

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

R. da SILVA SIMÃO¹, P. P. de ALMEIDA¹, N. B. PASCUAL¹ e J. B. LAURINDO¹

¹ 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
		60, 90, 120	30
		30, 60, 90	
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 ± 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.

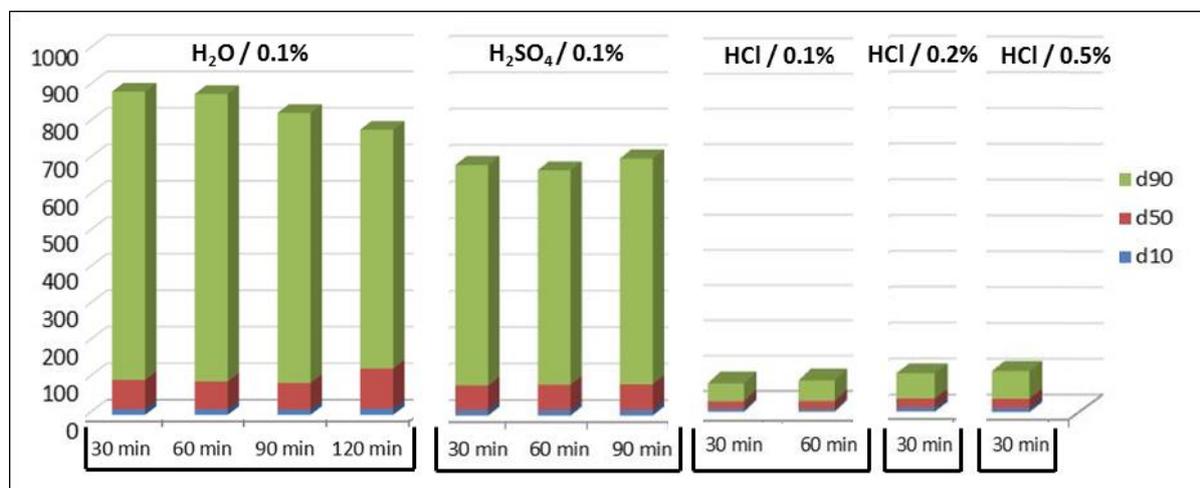
Os testes de tração foram realizados em Texturômetro TA-XT2i (Stable Micro System, Surrey, Reino Unido), conforme proposto em Núñez-Flores *et al.* (2012). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

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 μm , 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 H_2O + ultrassom e H_2SO_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 H_2O , e não afetou as tratadas com H_2SO_4 (Figura 1).

Figura 1 – Tamanhos (μm) de microfibras produzidas a partir de diferentes tempos (min) de tratamentos em ultrassom (H_2SO_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 mV é indicativo da capacidade de floculação das fibras ou não, respectivamente. Apesar do tratamento com H_2SO_4 + ultrassom reduzir ligeiramente o tamanho das fibras em comparação com o tratamento de H_2O + ultrassom, os resultados dos potenciais zeta de H_2SO_4 + ultrassom ($-13,80$ a $-18,84 \text{ mV}$)

indicaram que este não produziu suspensões estáveis, enquanto que o tratamento de H₂O + 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 μm, respectivamente), tempos de hidrólise e concentrações de fibras maiores foram testados.

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

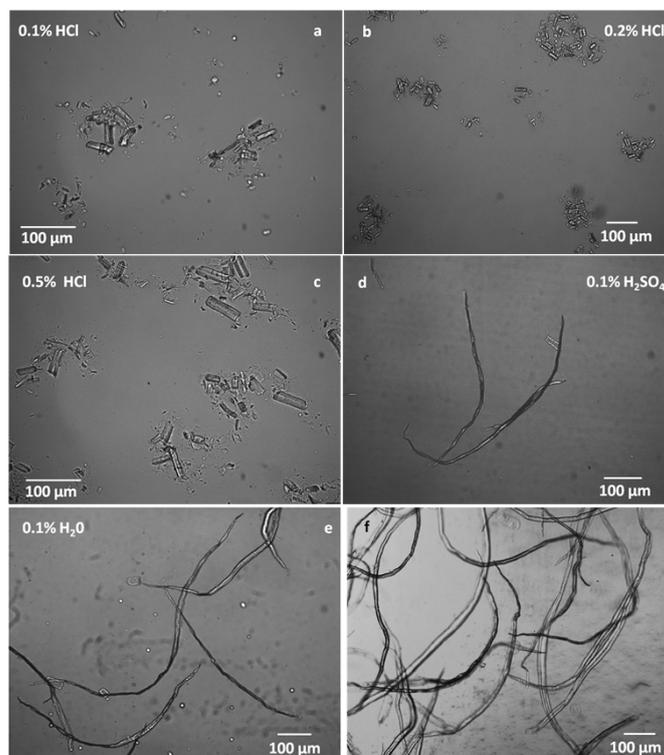
Amostra	g fibras/100mL água	Pré-tratamento (72 h)	Hidrólise 80°C (min)	Tratamento ultrassom (min)	Potencial zeta (mV)	
0	0,5	Água destilada	NO	NO	-5,27 ± 0,11	
1	0,1			30	-32,05 ± 0,21	
2				60	-31,70 ± 0,05	
3				90	-32,25 ± 1,06	
4				120	-28,77 ± 1,25	
5	0,1	Ácido sulfúrico 0,1M	90	30	-13,80 ± 0,71	
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 H₂O + ultrassom e H₂SO₄ + 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 H₂O + 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 H₂O 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 (μm)
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 (μm)	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 μm 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^a 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.