

PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA ADICIONADOS DE NANOFIBRILAS DE ALGODÃO

Luiz G. V. de Souza¹, Carlos W. P. Carvalho^{2*}, José M. Marconcini³, José L. R. Ascheri²

¹ Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ - Seropédica-RJ

^{2*} Embrapa Agroindústria de Alimentos - Rio de Janeiro-RJ - cwpiler@ctaa.embrapa.br

³ Embrapa Instrumentação Agropecuária - São Carlos-SP

Filmes de amido de mandioca adicionados de fibras nonométricas de algodão (0 a 10% em relação ao % de amido em base seca) obtidas por hidrólise ácida controlada foram produzidos pela técnica de espalhamento (*casting*) equilibrados em umidade relativa a 53% e submetidos a testes de tração e penetração. A espessura dos filmes variou de 0,12 a 0,24 mm para os filmes com 0 e 10% de fibra de algodão, respectivamente. A força de penetração até a ruptura dos filmes variou de 8 a 11 N acompanhando a espessura dos filmes para o filme com 0 e 10% de fibra de algodão, o que representou um aumento de 33,3% na resistência mecânica à ruptura na penetração do filme sem adição de fibra. Similar tendência ocorreu no teste de tração onde o filme com 10% de nanofibra de algodão teve um incremento em resistência passando de 28 para 42 N com o maior nível de adição de algodão. A adição de nanofibrilas de algodão em filmes de mandioca mostrou-se uma alternativa para a melhoria de suas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: *amido, testes mecânicos, polímero biodegradável*

Mechanical properties of biodegradable films from cassava starch added of cotton nanofiber

Cassava starch biodegradable films added of cotton nanofiber (0 to 10% in starch solid basis) obtained by controlled acid hydrolysis were produced by casting technique equilibrated at 53% relative humidity and submitted to traction and penetration tests. Film thickness varied from 0.12 to 0.24 mm for 0 and 10% of added cotton fiber, respectively. Penetration force at rupture varied from 8 to 11 N following film thickness, which showed an increase of 33.3% of mechanical resistance to puncture force when compared to those non added cotton fiber. Similar trend occurred for traction tests where 10% cotton added films increased from 28 to 42 N when compared to non added cotton nanofiber. The addition of cotton nanofiber in cassava starch films showed as an alternative to increase its mechanical properties.

Keywords: *starch, mechanical tests, biodegradable polymer*

Introdução

Polissacarídeos tais como celulose e amido compõem a maioria dos biopolímeros encontrados na natureza. Em termos de abundância a celulose é incomparavelmente superior ao amido encontrado nas sementes de cereais, em tubérculos e raízes. O custo comparativo destas duas formas de polissacarídeos em relação a outros biopolímeros é consideravelmente inferior, particularmente a celulose. Com o advento da conscientização ambiental, os aspectos negativos do material polimérico inerte começaram a ser considerados resultando em estudos de uso de embalagens biodegradáveis de fontes renováveis, tais como proteínas e polissacarídeos, os quais são capazes de formar matrizes poliméricas contínuas que dão estrutura ao filme (1).

Tem sido possível elaborar filmes com propriedades comparáveis com os plásticos oriundos de polímeros sintéticos usando-se amido como o material predominante da mistura a ser

plastificada. No entanto, o amido devido a sua alta higroscopicidade e recristalinização dificulta a formação de material com desempenho desejável. Uma das alternativas de melhorar estas características é o uso de nanofibrilas de celulose que por apresentarem baixa afinidade pela água e melhoria das propriedades mecânicas (2) em misturas com outros biopolímeros serem empregadas em recente uso para estimular o uso de biopolímeros na elaboração de filmes para embalagem. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da adição de nanofibrilas de algodão nas propriedades mecânicas de filmes de amido de mandioca.

Experimental

Nanofibrilas de algodão provenientes do laboratório de nanotecnologia da Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos-SP, foram usadas na formulação de filmes biodegradáveis. Amido de mandioca comercialmente denominado polvilho doce foi adquirido no comércio local do Rio de Janeiro (Yoki Alimentos, PR). O glicerol P.A. foi adquirido da Vetec Química Fina (RJ). Os tratamentos experimentais estão dispostos na Tabela 1. De forma a obter partículas de nanofibrilas com granulometria de baixa distribuição de tamanho de partícula, foi usado um moinho de bolas planetário Fritsch (Idar-Oberstein, Alemanha) por 180 min.

Os filmes foram elaborados segundo a técnica tipo *casting*, que consiste na desidratação de uma solução filmogênica (SF) aplicada em um suporte (4). 70 mL de suspensão de amido em água destilada na concentração de 4% de amido e glicerol (20% do amido) foi aquecida em um reômetro HAAKE MARS (Karlsruhe, Alemanha) equipado com uma haste misturadora na rotação de 160 rpm, seguindo o seguinte perfil de aquecimento/resfriamento: temperatura inicial a 50°C, aquecimento a 2°C/min a 90°C permanecendo por 2 min e resfriamento da suspensão a 2°C/min até 50°C. A solução foi vertida em placas de polietileno descartáveis e levadas a estufa 30°C com circulação de ar forçada (ELKA, Alemanha), por 24 h. Um dessecador contendo solução saturada de nitrato de magnésio (53% UR) foi usado para manter os filmes com umidade controlada, por aproximadamente sete dias até o equilíbrio.

