

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CANA-DE- AÇÚCAR

FRANCO, Paula Consoli Ireno, FARIA, Mary Leiva, BILCK, Ana Paula
paulaconsolif@hotmail.com, ml.faria@uol.com.br, ap.bilck@gmail.com

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar filmes biodegradáveis para embalagens ativas, preparados pela técnica de “casting”, a partir de blendas poliméricas de amido de mandioca plastificado com glicerol, reforçados com fibras de cana-de-açúcar e com adição de sorbato de potássio como conservante. Os filmes foram produzidos a partir de uma solução de 3% de amido, com adição de 5g, 10g, 15g e 20g de fibra/100g de amido e 0,25g; 0,5g e 0,75g de sorbato de potássio/100g solução filmogênica. Os filmes foram caracterizados quanto à espessura, propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e isotermas de sorção. Os filmes com concentração de fibras acima de 10% perderam a resistência à tração, ficaram mais rígidos, frágeis e quebradiços. Por outro lado, as propriedades de barreira melhoraram, houve redução da permeabilidade ao vapor de água e menor ganho de água em todas as atividades de água (aw). Ensaio em massa de pastel indicaram que os filmes ainda se apresentam bastante higroscópicos, sendo necessário diminuir sua hidrofiliabilidade para que possa ser empregado como embalagem ativa.

PALAVRAS-CHAVE: biofilme, amido de mandioca, fibra de cana-de-açúcar.

ABSTRACT: This study aimed to produce and characterize biodegradable films for active packaging prepared by the technique of "casting", from polymer blends of cassava starch plasticized with glycerol, reinforced with sugarcane fiber and with addition of potassium sorbate as preservative. Films were produced from a solution of 3% starch with the addition of 5g, 10g, 15g and 20g fiber/100g starch and 0,25g; 0,5g and 0.75g of potassium sorbate/100g filmogenic solution. Films were characterized for thickness, mechanical properties, permeability to water vapor (PVA) and sorption

isotherms. The results obtained lead to the conclusion that the films obtained with above 10% fiber (other than the nanofibers), lose their tensile strength, becoming more fragile and brittle, lose their elasticity, but otherwise enhance the barrier properties, decrease the permeability to water vapor and become more rigid. Assays in fresh pasta indicated that films still show very hygroscopic and it is necessary to decrease their hydrophilicity to be used as active packaging.

KEYWORDS: biofilms, cassava starch, sugarcane fiber.

1. Introdução

A crescente preocupação com as condições ambientais, além da necessidade de reduzir a dependência em relação à utilização de polímeros derivados do petróleo conduziram à busca de alternativas para substituição embalagens plásticas convencionais, entre elas a utilização de embalagens desenvolvidas com polímeros biodegradáveis (SOUZA; SILVA; DRUZIAN, 2012; SILVA et al., 2009).

Atualmente, pesquisadores tem se dedicado a pesquisas para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis compostas de polímeros naturais e blendas poliméricas com polímeros biodegradáveis, aplicados para embalagens alimentícias e também na agricultura (BILCK; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; BRANDELERO et al., 2010; SHIRAY et al., 2013).

O amido é considerado um dos mais promissores para futuros materiais, principalmente devido à atrativa combinação de preço e desempenho. O amido de mandioca, também conhecido como fécula de mandioca ou polvilho doce, é utilizado na elaboração de materiais biodegradáveis. A obtenção de uma embalagem termoplástica à base de amido requer que sua estrutura granular seja destruída, dando origem a uma matriz polimérica homogênea e, sobretudo amorfa. Os processos de *casting* e extrusão são os mais utilizados para a produção destas embalagens (MALI et. al., 2010a; MACHADO et al., 2014; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, YAMASHITA, 2010b).

O emprego de filmes produzidos exclusivamente de amido é limitado, devido a algumas restrições de desempenho como baixa resistência mecânica e alta hidrofiliabilidade em

ambientes com elevada umidade relativa. Estes fatores conduzem a obtenção de materiais quebradiços e higroscópicos. Esta limitação, entretanto, pode ser superada pelo emprego de fibras naturais, de origem vegetal, proveniente de resíduos da agroindústria, as quais são utilizadas como materiais de reforço a matrizes poliméricas de amido. Esta adição leva à formação de compósitos poliméricos que apresentam melhores propriedades mecânicas e maiores resistência à umidade, além de diminuir os custos e aumentar a biodegradabilidade. Esta melhora nas propriedades mecânicas é devido à compatibilidade entre as fibras de celulose com o amido, o que possibilita maior adesão entre a matriz polimérica do amido e a fibra (DEBIAGI et al., 2012; SOUZA; SILVA; DRUZIAN, 2012).

