Por outro lado, a adição de F1 de maior tamanho diminuiu significativamente ( $p \leq 0,05$ ) a solubilidades dos filmes (pela metade), sendo esta ainda menor com a adição de F2. Além de diminuir a solubilidade, a adição de F1 e F2 aumentou significativamente ( $p \leq 0,05$ ) a capacidade de alongamento dos filmes (30 vezes maior), apesar da Tensão e o Módulo de elasticidade terem reduzido.

Trabalhos prévios têm mostrado que as fibras de celulose podem compensar a natureza hidrofílica dos filmes de amido plastificados, melhorando seu manuseamento e resistência à tração (Müller *et al.*, 2009). No geral, fibras grandes melhoram a resistência à tração, mas também reduzem a capacidade do filme de alongamento. E já foi sugerido que tamanhos menores de fibras ou menores concentrações, como as usadas neste trabalho, melhoram a

estabilidade do filme em umidade relativa elevada, sem impactar muito nas propriedades mecânicas.

#### 4. CONCLUSÕES

A adição de microfibras de celulose de tamanhos em torno 50-600  $\mu\text{m}$  em concentrações baixas (0,1-0,2%) melhora consideravelmente a resistência à água e a capacidade de alongamento dos filmes de amido de mandioca, compensando o problema da excessiva rigidez que a celulose normalmente confere a estes filmes.

#### 6. REFERÊNCIAS

- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. *Official methods of analysis of the AOAC International*. 16<sup>a</sup> ed. Arlington, AOAC, 1995.
- CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M.; Thermoplastic starch cellulosic fiber composites: Preliminary results. *Carbohydr. Polym.*, 45, 183-188, 2001.
- FOLLAIN, N.; JOLY, C.; DOLE, P.; ROGE, B.; MATHLOUTHI, M. Quaternary starch based blends: Influence of fourth component addition to the starch/water/glycerol systems. *Carbohydr. Polym.*, 63, 400-407, 2006.
- LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of plasticized starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter. *Macromol. Biosci.* 5(11), 1101-1107, 2005.
- MALI, S., GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Semina: Ci. Agrárias*, Londrina, 31(1), 137-156, 2010.
- MORAES, J. O.; SCHEIBE, A. S.; SERENO, A.; LAURINDO, J. B. Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting. *J. Food Eng.*, 119, 800-808, 2013.
- MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloid.*, 23, 1328-1333, 2009.
- NÚÑEZ-FLORES, R.; GIMÉNEZ, B.; FERNÁNDEZ-MARTÍN, F.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; MONTERO, M. P.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Role of lignosulphonate in properties of fish gelatin films. *Food Hydrocolloid.*, 27, 60-71, 2012.
- STADING, M.; RINDLAV-WESTLING, A.; GATENHOLM, P. Humidity-induced structural transitions in amylose and amylopectin films. *Carbohydr. Polym.*, 45(3), 209-217, 2001.
- WANG, S.; CHENG, Q. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 113(2), 1270-1275, 2009.



WOLLERDORFER, M.; BADER, H. Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers. *Ind. Crop. Prod.*, 8, 105-112, 1998.