Os filmes foram medidos quanto a sua espessura em cinco pontos aleatórios nos filmes de formato circular (3). A força e a deformação na ruptura foram determinadas em testes de perfuração, segundo metodologia difundida na literatura (4). Os filmes com 20 mm de comprimento e 15 mm de largura foram fixados em célula com garras móveis com 10 mm abertura e perfurados por uma sonda de 3 mm de diâmetro, deslocando-se a velocidade de 1 mm/s.

A tensão, a deformação na ruptura e o módulo de elasticidade foram determinados baseando-se no método padrão D828-95 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 1995). Os filmes com 15 mm de largura e 40 mm de comprimento foram fixados por meio das garras da

geometria do equipamento (TA HDi, Stable Microsystem, Inglaterra) com distância inicial entre as garras de 30 mm e velocidade na tração de 1,0 mm/s. A tensão na ruptura foi calculada pela relação entre força e área da seção transversal inicial do filme, e a deformação na ruptura, considerada como deformação linear, sendo determinadas por meio da curva de tensão x deformação. O módulo de elasticidade foi calculado como sendo a inclinação da região linear da curva de tensão em função da deformação.

Tabela 1 - Tratamentos usados na elaboração dos filmes

Tratamentos	Amido ^a (%)	Glicerol ^b (%)	Nanofibrila de algodão ^c (%)
0	4	20	0
1	4	20	2
2	4	20	4
3	4	20	6
4	4	20	8
5	4	20	10

a- % de amido calculado a partir de 70 mL de água destilada;

b- % de glicerol calculado a partir da massa de amido;

c- % calculado a partir da massa de amido;

Resultados e Discussão

A espessura dos filmes variou de 0,1197 a 0,2403 mm (Tabela 2). Observou-se um aumento linear da espessura em função do aumento da concentração de nanofibrila de algodão. Similar tendência também foi observada por Jansson e Thusvander (5) que trabalharam com filmes de amido de batata hidroxipropilado plastificado com glicerol obtendo-se filmes espessuras variando de 0,3 a 2,6 mm. Segundo estes autores o aumento da espessura dos filmes afetou as propriedades mecânicas dos filmes, pois a orientação molecular variável foi correlacionada com a espessura dos filmes.

Os filmes adicionados de maior teor de nanofibrilas de algodão apresentaram a superfície mais rugosa (imagens não disponíveis), o que indica baixa distribuição das fibras na rede de amido formada. Apesar das fibras de algodão, quando isoladas, apresentarem-se na escala nanométrica, elas tenderam a aglomeração o que dificultou a sua distribuição uniforme na rede de amido gelatinizado.

Tabela 2 - Espessura dos filmes de mandioca e nanofibrilas de algodão

Tratamentos	Espessura média (mm)
0	0,1197
1	0,1604
2	0,1788
3	0,1859
4	0,1881
5	0,2403

O aumento da resistência à ruptura no teste de punctura foi ligeiramente crescente até o nível de 8% de fibra, sendo que houve aumento considerável da força de ruptura quando o teor de algodão foi elevado para 10% de fibra (Figura 1). A adição de fibra tornou o filme mais rígido ao teste de perfuração, particularmente notável com a adição maior que 8%.

A força de tração variou de 28 a 42 N acompanhando a mesma tendência do teste de perfuração e a variação do teor de nanofibra presente na estrutura do filme de amido (Figura 2).

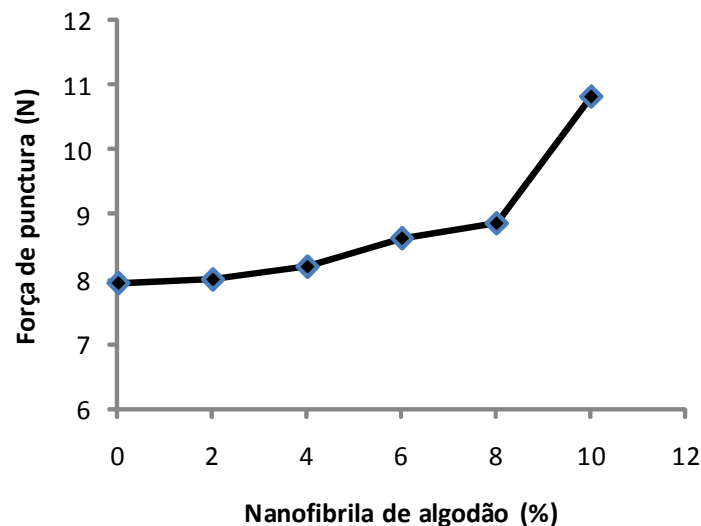


Figura 1 - Efeito da adição de nanofibrilas de algodão na força de punctura na ruptura de filmes de amido de mandioca.