O emprego de polímeros biodegradáveis e compósitos biodegradáveis incorporados com fibras lignocelulósicas tem sido amplamente utilizado em diferentes aplicações devido a sua fácil processabilidade, custo-benefício e versatilidade de produtos que podem ser produzidos (KHARE; DESHMUKH, 2006; CAMPOS et al., 2011). O bagaço de cana-de-açúcar, além de grande potencial de utilização como material de reforço em embalagens de amido, é um resíduo industrial abundante em nosso país. Sua utilização em substituição às fibras sintéticas contribui com os esforços atuais de proteção ao meio ambiente, pois promove uma diminuição dos resíduos da agricultura e da agro-indústria (DEBIAGI et al., 2012). No Brasil, do total de plásticos rígidos e flexíveis produzidos, apenas 16,5% é reciclado, o que equivale a 200 mil toneladas por ano. A maior limitação para a reciclagem é a diversidade das resinas, o que pode criar um problema na hora do reaproveitamento industrial (DEBIAGI et al., 2010). O crescente acúmulo de lixo não biodegradável aliado à dificuldade de reciclagem da maioria das embalagens, tem estimulado o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é produzir e caracterizar filmes biodegradáveis para embalagens ativas, preparados pela técnica de “casting”, a partir de blendas poliméricas de amido de mandioca plastificado com glicerol, reforçados com fibras de cana-de-açúcar e com adição de sorbato de potássio como conservante.

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais

O bagaço de cana-de-açúcar foi obtido de uma Usina da região de Assis. O amido de mandioca foi gentilmente cedido pela Tereos Syral (Brasil). O glicerol e o sorbato de potássio foram adquiridos da Dinâmica e a goma guar foi obtida no comércio da região.

3.2. Preparo do bagaço de cana-de-açúcar

Inicialmente, foi feita a limpeza de 2,0 Kg do bagaço de cana-de-açúcar, em que foram retirados os pedaços maiores e as sujidades, restando ao final 1,60 Kg do bagaço em fragmentos menores. Em seguida, este bagaço foi dividido em frações de 50 g. Cada fração de 50 g foi adicionada em um Becker de 2.000 mL com 1500 mL de água destilada. A mistura foi aquecida a 70 °C e mantidas nesta temperatura por 3 horas sob agitação mecânica constante de 1.000 rpm, trocando a água a cada hora. Em seguida a mistura foi filtrada e as frações foram secas em estufa de circulação de ar (Marconi-MA035) a 60 °C por 48 horas. Depois as fibras foram trituradas em processador. Após a moagem as fibras foram passadas em peneira de 60 mesh e depois em outra peneira de 100 mesh, obtendo-se fibras com um tamanho aproximado de 0,149 milímetros.

3.3 Preparação dos biofilmes de fécula de mandioca reforçados com fibra de cana-de-açúcar por *casting*

Os filmes foram produzidos pela técnica do tipo *casting*, com amido de mandioca (3 g de amido/100g solução filmogênica), empregando glicerol como plastificante (30g/100g de amido), fibra de cana-de-açúcar, sorbato de potássio e goma guar (0,01 g/g amido) para evitar a sedimentação das fibras. Foram realizadas quatro formulações para os filmes, variando a concentração de fibras e sorbato de potássio, conforme descrito na tabela 1. As soluções filmogênicas contendo amido, plastificante, goma guar e fibra foram aquecidas de 30 a 95°C, mantidas a 95°C por 10 minutos, sob agitação constante em agitador magnético. Após gelatinização adicionou-se o sorbato de potássio. Em

seguida, cada solução filmogênica foi espalhada em placa de acrílico (10 x 20 cm) e o material foi seco em estufa de circulação de ar (Marconi-MA035) a 40 °C por 20 horas. Para a realização das análises, os filmes foram condicionados por um período de 48 horas, em dessecadores, sob umidade relativa de 53% e temperatura de 25 °C (± 2).

Formulação	Amido (g/100g de solução filmogênica)	Glicerol (g/100g de amido)	Sorbato de Potássio (g/100g de solução filmogênica)	Fibra de cana- de-açúcar (g/100g de amido)
FC	3	30	0,0	0
F5	3	30	0,25	5
F10	3	30	0,50	10
F15	3	30	0,75	15
F20	3	30	1,00	20

Tabela 1 - Formulações das embalagens ativas biodegradáveis

3.4 Caracterização dos biofilmes

Os filmes foram caracterizados quanto à espessura, propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e isothermas de sorção.

3.4.1 Espessura

A espessura dos filmes foi determinada com auxílio do micrometro digital (Starret, Brasil, resolução 0,001). A espessura final foi a média aritmética de 5 medidas aleatórias sobre a área do filme.

3.4.2 Propriedades mecânicas

Para os testes de tração foi utilizado o texturômetro (Stable Micro System, modelo TA TX2i, Inglaterra) de acordo com o método da *American Society for Testing and Material* (ASTM D-882-02, 2002). As amostras foram cortadas nas dimensões de 50 mm x 25 mm e condicionadas em 53% de Umidade Relativa (UR) (solução saturada de $Mg(NO_3)_2$ a 25°C, por 48 horas antes da realização dos ensaios. A seguir foram ajustadas às garras pneumáticas do equipamento com distância entre as garras de 30 mm e a velocidade de tração de 50 mm.min⁻¹. As propriedades de tração determinadas foram resistência à tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de Young (MPa). Para cada tratamento foram preparados 10 corpos de prova.

3.4.3 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada gravimetricamente de acordo com o método da ASTM E-96-(00) (2000) com algumas modificações. O material, previamente condicionado por 48 horas em umidade relativa (UR) de 53% (solução saturada de $Mg(NO_3)_2$), foi fixado na abertura circular (60 mm de diâmetro) da cápsula de permeabilidade, empregando-se graxa de silicone para garantir a migração de umidade exclusivamente através do filme. O interior da cápsula foi parcialmente preenchido com $CaCl_2$ (0% de UR) e o sistema foi introduzido no dessecador contendo solução saturada de $NaCl$ (75% de UR) criando um gradiente de UR para a passagem de vapor de água para o interior da cápsula. Foram realizadas sete pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 24 horas. O ganho de massa (m) foi graficado em função do tempo (t), e então foi determinado o coeficiente angular (m/t) e a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) dada pela Equação 1

$$TPVA = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A} \quad [\text{Eq. 1}]$$

Onde **A** é a área de permeação do corpo de prova (m²).

Para cada formulação desenvolvida, o ensaio foi realizado em duplicata. A permeabilidade ao vapor de água foi obtida pela Equação 2:

$$PVA = \frac{TPVA \times e}{p_s \times \left(\frac{UR_1 - UR_2}{100} \right)} \quad [\text{Eq. 2}]$$

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 em % e UR_2 é a umidade relativa no interior da cápsula em %.

3.4.4 Isotermas de Sorção

As amostras dos filmes foram finamente cortados e desidratados e deixados em dessecador contendo CaCl_2 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 aproximadamente 500 a 800 mg de cada amostra foi colocada no compartimento específico. A varredura no ciclo de adsorção foi realizada na faixa de 0,30 a 0,80 de atividade de água a uma temperatura de 25°C.

4. Resultados e Discussão

Todos os filmes se apresentaram sem ondulações, rupturas ou fraturas após a secagem. Os filmes apresentaram excelente manuseabilidade e depois de serem retirados das placas puderam ser manipulados sem qualquer risco de ruptura, com exceção do filme controle (FC), que em virtude de não ter adição de fibra se apresentou bastante higroscópico, dificultando a manuseabilidade e impossibilitando sua caracterização.

A espessura dos filmes variou de 0,189 a 0,292 mm (tabela 2) e os filmes com 5% de fibras tiveram a menor espessura. A quantidade de solução filmogênica adicionada nas placas foi a mesma para as diferentes formulações, desta forma, os filmes com maior concentração de fibras, tiveram também a maior espessura.

Formulação	Espessura (mm)
FC	-
F5	0.189 (± 0.06)
F10	0.193 (± 0.08)
F15	0.267 (± 0.04)
F20	0,292(± 0.02)

Tabela 2 – Valores de espessura dos filmes

Todos os filmes apresentaram um decréscimo da resistência máxima à tração (RMT) com o aumento da quantidade de fibra, ou seja, filmes com 5% de fibra foram mais resistentes e os filmes com 20% de fibra foram os menos resistentes (tabela 3).