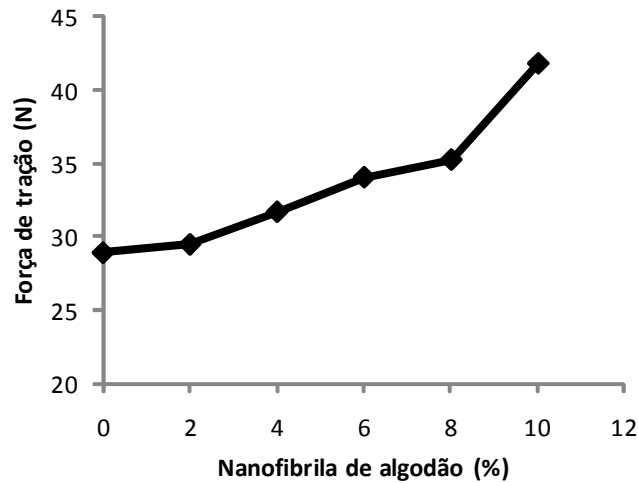


Figura 2 - Efeito da adição de nanofibrilas de algodão na força de tração na ruptura de filmes de amido de mandioca.

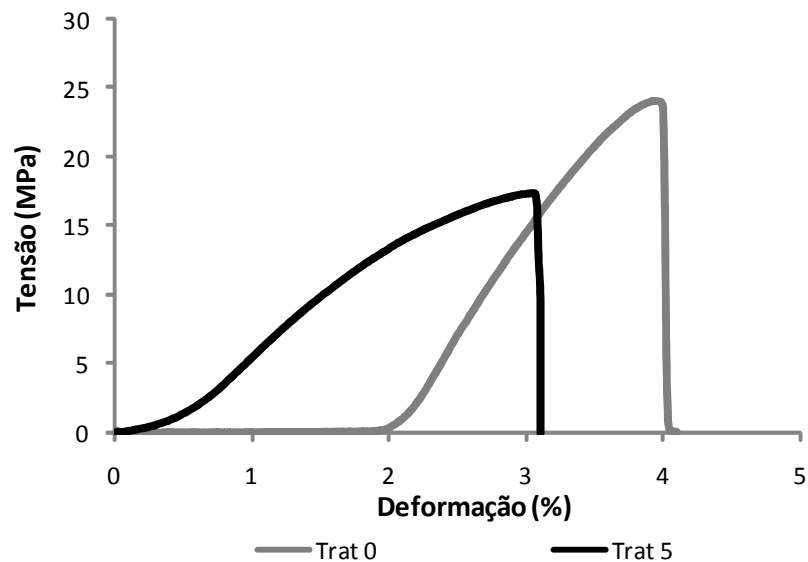


Figura 3 - Efeito da adição de nanofibrilas de algodão na curva de tensão versus deformação. Filme de mandioca sem adição de nanofibrilas (Trat 0) e filme com 10% de nanofibrila (Trat 5).

Na Figura 3 o módulo de Young variou de 4,54 MPa para os filmes sem adição de nanofibra a 6,55 MPa, sendo que para os níveis intermediários não houve linearidade do módulo. No entanto, observa-se considerável aumento na tensão e na deformação do filme com 10% de nanofibra de algodão.

Os resultados de ambos testes de tração e punctura mostraram que características de modificações nos filmes são obtidas com crescentes adições da nanofibrila, com ligeiro aumento da resistência mecânica acima de 4%. Como não foram realizadas análises de microestrutura nos

filmes, a distribuição das nanofibrilas na rede de amido não permite visualizar a ocorrência de interação, o que pode ter contribuído nos resultados dos testes mecânicos dos filmes.

Conclusões

A adição de nanofibrilas de algodão em filmes de amido resultou em aumento da espessura dos filmes formando filmes com superfície rugosa à medida que maior concentração de fibra foi adicionada ao amido gelatinizado.

Os filmes adicionados com nanofibrilas apresentaram maior resistência à punctura e à tração.

Agradecimentos

Apoio financeiro da Faperj, E-26/111.483/2008.

Referências Bibliográficas

1. S. A. McGlashan; P.J. Halley, *Polymer International*, 2003, 52, 1767.
2. A. J. Svagan; M.S. Hedenqvist; L. Berglund, *Composites Science and Technology*, 2009, 69, 500.
3. N., Cao; Y.N., Fu; J.H. He, *Food Hydrocolloids*, 2007, 21, 1153.
4. N., Gontard; S. Guilbert; J.L., Cuq, *Journal of Food Science*, 1992, 57, 190.
5. A., Jansson; F. Thuvander, *Carbohydrate Polymers*, 2004, 56, 499.