Formulação	Resistência Máxima a Tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
FC	-	-	-
F5	0,61 ($\pm 0,2$)	100,01 ($\pm 20,1$)	1,01 ($\pm 0,3$)
F10	0,56 ($\pm 0,2$)	75,24 ($\pm 4,2$)	1,19 ($\pm 0,3$)
F15	0,59 ($\pm 0,1$)	15,36 ($\pm 3,5$)	3,23 ($\pm 0,5$)
F20	0,22 ($\pm 0,1$)	13,14 ($\pm 7,5$)	1,28 ($\pm 0,2$)

Tabela 3 – Propriedades Mecânicas dos Filmes

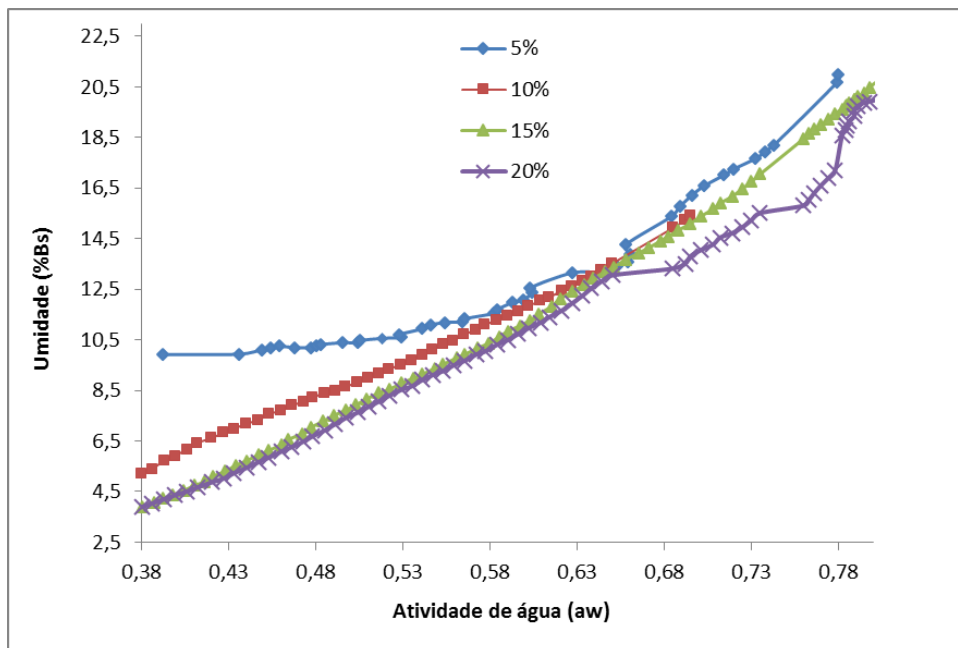
O aumento da adição de fibras ao filme diminuiu o alongamento na ruptura e tornou o filme mais rígido. Esta rigidez, entretanto, foi perdida ao atingir 20% de fibra. Segundo Debiagi et.al (2012), a similaridade entre as fibras adicionadas e o amido empregado, é o que possibilita uma forte rede entre as cadeias da matriz polimérica e as fibras empregadas no filme. Como no filme F15 houve maior adição de fibras, houve maior interação entre as cadeias poliméricas da matriz do amido e as fibras adicionadas, o que possibilitou a formação de um filme mais rígido e menos permeável ao vapor de água. Esta diminuição do alongamento na ruptura e aumento da rigidez (módulo de Young)

está de acordo com o trabalho de MULLER et al. (2009), que aborda que o efeito de reforço que as fibras proporcionam ao filme é um reflexo da compatibilidade química e estrutural entre o amido e as fibras. Observou-se, entretanto, que filmes que contêm 20% fibras, a interação fibra/matriz de amido começa a enfraquecer, perdendo a rigidez, elasticidade e resistência máxima à tração. Apesar do filme F20 ter perdido a rigidez com o aumento da quantidade de fibra, a permeabilidade ao vapor de água diminuiu (tabela 4).

Formulação	Permeabilidade ao vapor de água (g/m.Pa.dia)
FC	-
F5	2,29 E-06
F10	2,52 E-06
F15	0,16 E-06
F20	0,11 E-06

Tabela 4 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes (0-75% UR)

O gráfico de isotermas de sorção de água a 25°C, apresentado abaixo, mostra que os filmes F15 e F20 tiveram menor ganho de água em todas as atividades de água (aw) quando comparado com os filmes F10 e F5. Quanto maior a concentração de fibras no filme menor o ganho de água, possivelmente devido à rede na matriz polimérica formada pelo amido termoplástico e as fibras



Foram realizados testes iniciais de aplicação dos filmes biodegradáveis em massa de pastel com objetivo principal de avaliar a atividade do sorbato de potássio como conservante. O filme com 15% de fibras foi escolhido devido as suas boas propriedades mecânicas e de barreira, se comparado com os demais. A aplicação foi feita intercalando os filmes entre as massas de pastel formando uma estrutura tipo “sanduíche”. Neste primeiro teste, os filmes se mostraram higroscópicos e hidrofílicos porque ficaram moles e grudaram na massa de pastel. Assim, será necessário o desenvolvimento de novas formulações que possam reduzir a hidrofiliicidade e melhorar as propriedades dos filmes para fazer a aplicação.

5. Conclusão

Os resultados obtidos levam a concluir que os filmes obtidos com fibras acima de 10% (que não sejam as nanofibras), perdem a resistência à tração, ficando mais frágeis e quebradiços, perdem a elasticidade, mas por outro lado melhoram as propriedades de barreira, diminuem a permeabilidade ao vapor de água e se tornam mais rígidos. Ensaio em massa de pastel indicaram que os filmes ainda se apresentam bastante higroscópicos, sendo necessário diminuir sua hidrofiliicidade para que possa ser empregado como embalagem ativa.

Agradecimentos

À Fundação Educacional do Município de Assis (FEMA/IMESA) pelo apoio e à Universidade Estadual de Londrina pelas análises realizadas.

Referências

BILCK, Ana P.; GROSSMANN, Maria. V. E.; YAMASHITA, Fabio. Biodegradable mulch films for strawberry production. *Polymer Testing*, v. 29, 2010, p. 471-476.

BRANDELERO, Renata P. H.; YAMASHITA, Fabio; GROSSMANN, Maria V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. *Carbohydrate Polymers*, v. 82, 2010. p.1102-1109.

CAMPOS, Adriana de; TEODORO, Kelcilene B. R.; MARCONCINI, José M.; MATTOSO, Luiz H. C.; MARTINS-FRANCHETTI, Sandra M.. Efeito do Tratamento das Fibras nas Propriedades do Biocompósito de Amido Termoplástico/Policaprolactona/Sisal, *Polímeros*, v. 21, nº 3, 2011, p. 217-222.

DEBIAGI, Flávia.; IVANO, Léa Rita P. F. M.; NASCIMENTO, Pedro Henrique A.; MALI, Suzana. Starch biodegradable packaging reinforced with lignocelulosic fibers from agroindustrial wastes. *Biochemistry and Biotechnology Reports*, v. 1, nº 2, 2012, p. 57-67.

DEBIAGI, Flávia; MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Vitória Eiras; YAMASHITA, Fábio. Efeito de Fibras Vegetais nas Propriedades de Compósitos Biodegradáveis de Amido de Mandioca Produzidos via Extrusão. *Ciênc. agrotec., Lavras*, v. 34, nº. 6, nov./dez., 2010, p. 1522-1529.

KHARE, A.; DESHCUKH, S. Studies toward production eco-friendly plastics. *Journal of plastic film & sheeting*, v. 22, 2006, p.192 - 211.

MACHADO, Bruna A. S.; REIS, João H. O.; SILVA, Jania B. da; CRUZ, Lindaiá S.; NUNES, Itaciara L. PEREIRA, Fabiano V.; DRUZIAN, Janice I. Obtenção de

Nanocelulose da Fibra de Coco Verde e Incorporação em Filmes Biodegradáveis de Amido Plastificados com Glicerol. *Química Nova*, v. 37, nº 8, 2014, p. 1275-1282.

MALI, Suzana; DEBIAGI, Flávia.; GROSSMANN, Maria Vitória Eiras; YAMASHITA, Fábio. Starch, sugarcane bagasse fibre, and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach. *Industrial Crops and Products*, v. 32, 2010a, p. 353–359.

MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Vitória Eiras; YAMASHITA, Fabio. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 31, nº. 1, 2010b, p. 137-156.

MULLER, Carmem M. O.; LAURINDO, João Borges; YAMASHITA, Fabio. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values, *Carbohydrate Polymers*, v. 77, 2009, p. 293–299.

SHIRAY, Marianne.; OLIVATO, Juliana. B; GARCIA, Patricia; MULLER, Carmen; GROSSMANN, Maria Victoria Eiras; YAMASHITA, Fabio. Thermoplastic starch/polyester films: Effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition. *Materials Science and Engineering C*, v. 33, 2013, p. 4112-4117.

SILVA, Rafael; HARAGUCHI, Shirani K.; MUNIZ, Edvani C.; RUBIRA, Adley F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos, *Química Nova*, v. 32, nº 3, 2009, p. 661-671

SOUZA, Carolina Oliveira de; SILVA, Luciana Tosta; DRUZIAN, Janice Izabel, Estudo Comparativo da Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Amido de Mandioca Contendo Polpas de Manga e de Acerola, *Química Nova*, v. 35, nº 2, 2012, p. 262-267.